

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2022.06.001

面向零碳制冷与热泵的电卡复合材料及柔性制冷器件

冯嘉旺^{1,2}, 蔡玉^{1,2}, 施骏业³, 钱小石^{1,2*}

(1. 上海交通大学机械与动力工程学院, 前瞻交叉研究中心, 上海, 200240; 2. 上海交通大学机械与动力工程学院, 制冷与低温工程研究所, 200240; 3. 上海交通大学机械与动力工程学院, 机电设计与知识工程研究所, 上海, 200240)

摘要:电卡效应是一种新型凝聚态制冷效应,其来源于极性材料的电致相变导致的偶极有序度的可逆调控. 由于使用电容型场效应(无载流子输运),电卡制冷循环能量可逆性好、介电损耗低,在单次极化-退极化循环中材料能量回复效率接近 85%. 因此,电卡制冷器件具有理论能效高、制冷功率密度大、器件集成度高、易维护、噪音低和尺寸缩放可控等优点. 同时,由于其直接使用电能作为驱动,无需压缩机、永磁体等触发二次能量转换,能更方便地与民用、商用环境结合. 综合各项指标,电卡效应具有的潜在技术优势不容忽视,被国际上多个组织认为有望成为一种大规模应用的替代制冷方式. 然而,目前电卡制冷系统所使用的各类单相材料各自存在难以突破的缺陷. 为了结合不同体系材料的优势,设计并制备复合材料是领域内重要的研究方向. 综述电卡制冷复合材料的发展与其在柔性制冷/热泵系统中的应用,并展望电卡固态热管理技术在一揽子零碳技术中的未来发展方向与潜力.

关键词:电卡制冷,复合材料,柔性制冷器件,热力学循环,热泵

中图分类号: TB64

文献标志码: A

Electrocaloric nanocomposites and refrigerators for zero carbon refrigeration and heat pumps

Feng Jiawang^{1,2}, Cai Yu^{1,2}, Shi Junye³, Qian Xiaoshi^{1,2*}

(1. Interdisciplinary Research Center for Engineering Science, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China; 2. Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China; 3. Institute of Mechatronics Design and Knowledge-based Engineering, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract: Electrocaloric effect (ECE) leads to a novel technology of refrigeration and heat pumps utilizing condensed matter. The ECE is originated from reversible manipulation of dipolar ordering during the electric field induced structural phase transition of polar dielectrics. Due to the nature of a field-effect, the electrocaloric (EC) refrigeration cycle exhibits ultra-high theoretical coefficient of performance (COP), high cooling power density as well as device scalability, ease of maintaining, low-noise, and etc. In all reported EC materials, EC polymers are unique for their low dielectric and conduction loss, which exhibit 85% of energy recovery during the charging-discharging cycle. The EC refrigeration directly couples with the power line of electricity, without secondary energy transduction, which grants the technology a great potential working with household and industrial environment. The integration of these advantages over the conventional technologies was recognized as the promising next-generation refrigeration by international agencies. However, the recent development of EC devices are being still limited by the drawbacks that are inherent in the monolithic EC materials such as ceramics and polymers. Therefore it is of great

基金项目:国家重点研发计划(2020YFA0711500),国家自然科学基金(52076127),上海市基础研究领域项目(22JC1401800),上海市科委原创探索项目(20Z111050009),机械系统与振动国家重点实验室自主课题(MSVZD202211)

收稿日期:2022-08-21

* 通讯联系人, E-mail: xsqian@sjtu.edu.cn

significance to design and fabricate EC nanocomposites that combine advantages of individual materials. Here we will review the recent development and advances of EC nanocomposites and their bearing potential in flexible refrigeration and heat pumps. We will then look forward to the future development of EC technology and its contribution in zero-carbon technologies.

Key words: electrocaloric refrigeration, nanocomposite, flexible cooling device, thermal dynamic cycle, zero-carbon refrigerator and heat pump

20 世纪以来,数次工业革命虽然极大地丰富和便利了人们的生活,但是也对环境造成了许多消极的影响。一方面,能源急剧消耗所引发的能源危机被提上议程,人们不得不发展新能源技术来延缓化石能源的消耗;另一方面,因化石能源燃烧,大量温室气体排放所带来的温室效应,导致一系列的生态环境问题日益显现,全球变暖与极端气候频发等问题成为了社会各界关注的焦点。2022 年北半球多地创下夏季高温纪录,碳减排已刻不容缓。世界各国制定了一系列的规定和措施来降低碳排放(例如《联合国气候变化框架公约》《京都协定书》等)。中国也致力于降低温室气体排放,提出了碳中和、碳达峰等方针 44388,又称“双碳”:中国将提高国家自主贡献力度,采取更加有力的政策和措施,力争于 2030 年前将二氧化碳排放达到峰值,并于 2060 年前实现碳中和^[1]。“双碳”技术的革新应致力于在开源(新能源技术)、节流(节能减排技术)的基础上,帮助人民生活水平实现可持续的稳步提高。因此,各大工业部门节能减排技术革新是重要的发展趋势。目前,世界范围内节能减排形势依旧严峻:根据国际能源署(International Energy Agency, IEA)发布的《全球能源回顾:2021 年二氧化碳排放》报告^[2],2021 年全球可统计的二氧化碳排放量达到 36.3 Gt,创下历史最高纪录。

目前,碳排放主要来自电力供应、工业、交通、建筑等领域,图 1 为 2020 年和 2021 年各部门二氧化碳排放量的变化。从图 1 中可见,因供电和供热导致的二氧化碳的排放量明显增加。而在供暖供电领域,根据 IEA 的统计,2019 年因建筑空间供暖排放到大气中的二氧化碳约为 4.3 Gt,约占全球能源和工业相关二氧化碳排放量的 12%^[3],这表明制冷和供暖在能量消耗、碳排放方面占据了很大的比重。此外,当前主流的供暖技术依赖于

传统的化石能源燃烧,能源效率低。而热泵技术能效高于化石能源燃烧,大力发展供暖用热泵技术,具有很高的碳减排潜力。同时,随着全球极端气候频现,往年不需要空调的地区(特别是经济发达地区)对空调的需求量不会受经济条件限制,装机容量的大幅增长是可预见的。然而,传统的制冷与热泵技术均基于传统的蒸汽压缩技术,而在系统中不可或缺的制冷剂通常具有非常大的温室效应潜能值(Global Warming Potential, GWP),例如典型的车用空调制冷剂 R134a 的 GWP 高达 1300^[4],家用空调制冷剂 R22 的 GWP 更是达到了 1700^[5]。由于目前缺乏针对制冷剂的回收与零碳化转化技术,氢氟烃类制冷剂在其全生命周期下的大量排放无疑会在今后的数十年间继续加剧温室效应。总的来说,当前的蒸汽压缩制冷循环主要存在以下挑战:(1)高 GWP 制冷剂直接排放所带来的温室效应;(2)能源利用率达到瓶颈,大规模循环系统的使用势必带来极大的能源消耗以及间接碳排放;(3)系统相对庞大,焓损失较高,难以满足个性化、分布式、集成度高的冷热管理需求。因此,当前的制冷(供暖)领域亟需突破性、颠覆性的变革技术来保证低碳、经济和可持续发展。

在众多替代传统蒸汽压缩式制冷的方案中(例如低 GWP 工质的寻找或研制^[6]、传统蒸汽压缩循环的改良^[7]、新型固态制冷^[8-10]等),固态卡制冷技术因使用固态工质,符合工质零 GWP 的要求,并具有极高的理论制冷能效比(Coefficient of Performance, COP)而受到众多学者的广泛研究。新型固态制冷一般有三种形式:利用绝热磁化/去磁的磁制冷、利用绝热极化/退极化的电卡制冷以及利用绝热加载/卸载应力场的机械热制冷。其中,电卡制冷直接使用电场效应诱发极性绝缘材料熵变,无二次能量转换,理论 COP 高,电路系统易于集成与轻量化,因此有望针对一些传统制冷、

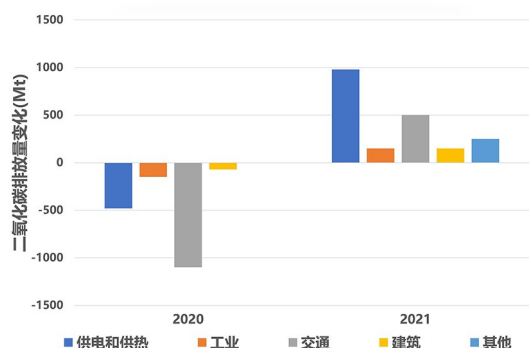


图1 2020–2021年按门类划分的二氧化碳排放量的年度变化^[2]

Fig. 1 Annual variation in CO₂ emissions by sector, 2020–2021^[2]

热泵系统无法切入的新型制冷、制热需求等应用场景,并实现大规模的商业化应用。例如,电卡制冷技术在电子制冷、芯片制冷^[11]、可穿戴/柔性制冷管理器件^[12]等新兴领域展现出不容忽视的潜在技术优势。

电卡制冷/热泵技术的发展主要依赖电卡材料的开发和性能提升以及电卡器件系统的构建。基于柔性弛豫铁电高分子的复合材料,能够集成制冷/热泵系统对柔性、可穿戴、高热导率、高电卡效应、高机械强度等产业化必需的综合性能,因此目前是领域内重要的研究方向。同时,基于固态电卡材料的制冷系统具备显著区别于现有传统技

术的设计、制造方法,对系统设计提出了新机制与新要求。本文将综述电卡效应原理、单相电卡材料、电卡复合材料以及柔性制冷/热泵器件的研究进展,并对未来电卡复合材料及柔性制冷/热泵器件的发展方向提出展望。

1 电卡制冷效应

电卡制冷技术是一种典型的固态卡制冷技术,其原理基于凝聚态物性中的电卡效应(Electrocaloric Effect, ECE)。电卡效应来源于固态绝缘材料中的极性。以铁电高分子为例,在绝热条件下对聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)基的极性高分子施加电场,其内部原本无序的电偶极子向电场方向偏转,产生宏观极化,同时导致材料的极化熵减小,进而导致温度的上升^[13];在绝热条件下撤去电场后材料发生可逆退极化,有序的电偶极子又转变为无序的状态,材料的熵增大导致温度降低。循环过程中材料在极性 β 相与其他非极性相中可逆循环(图2)。从工程热力学理论分析,在给材料施加电场后,可通过将极化产生的热量转移给高温热汇,换热完成后撤去电场,材料降温并吸收低温热源的热量,从而完成制冷或热泵的任务,整个循环一般运行在埃里克森循环与布雷顿循环之间^[14]。

