

Zr⁴⁺掺杂对钛酸钡基热释电陶瓷性能的影响

潘昊昱

浙江师范大学工学院, 浙江 金华

收稿日期: 2026年6月8日; 录用日期: 2026年7月5日; 发布日期: 2026年7月15日

摘 要

我国低品位波动性余热资源丰富, 但传统热电技术难以高效利用。热释电技术可直接将温度波动转化为电能, 极具回收潜力。然而, 现有高性能热释材料存在成本高、污染大、对随机热源适应性差等核心瓶颈。为开发高性能环保无铅热释电材料, 研究以钛酸锆钡(BST)陶瓷为基底, 选用Zr⁴⁺作为掺杂离子, 采用传统固相反应法进行制备, 并通过铁电性能测试、介电温谱测试及热释电系数测试等方法, 系统研究Zr⁴⁺掺杂量对陶瓷铁电性能、介电性能及热释电性能的影响规律。结果表明, 适量掺杂能够有效调节居里温度并改善介电温度稳定性, 显著提升热释电系数。其中, Zr⁴⁺掺杂量为0.06 mol%的BSZT陶瓷在Olson循环和Stirling循环下的峰值能量密度分别达到296.4 mJ/cm³和106.0 mJ/cm³, 较无Zr⁴⁺体系有明显提升。该研究结果为高性能无铅热释电陶瓷的组分设计与工艺优化提供了实验依据。

关键词

热释电陶瓷, 热释电性能, 离子掺杂

Effect of Zr⁴⁺ Doping on the Properties of Barium Titanate-Based Pyroelectric Ceramics

Haoyu Pan

College of Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: June 8, 2026; accepted: July 5, 2026; published: July 15, 2026

Abstract

China is rich in low-grade fluctuating waste heat resources, yet traditional thermoelectric technologies struggle to utilize them efficiently. Pyroelectric technology can directly convert temperature fluctuations into electric energy, which has great recovery potential. However, the existing high-

performance pyroelectric materials have the core bottlenecks of high cost, high pollution, and poor adaptability to random heat sources. In order to develop lead-free pyroelectric materials with high performance and environmental protection, barium strontium titanate (BST) ceramics were prepared by the traditional solid-state reaction method with Zr^{4+} as the doping ion. The effects of Zr^{4+} doping amount on the ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the ceramics were systematically studied by means of ferroelectric properties test, dielectric temperature spectrum test, and pyroelectric coefficient test. The results show that proper doping can effectively adjust the Curie temperature, improve the dielectric temperature stability, and significantly increase the pyroelectric coefficient. Among them, the peak energy density of BSZT ceramics doped with 0.06 mol% Zr^{4+} reached 296.4 MJ/cm and 106.0 MJ/cm under the Olsen cycle and the Stirling cycle, respectively, which was obviously improved compared with the system without Zr^{4+} . The research results provide an experimental basis for composition design and process optimization of high-performance lead-free pyroelectric ceramics.

Keywords

Pyroelectric Ceramics, Pyroelectric Property, Ion Doping

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国作为工业大国, 具有非常丰富的工业余热资源, 其中低温余热($<100^{\circ}\text{C}$)占比超过 50%, 总量达 15~17 亿吨标准煤/年以上[1]。随着人工智能技术的迅猛发展, 高性能计算在运行过程中产生的低品位余热急剧增加, 以 2025 年全国数据中心为例, 其总耗电量预计超 3000 亿千瓦时以上[2], 其中 95% 以上的能量最终转化为低品位余热, 其回收潜力巨大。然而, 此类废热普遍具有波动性与间歇性(如 $\Delta T = 10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 难以与建立并维持温差稳定为核心的传统热能回收技术(有机朗肯循环、热电材料)相匹配, 进而导致效率低下且经济实用性差, 使其难以规模化应用[3]。热释电热力学循环凭借其对波动能量的独特适应能力, 可将波动的能量与外加电场相耦合, 实现低品位余热的高效回收, 理论卡诺效率最高可达 50%。此外, 该系统无需运动部件, 结构简单、体积小、适用场景广泛。相较于传统的有机朗肯循环等热机技术, 热释电热力学循环摒弃了复杂的压缩机等机械结构, 仅通过直接的热刺激即可将热能转换为电能, 在低品位余热回收中具有更高的潜在转换效率与更低的系统成本。

