

烧结温度对多孔陶瓷压电性能的影响

刘 炜¹, 孙浩鑫¹, 王建宏¹, 董英鸽¹, 白培康¹, 席小庆², 杨金龙^{1,2}

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 研究了烧结温度对海藻酸钠离子凝胶法制备 3-1 型多孔 PZT 压电陶瓷和凝胶注模法制备 3-3 型多孔 PZT 压电陶瓷性能的影响。结果表明: 当烧结温度从 1 150 °C 升至 1 250 °C, 多孔 PZT 陶瓷的孔隙率降低, 晶粒尺寸、介电常数、压电系数、厚度机电耦合系数和抗压强度增大, 静水压压电系数与静水压品质因数随之降低。3-1 型 PZT 陶瓷具有定向直通孔结构, 且在成型过程中引入 Ca^{2+} 。因此, 在相同的烧结温度下, 3-1 型 PZT 陶瓷的介电常数和抗压强度高于 3-3 型 PZT 陶瓷, 可靠性和稳定性更强, 压电系数和静水压品质因数则低于 3-3 型 PZT 陶瓷, 灵敏度下降。3-1 型 PZT 陶瓷的静水压品质因数最高可达到 $4\,755 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$, 适用于高灵敏度压电水听器。

关键词: 多孔压电陶瓷; 烧结温度; 显微形貌; 电学性能; 机械性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0691-07

网络出版时间: 2022-01-24



Effects of Sintering Temperature on Properties of Porous PZT Ceramics

LIU Wei¹, SUN Haoxin¹, WANG Jianhong¹, DONG Yingge¹, BAI Peikang¹, XI Xiaoqing², YANG Jinlong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051;

2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: 3-1 type and 3-3 type porous PZT ceramics were fabricated by the alginate ionotropic gelation process and gelcasting technology respectively. The resultant samples were sintered at different temperatures and characterized in terms of both microstructure and piezoelectric properties. It was noted that the porosity and grain size of porous PZT ceramics increased with the sintering temperature increasing from 1 150 to 1 250 °C, which resulted in the increase of relative permittivity, piezoelectric efficient, thickness coupling coefficient k_t and compressive strength, the corresponding decrease of hydrostatic voltage coefficient and hydrostatic figure of merit (HFOM). Under the joint effects of unidirectionally aligned channels and the incorporation of Ca^{2+} into PZT matrix, the 3-1 type PZT ceramics possessed higher ϵ_r and compressive strength, lower d_{33} and HFOM than that of 3-3 type PZT ceramics. However, the maximum HFOM value of 3-1 type PZT ceramics achieved $4\,755 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$, which makes it suitable for the application of underwater sonar detectors.

Keywords: porous piezoelectric ceramics; sintering temperature; microscopic morphology; dielectric property; mechanical property

高灵敏度压电水听器利用压电材料实现超声波信号和电信号的能量转换, 主要应用于水下噪声监测、水下目标定位和跟踪等领域^[1-7]。多孔锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷通过在压电陶瓷相中引入具有低密度的空气相, 不仅具有优异的压电性能和高的机电

耦合系数, 而且可以显著提高材料的静水压品质因数(HFOM), 增强压电水听器的灵敏度, 是制备高灵敏度压电水听器不可替代的一种压电材料^[8]。

根据陶瓷相与空气相的不同联通方式, 多孔压电陶瓷可以分为 3-0 型、3-3 型和 3-1 型, 前面的

收稿日期: 2021-10-15。 修订日期: 2021-11-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52072202), 山西省自然科学基金(201901D111168)资助项目。

第一作者: 刘 炜(1980—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 杨金龙(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-15. Revised date: 2021-11-11.

First author: LIU Wei (1980—), male, Ph. D., Associate Professor.

E-mail: lwnuc@163.com

Correspondent author: YANG Jinlong (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jlyang@mail.tsinghua.edu.cn

一个数字指压电陶瓷基体的联通方式, 后面的一个数字指空气相的联通方式^[9]。其中, 3-0 型和 3-3 型多孔压电陶瓷均为泡沫陶瓷, 3-1 型多孔压电陶瓷则具有定向通孔结构, 属于典型的蜂窝陶瓷。多孔压电陶瓷制备方法主要有复型法^[10–12]、造孔剂燃烧法^[13–16]、凝胶注模法^[17]、冷冻干燥法^[18–19]和离子凝胶法^[20], 不同的成型工艺可以制得不同孔结构的多孔压电陶瓷, 进而影响材料的介电和压电性能。

在前期研究中, 已分别采用海藻酸钠离子凝胶法和凝胶注模法制得 3-1 型和 3-3 型多孔 PZT 压电陶瓷, 其具有优良的压电性能和静水压品质因数^[21–22]。但是, 工艺参数对 2 种类型压电陶瓷性能的影响仍有待深入研究。