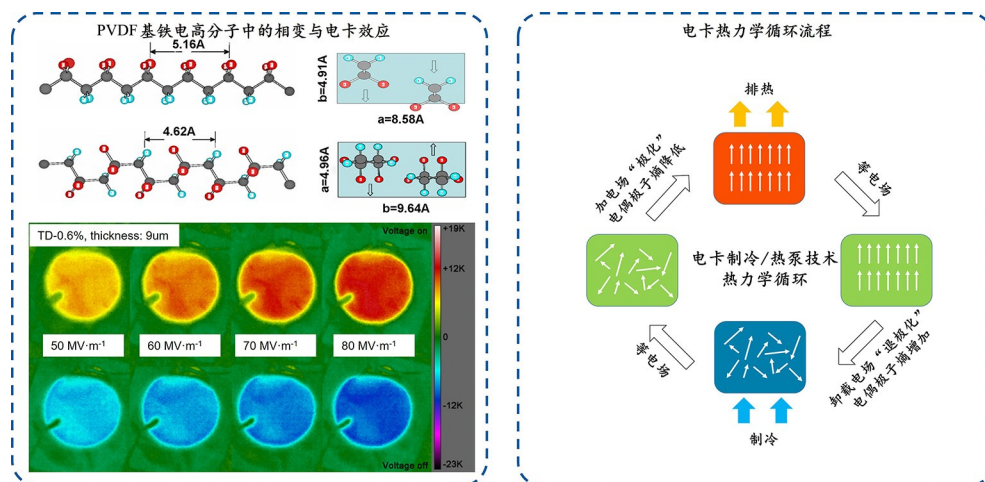


图2 基于PVDF基铁电高分子的电卡材料与电卡制冷/热泵系统热力学循环示意图

Fig. 2 Schematic diagram of thermodynamic cycle of electrocaloric material and electrocaloric refrigeration/heat pump system based on PVDF based ferroelectric polymer

电卡效应的首次提出是在 1878 年,由 Thomson^[15]类比绝热退磁制冷效应而预言,然而其首次发现推迟了 50 多年. 1930 年, Kobeko et al^[16]首次在罗息盐中发现了电卡效应. 尽管发现的电卡效应异常微弱,但是在之后的二、三十年中仍然有学者对材料是否存在电卡效应进行不断争论与探索,相关探究主要集中在钛酸钡等钙钛矿体系上. 例如,1956 年,钛酸钡的电卡效应首次被观测到^[17];1962 年 Hautzenlaub et al^[18]对钛酸钡进行相关测试,总结了表征电卡效应的统计物理描述与测试手段,为后来的理论研究奠定了基础. 在后来的几十年内,仍有各种材料的电卡效应被发现^[19-21],但是由于材料的电卡效应普遍过于微弱,没有引发学者的进一步研究.

直到 2006 年和 2008 年,巨电卡效应(一般将高于 10 K 温变的电卡效应称为“巨”电卡效应)的理论预测分别奠定了两种电卡材料体系(无机钙钛矿体系和有机铁电高分子体系)的研究方向,预示了电卡制冷潜在的应用前景. 2006 年,英国剑桥大学 Mischenko et al^[22]在钛酸铅铁电陶瓷体系中,利用麦克斯韦关系理论推导预测了锆钛酸铅薄膜的巨电卡效应;2008 年,美国宾夕法尼亚州立大学 Neese et al^[23]通过理论推导与实验测量,预测并验证了二元共聚物偏氟乙烯-三氟乙烯(Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene), P(VDF-TrFE))以及三元共聚物(Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene-Chlorofluoroethylene), P(VDF-TrFE-CFE))的巨电卡效应. 这两项重大发现,证明电卡效应拥有应用在实际制冷制热系统中的潜力. 该系列工作奠定了电卡制冷材料在陶瓷体系、高分子体系中的研究基础. 其中,陶瓷体系主要集中于无机钙钛矿的研究,高分子体系主要集中于二元、三元 PVDF 基高分子共聚物的研究.

2 单相固态电卡制冷材料

2.1 无机电卡陶瓷 目前,除了少数单晶材料的研究,无机电卡材料的研究主要集中在具有钙钛矿结构的铁电功能陶瓷领域. 铁电陶瓷类电卡材料的研究兴起于 20 世纪 60 年代,集中在钛酸钡(Barium Titanate, BT)^[24]、锆钛酸铅(Lead Zir-

conate Titanate, PZT)^[25]等几种典型的无铅、含铅铁电材料中. 但是受到当时的一般铁电材料与压电材料研究的影响,针对无机铁电陶瓷的电卡效应研究集中于一般铁电体. 受限于一一般铁电体的铁电迟滞,极化熵变在电场循环可逆分量极小,因此电卡效应很低. 直到 2006 年, Mischenko et al^[22]制备了 PZT 薄膜,并利用唯象的间接方法预测了陶瓷薄膜在高电场下的巨电卡效应,人们意识到巨电卡效应受限会在铁电-顺电相变温度附近存在. 进一步,2011 年, Bai et al^[26]制备了 BT 多层陶瓷电容器(Multilayer Ceramic Capacitor, MLCC)并直接测量了薄膜的电卡效应,数据表明 MLCC 在相变温度附近(~ 350 K)有超过 7 K 的温变,展现出巨大潜力.

此后,有关陶瓷电卡材料的研究主要集中在三个方面:块体、薄膜以及厚膜(或 MLCC). 三种不同的表现形式各自具有不同的优点:块体制备简单,组分调控相对容易;薄膜击穿场强较高,最高绝热温变更大;厚膜(或 MLCC)由于制冷体积更大,能够搬运更多的热量. 必须说明,如果膜类材料的厚度太薄,或是必须要坐落在一定厚度的衬底上,其能够向外界提供的制冷与热泵能力有限且易被热负载稀释,因此对外换热过程需要考虑到电卡工质本身所能提供的制冷量以及周围冗余材料(包含电极、衬底、边缘支撑等无效材料)的热负载,材料所能提供总的制冷能力需要与应用场景需求匹配. 因此,厚膜或 MLCC 应是电卡制冷系统研究所青睐的材料集成体系.

除了这种分类方式以外,还可以将陶瓷电卡材料分为含铅铁电陶瓷和无铅铁电陶瓷,前者主要包含 PZT(锆钛酸铅)基、PMN- x PT(铌镁酸铅- x 钛酸铅)基^[27]以及 PST(铈钽酸铅)基^[28]陶瓷,后者主要有 BT(钛酸钡)基和 BNT(钛酸铋钠)基^[29],均属于钙钛矿或者离子取代的钙钛矿型陶瓷.

2.2 有机电卡高分子 相比于种类繁多的铁电陶瓷,铁电高分子的发现较晚,类型也偏少. 几种已知的铁电高分子包含聚偏氟乙烯基高分子与奇数尼龙等体系. 在电卡制冷高分子被发现以前,铁电高分子功能性的研究主要集中在压电效应与介电储能等应用方向. 2008 年 Neese et al^[23]首次

在PVDF基铁电高分子厚膜中发现巨电卡效应,其中二元共聚物P(VDF-TrFE)在铁电-顺电相变温度附近(340 K)展现出高于12 K的绝热温变。同时,引入氟氯乙烯基团后能够将相变温度降低到室温附近,形成的三元共聚物P(VDF-TrFE-CFE)具有覆盖室温温区的巨电卡效应,展现出巨大的应用潜力。此后,基于PVDF的二元共聚物(Copolymer)、三元共聚物(Terpolymer)及四元共聚物(Tetrapolymer)受到广泛研究。

高分子体系的电卡材料研究主要集中在对三元/二元共聚物分子链的改性、制备方法的改进以及电致相变机理的研究。例如,在对分子链改性方面,Qian et al^[30]于2021年对三元高分子P(VDF-TrFE-CFE)活性较高的基团进行了脱氟改性处理,将少量氯氟乙烯基团转化为共价双键,在显著增强高分子结晶度的同时,降低了平均晶粒尺寸,从而提高了零电场下的极化熵,将50 MV·m⁻¹下的电致熵变提高了275%,实现了低场下大电卡效应百万次循环。在对制备方法的改进方面,Qian et al^[31]探究了P(VDF-TrFE-CFE)高分子薄膜的制备方法,通过采取淬火和低温退火热处理的方法,制备了结晶尺寸显著减小的三元共聚物,电卡强度得到有效提升。

在21世纪第一个十年末期,巨电卡效应的发现刺激了电卡材料研究的突飞猛进。然而,单相陶瓷体系与单相高分子体系至今依然存在诸多显著的工业化应用瓶颈。例如,钙钛矿功能体块陶瓷或MLCC实测电卡效应较低,具有实用意义的多层陶瓷电卡器件电能损耗相对较高,器件内印刷金属电较厚,高温烧结扩散导致的电导损耗不可逆,自身热负载大。高分子材料同样受限于其较低的热导率,意味着同样的工质厚度,高分子与外界换热时间长,系统运行频率与制冷制热功率严重受限,器件可用的厚膜材料虽然具有更大的实测电卡效应,但驱动电场极高,对工质稳定性提出了更高的要求。即便如此,近年来电卡单相材料的历次重大研究突破依旧引起了广大学术及工程应用领域的高度关注^[32]。

3 电卡复合材料

如上所述,单一材料难以两全其美。例如,陶

瓷的不可延展性限制了其柔性制冷系统的发展潜力^[33]。如使用陶瓷材料设计具备流道、换热器的制冷系统,则系统的部件复杂性与传统蒸汽压缩系统类似,系统功重比等关键参数在短期内难以与传统制冷系统竞争。而高分子在高电场下才具有巨电卡效应的性质以及极低的导热系数也阻碍了其应用^[34]。电卡复合材料是指在原有的陶瓷类或者高分子的基础上混合一些互补性较强的材料,或采用物理、化学交联等方法实现电卡材料中力-电-热综合性能的提升。目前研究最广泛的电卡复合材料是以PVDF基三元高分子为网络的纳米复合材料。在调控完备的情况下,复合材料能够展现出陶瓷类和高分子类电卡材料的双重优点,既能提高材料的制冷性能,又能够增强材料的机械、导热等综合性能。此外,有机物、高分子之间的相互复合也有一定的研究^[35],但是有关共混高分子的电卡制冷增强理论尚未完善,有待进一步的宏观、微观多尺度表征推进界面效应构效关系理论的建立。同时,高分子与高分子的复合如何解决低热导率瓶颈,亦有待进一步的研究。