钛酸锶钡($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST)作为一种环境友好的无铅热释电材料, 近年来受到广泛关注。其核心优势在于可通过调节锶/钡比例实现对材料居里温度的连续调控, 相关研究已采用光谱测量手段系统揭示了不同组分 BST 的电子结构与声子振动模式变化规律[4]-[6]。通过将居里温度设计在室温附近, 可使材料处于铁电-顺电相界, 此时自发极化对温度波动极为敏感, 从而获得显著增强的热释电系数[7]-[9]。这一特性使得 BST 能够在室温环境下实现较高的热释电响应, 为研制非制冷型红外探测器与热成像元件提供了理想材料基础, 降低了对于温控或制冷系统的需求。此外, 与传统含铅铁电材料(如锆钛酸铅 PZT)相比, BST 不含有毒铅元素, 更符合绿色电子的发展趋势; 其原料(碳酸钡、碳酸锶、二氧化钛)储量丰富、成本较低, 具备规模化生产的潜力。

2. 实验

本实验所有的陶瓷均采用固相反应法制备。为研究 Zr^{4+} 的引入对 BST 材料的影响, 本研究制备了

$\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ，其中 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ (所有掺杂量均为摩尔比，在后文中简称 1~6 Zr)，并对最终样品进行了性能测试。实验中的主要化学材料如表 1 所示：

Table 1. Chemical raw materials used in the experiment
表 1. 实验所用的化学原料

名称	化学式	纯度	生产厂家
碳酸钡	BaCO_3	>99%	(上海)阿拉丁
二氧化钛	TiO_2	>99%	(上海)阿拉丁
碳酸锶	SrCO_3	>99%	(上海)阿拉丁
氧化锆	ZrO_2	>99%	(上海)阿拉丁

根据目标陶瓷化学计量比及原料纯度计算质量，干燥后精确称量。具体步骤如下：
一次球磨：采用行星式球磨机，以无水乙醇为溶剂、氧化锆球为介质，按球:料:溶剂 = 4:2:1 混合，350 r/min 球磨 18 h，干燥。预烧：粉料压实后于马弗炉中以 4℃/min 升至 1200℃保温 4 h，分解碳酸盐并初步合成钙钛矿相。二次球磨：预烧块体粉碎过 100 目筛后，重复一次球磨工艺，确保粉料均匀、粒径窄化。造粒与压片：烘干研磨后加入 7 wt% PVA 粘结剂，过 80 目筛造粒；在 10 MPa 压力下保压 15 s 压制直径 10 mm 的素坯。烧结：以同组分保护粉铺底，素坯置于刚玉坩埚内加盖。程序：3℃/min 升至 110℃保温 30 min 排水分，再以 3℃/min 升至 600℃保温 4 h 排胶，最后 2℃/min 升至 1370℃保温 4 h 成瓷。烧结样品打磨抛光后镀金电极，用于电学测试。

3. 结果讨论

3.1. Zr^{4+} 掺杂比例对 BST 陶瓷介电温度特性的调控

本文对 BSZT 陶瓷在 25℃~120℃范围内的介电性能进行表征与分析，如图 1 所示，展示了不同 Zr^{4+} 含量对于陶瓷介电常数与相转变温度的影响。

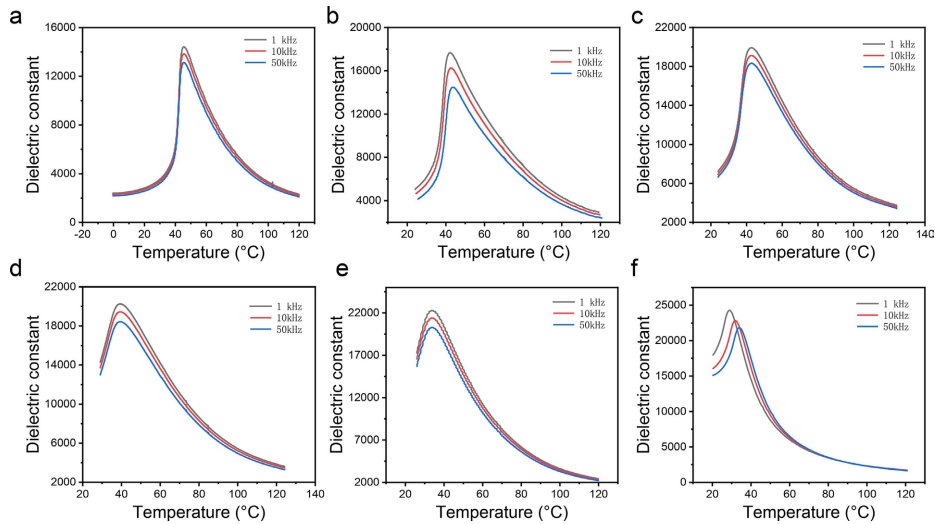


Figure 1. Dielectric properties of BSZT ceramics with different Zr contents: (a) 0 Zr; (b) 1 Zr; (c) 2 Zr; (d) 4 Zr; (e) 5 Zr; (f) 6 Zr