本工作将采用上述 2 种工艺分别制备 3-1 型和 3-3 型多孔 PZT 压电陶瓷, 并研究烧结温度对多孔 PZT 压电陶瓷性能的影响规律。

1 实验

1.1 材料

PZT-5H 粉体, 密度 7.6 g/cm^3 , 平均粒径 $1.87 \mu\text{m}$, 河北保定宏声声学电子电器有限公司。丙烯酸胺($\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH}_2$, AM, 分析纯), $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酸胺 $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH})_2\cdot\text{CH}_2]$, MBAM, 化学纯], 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, 分析纯], $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺 ($\text{N,N,N}',\text{N}'$ -tetra-methylethylenediamine, TEMED, 化学纯), 戊酸($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$), 海藻酸钠(NaAlg), 氯化钙(CaCl_2), 葡萄糖酸内酯。

1.2 样品制备

采用凝胶注模法制备 3-3 型多孔 PZT 陶瓷的工艺流程如下^[4]: 按 $\text{H}_2\text{O}:\text{AM}:\text{MBAM} = 85:14.5:0.5$ 的质量比配制预混液, 再将 PZT 粉体和戊酸加入预混液中球磨 5 h, 制得分散均匀的 PZT 陶瓷浆料。其中, 陶瓷浆料固含量为 10%(质量分数), 戊酸浓度为 0.05 mol/L 。将陶瓷浆料高速搅拌发泡, 同时加入 TEMED 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液, 浆料固化成型。将陶瓷湿坯脱模、干燥, 并分别在 1150、1175、1200、1225、1250 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 得到 3-3 型多孔 PZT 压电陶瓷。

采用海藻酸钠离子凝胶法制备 3-1 型多孔 PZT 陶瓷的工艺流程如下^[23]: 按 $\text{H}_2\text{O}:\text{NaAlg} = 98:2$ 的质量比配制预混液, 再将 PZT 粉体加入预混液中球磨 6 h, 制得固含量为 10%的陶瓷浆料。向陶瓷浆料表面喷覆浓度为 1 mol/L 的 CaCl_2 溶液, 形成稳定的选择性透过膜。当 Ca^{2+} 透过初始薄膜向浆料内部渗

透时, 发生海藻酸钠离子凝胶反应, 形成具有定向管状孔道结构的蜂窝陶瓷坯体。将陶瓷湿坯在葡萄糖酸内酯溶液(1 mol/L)中浸泡 36 h 置换 Ca^{2+} 。再将湿坯脱模、干燥, 并分别在 1150、1175、1200、1225、1250 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 得到 3-1 型多孔 PZT 压电陶瓷。

1.3 样品表征

用蔡司 MERLIN 型高分辨率场发射扫描电子显微镜观察样品的显微形貌。用 Archimedes 排水法测试样品的孔隙率。用 CMT7000 型电子万能试验机测试样品的抗压强度。用 HP-4194A 型阻抗分析仪测试样品的频谱特性和介电性能。用 ZJ-3A 型准静态压电常数 d_{33} 测量仪测试样品的纵向压电应变系数 d_{33} 。样品的横向压电应变系数 d_{31} 通过压电方程计算得出^[6]。电学性能测试前要对样品进行极化处理, 将样品表面涂覆银电极, 烧渗银后在硅油中极化 25 min, 油浴温度 120 $^\circ\text{C}$, 极化电压 3 kV/mm。

2 结果与讨论

2.1 孔隙率和显微形貌

图 1 为 3-1 型与 3-3 型多孔 PZT 压电陶瓷宏观和显微形貌照片。从图 1 可以看出, 3-1 型 PZT 陶瓷完整没有开裂, 蜂窝状直通孔沿整个截面均匀排布, 孔隙形状基本保持一致, 孔径分布均匀, 平均孔径尺寸约为 $175 \mu\text{m}$, 沿纵截面方向形成了定向通孔, 孔与孔之间的分隔明显, 且孔壁密实无缺陷。3-3 型 PZT 陶瓷则呈现泡沫陶瓷特征, 宏观形貌无明显缺陷。由图 1 可以看出, 孔壁上有明显窗口, 平均孔径尺寸为 $230 \mu\text{m}$ 。

图 2 为烧结温度对多孔 PZT 陶瓷孔隙率的影响。随着烧结温度的升高, 晶粒之间相互靠近, 逐渐填充孔隙部位, 孔壁结构趋于致密, 坯体收缩率增大, 3-3 型 PZT 陶瓷的孔隙率由 68%降至 38%, 3-1 型 PZT 陶瓷则具有更低的孔隙率, 由 52.6%降至 16.4%。