无论复合物是有机物还是无机物,复合材料中的同质、异质界面被认为是复合材料电卡效应增强的关键位点。目前,有关于复合材料对ECE性能提高的理论主要是界面极化理论。界面极化是产生在非均相介质界面处的极化,是由于界面两边的组分具有不同介电常数或极化率,在外电场的作用下,极化率连续的边界条件下会导致界面处电场畸变^[36]。对于单一的三元高分子体系和弛豫陶瓷铁电体,其介电性能相差非常大,如果将它们形成复合材料,在施加电场的情况下会形成非常大的畸变电场,提高复合材料的ECE极化性能。

复合材料的一般形式主要有两种:(1)有机-有机电卡复合材料;(2)有机-无机复合材料(主要以纳米复合材料为主)。这两种形式虽然在模式上有明显差别,但目前的唯象解释,都是基于不同材料之间的界面耦合效应来影响复合材料的电学性能(例如极化强度、介电常数等),进而达到提高电卡效应的目的,其往往伴随着材料结构参数与宏观物性(例如居里温度、结晶度、晶粒尺寸、晶面间距等)的相关变化。

3.1 有机-机电卡复合材料 当前有机机电卡复合材料主要以 2008 年 Neese et al^[23]发现的二元高分子 P(VDF-TrFE) (Copolymer) 和三元高分子 P(VDF-TrFE-CFE) (Terpolymer) 为主要复合单元. 2012 年 Chen et al^[35]依据三元共聚物 P(VDF-TrFE-CFE) 和二元高分子 P(VDF-TrFE) 同时具备巨电卡效应的特点, 尝试将两种共聚物以一定比例共混, 研究发现, 少量二元共聚物 P(VDF-TrFE) 的掺入 (10 wt%) 能够提升复合材料的结晶度, 而且两种共聚物之间的界面耦合效应能够将室温下正常的铁电 P(VDF-TrFE) 转变为弛豫铁电体, 相应的 ECE 性能提高了 30% (图 3c). 这项研究首次提出了电卡复合材料的概念, 开创了有机-有机类电卡复合材料的先河, 揭开了电卡复合材料研究的序幕. 此后, 他们又对两种共聚物的混合比例进行了更加细致的研究^[37], 试图找出使用共聚物共混法强化 ECE 效应的一般规律.

实验结果表明, P(VDF-TrFE-CFE)/P(VDF-TrFE) 复合材料的电卡效应提升在二元高分子含量较低时更加明显, 如图 3 所示: 当二元共聚物 P(VDF-TrFE) 的含量低于 15 wt% 时, 共聚物之间的偶联效应会将一部分的正常铁电相转化为弛豫铁电相, 并提高复合材料的结晶度; 当二元高分子含量较高 (高于 30%) 时, 两种不同相之间的区分度更加明显, 每个组分能够保持自身的结构而不受对方影响, 反而降低了整体的界面效应. 此后仍有关于 P(VDF-TrFE-CFE)/P(VDF-TrFE) 复合材料的报道^[38-39], 研究方向都在于如何控制两种高分子的比例以及内部界面相互耦合的机理.

除了这两种目前研究得最广泛的电卡高分子以外, 2019 年 Jehlaeh et al^[40]还对聚偏氟乙烯-六氟丙烯/聚氨基甲酸酯 (P(VDF-HFP)/PU) 复合材料的电卡效应进行了研究, 通过复合材料的微观表征、结晶度、相变等参数分析了电卡效应提升

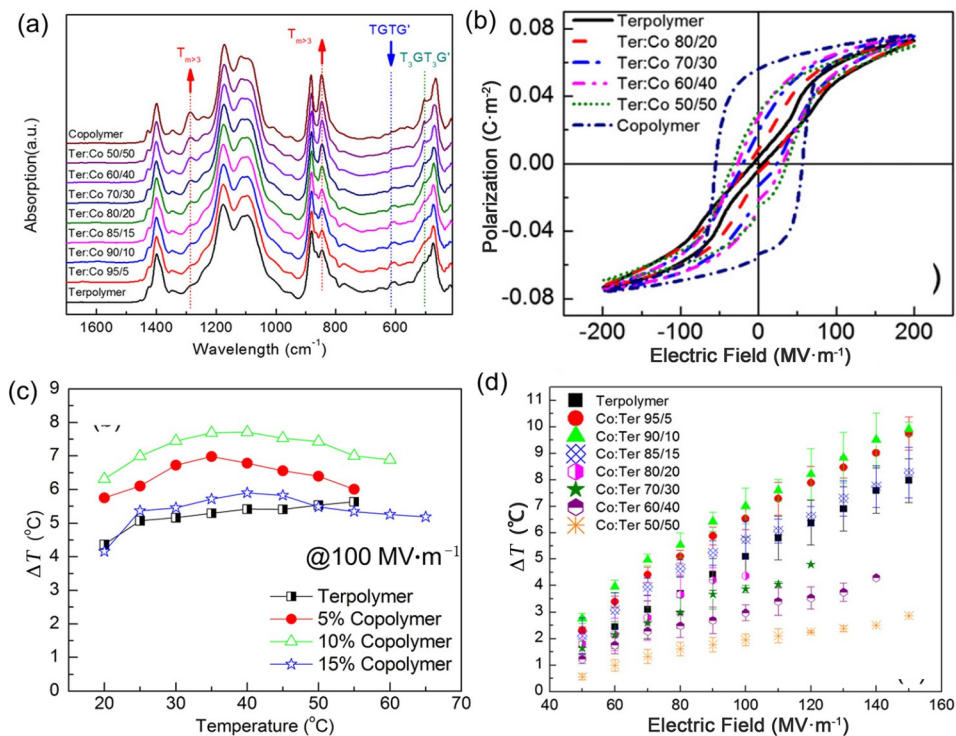


图 3 不同比例的铁电-弛豫铁电高分子复合材料的(a)红外吸收光谱^[37]、(b)电滞回线^[37]、(c)恒定电场下电卡效应温变温谱^[35]和(d)恒定温度下变化电场下的电卡绝热温变^[37]

Fig. 3 Ferroelectric-relaxor ferroelectric polymer composites with different filler ratios: (a) infrared spectroscopy^[37], (b) polarization-electric field loop^[37], (c) temperature dependent electrocaloric effect under the constant electric field^[35] and (d) adiabatic temperature change of electrocaloric effect under the changing electric field at constant temperature^[37]

的原因.虽然材料的绝热温变是由间接法得出,有待进一步的直接测试验证,但是新有机复合材料的发现仍然为今后的应用为导向的材料研究提供了新的思路.

3.2 有机-无机电卡复合材料 相比于纯有机类的电卡复合材料,有机-无机电卡复合材料的研究似乎更为广泛,这是因为有机物和无机材料在电学性质和力学性质方面展现出更加显著的差异,这种差异可能能够强化界面耦合的效应^[41].除此之外,要制备此类复合材料,所需要的无机陶瓷的粒径一般在纳米尺度,尺度越小,带来同样面积界面所需的填料的掺杂总体积分数越小.另外,在热学性质方面,无机物的导热系数要远远大于有机高分子,适当地引入高导热系数的无机物(例如无机陶瓷、单质等)往往能够提升复合材料的导热系数^[42],进而提升电卡制冷材料和器件的应用潜力.根据所掺杂的无机物的不同,有机-无机电卡复合材料主要可以分为有机-陶瓷电卡复合材料以及有机-导体电卡复合材料.

3.2.1 有机-陶瓷电卡复合材料 陶瓷具有的强电卡强度以及纳米量级的粒径为提升复合材料的电卡效应提供了可能.2013年Chen et al^[43]首次提出通过纳米复合材料提高电卡性能的手段.实验制备了P(VDF-TrFE-CFE)/ZrO₂纳米复合材料,由于二氧化锆的引入,高分子和纳米填料之间的界面效应引起整体的极化增强,从而增强了复合材料的电卡性能.此外,研究还发现不同比例的二氧化锆对复合材料性能的提升不同(引入3%体积分数的填料性能提升最高,如图4a所示为二氧化锆比例对电致熵变的影响).这项研究第一次提出了有机-无机电卡复合材料,并证明了此类复合材料具有提升电卡效应的潜力,为将来电卡纳米复合材料的进一步研究奠定了基础.此后近十年内,有众多学者对高分子-陶瓷纳米复合材料进行了研究.例如,张光祖课题组对高分子-钛酸锶钡(Barium Strontium Titanates, BST)体系的电卡复合材料进行了非常详尽的研究:2015年,Zhang et al^[44]制备了不同形貌(纳米颗粒、纳米立方体、纳米棒以及纳米线)的BST并将其与铁电高分子基底形成高分子纳米复合材料,复合材料的电卡效应得到大幅度增强,而且通过改变填入

的钛酸锶钡的形貌和长径比等参数可以进一步增强电卡效应,100 MV·m⁻¹电场强度下的温变如图4b所示.电卡效应提升的原因在于BST的引入显著提高了复合材料的极化强度和击穿强度,这一特点与相场模拟的结果相吻合.同年,他们又利用简单的溶液凝胶法制备了高分子与不同 x 下的钛酸锶钡Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST _{x} , $x=67$ 时效果最佳)形成的二元纳米复合材料^[45].Jiang et al^[46]也利用水热法制备了平均粒径小于30 nm的钛酸锶钡纳米粒子,并将其用于制备聚偏氟乙烯-三氟乙烯(P(VDF-TrFE))铁电共聚物与陶瓷纳米粒子的纳米复合薄膜.纳米粒子与高分子基质之间的界面极大地改善了纳米复合材料的极化和介电性能,与原始的纯高分子相比,电卡效应均得到有效增强.