图 1. 不同锆含量的 BSZT 陶瓷介电性能：(a) 0 Zr；(b) 1 Zr；(c) 2 Zr；(d) 4 Zr；(e) 5 Zr；(f) 6 Zr

从图 1 中可以明显观察到, 随着测试温度的升高, 所有组分的 BSZT 陶瓷均经历从铁电相向顺电相的逐渐转变, 对应的相变温度记为居里温度 T_C 。Zr⁴⁺ 含量对 BSZT 陶瓷的相变行为具有显著的调控作用 [10] [11], 随着 Zr⁴⁺ 掺杂量的增加, 陶瓷的居里温度呈现系统性降低的趋势(从 0 Zr 的 45.5℃ 降至 6 Zr 的 29℃, 将其调控至室温附近) [12]。从晶体化学与微观电子结构的角度深入分析, 纯 BST 陶瓷的强铁电性本质上源于 B 位 Zr⁴⁺ 的空 3d 轨道与 O²⁻ 的 2p 轨道之间强烈的共价杂化作用, 这是诱导 B 位阳离子发生偏心位移并产生自发极化的核心驱动力。当非铁电活性的 Zr⁴⁺ 取代 Ti⁴⁺ 进入 B 位时, 一方面由于 Zr⁴⁺ 的离子半径更大, 使得氧八面体骨架发生膨胀, 增加了阳离子的局域活动空间 [13]; 另一方面, Zr⁴⁺ 的 4d 轨道较 Zr⁴⁺ 的 3d 轨道更为弥散且能量匹配度差, 导致 Zr-O 键的共价杂化程度显著弱于 Ti-O 键, 体系的离子键特征增强 [14]-[16]。这种轨道杂化作用的减弱直接削弱了铁电长程耦合的驱动力, 使得铁电相的吉布斯自由能升高、热力学稳定性下降, 从而导致系统在更低的温度下即可发生由铁电相到顺电相的转变。

3.2. Zr/Ti 比对 BST 陶瓷铁电极化与相变行为的影响

由于低品位余热主要集中于 100℃ 以下温区, 为评估材料在此温度范围内的热释电收集潜力, 有必要系统研究 BSZT 陶瓷在 100℃ 以下的铁电性能。图 2 给出了不同 Zr⁴⁺ 含量 BSZT 陶瓷在 30℃~90℃ 范围内的电滞回线, 测试步长为 10℃, 测试电场为 50 kV/cm。

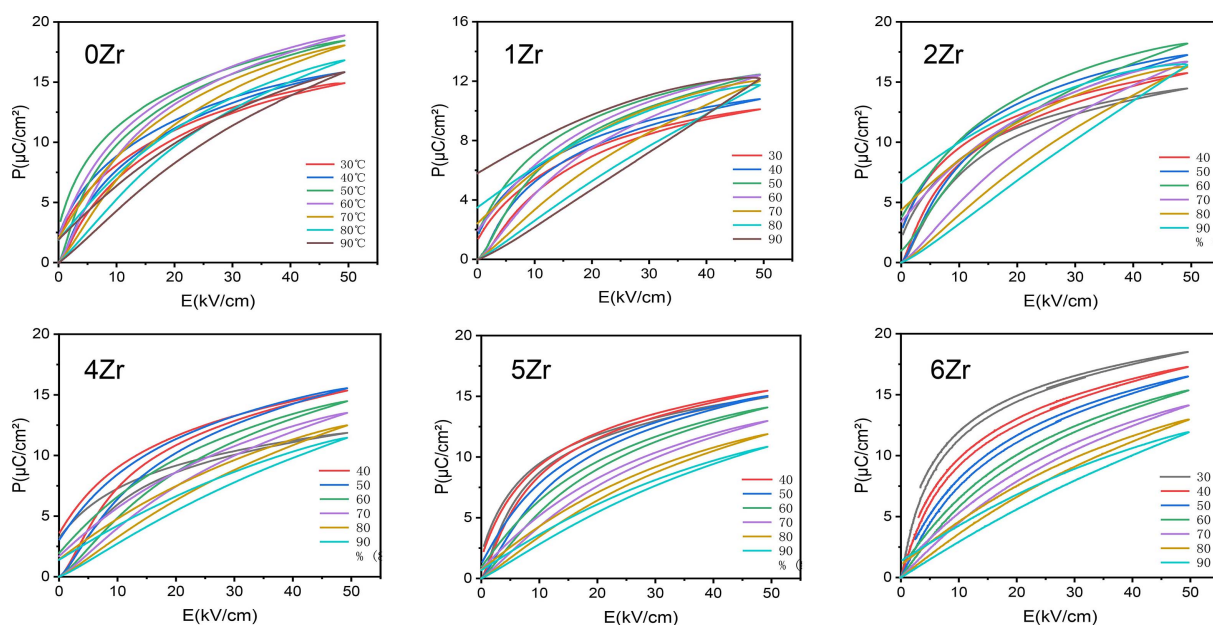


Figure 2. Hysteresis loops of BSZT ceramics with different Zr⁴⁺ contents in the range of 30°C~90°C