图 3 为烧结温度对多孔 PZT 陶瓷颗粒形貌的影响。如图 3a 与图 3d 所示, 当烧结温度较低时, 相互接触的陶瓷颗粒以表面扩散的形式将物质向粘结处迁移, 从而使陶瓷颗粒的中心相互靠近, 形成烧结颈, 并在陶瓷壁上产生联通的气孔。随着烧结温度升高至 1200 $^\circ\text{C}$, 体积扩散替代了表面扩散, 原子不断向颗粒接触面位置迁移扩散, 颗粒显著增大, 并开始形成闭口的气孔, 如图 3b 与图 3e 所示。当烧结温度继续升高至 1250 $^\circ\text{C}$, 如图 3c 与图 3f 所示,

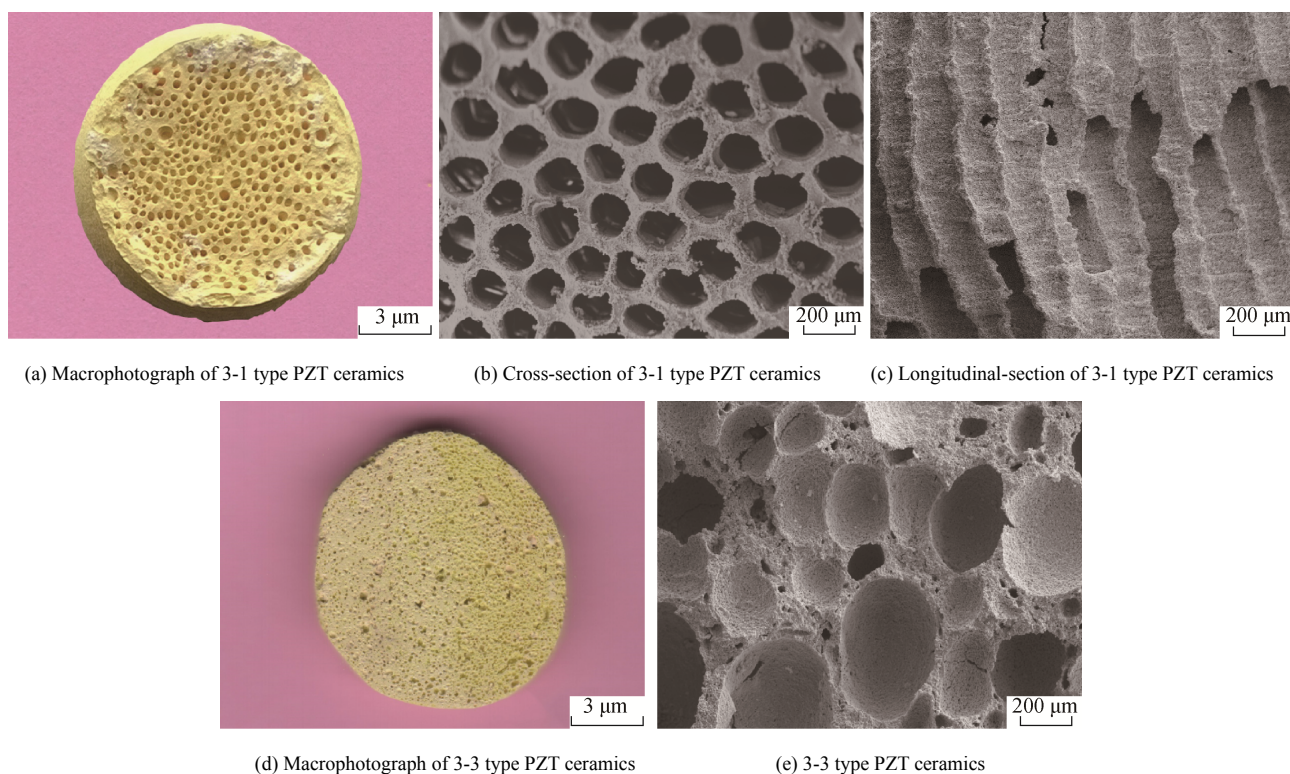


图 1 3-1 和 3-3 型多孔压电陶瓷的宏观和显微形貌

Fig. 1 Macro and SEM photograph of the 3-1 and 3-3 type porous PZT ceramics

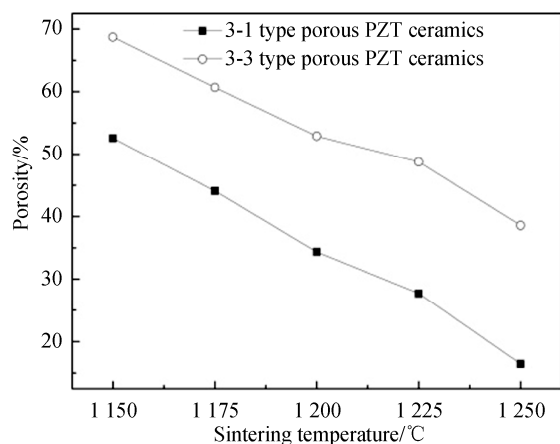


图 2 烧结温度对多孔 PZT 陶瓷孔隙率的影响

Fig. 2 Effects of sintering temperature on the porosity of porous PZT ceramics

陶瓷坯体孔隙继续收缩, 闭口气孔内部的气压逐渐升高, 直至两者达到平衡, 烧结过程结束。在此过程中, 晶粒尺寸持续增大。

此外, 在相同烧结温度下, 3-1 型 PZT 陶瓷的晶粒尺寸明显小于 3-3 型 PZT 陶瓷。这是由于在 3-1 型 PZT 陶瓷成型过程中引入了固化剂 Ca^{2+} , 其在高温烧结过程中聚集于晶粒表面, 增加了表面扩散势垒, 阻碍晶界的扩散移动, 限制晶粒长大, 同时造成材料更加致密, 具有更低的孔隙率^[20]。