除了高分子-BST体系,高分子-锆钛酸钡(Barium Zirconate Titanate, BZT)体系在BZT的室温巨电卡效应发现之后也受到相关学者的关注^[47].2018年Aziguli et al^[48]研究了三元共聚物体系与无铅陶瓷体系BZT复合材料的性能,由于界面耦合效应,复合材料的电卡性能显著增强.此外,由于BZT的铁电弛豫特性,形成的复合材料的工作温区变宽,这项发现也为今后的电卡复合材料研究提供了一个新的方向.同年,Qian et al^[49]将BZT纳米纤维与三元高分子形成复合薄膜,材料的ECE显著提升,这要归功于填料/高分子界面上偶极子之间的界面耦合.此外,作者还利用压电响应力显微镜对界面耦合的热力学和动力学进行了原位研究,并通过相场模型模拟和可视化了界面耦合的实时演化过程,从微观角度揭示了界面极化的作用机理.

除了无铅陶瓷,领域内也有对有机-含铅陶瓷复合材料的研究^[50-51],例如2015年Li et al^[50]将PMN-PT纳米粒子引入偏氟乙烯基弛豫铁电聚合物中,虽然在低场下的ECE得到提高,但是所掺入的纳米颗粒含量过多(达到了37.5 wt%),为此类材料的大规模生产带来了不确定因素.另外,由于含铅陶瓷的毒性,在其生产使用过程中会对环境造成不可逆的影响^[52],亦提高了生产过程中的成本与碳排放,后续运输、存储、使用过程中挥发出的铅元素可能会威胁临近人员的生命安

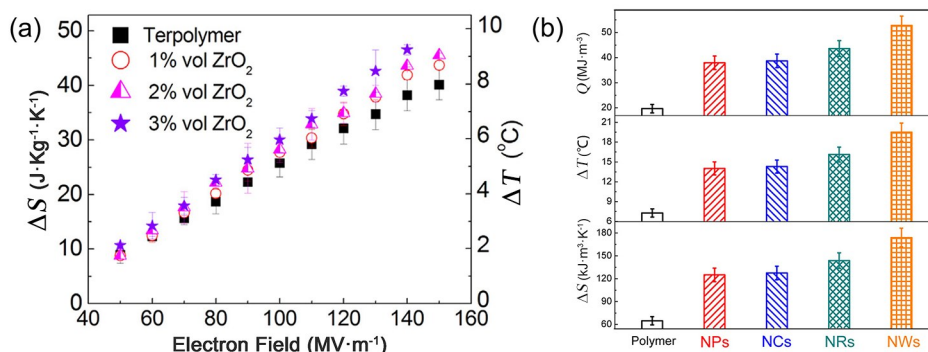


图 4 有机-无机复合材料形貌与电卡制冷性能:(a)不同体积分数的二氧化锆对电致熵变的影响^[43];

(b)掺杂不同形貌的铁电钛酸锶钡纳米填料的复合材料在 $100 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 下的单位制冷量、温变和熵变^[44]

Fig. 4 Morphology of organic-inorganic composite and refrigeration performance of electrocaloric:

(a) effect of different volume fractions of zirconia on electric-entropy-change^[43], (b) unit cooling capacity,

temperature change and entropy change of the composite doped with different morphologic strontium

barium ferroelectric titanate nanofillers at $100 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[44]

全. 不同于已烧结成体块材料的含铅陶瓷材料(铅元素不易挥发), 纳米粉末形态的含铅陶瓷粉末具有更大的潜在危害性, 特别是考虑到在分子复合材料中依然存在电学击穿、烧毁等可能性. 我们也注意到, 使用含铅陶瓷纳米材料为填料的复合材料的性能并未超越使用无铅陶瓷填料的复合材料^[50-51].

尽管有机-陶瓷电卡复合材料在电卡性能方面展现出了巨大的优势, 但是在实际应用中, 材料的导热系数会极大影响制冷系统整体的换热性能. 由于高分子材料一般都是热的不良导体或绝缘体(例如, 电卡材料中常用的三元高分子 P(VDF-TrFE-CFE) 的导热系数大约为 $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 常见的高聚物的导热系数如表 1 所示. 在换热过程中的热阻会严重影响系统的换热效率, 使得制冷性能大打折扣. 因此, 电卡复合材料的另一个方向就是提高复合材料的导热系数, 从而提升电卡制冷应用的可能性. Zhang et al^[45]在 P(VDF-TrFE-CFE)/BST67 复合材料的基础上, 又向复合材料中掺入了 9% 体积分数的氮化硼纳米片(Boron Nitride Nano Sheet, BNNS), 显著提高了复合材料的导热系数和击穿场强: 其中 BST 用于引发界面效应提高 ECE, BNNS 的引入用于提高材料的击穿性能和导热系数. 此后, 为了进一步研究其复合材料的内部机理, Zhang et al^[53]又通过复合材料的电学性能测试和有限元模

拟的方法对 BST 和 BNNS 的协同机理和界面耦合原理展开研究, 论证合理设计陶瓷填料的组成和微结构对有效开发柔性电卡制冷器件起到重要作用.

表 1 常用高分子的导热率

Table 1 Thermal conductivity of commonly used polymers

高分子名称	热导率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
聚偏氟乙烯 (PVDF)	0.19
聚氯乙烯 (PVC)	0.19
聚氨酯 (PU)	0.25
聚丙烯 (PP)	0.11
聚酰亚胺 (PI)	0.11
聚四氟乙烯 (PTFE)	0.27
聚乙烯醇 (PVA)	0.20
低密度聚乙烯 (LDPE)	0.30
高密度聚乙烯 (HDPE)	0.44
聚苯乙烯 (PS)	0.14
聚碳酸酯 (PC)	0.20
聚甲醛 (POM)	0.40
环氧树脂 (EP)	0.19

3.2.2 有机-导体电卡复合材料 和传统的介电复合材料类似, 适当地引入导电填料^[54], 也可能会有助于电卡效应的提升. 少量的导电填料在提高界面极化强度并提高电卡效应的同时, 并不会在复合材料电极两端传递载流子而导致漏导. 类似的效应能够有效提高低电场下的电卡效应, 并一

般符合渗流理论的预测^[55]。由于金属性纳米材料对介电强度的显著破坏,目前有机-导体电卡复合材料的研究相对有限,而且导电填料大多都是石墨烯及其衍生物,具有明显的低维化趋势。2016年 Yang et al^[56]首次尝试在聚合物体系中引入纳米导电颗粒,实验中使用界面官能团改性方法制作的石墨烯与高分子形成复合薄膜。虽然复合材料的介电损耗和击穿性能都显著下降,但是低电场下的电致熵变得到有效提升。这项研究首次将导电材料与高分子进行复合,结果表明微量的导电填料也可能提高低场下的电卡效应。四年后, Salea et al^[57]又研究了拉伸对 P(VDF-TrFE)/石墨烯复合材料的影响。2019年 Ullah et al^[58]向二元共聚物中引入二维片层结构的石墨相氮化碳($g-C_3N_4$),在 322 K 的负电卡效应要远远高于原始的三元共聚物。加入金属性纳米颗粒带来的低电场下电卡效应提高与其造成的击穿电场的下降是否一定会同时出现,如何趋利避害,领域内仍需要更多的细致研究工作方能给出结论。

3.2.3 有机-无机电卡复合材料 目前有机-无机电卡复合材料的研究工作主要集中在厘清复合物结构与电卡效应的构效关系方面。基于三元共聚物的复合材料所采用的填料属性如表 2 所示。采用的填料种类大部分都是无机铁电陶瓷材料。此类材料在 10 nm 尺度以上一般具有较高的介电常数与极化强度,可用于提高界面极化,从而提升复合材料的电卡性能。在采用无机弛豫铁电陶瓷作为填料时,对复合材料的性能影响最大的是填料的种类、形貌、大小以及比例。我们发现,在合适的体积分数下,掺杂无机纳米填料总能够或多或少地提升 ECE 性能;对于纳米线、纳米棒或纳米片,长径比越小、在聚合物网络中排列越有序,越能激发出强界面极化^[53]。同时,为了使界面极化尽可能地提高,应该在相同含量的情况下,保证尽可能大的有机-无机界面面积,这也可能是低维纳米材料能够更好地提高电卡效应的原因之一。因此,在良好分散的前提下,纳米填料颗粒的直径越小,产生强界面极化的可能性更高。我们注意到,填料的比例应该适中,高比例的填料虽然能够提升极化(因为相同情况下陶瓷的极化强度远大于高分子的极化强度),但是会造成局部团聚,降

低良好的分散性,从而损失部分介电性能(如电卡效应、介电强度等)。只有在不同的物理或化学的分散策略下,选择合适的填料比例,才能最大限度地提升复合材料的潜在应用价值。最后,填料的微观结构也会影响复合材料的性能,如何表征复合材料的微纳界面以及如何对填料微观结构进行合理的设计来尽可能提高复合材料的性能是问题的关键。

如上文所述,任何类型的铁电纳米材料掺杂似乎总能提高一定的电卡效应,但是要想将电卡复合材料的研究提升到实际应用层面,还需要考虑诸多因素。例如,少量的无机材料掺杂有助于提升电卡效应,但对材料的热导率的提升非常有限。高分子自身的低热导率极大地限制了器件系统中的传热效率。而高载量的电卡复合材料虽然显著提升热导率,但却对材料的大规模生产带来了新的挑战。如何在现有海量多层薄膜电容器制备工艺基础上,推进电卡复合材料研究的实用性,是领域内关键挑战与重点发展方向。

有趣的是,目前绝大多数有机-无机电卡复合材料都是基于弛豫铁电高分子基体,配以少量无机纳米填料;采用无机材料为基体,有机材料为填料的工作非常稀少。主要的原因是无机电卡材料(例如,铁电陶瓷、单晶等)的合成制备温度与高分子材料相差甚远,低温制备条件是高分子材料容纳异质材料复合的关键优势。例如,钛酸钡基无铅铁电陶瓷的烧结温度一般在 1200 °C 以上,而有机材料这样的高温难以参与。与此同时,领域内在研的一些低温高压陶瓷烧结技术有望大大降低陶瓷材料的烧结温度,使一些有机材料能够参与到无机材料的成核过程,这有可能是未来电卡制冷材料的一种新的制备模式。高含量、高度取向的无机材料在电卡制冷工质中具有举足轻重的地位,因为这些无机材料基体能够更快的将电卡制冷、制热的能量传出去,在同样的工质厚度下,系统能够以更快的频率运行,从而获得更高的制冷功率。

综上所述,在纯相高分子电卡材料取得进一步突破之前,当前电卡复合材料的研究重点集中在对填料种类、形貌、大小、比例以及微结构的研究。研究所关注的性能也并不局限于电卡效应本