图 2. 不同 Zr⁴⁺ 含量 BSZT 陶瓷在 30℃~90℃ 范围内的电滞回线

从图中可以观察到, 随着 Zr⁴⁺ 掺杂量的增加, 陶瓷在高温与低温下的最大极化强度之差逐渐增大。这一现象表明, 极化强度对温度的依赖性增强, 即热释电系数 $p = dP_s/dT$ 随之提高, 侧面反映出材料热释电性能的改善。同时, 电滞回线随 Zr⁴⁺ 含量增加逐渐变细, 呈现出典型的弛豫铁电体特征——细长的回线, 这意味着陶瓷的剩余极化减小、矫顽场降低, 这有利于降低能量损耗, 提升能量收集效率 [17]。

值得注意的是, 不同 Zr⁴⁺ 含量陶瓷的最大极化强度随温度的变化趋势发生明显转变。对于 Zr⁴⁺ 含量较低的样品, 最大极化强度随温度升高呈现先上升后下降的趋势, 这与居里温度 T_C 高于室温有关, 在接近 T_C 时极化达到峰值, 随后因铁电 - 顺电相变而衰减。随着 Zr⁴⁺ 含量增加, T_C 逐渐降低至室温附近, 使

得在 30℃~90℃ 测试范围内, 极化强度始终随温度升高而单调下降。这一变化规律与图 1 中居里温度 T_C 的测试结果吻合良好, 进一步验证了 Zr^{4+} 掺杂对相变温度的调控作用。

3.3. Zr^{4+} 掺杂对 BST 陶瓷热释电性能的影响

本研究计算了其在 30℃~90℃、温差为 60 K 条件下 Stirling 循环与 Olsen 循环的能量密度。在热释电领域, Stirling 循环通常由等电场过程和两个等温过程组成。其单位体积的输出能量密度 $W_{Stirling}$ 的计算公式通常简化为:

$$W_{Stirling} = \int_{E_{min}}^{E_{max}} (P_{cold} - P_{hot}) dE$$

为了评估 6Zr-BST 陶瓷的热释电能量收集性能, 本研究在冷端温度固定为 30℃ 以及 50 kV/cm 最大工作电场的条件下, 系统分析了该材料在不同温差下的 Stirling 循环能量收集特性。图 3(a)~(e) 中各循环曲线所包围的面积, 直观地反映了单次 Stirling 循环所输出的电能密度。其工作路径为 1→2 时, 材料等温加压; 2→3 时材料等电荷升温; 3→4 时材料等温放电; 4→1 时等压升温(理想状态下为 0 场强), 至此单个 Stirling 循环完成。