2.2 介电性能

图 4 为孔隙率对多孔 PZT 陶瓷介电常数 ϵ_r 的影响。由图 4 可见, 当烧结温度升高时, 在孔隙率减小和晶粒尺寸增大的共同作用下, 3-1 型 PZT 陶瓷的介电常数 ϵ_r 从 1 091 增至 2 263, 3-3 型 PZT 陶瓷则从 390 提升至 952, 均明显高于采用传统方法制备, 具有相近孔隙率的 3-3 型 PZT 陶瓷^[24]。此外, 在相同的孔隙率下, 3-1 型 PZT 陶瓷具有更高的介电常数 ϵ_r 。利用“一般经验公式”, 可以预测多孔 PZT 陶瓷的介电常数:

$$\epsilon_r^\alpha = \sum_i V_i \epsilon_{ri}^\alpha \quad (1)$$

其中: ϵ_r 为多孔 PZT 陶瓷的介电常数; ϵ_{ri} 和 V_i 分别为组成材料的介电常数和体积分数; α 为常数。当多孔 PZT 陶瓷的陶瓷相和空气相联通时, 属于串联模式, $\alpha = -1$; 当陶瓷相和空气相互不联通时, 属于并联模式, $\alpha = 1$ ^[25]。由于 3-1 型 PZT 陶瓷是具有定向通孔结构的蜂窝陶瓷, 气孔之间互不联通, 属于并联模式, 3-3 型 PZT 陶瓷则更符合气孔相互联通的串联模式。具备并联模式结构的多孔 PZT 陶瓷更有利于外加电场作用于陶瓷相, 表现出更高的介电常数 ϵ_r , 符合“一般经验公式”计算结果^[26]。多孔 PZT 陶瓷的结构特性成为孔隙率之外, 影响介电常数 ϵ_r 的另一重要因素。