表 2 基于三元共聚物的电卡复合材料性能

Table 2 Properties of electrocaloric composites based on terpolymer

填料	填料形貌	填料尺寸	最高性能 的掺杂比例	热导率 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	击穿场强 ($\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$)	室温绝热温变(K) @电场强度 ($\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$)	年份
ZrO ₂	纳米颗粒	25 nm	3 vol%	—	—	9.2@100 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2013 ^[43]
BST	颗粒/立方体/ 纳米棒/纳米线	180 nm/200 nm/长 3 μm 直径 300 nm/ 长 10 μm 直径 180 nm	12.5 vol% 纳米线	—	303	22.5@100 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2015 ^[44]
BST67/ BNNS	纳米颗粒/六方块状	180 nm	6 vol%/ 9 vol%	1.0	450	50.5@100 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2015 ^[45]
PMN-PT	纳米颗粒	300 nm	37.5 wt%	—	—	9.4@75 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2015 ^[50]
石墨烯	剥离结构	—	1 wt%	—	—	5.2@40 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2016 ^[56]
BST/ BNNS	纳米线/纳米片	长 10 μm 直径 180 nm	6 vol%/ 8 vol%	1.2	470	35@200 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2018 ^[53]
BZT	纳米纤维	长 2.5 μm 直径 225 nm	10 vol%	—	—	44.3@200 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2018 ^[49]
BZT	纳米颗粒	1 μm	5 vol%	—	—	7.4@90 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2018 ^[48]
BFO@ BZT_nfs	纳米颗粒@ 纳米纤维	—	10 vol%	—	—	31.4@150 $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2020 ^[59]

身,而是渐渐向电卡效应、工作温区、导热系数、击穿强度、电导率、循环寿命、机械强度综合性能扩展,这些综合物性将决定复合材料的制冷/热泵性能和应用前景。

4 柔性电卡制冷系统样机

固态制冷系统的研究重点主要在于如何保证热力学循环的高效运行以及热量的高效传递。热扩散长度^[60]衡量了热量传递的有效深度和持续时间,依据工质的热扩散长度,系统应选取不同的最佳运行频率以保证热量传递的效率,进而维持系统在较高的 COP 下运行。因此,利用复合材料作为工质,提高系统的制冷能力与热导率,是系统研究的重要关键之一。

电卡制冷器件的概念于 1992 年被首次提出^[61],其示意图如图 5a 所示,该器件采用钛酸铅陶瓷块体作为电卡制冷材料,并采用固-液换热的方式进行热量交换。虽然该器件的理论换热量和制冷效率都很低,但是却是电卡制冷器件从无到有的第一次巨大飞跃,为后来器件的发展提供了一定的依据。

此外,由于电卡制冷与磁制冷有着很多的相似点,而且磁制冷的研究远远早于电卡制冷,相关器件的研究也要更加成熟,因此在电卡制冷器件

的研究早期,大多是参考磁制冷器件并在此基础上做出一定的改进。此后,有许多创新型电卡制冷器件被相继提出,薄膜热开关^[62]、回热器^[60]、旋转式^[63]、流道式^[64]等电卡制冷器的提出为新型柔性电卡制冷器件的发展奠定了基础。

在电卡制冷材料取得突破的十多年间,电卡制冷器件得到了快速发展。考虑到电卡制冷工质的特性,例如电场的获取更加方便、材料的机械强度高、器件的体积小等,电卡制冷器件的发展逐渐摆脱了传统固态制冷器件设计的范式。利用电卡材料的机械性能和电场的优势,电卡制冷器件在微型、柔性、轻量等方面显现出巨大的优势,柔性电卡制冷器件开始得到广泛关注。此外,由于人体的个体差异,在同一环境中对热舒适性的感知不同,因此个性化、局域化的热管理设备具有重要的发展潜力^[65-66]。因此发展可控、定点的柔性可穿戴制冷/热泵器件对优化人体的环境感知具有重要意义,这也为电卡制冷器件的发展提供了方向。2017 年 Ma et al^[67]开发了一种使用柔性电卡材料薄膜和静电吸附机制的制冷器件,原理示意图如图 5b~d 所示。该器件充分利用了薄膜轻量化的特点,利用静电力吸附薄膜来控制薄膜的位置,利用电卡效应控制薄膜的吸热放热状态,两种方式周期性地相互配合达到将热量从冷端搬运到

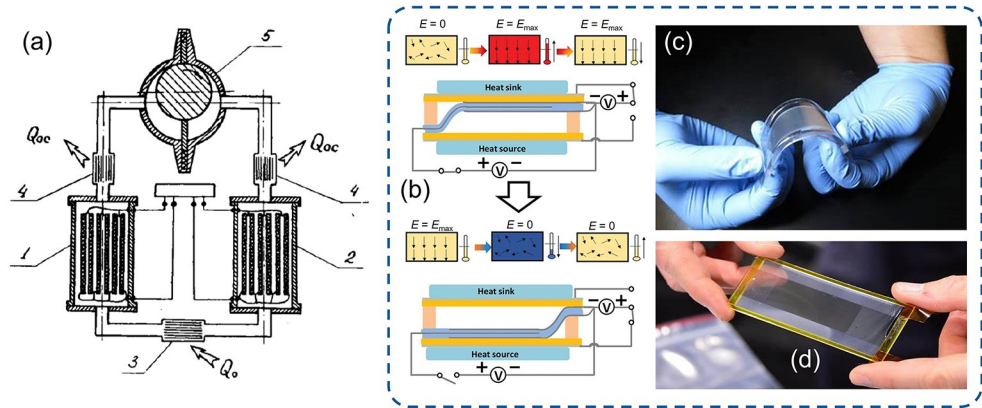


图5 (a) 首台电卡制冷器^[60], (b~d) 静电力驱动的柔性电卡制冷器件原理与可穿戴电卡手环^[65]

Fig. 5 (a) The first electrocaloric refrigerator^[60], (b~d) schematic diagram of flexible electrocaloric refrigeration devices driven by electrostatic force^[65]

热端的目的。此后, Bo et al^[68]和 Meng et al^[69]分别在此基础上进行了改进, 提出了复叠式的静电驱动电卡制冷器件, 提升了系统的冷却效率和理论绝热温变。静电驱动式的制冷器件具有功耗低、微型化以及柔性好的优势, 由此引发了学者对柔性制冷器件的研究兴趣。2019年 Wang et al^[70]依据 PBLZT 陶瓷薄膜, 在云母衬底的辅助下和特殊工艺的支持下制备了陶瓷柔性薄膜, 制备的柔性 EC 器件为人工智能机器人和个人可穿戴冷却设备的冷却技术开发提供了一种替代战略。2020 年 Wang et al^[71]制备了基于三元高分子的柔性制冷纤维, 纤维的运动来源于材料的电致伸缩效应, 简化了外部驱动力, 使得器件更加紧凑灵活。电卡纤维的制作方式如图 6a~g 所示, EC 纤维结构由三层同轴层组成, 分别是导电丝芯层、P(VDF-TrFE-CFE) 涂层和碳纳米管外层, 将高分子溶解在二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide, DMF) 中, 所生成的溶液喷雾到钢丝上。为了在纤维周围形

成均匀的涂层, 在喷涂过程中沿恒定方向拉伸钢丝, 同时在纤维周围移动喷嘴以从不同角度进行喷涂, 最终得到均匀的电卡纤维, 直径仅为 160 μm 。2022 年 Cui et al^[72]提出了 EC 毛细管的电卡制冷装置, 依据高分子-陶瓷电卡复合材料的优异机械性能和巨电卡效应, 利用电卡纳米复合材料 (BST@P(VDF-TrFE-CFE)) 的高机械强度和同轴湿法纺丝技术制备了柔性自立式 EC 毛细管, 装置的简易示意图如图 6h~i 所示。毛细管的直径细, 所需的制冷剂 (硅油) 的用量非常小, 系统采用微流泵的方式驱动流体的单相运动, 并在制冷、制热的不同时刻将冷热硅油输送到不同的蓄冷、集热器中。该制冷器件体积小而且固液耦合换热的效率高, 加之高分子复合材料的热导率相对纯聚合物亦有提升, 系统比制冷量达到了 $702.1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 为微电子热管理技术开辟了一条新的途径。当前已发表的柔性电卡制冷器件的性能如表 3 所示。

表 3 柔性器件的类型、材料和制冷性能

Table 3 Types, materials, and refrigeration performance of flexible devices

器件类型	制作材料	制冷功率 ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	制冷功率密度 ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比制冷功率 ($\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$)	COP	最大温变(K)	年份
静电驱动	P(VDF-TrFE-CFE)	29.7	—	2.8	13	—	2017 ^[65]
制冷纤维	P(VDF-TrFE-CFE)	—	62.2	—	—	$0.7@100 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2020 ^[71]
层叠式静电驱动	P(VDF-TrFE-CFE)	78.5	—	—	9	$2.7@60 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2020 ^[69]
双单元静电驱动	DOP/P(VDF-TrFE-CFE)	43	—	3.6	8.3	$4.8@60.6 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2021 ^[68]
毛细管	BST@P(VDF-TrFE-CFE)	—	702.1	—	—	$3.53@108.7 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$	2022 ^[72]