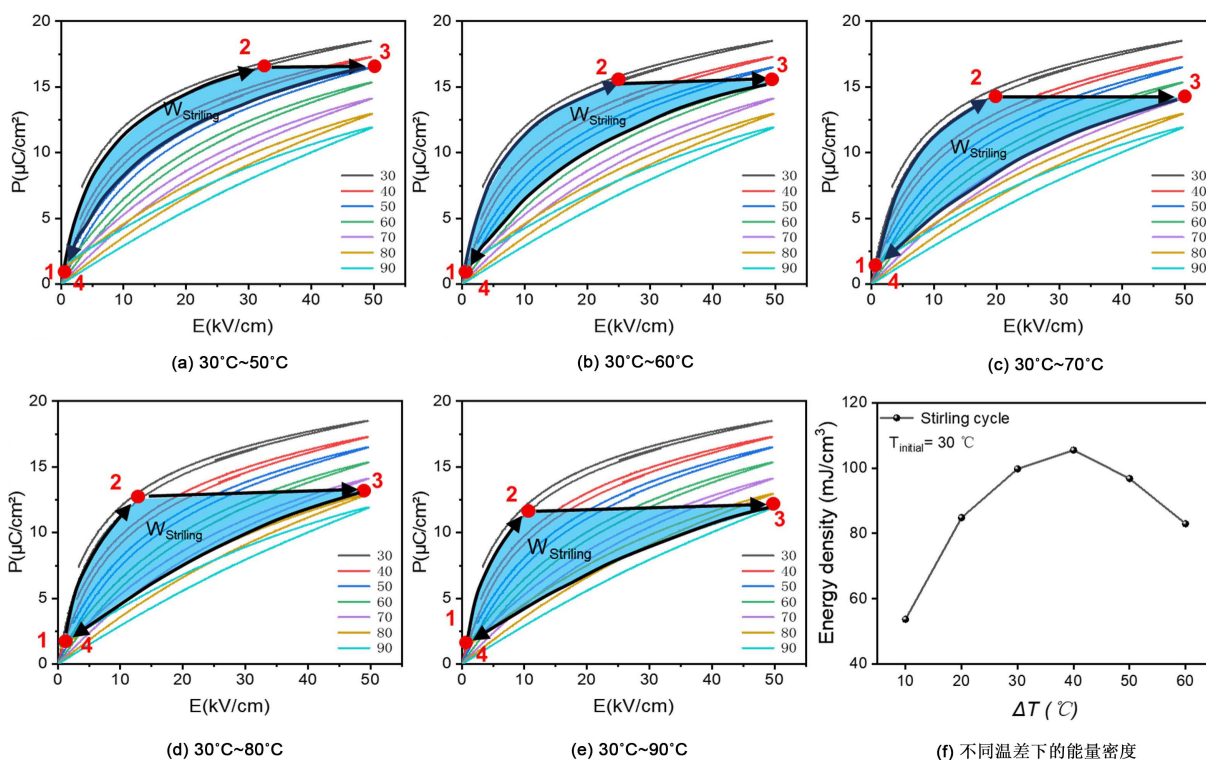


Figure 3. Stirling cycle paths of 6Zr-BSZT ceramics under different temperature differences

图 3. 6Zr-BSZT 陶瓷在不同温差下的 Stirling 循环路径

从汇总的数据趋势可以发现, 如图 3(f) 所示, 在控制初始冷端温度与电场上限的前提下, Stirling 循环的单次能量收集密度并非随温差单调线性递增; 相反, 当温差达到 40 K 时, 能量收集密度出现峰值, 此时单次热释电热力学循环的能量密度为 106 mJ/cm³。这种非线性现象归因于 Stirling 循环的内在物理机制: 即材料在低温端所能维持的电场状态受到了高温端最大极化强度的严格制约, 进而限制了有效热力学循环面积的持续增加[18]。

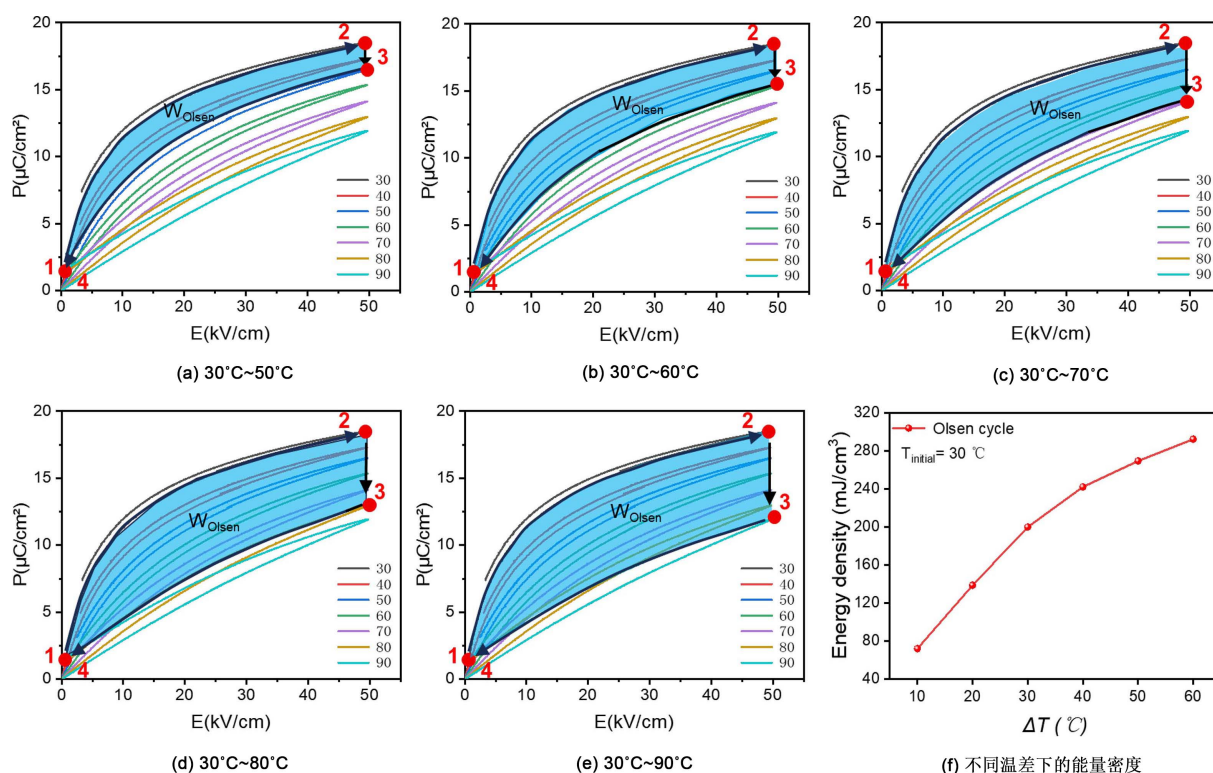


Figure 4. Olsen cycle paths of 6Zr-BSZT ceramics under different temperature differences