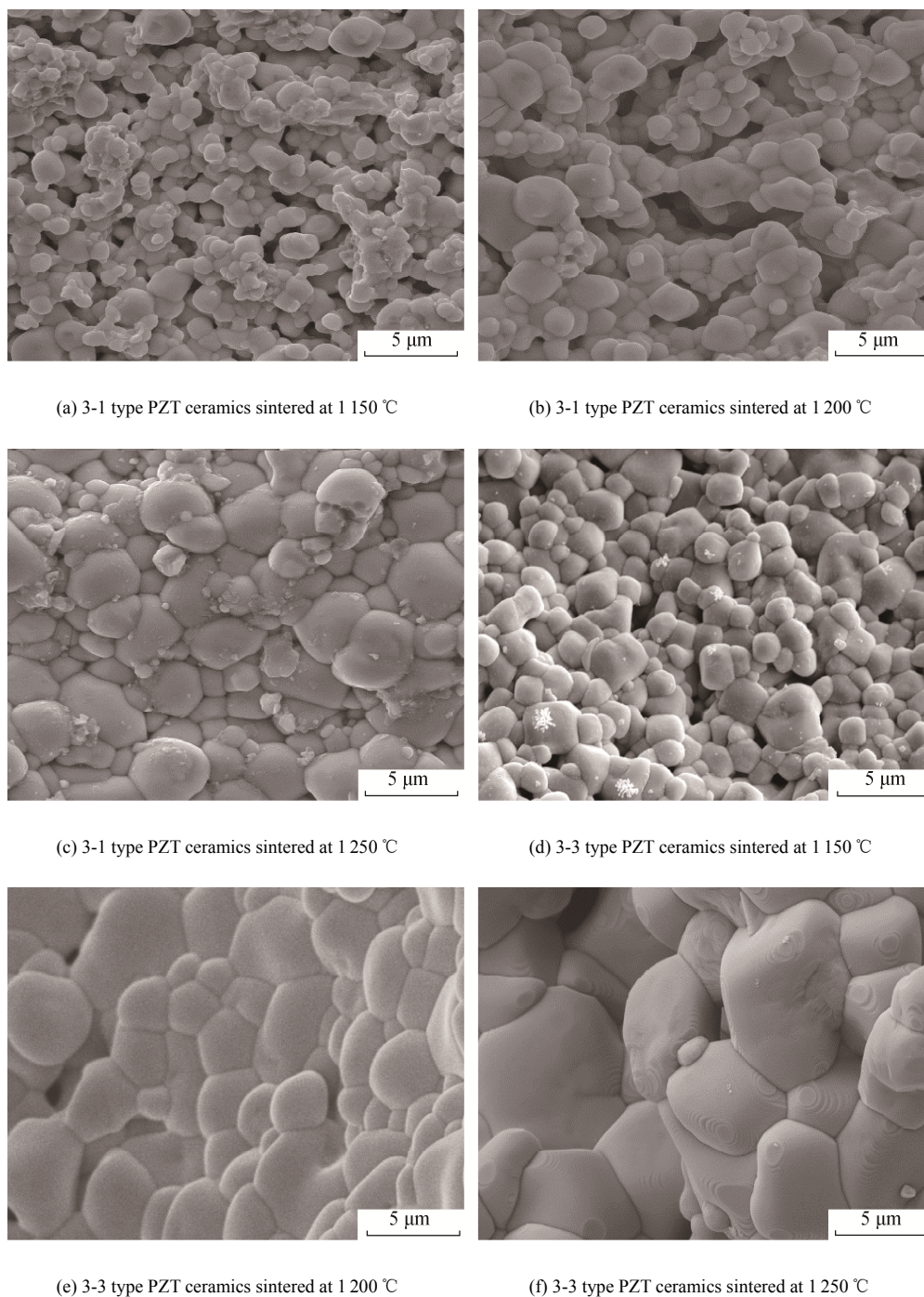


图3 烧结温度对多孔PZT陶瓷颗粒形貌的影响

Fig. 3 Particle morphology of porous PZT ceramics sintered at different temperatures

2.3 压电性能

图5为孔隙率对多孔PZT陶瓷纵向压电应变系数 d_{33} 的影响。由图5可见,随着孔隙率的增大,3-3型PZT陶瓷的压电陶瓷相减少,无压电性的空气相增多,纵向压电应变系数 d_{33} 由498 pC/N降至345 pC/N。根据Bowen与Topolov提出的单胞模型,3-1型PZT陶瓷由于具有直通孔结构,其纵向压电应变系数 d_{33} 与致密PZT陶瓷应该相同^[27]。但是,

由图5可以看出,随着孔隙率的上升,3-1型PZT陶瓷的 d_{33} 从506 pC/N降到了388 pC/N。根据图3a所示,3-1型PZT陶瓷的孔壁上存在微小孔隙,导致其并不是理想结构的蜂窝陶瓷,纵向压电应变系数 d_{33} 会随着孔隙率的变化而改变。同时,如图5所示,在相同的孔隙率下,3-1型PZT陶瓷的压电系数不仅小于3-3型PZT陶瓷,还小于采用冷冻干燥法制备的3-1型PZT陶瓷^[28],推断是采用海藻酸

钠离子凝胶法制备 3-1 型 PZT 陶瓷在高温烧结过程中, Ca^{2+} 聚集于 PZT 晶界, 阻碍晶粒长大, 使空间电荷层增加, 限制了电畴转向, 导致压电性能下降。