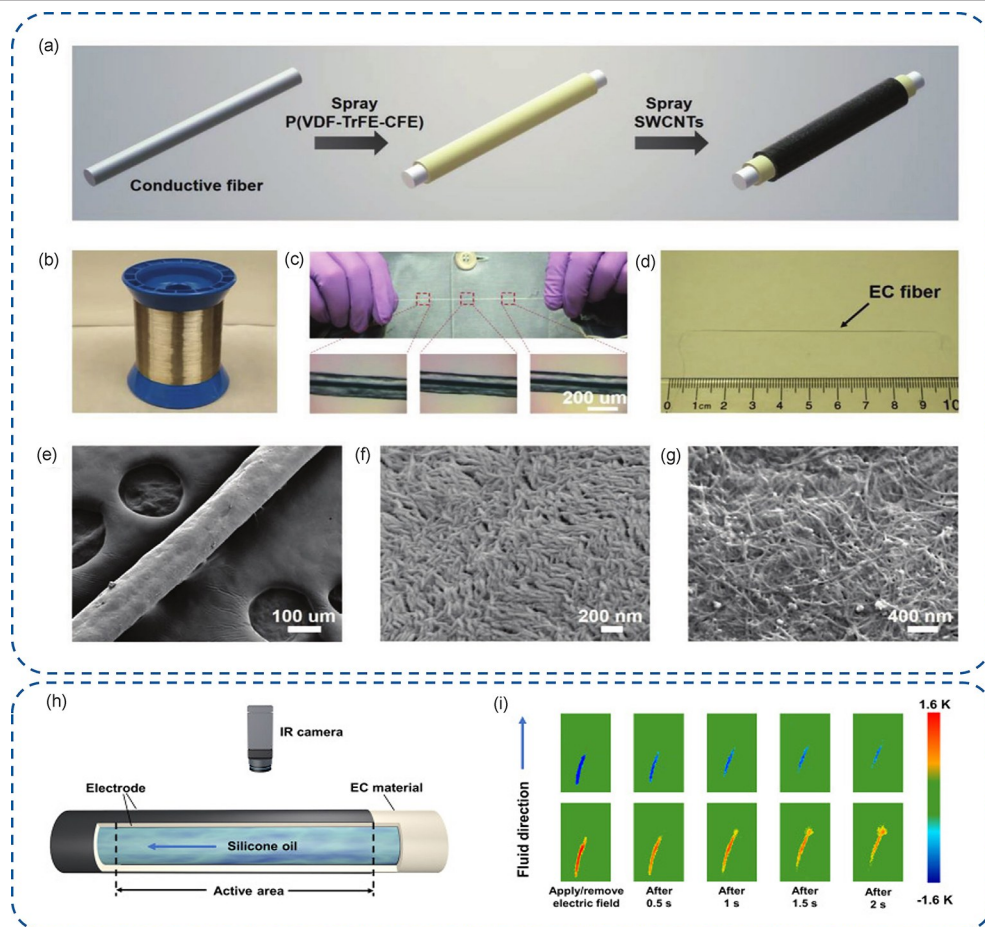


图 6 电卡制冷纤维制备流程(a), 宏观-微观形貌(b~g)^[71]; 空心管状电卡制冷系统示意图(h), 循环测试表征(i)^[72]

Fig. 6 Preparation process (a) and macroscopic-microscopic morphology (b~g)^[71] of electrocaloric refrigeration fiber, schematic diagram (h) and cyclic test characterization (i)^[72] of hollow tubular electric card refrigeration system

目前领域内已报道的电卡制冷工质的驱动方式主要有直线电机驱动、旋转式、机械泵、静电驱动、微流泵、逆压电效应等方式。可以看到, 在研的电卡制冷系统样机采用的工质驱动方式越来越集成化, 逐渐由大尺度的机械运动向微尺度应变、微流体的领域扩展, 更加凸显出电卡制冷器件紧凑、灵活的特点。结合电卡复合材料的物性优势, 电卡制冷技术有望在新的热管理技术领域诸如芯片热管理精准控温、柔性可穿戴制冷器件、电池热管理等微型制冷相关的研究中不断完善, 发展出独树一帜的制冷新策略。

5 总结与展望

由于其在物理原理上所具备的高能效、低排放的特点, 电卡制冷技术的发展符合当今世界可

持续发展的理念。然而, 受领域内在从材料、器件到系统的研究均缺乏产业支撑的影响, 目前仅有少部分公司以高价出售电卡高分子粉料, 主要客户多为研究所、高校与企业研发部门。解决材料问题的途径在于寻找综合性能更加优越、易于产业化的电卡材料, 典型的方法是电卡复合材料的开发; 解决系统研究问题的关键是根据电卡制冷的优势寻找特殊场景(例如微型制冷领域)来推动电卡制冷器件的应用。

对于电卡复合材料, 如何对高分子网络与纳米填料进行精准的设计, 以及复合材料多物性调控中的优先级成为了问题的核心所在。未来发展的关键, 是利用复合材料方法, 研究精准宏量制备工艺, 在提高关键性能的同时, 补齐材料物性短板, 实现电卡复合材料工质的高度可靠性。

对于柔性制冷器件,寻找新的工质驱动方式形成效率更高的热力学循环成为重中之重,诸如静电驱动、微流泵驱动的微型驱动方式成为主流,制冷器件向着越来越微型化、智能化、灵活性的方向发展,如何巧妙地设计系统来实现精准地、可控地调节器件的制冷行为应该成为未来的主流研究方向。可以预见,在未来电卡复合材料的研究中,以下几个方面将成为研究重点。

(1)界面研究。目前的电卡复合材料制备方式大多是通过多种异质材料的直接物理混合,这种简单的复合方式固然简化了工艺流程,但是对界面耦合的强度难以实现可控调制。填料微纳结构形貌本身虽提供了一定的界面耦合能力,然而目前电卡制冷复合材料在此方面的研究缺乏量化、可视化的微纳结构表征方法,可预见到未来对于界面的调控研究会引入更多的原位、精密结构的构效关系表征手段。当前已经有一些研究者开始致力于对填料微结构的改善。例如,2020年Chen et al^[73]利用静电纺丝的方法将铁酸铋(BFO)纳米颗粒均匀分散在锆钛酸钡(BZT)纳米线中,得到了复合纳米线BFO@BZT_nfs,再将其与电卡高分子复合。通过设计纳米颗粒的内部微观结构,研究者实现了对复合材料极化强度和电卡强度的大幅提升。又如,2021年Hassan et al^[59]通过仿真模拟研究了核壳结构的 $\text{BN}_i + \text{BC-ZT} @ \text{BaTiO}_3(\text{f}) + \text{PVDF}$ 纳米复合材料的制冷功率密度,虽然没有相关实验的支撑,但是结果暗示对填料进行一定的修饰可以促进复合材料的介电响应。在电介质物理领域的复合材料研究中,对填料进行一定的修饰是一种常见的介电性能调制方法,可以大大提高界面的耦合强度以及填料的均匀性,从而获得可控的介电响应。我们预见到未来电卡复合材料的研究中,会出现大量界面修饰相关的工作(例如核壳结构^[74-75]、表面基团的引入^[76-77]等方式)来优化高分子和无机填料的界面耦合,提高复合材料的制冷性能。常用的界面耦合方式如图7所示。然而,由于PVDF基高分子本身的高度稳定性,如何更好地调控复合材料的异质界面,仍然需要大量的有机、无机化学与高分子物理化学研究。除了单一地关注电卡效应,通过复合材料的方法引入多卡效应,利用多种能量

与不同序参量自由度的耦合提高或改善卡效应材料,亦是一个不容忽视的研究方向。由于电卡制冷材料对于超低介电损耗的要求,金属磁性材料的介入较为困难。因此,在目前广泛研究的磁、电、弹三种卡效应中,电卡-弹卡的耦合卡效应有望率先获得突破。

(2)优化填料比例。对于有机-陶瓷复合材料,陶瓷的掺杂比例一般都在10 vol%以上,换算成质量分数更是达到了30 wt%以上。如此之高含量的陶瓷掺杂比例既会影响复合材料的击穿强度,又会影响材料的机械性能,缩小复合材料的应用场景。因此,如何使用较小的填料比例取得优异的性能提升是需要展开研究的问题,相关的研究也可以借鉴介电储能领域。2020年Zhang et al^[79]发现,在聚芳醚脲(PEEU)中添加极其微量(0.2 vol%)的三氧化二铝纳米颗粒,可以显著提升复合材料的介电常数和击穿场强,并有效降低高场下的损耗。无独有偶,2021年Li et al^[80]利用特殊方法制备的合金纳米点(NanoDot)作为纳米填料与P(VDF-HFP)形成纳米复合材料,同样也提升了复合材料的介电常数和击穿场强。这种超低含量填料引起的复合材料介电性能的大幅度变化无法用常规的复合材料理论来解释,相关理论还有待完善。超低含量填料对复合材料介电性能的影响如图8所示。如果这一现象在电卡复合材料中同样存在,那么复合材料就可以完美继承高分子的机械性能以及陶瓷填料的高电卡强度,电卡复合材料将更加具备应用前景,也能更好地用于柔性制冷器件。

(3)提高热导率。电卡效应中,材料的导热系数是不容忽视的一环,因为导热系数影响着电卡材料与其他设备的传热效率,以及热量在电卡材料自身内部传导的效率。当前专门针对电卡复合材料的导热系数进行的研究主要通过添加高热导率填料,例如BNNS或者石墨烯来提升复合材料的导热系数。例如,Zhang et al^[45]在有机-无机电卡复合材料的基础上添加BNNS形成三元复合材料,用BNNS的高导热性和高击穿场强提升了复合材料的热学性能和介电性能,外源性无机填料掺杂的体积比达到16%,质量比更是超过30%。Pan et al^[81]使用硅烷偶联剂KH550改性的

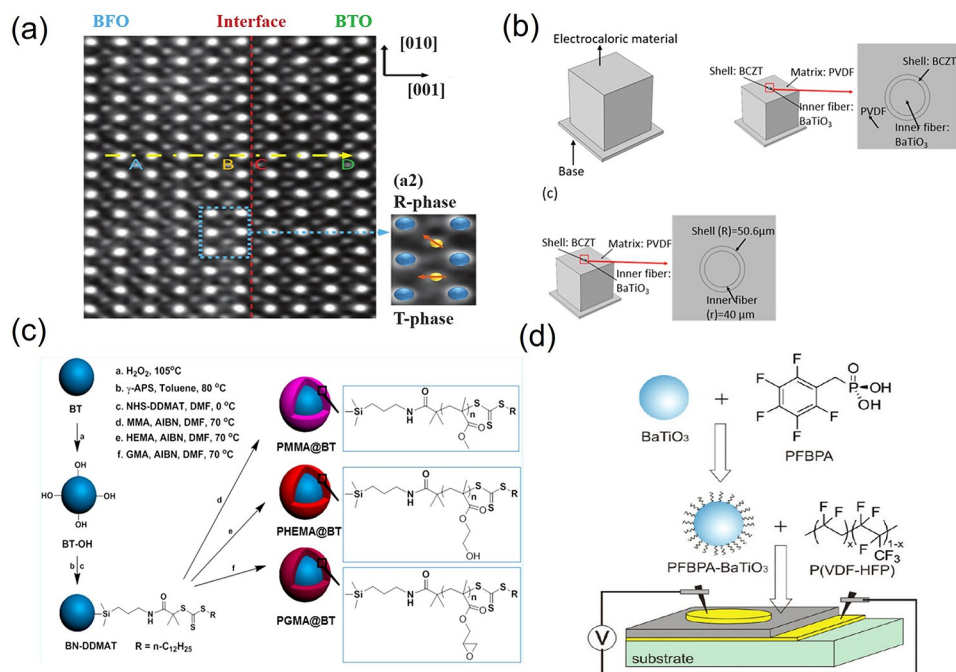


图 7 强化界面耦合的几种方式:(a)内部微观结构^[73];(b~c)核壳结构^[59,75];(d)表面改性^[78]