图 4. 6Zr-BSZT 陶瓷在不同温差下的 Olsen 循环路径

Olsen 循环则与此不同, 本研究同样测试了其在固定冷端温度为 30°C 以及 50 kV/cm 最大工作电场的条件下热释电能收集能力。其循环路径如图 4(a)~(e)所示, 其中各循环曲线所包围的面积, 直观地反应了单次 Olsen 循环所输出的电能密度。Olsen 循环路径为 1→2 时等温升压; 2→3 时等压升温; 3→4 时等温降压; 4→1 时等压降温, 至此一个 Olsen 循环完成。其单位体积的输出能量密度 W_{Olsen} 的计算公式通常简化为:

$$W_{\text{Olsen}} = \int E dP = \int_{E_{\text{low}}}^{E_{\text{high}}} P(E, T_{\text{cold}}) dE - \int_{E_{\text{low}}}^{E_{\text{high}}} P(E, T_{\text{hot}}) dE$$

从图 4(f)中可以看出, 随着温差($\Delta T = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$)的增大, 能量密度 W 呈现明显的上升趋势, 在 60°C 的温差下, 材料获得了 296.4 mJ/cm³ 的峰值能量密度; 增长曲线的斜率逐渐放缓, 这主要是由于材料随温度升高由铁电相逐渐向顺电相转变, 导致高温区的极化减弱效应趋于稳定[19]。随后增长曲线的斜率逐渐放缓, 这主要是由于材料随温度升高由铁电相逐渐向顺电相转变, 使得高温区极化的温度敏感性降低, 减弱效应趋于稳定。在循环路径对比方面, Olsen 循环能更充分地捕获材料在电场和温度场耦合作用下的极化变化, 从而获得极高的单位体积做功 W 。然而, 该循环在实际运行中需要电场切换与温度变化周期的精确同步, 为了最大化能量密度, 常需施加接近材料击穿极限的高偏置电场, 显著增加了器件失效的风险。相比之下, Stirling 循环的启动电压更低, 且升降温过程中的等极化升压更易完成, 无需对电场进行复杂的动态调节, 大幅降低了对电源控制系统的硬件要求。

为了进一步评估本研究所制备的 BSZT 叠层热收集器的实际应用潜力, 表 2 汇总了本文器件与近年来文献报道的同类代表性热释电材料的性能参数对比。

Table 2. Comparison of properties between 6Zr-BSZT ceramics and similar pyroelectric materials reported in the literature
表 2. 6Zr-BSZT 陶瓷与文献报道的同类热释电材料性能对比

材料体系	环保属性	热力学循环	工作场强	温差(℃)	能量密度(mJ/cm ³)
PST [20]	含铅	Olsen 循环	90	100	4430
PZT [21] [22]	含铅	Olsen 循环	90	80~120	250~400
(BaZr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃) [23]	无铅	Kim 循环	40	100	504
PVDF 聚合物薄膜 [24]	无铅	Olsen 循环	500	50	130
本文(6Zr-BSZT)	无铅	Stirling 循环	50	30	106
本文(6Zr-BSZT)	无铅	Olsen 循环	50	60	296.4

从表 2 的对比结果可以看出, 传统含铅铁电材料(如 PST 与 PZT 体系)凭借其极高的本征极化强度, 在热释电能量收集密度上占据绝对优势(如 PST 陶瓷能量密度可达 4430 mJ/cm³)。然而, 此类材料不仅含有毒铅元素, 不符合绿色环保趋势, 且实现高能量输出往往需要施加极高的偏置电场(>90 kV/cm)以及较大的温差跨度(>100℃), 这对实际废热回收场景的硬件要求极高。相较之下, 聚合物 PVDF 薄膜虽具柔韧性, 但其介电常数与极化强度偏低, 且需要极高的极化场强(通常 >500 kV/cm)才能获得约 130 mJ/cm³ 的能量密度。

本研究所制备的 6Zr-BSZT 热释电陶瓷, 在兼顾完全无铅化的环保前提下, 显著降低了工作门槛。在仅 50 kV/cm 的相对低场强与 60℃ 的温差驱动下, 即在 Olsen 循环中获得了 296.3 mJ/cm³ 的单次循环能量密度; 在更易于工程实现的 Stirling 循环中, 仅需 30℃ 的温差即可输出 106 mJ/cm³。