Fig. 7 Exemplary methods to enhance interface coupling: (a) internal microstructure^[73], (b~c) core-shell structure^[59,75] and (d) surface modification^[78]

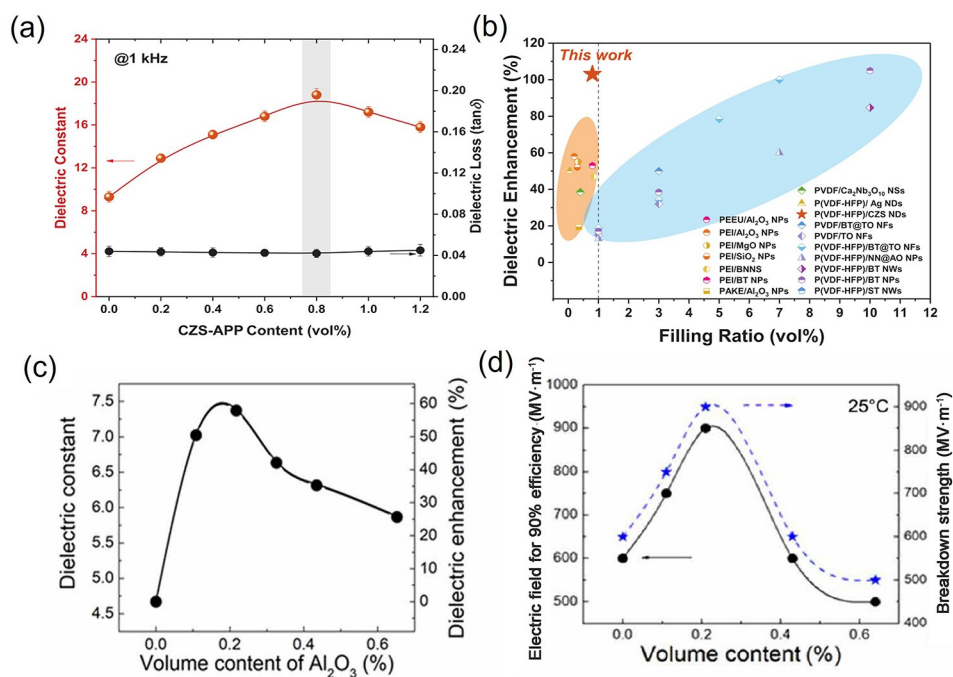


图 8 超低含量填料对电介性能的影响:(a~b)合金纳米点/P(VDF-HFP)^[80];(c~d)三氧化二铝/PEEU^[79]

Fig. 8 Effect of ultra-low content filler on dielectric properties: (a~b) alloy nanodot/P(VDF-HFP)^[80], (c~d) Al₂O₃/PEEU^[79]

六方氮化硼片材作为填料,与PTFE形成复合材料,导热系数提升2.7倍。利用硅烷偶联剂强化界面,这种复合材料有效地降低了微纳界面之间的传热热阻。Zhang et al.^[82]通过静电纺丝,成功地在聚酰亚胺/氮化硼纳米片复合薄膜中构建了碳纳米管/碳化聚乙烯醇导热网络。总而言之,巨电卡效应的温度变化需要依赖高热导率与外界快速换热以提高系统制冷功率,未来在分子内部构建二维或三维导热网络可能成为促成电卡制冷复合材料兑现应用潜力的重要研究方向。

(4)明确应用场景。早期电卡制冷器件设计大量借鉴于磁制冷器件。然而,磁制冷系统依赖于永磁体,在室温温区应用中强调的便携性、小型化、系统功重比上相对蒸汽压缩技术并不占优势。由于电卡制冷复合材料的高比制冷功率、机械柔性及器件小型化的理论优势,未来电卡制冷系统设计将发生深刻变化。柔性制冷器件,特别是可穿戴、便携式、阵列式、高集成度的电卡制冷系统有望应用在传统制冷技术难以发挥效果的领域(例如芯片内集成的MEMS制冷系统、可穿戴主动制冷、红外隐身与伪装等尖端、新兴应用场景)。因此,如何将器件更好地微型化、智能化、柔性化将成为电卡制冷材料与系统研究的重点。利用什么样的驱动方式降低系统的接触热阻,完成热量的高效传递,这是当前领域内研究人员需要重点考虑的科学与工程问题。除了工质的电卡温变大小,工质的工作温度范围会极大地影响实际器件的应用场景,工质的循环寿命、有效工作电压、系统熵损失等参数也应该被纳入器件的技术指标。另外,结合不同卡制冷效应的优缺点和使用场景以及复合材料多组分的特性,或许能够利用不同场间的耦合效应(例如应力场、磁场和电场)大幅提高材料的制冷能力,在单一卡效应的瓶颈突破之后,这方面的研究有望成为新的突破口。为了探究电卡材料对环境的影响指标,Shi et al.^[12]提出了新的TEWI(Total Equivalent Warming Impact)指标来衡量系统的碳排放和能源消耗,该参数适用于一切消耗能源的装置设备。该项研究表明,相比于传统蒸汽压缩制冷,使用P(VDF-TrFE-CFE)作为制冷剂的系统的COP并不会降低,但是其TEWI是传统制冷剂R134a的

将近四十分之一,这表明了以电卡材料为主体的制冷系统在“减碳”方面的巨大潜力,针对此类非压缩式制冷系统的基础研究有望在未来减轻碳排放的压力。因此,电卡制冷技术的研究应结合材料与系统的研究,以跨领域交叉的研究方式,根据材料的实际能力选定变革性应用场景。例如,电卡制冷与热泵系统有望作为分布式热管理系统整合到现有中央空调系统中,有效降低楼宇、大空间热管理系统的能耗。同时,为了实现电卡热管理系统全生命周期的最小碳排放,电卡制冷系统应该整合进入可再生能源系统(例如分布式太阳能光伏、蓄电池和微电网等分布式能源系统中)^[83],从而在使用过程中真正实现零碳排放。

参考文献

- [1] Zhao X, Ma X, Chen B, et al. Challenges toward carbon neutrality in China: Strategies and countermeasures. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022(176):105959.
- [2] IEA. Global energy review: CO₂ emissions in 2021. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>, 2021
- [3] Thibaut A, Chiara D. Is cooling the future of heating? <https://www.iea.org/commentaries/is-cooling-the-future-of-heating>, 2020—12—13.
- [4] Mota-Babiloni A, Makhnatch P, Khodabandeh R, et al. Experimental assessment of R134a and its lower GWP alternative R513A. *International Journal of Refrigeration*, 2017(74):682—688.
- [5] Chen X, Liu C, Yang J, et al. Experimental study on R-22, R-427A, R-161 and R-290 in air-source heat pump for space heating at low ambient temperatures. *International Journal of Refrigeration*, 2018(96):147—154.
- [6] Yu B, Ouyang H, Shi J, et al. Evaluation of low-GWP and mildly flammable mixtures as new alternatives for R410A in air-conditioning and heat pump system. *International Journal of Refrigeration*, 2021(121):95—104.
- [7] Xiao L, Wu S Y, Yi T T, et al. Multi-objective optimization of evaporation and condensation temperatures for subcritical organic Rankine cycle. *Energy*, 2015(83):723—733.

- [8] Manosa L, Planes A, Acet M. Advanced materials for solid - state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(16):4925.
- [9] Melgaard S D, Albrecht A R, Hehlen M P, et al. Solid - state optical refrigeration to sub - 100 Kelvin regime. *Scientific Reports*, 2016(6):20380.
- [10] Yu B F, Gao Q, Zhang B, et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 2003, 26(6):622—636.
- [11] Moya X, Mathur N D. Caloric materials for cooling and heating. *Science*, 2020, 370(6518):797—803.
- [12] Shi J, Han D, Li Z, et al. Electrocaloric cooling materials and devices for zero - global - warming - potential, high-efficiency refrigeration. *Joule*, 2019, 3(5):1200—1225.
- [13] Kutnjak Z, Rožič B, Pirc R. Electrocaloric effect: Theory, measurements, and applications. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, 1999:1—19.
- [14] Radebaugh R, Lawless W N, Siegwarth J D, et al. Electrocaloric refrigeration at cryogenic temperatures. *Ferroelectrics*, 2011, 27(1):205—211.
- [15] Thomson W II. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2009, 5(28):4—27.
- [16] Kobeko P, Kurtschatov J. Dielektrische eigenschaften der seignettesalzkrystalle. *Zeitschrift für Physik*, 1930, 66(3):192—205.
- [17] Granicher H. Induzierte ferroelektrizität von SrTiO_3 bei sehr tiefen temperatur und über die Kalterzeugung durch adiabatic entpolarisierung. *Helvetica Physica Acta*, 1956(29):210—212.
- [18] Karchevskii A I. Electrocaloric effect in polycrystalline barium titanate. *Soviet Physics-Solid State*, 1962, 3(10):2249—2254.
- [19] Hegenbarth E. Studies of the electrocaloric effect of ferroelectricceramics at low temperatures. *Cryogenics*, 1961, 1(4):242—243.
- [20] Wang K H, Herman R M. Electrocaloric effect in fluids and its relationship with nonlinear light scattering. *Physical Review A*, 1973, 7(4):1248—1251.
- [21] Shebanov L A, Birks E H, Borman K J. X-ray studies of electrocaloric lead-scandium tantalate ordered solid solutions. *Ferroelectrics*, 1989, 90(1):165—172.
- [22] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, et al. Giant electrocaloric effect in thin - film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. *Science*, 2006, 311(5765):1270—1271.
- [23] Neese B, Chu B, Lu S G, et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, 2008, 321(5890):821—823.
- [24] Reese W. Hysteresis-loop measurements of critical-point exponents in ferroelectrics. *Physical Review*, 1969, 182(2):646—647.
- [25] Tuttle B A, Payne D A, Mukherjee J L. Ferroelectric materials for dielectric power conversion. *Ferroelectrics*, 2011, 27(1):219—222.
- [26] Bai Y, Zheng G, Shi S. Direct measurement of giant electrocaloric effect in BaTiO_3 multilayer thick film structure beyond theoretical prediction. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(19):192902.
- [27] Saranya D, Chaudhuri A R, Parui J, et al. Electrocaloric effect of PMN - PT thin films near morphotropic phase boundary. *Bulletin of Materials Science*, 2009, 32(3):259—262.
- [28] Correia T M, Kar-Narayan S, Young J S, et al. PST thin films for electrocaloric coolers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(16):165407.
- [29] Zhang L, Zhao C, Zheng T, et al. Electrocaloric refrigeration capacity in BNT - based ferroelectrics benefiting from low depolarization temperature and high breakdown electric field. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(21):12772—12781.
- [30] Qian X, Han D, Zheng L, et al. High - entropy polymer produces a giant electrocaloric effect at low fields. *Nature*, 2021, 600(7890):664—669.
- [31] Qian J, Jiang J, Shen Y. Enhanced electrocaloric strength in P(VDF - TrFE - CFE) by decreasing the crystalline size. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(3):357—362.
- [32] Moya X, Mathur N D. Double bond with a licence to chill. *Joule*, 2022, 6(2):289—290.
- [33] Kumar A, Thakre A, Jeong D Y, et al. Prospects and challenges of the electrocaloric phenomenon in ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(23):6836—6859.
- [34] Han Z, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7):914—944.