3.4. 稳定性测试

为测试该材料的稳定性, 本实验将 6Zr-BSZT 陶瓷进行叠层 5 后进行了冷热冲击测试: 在预充电压 3 V 的条件下, 对器件施加周期为 8 s 的温度波动(热冲击 4 s, 冷冲击 4 s), 测试其电压响应波形, 结果如图 5 所示。从图 5(b)中可以观察到, 该 5 层热收集器对周期为 8 s 的冷热冲击具有优异的响应速度。

在 4 s 的热冲击时间内, 器件电压能够充分上升至饱和状态; 随后的 4 s 冷冲击中, 电压也能迅速回落至初始水平。这表明器件的热时间常数远小于 4 s 能够有效响应周期为 8 s 的温度波动。

并且, 8 s 的测试周期(对应 0.125 Hz)与典型低品位热源的波动特征相吻合。工业余热、环境热波动等实际热源往往呈现秒至分钟级的周期变化, 本研究所设计的 5 层热收集器在这一频段内表现出良好的热响应匹配性, 为其在实际场景中的应用奠定了基础。且材料在 400 s 的冷热冲击下并未出现异常数值波动, 体现了材料具备优良的循环稳定性。

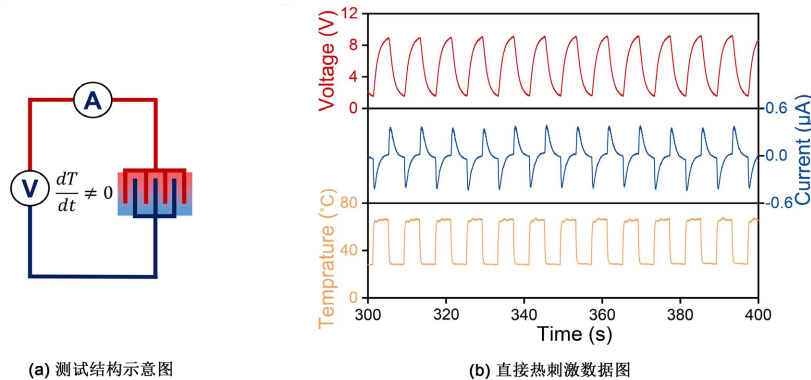


Figure 5. (a) Schematic diagram of the test structure; (b) Direct thermal stimulation data graph
图 5. (a) 测试结构示意图; (b) 直接热刺激数据图

4. 总结

本章以低品位余热收集为目标, 采用固相反应法制备了不同 Zr^{4+} 掺杂浓度的 BSZT 无铅陶瓷。通过对材料介电、铁电及热释电性能的系统表征与理论计算, 揭示了组分调控对宏观电学性能的微观作用机制, 得出以下核心结论:

1) 介电温度谱测试表明, Zr^{4+} 的 B 位取代对 BSZT 陶瓷的相变行为产生了双重调制效应。一方面, Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} 后撑大了氧八面体, 减弱了 B 位阳离子的偏心位移并降低了铁电相的稳定性, 将陶瓷的居里温度(TC)由 45.5°C (0 Zr) 连续压低并靶向锁定至室温附近的 29°C (6 Zr)。

2) 随着 Zr^{4+} 含量增加, 陶瓷在高温与低温下的最大极化强度之差逐渐增大, 表明热释电系数 p 得到有效提升。其中, 6 Zr 组分在整个 $30^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 测试温区内热释电系数始终为负且绝对值较大, 展现出稳定且高效的热释电响应。

3) 基于材料极化特性计算了不同热力学循环的理论能量输出。在冷端温度 30°C 、 50 kV/cm 饱和电场下, 6 Zr 陶瓷在 Stirling 循环中可获得 106 mJ/cm^3 的最大单次循环能量密度; 而在 Olsen 循环中, 60 K 温差下的峰值能量密度高达 296.4 mJ/cm^3 。这不仅验证了材料在低品位余热收集上的巨大潜力, 也为后续章节开发无源化叠层热释电器件提供了坚实的材料与理论基础。

参考文献

- [1] 杨步云, 刘云, 熊彦翀. 碳中和愿景下超低品位余热回收利用技术分析[J]. 广州化工, 2025, 53(16): 127-129.
- [2] 王驿凯, 赵栋霖, 杨曙川, 等. 区域能源系统中热泵储能技术研究与应用综述[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2025, 55(3): 839-848.
- [3] Cao, T., Shi, X.L. and Chen, Z.G. (2023) Advances in the Design and Assembly of Flexible Thermoelectric Device. *Progress in Materials Science*, **131**, Article 101003. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101003>
- [4] 张金平. 无铅铁电陶瓷的晶格振动及电子跃迁特性研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [5] Wang, Y., Yang, L., Shi, X., Shi, X., Chen, L., Dargusch, M.S., *et al.* (2019) Flexible Thermoelectric Materials and Generators: Challenges and Innovations. *Advanced Materials*, **31**, Article 1807916. <https://doi.org/10.1002/adma.201807916>
- [6] Olsen, R.B., Bruno, D.A., Briscoe, J.M. and Jacobs, E.W. (1985) Pyroelectric Conversion Cycle of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymer. *Journal of Applied Physics*, **57**, 5036-5042. <https://doi.org/10.1063/1.335280>
- [7] Zhang, D., Wu, H., Bowen, C.R. and Yang, Y. (2021) Recent Advances in Pyroelectric Materials and Applications. *Small*, **17**, Article 2103960. <https://doi.org/10.1002/sml.202103960>
- [8] Srikanth, K.S., Singh, V.P. and Vaish, R. (2018) Pyroelectric Performance of Porous $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **15**, 140-147. <https://doi.org/10.1111/ijac.12764>
- [9] Pandya, S., Wilbur, J., Kim, J., Gao, R., Dasgupta, A., Dames, C., *et al.* (2018) Pyroelectric Energy Conversion with Large Energy and Power Density in Relaxor Ferroelectric Thin Films. *Nature Materials*, **17**, 432-438. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0059-8>
- [10] 李佳妮. 四方 PMN-PT 及 Mn 掺杂单晶的畴结构与热释电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2024.
- [11] Wei, Y., Wang, X., Zhu, J., Wang, X. and Jia, J. (2013) Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Properties of BiFeO_3 - BaTiO_3 Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **96**, 3163-3168. <https://doi.org/10.1111/jace.12475>
- [12] 余文孜. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 基无铅铁电陶瓷电卡效应研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2023.
- [13] Kishore, R.A. and Priya, S. (2018) A Review on Low-Grade Thermal Energy Harvesting: Materials, Methods and Devices. *Materials*, **11**, 1433-1445. <https://doi.org/10.3390/ma11081433>
- [14] Cohen, R.E. (1992) Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. *Nature*, **358**, 136-138. <https://doi.org/10.1038/358136a0>
- [15] Roundy, S., Wright, P.K. and Rabaey, J. (2003) A Study of Low Level Vibrations as a Power Source for Wireless Sensor Nodes. *Computer Communications*, **26**, 1131-1144. [https://doi.org/10.1016/s0140-3664\(02\)00248-7](https://doi.org/10.1016/s0140-3664(02)00248-7)
- [16] Davis, W.R., Zhang, N., Camera, K., Markovic, D., Smilkstein, T., Ammer, M.J., *et al.* (2002) A Design Environment

- for High-Throughput Low-Power Dedicated Signal Processing Systems. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, **37**, 420-431. <https://doi.org/10.1109/4.987095>
- [17] Mondal, R., Hasan, M.A.M., Baik, J.M. and Yang, Y. (2023) Advanced Pyroelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications. *Materials Today*, **66**, 273-301. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.03.023>
- [18] Li, X., Lu, S., Chen, X., Gu, H., Qian, X. and Zhang, Q.M. (2013) Pyroelectric and Electrocaloric Materials. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 23-37. <https://doi.org/10.1039/c2tc00283c>
- [19] Wang, Q., Bowen, C.R., Lewis, R., Chen, J., Lei, W., Zhang, H., *et al.* (2019) Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Doped Pyroelectric Ceramic Composite for High-Performance Thermal Energy Harvesting. *Nano Energy*, **60**, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.037>
- [20] Lheritier, P., Torelló, A., Usui, T., Nouchokgwe, Y., Aravindhan, A., Li, J., *et al.* (2022) Large Harvested Energy with Non-Linear Pyroelectric Modules. *Nature*, **609**, 718-721. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05069-2>
- [21] Zhou, X., Gong, H., Zhang, J., Liu, J., Zhang, D. and Zhang, Y. (2025) Pore Structure-Dependent Pyroelectric Properties of Porous PZT Ceramics Fabricated by Template Method. *Journal of Materials Chemistry A*, **13**, 40689-40697. <https://doi.org/10.1039/d5ta06197k>
- [22] Meng, Y., Zhao, Y. and Liu, Z. (2023) Enhanced Pyro-/Photo Catalysis of the Pyroelectric PZT/CDS Heterostructure for Dye Decomposition Driven by Visible Light and Cold-Hot Cycles. *Ceramics International*, **49**, 31144-31151. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.059>
- [23] Ngo, N.C.T., Sugiyama, H., Sodige, B.A.K., Wiff, J.P., Yamanaka, S., Kim, Y., *et al.* (2022) Enhancing Low-Temperature Energy Harvesting by Lead-Free Ferroelectric $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, **106**, 201-212. <https://doi.org/10.1111/jace.18663>
- [24] Qiu, K. and Hayden, A.C.S. (2014) Direct Thermal to Electrical Energy Conversion Using Very Low Bandgap TPV Cells in a Gas-Fired Furnace System. *Energy Conversion and Management*, **79**, 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.017>