- [35] Chen X Z, Qian X S, Li X, et al. Enhanced electrocaloric effect in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)-based terpolymer/copolymer blends. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(22):222902.
- [36] Tsangaris G M, Psarras G C, Kouloumbi N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(8):2027—2037.
- [37] Chen X Z, Li X, Qian X S, et al. A polymer blend approach to tailor the ferroelectric responses in P(VDF-TrFE) based copolymers. *Polymer*, 2013, 54(9):2373—2381.
- [38] Qian X, Ye H J, Yang T, et al. Internal Biasing in relaxor ferroelectric polymer to enhance the electrocaloric effect. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(32):5134—5139.
- [39] Li J, Zhao X, Zhang T, et al. Electrocaloric response in a relaxor ferroelectric polymer at temperatures far below the dielectric maximum. *Phase Transitions*, 2016, 90(1):99—103.
- [40] Jehlaeh K, Salea A, Putson C. Electrocaloric properties of ferroelectric P(VDF-HFP)/PU composites. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1380(1):012033.
- [41] Pan Z, Yao L, Zhai J, et al. Interfacial coupling effect in organic/inorganic nanocomposites with high energy density. *Advance Material*, 2018, 30(17):1705662.
- [42] Qian X, Gu X, Yang R. Thermal conductivity modeling of hybrid organic-inorganic crystals and superlattices. *Nano Energy*, 2017(41):394—407.
- [43] Chen X Z, Li X, Qian X S, et al. A nanocomposite approach to tailor electrocaloric effect in ferroelectric polymer. *Polymer*, 2013, 54(20):5299—5302.
- [44] Zhang G, Zhang X, Yang T, et al. Colossal room-temperature electrocaloric effect in ferroelectric polymer nanocomposites using nanostructured barium strontium titanates. *ACS Nano*, 2015, 9(7):7164—7174.
- [45] Zhang G, Li Q, Gu H, et al. Ferroelectric polymer nanocomposites for room-temperature electrocaloric refrigeration. *Advance Material*, 2015, 27(8):1450—1454.
- [46] Jiang Z Y, Zheng X C, Zheng G P. The enhanced electrocaloric effect in P(VDF-TrFE) copolymer with barium strontium titanate nano-fillers synthesized via an effective hydrothermal method. *RSC Advances*, 2015, 5(76):61946—61954.
- [47] Qian X S, Ye H J, Zhang Y T, et al. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ ceramics. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(9):1300—1305.
- [48] Aziguli H, Chen X, Liu Y, et al. Enhanced electrocaloric effect in lead-free organic and inorganic relaxor ferroelectric composites near room temperature. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(19):193902.
- [49] Qian J, Peng R, Shen Z, et al. Interfacial coupling boosts giant electrocaloric effects in relaxor polymer nanocomposites: In situ characterization and phase-field simulation. *Advance Material*, 2019, 31(5):1801949.
- [50] Li Q, Zhang G, Zhang X, et al. Relaxor ferroelectric-based electrocaloric polymer nanocomposites with a broad operating temperature range and high cooling energy. *Advance Material*, 2015, 27(13):2236—2241.
- [51] Qian G, Zhu K, Li X, et al. The electrocaloric effect of PBZ/PVDF flexible composite film near room temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(9):12001—12016.
- [52] Yu Y, Du H L, Yang Z T, et al. Electrocaloric effect of lead free bulk ceramics: Current status and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 35(6):633.
- [53] Zhang G, Fan B, Zhao P, et al. Ferroelectric polymer nanocomposites with complementary nanostructured fillers for electrocaloric cooling with high power density and great efficiency. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(3):1344—1354.
- [54] Park M, Park J, Jeong U. Design of conductive composite elastomers for stretchable electronics. *Nano Today*, 2014, 9(2):244—260.
- [55] Essam J W. Percolation theory. *Reports on progress in physics*, 1980, 43(7):833.
- [56] Yang L, Qian X, Koo C, et al. Graphene enabled percolative nanocomposites with large electrocaloric efficient under low electric fields over a broad temperature range. *Nano Energy*, 2016(22):461—467.
- [57] Salea A, Chaipo S, Permana A A, et al. The microstructure of negative electrocaloric Polyvinylidene fluoridehexafluoropropylene copolymer on graphene loading for ecofriendly cooling technology. *Journal of Cleaner Production*, 2020(251):119730.

- [58] Ullah S, Wang H, Liu B, et al. The effects of additions of two dimensional graphitic C_3N_4 on the negative electrocaloric effects in P(VDFTrFE) copolymers. *RSC Advance*, 2019, 9(28):15917—15925.
- [59] Abdullahi Hassan Y, Chen L, Geng X, et al. Electrocaloric effect of structural configured ferroelectric polymer nanocomposites for solid state refrigeration. *ACS Applied Material Interfaces*, 2021, 13(39):46681—46693.
- [60] Gu H, Craven B, Qian X, et al. Simulation of chipsize electrocaloric refrigerator with high cooling power density. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(11):112901.
- [61] Sinyavsky Y V, Brodyansky V M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body. *Ferroelectrics*, 1992, 131(1):321—325.
- [62] Epstein R I, Malloy K J. Electrocaloric devices based on thinfilm heat switches. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(6):064509.
- [63] Gu H, Qian X S, Ye H J, et al. An electrocaloric refrigerator without external regenerator. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16):162905.
- [64] Guo D, Gao J, Yu Y J, et al. Design and modeling of a fluidbased microscale electrocaloric refrigeration system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 72:559—564.
- [65] Geng Y, Ji W, Lin B, et al. The impact of thermal environment on occupant IEQ perception and productivity. *Building and Environment*, 2017, 121:158—167.
- [66] Wang Z, de Dear R, Luo M, et al. Individual difference in thermal comfort: A literature review. *Building and Environment*, 2018(138):181—193.
- [67] Ma R, Zhang Z, Tong K, et al. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. *Science*, 2017, 357(6356):1130—1134.
- [68] Bo Y, Zhang Q, Cui H, et al. Electrostatic actuating double-unit electrocaloric cooling device with high efficiency. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(13):2003771.
- [69] Meng Y, Zhang Z, Wu H, et al. A cascade electrocaloric cooling device for large temperature lift. *Nature Energy*, 2020, 5(12):996—1002.
- [70] Wang D, Chen X, Yuan G, et al. Toward artificial intelligent self-cooling electronic skins: Large electrocaloric effect in all-inorganic flexible thin films at room temperature. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(1):66—72.
- [71] Wang H, Meng Y, Zhang Z, et al. Self-actuating electrocaloric cooling fibers. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(12):1903902.
- [72] Cui H, Zhang Q, Bo Y, et al. Flexible microfluidic electrocaloric cooling capillary tube with giant specific device cooling power density. *Joule*, 2022, 6(1):258—268.
- [73] Chen Y, Qian J, Yu J, et al. An all scale hierarchical architecture induces colossal room temperature electrocaloric effect at ultralow electric field in polymer nanocomposites. *Advance Material*, 2020, 32(30):1907927.
- [74] Luo B, Wang X, Wang Y, et al. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, 2(2):510—519.
- [75] Zhu M, Huang X, Yang K, et al. Energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites filled with coreshell structured polymer@BaTiO₃ nanoparticles: Understanding the role of polymer shells in the interfacial regions. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2014, 6(22):19644—19654.
- [76] Zhou T, Zha J W, Cui R Y, et al. Improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2011, 3(7):2184—2188.
- [77] Yu K, Niu Y, Zhou Y, et al. Nanocomposites of surfacemodified BaTiO₃ nanoparticles filled ferroelectric polymer with enhanced energy density. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(8):2519—2524.
- [78] Kim P, Doss N M, Tillotson J P, et al. High energy density nanocomposites based on surface modified BaTiO₃ and a ferroelectric polymer. *ACS Nano*, 2009, 3(9):2581—2592.
- [79] Zhang T, Chen X, Thakur Y, et al. A highly scalable dielectric metamaterial with superior capacitor

- performance over a broad temperature. *Science Advances*, 2020, 6(4):6622.
- [80] Li L, Cheng J, Cheng Y, et al. Significant improvements in dielectric constant and energy density of ferroelectric polymer nanocomposites enabled by ultralow contents of nanofillers. *Advance Material*, 2021, 33(35):2102392.
- [81] Pan C, Kou K, Jia Q, et al. Improved thermal conductivity and dielectric properties of hBN/PTFE composites via surface treatment by silane coupling agent. *Composites Part B: Engineering*, 2017(111): 83—90.
- [82] Zhang X, Dong J, Pan D, et al. Constructing dual thermal conductive networks in electrospun polyimide membranes with highly thermally conductivity but electrical insulation properties. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4):1102—1112.
- [83] Qian X. Pumping into a cool future: electrocaloric materials for zerocarbon refrigeration. *Frontiers in Energy*, 2022, 16(1):19—22.

(责任编辑 杨 贞)