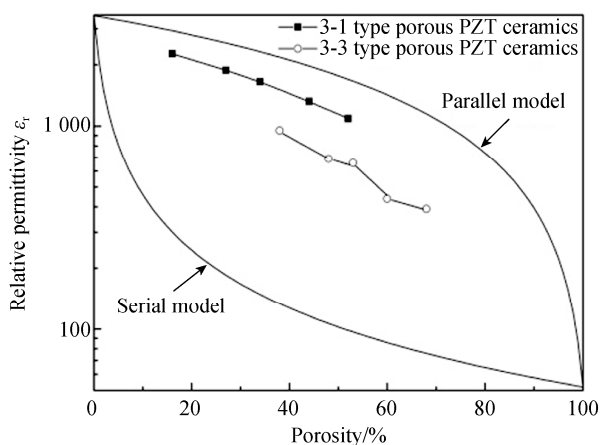


图 4 孔隙率对多孔 PZT 陶瓷介电常数 ϵ_r 的影响

Fig. 4 Effects of porosity on the relative permittivity of porous PZT ceramics

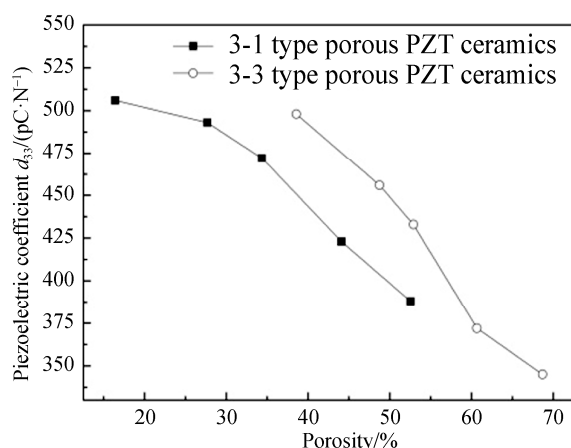


图 5 孔隙率对多孔 PZT 陶瓷纵向压电应变系数 d_{33} 的影响
Fig. 5 Effects of porosity on the Longitudinal piezoelectric strain coefficient (d_{33}) of porous PZT ceramics

多孔 PZT 陶瓷静水压压电电压系数 g_h 可通过式 (2) 计算得出:

$$g_h = \frac{d_h}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{d_{33} + 2d_{31}}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2)$$

如图 6 所示, 随着孔隙率的升高, 静水压压电应变系数 d_h 增大, 介电常数 ϵ_r 减小, 两者的共同作用导致 3-1 型 PZT 陶瓷的静水压压电电压系数 g_h 由 $5.1 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 升至 $22.2 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 。与此同时, 相对较低的静水压压电应变系数 d_h 和较高的介电常数 ϵ_r , 导致 3-1 型 PZT 陶瓷的 g_h 值低于 3-3 型 PZT 压电陶瓷。

图 7 为孔隙率对多孔 PZT 陶瓷静水压品质因数 (HFOM= $d_h \times g_h$) 的影响。由图 7 可见, 随着孔隙率的

增大, 3-1 型 PZT 陶瓷的 HFOM 值由 $514 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ 升至 $4755 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$, 是致密 PZT 压电陶瓷 (约为 $200 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$) 的 2 倍至 23 倍。但是, 由于压电应变系数 d_{33} 较低和介电常数 ϵ_r 较高的原因, 相同孔隙率下, 3-1 型 PZT 陶瓷的 HFOM 值低于 3-3 型 PZT 陶瓷, 即灵敏度较低。

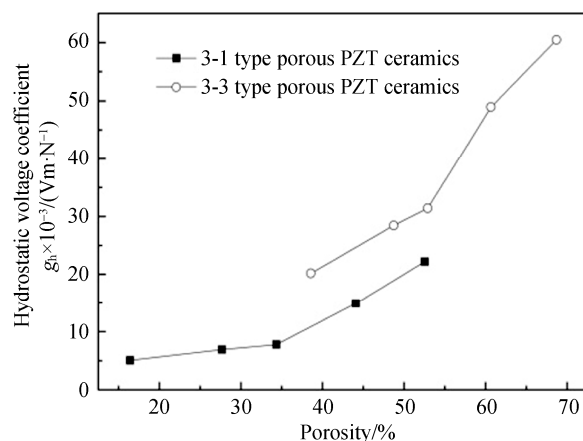


图 6 孔隙率对多孔 PZT 陶瓷静水压压电电压系数 g_h 的影响

Fig. 6 Effects of porosity on the hydrostatic voltage coefficient values (g_h) of porous PZT ceramics

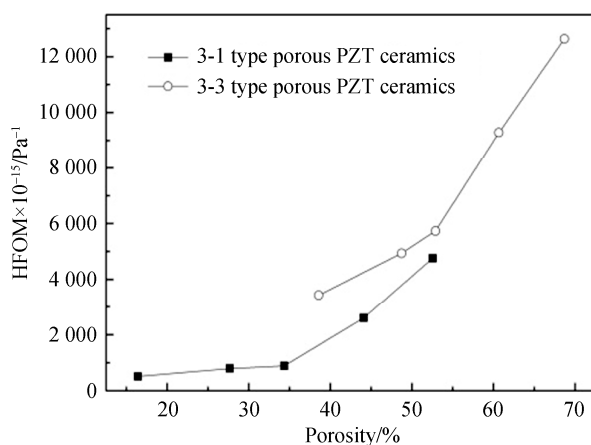


图 7 孔隙率对多孔 PZT 陶瓷静水压品质因数 (HFOM) 的影响

Fig. 7 Effects of porosity on the hydrostatic figure of merit (HFOM) of porous PZT ceramics

2.4 机电耦合性能

多孔 PZT 陶瓷厚度机电耦合系数 k_t 可以通过以下公式计算而来^[29]:

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a} \cdot \tan\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (3)$$

其中: f_r 和 f_a 分别为样品的谐振频率和反谐振频率。

图 8 为孔隙率对多孔 PZT 陶瓷厚度机电耦合系数 k_t 的影响。由图 8 可见, 随着烧结温度升高, 孔

隙率降低, 3-1 型 PZT 陶瓷的 k_t 值从 10.4% 升至 27.9%, 3-3 型 PZT 陶瓷的 k_t 值从 10.7% 升至 30.1%, 材料具有优良的机电耦合性能, 有利于压电水听器发射和接收超声纵波。

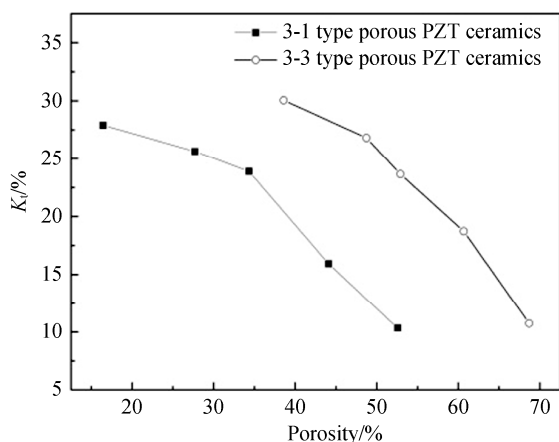


图 8 孔隙率对多孔 PZT 陶瓷厚度机电耦合系数(k_t)的影响
Fig. 8 Effects of porosity on the thickness coupling coefficient (k_t) of porous PZT ceramics

2.5 机械性能

图 9 为孔隙率对多孔 PZT 陶瓷抗压强度的影响。由图 9 可见, 当 3-1 型 PZT 陶瓷的孔隙率由 16.4% 上升至 52.6% 时, 其抗压强度由 165 MPa 降至 62 MPa。鉴于 3-1 型 PZT 陶瓷孔壁密实无缺陷的蜂窝状结构有益于提高机械性能, 以及引入 Ca^{2+} 掺杂, 不仅进入 PZT 晶格中形成固溶体, 降低烧结温度, 还可以在晶界处聚集形成第二相, 阻止晶粒长大, 强化晶界, 多孔 PZT 陶瓷的抗压强度得到提高^[30–31]。因此, 在相同的孔隙率下, 3-1 型 PZT 陶瓷沿通孔方向的抗压强度高于 3-3 型 PZT 陶瓷, 有利于提高材料的稳定性和可靠性。

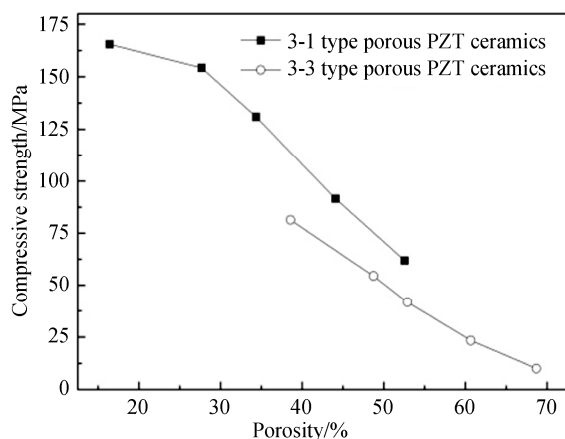


图 9 孔隙率对多孔 PZT 陶瓷抗压强度的影响
Fig. 9 Effects of porosity on the compressive strength of porous PZT ceramics

3 结论

1) 在浆料固含量相同时, 海藻酸钠离子凝胶工艺制备 3-1 型 PZT 陶瓷的孔隙率小于凝胶注模法制备 3-3 型 PZT 陶瓷。

2) 随着烧结温度的升高, 多孔 PZT 陶瓷晶粒尺寸增大, 孔隙率降低, 介电常数、压电系数、厚度机电耦合系数与抗压强度增大, 静水压压电系数和静水压品质因数降低。

3) 由于 3-1 型 PZT 陶瓷具有定向通孔的蜂窝状结构, 且在成型过程中引入 Ca^{2+} 。在相同的烧结温度下, 3-1 型 PZT 陶瓷的介电常数和抗压强度高于 3-3 型 PZT 陶瓷, 可靠性和稳定性更强; 压电系数和静水压品质因数则低于 3-3 型 PZT 陶瓷, 灵敏度下降, 但是仍显著高于致密 PZT 陶瓷, 适用于高灵敏度压电水听器领域。

参考文献:

- [1] TANG H S, JIANG X L, LI L, et al. Electromechanical properties of ultra-low porous auxetic piezocomposite: from the perspective of Poisson's ratio[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(6): 2628–2645.
- [2] CURECHERIU L, LUKACS V A, PADURARIU L, et al. Effect of porosity on functional properties of Lead-free piezoelectric $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ porous ceramics[J]. Materials, 2020, 13(15): 3324.
- [3] ZHANG Y, TOPOLOV V Y, ISAEVA A N, et al. Piezoelectric performance of PZT-based materials with aligned porosity: experiment and modeling[J]. Smart Mater Struct, 2019, 28(12): 125021.
- [4] LIU W, XU J, WANG Y Z, et al. Processing and properties of porous PZT ceramics from particle-stabilized foams via gel casting[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(6): 1827–1831.
- [5] 郭瑞, 汪长安, 杨安坤. 3-3 型与 1-3 型多孔锆钛酸铅陶瓷的结构和性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1781–1786.
GUO Rui, WANG Changan, YANG Ankun. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(11): 1781–1786.
- [6] YANG A K, WANG C A, GUO R, et al. Porous PZT ceramics with high hydrostatic figure of merit and low acoustic impedance by TBA-based gel-casting[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(5): 1427–1431.
- [7] 沈宗洋, 李敬峰. (Na, K)NbO₃ 基无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 510–520.
SHEN Zongyang, LI Jingfeng. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(3): 510–520.
- [8] LIU W, CAO Y, WANG J H, et al. Piezoelectric properties of 3-1 type porous PMN–PZT ceramics doped with strontium[J]. Mater Sci Eng B-Adv, 2021, 263: 114847.
- [9] TOPOLOV V Y, ISAEVA A N, et al. Comparison of effective parameters of lead-free 1-3 type composites based on ferroelectric single crystals[J]. Ferroelectrics, 2020, 567(1): 182–192.
- [10] WANG S H, MA W B, WU J Q, et al. Preparation technology of 3-3 composite piezoelectric material and its influence on performance[J]. J Alloys Compd, 2021, 864: 148137.
- [11] SKINNER D P, NEWNHAM R E, CROSS L E. Flexible composite transducers[J]. Mater Res Bull, 1978, 13(6): 599–607.
- [12] KARA H, RAMESH R, STEVENS R, et al. Porous PZT ceramics for

- receiving transducers[J]. IEEE T Ultrason Ferr, 2003, 50(3): 289–296.
- [13] HU X P, LI X S, YAN K, et al. Fabrication of porous PZT ceramics using micro-stereolithography technology[J]. Ceram Int, 2021, 47(22): 32376–32381.
- [14] ABHINAY S, DIXIT P, MAZUMDER R. Effect of pore former sucrose on microstructure and electrical properties of porous BZT-0.5BCT ceramics[J]. Ferroelectrics, 2020, 557(S1): 18–27.
- [15] PIAZZA D, GALASSI C, BARZEGAR A, et al. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics with anisotropic porosity[J]. J Electroceram, 2010, 24(3): 170–176.
- [16] ZENG T, DONG X L, MAO C, et al. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(4): 2025–2029.
- [17] LIU W, DU L J, WANG Y Z, et al. Effects of foam composition on the microstructure and piezoelectric properties of macroporous PZT ceramics from ultrastable particle-stabilized foams[J]. Ceram Int, 2013, 39(8): 8781–8787.
- [18] ZHANG M Y, SUN H J, LIU X F, et al. Structural design of PZT porous ceramics obtained via free-casting by ice-templating and performance exploration[J]. Mater Res Bull, 2020, 127: 110862.
- [19] GUO R, WANG C A, YANG A K, et al. Enhanced piezoelectric property of porous lead zirconate titanate ceramics with one dimensional ordered pore structure[J]. J Appl Phys, 2010, 108: 124112.
- [20] LIU W, LI N, WANG Y Z, et al. Preparation and properties of 3-1 type PZT ceramics by a self-organization method[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(13): 3467–3474.
- [21] LIU W, XU J, LV R F, et al. Effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 2005–2010.
- [22] LIU W, LV L, WANG Y Z, et al. Structural phase transition and electrical properties of Sr^{2+} substituted porous PMN–PZT ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(6): 2197–2201.
- [23] LIU W, LIU W T, WANG Y Z, et al. Piezoelectric and mechanical properties of CaO reinforced porous PZT ceramics with one-dimensional pore channels[J]. Ceram Int, 2017, 43(2): 2063–2068.
- [24] ZENG T, DONG X L, CHEN S T, et al. Processing and piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. Ceram Int, 2007, 33(3): 395–399.
- [25] ZHANG H L, LI J F, ZHANG B P. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents[J]. Acta Mater, 2007, 55(1): 171–181.
- [26] WAKINO K, OKADA T, YOSHIDA N, et al. A New equation for predicting the dielectric constant of a mixture[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(10): 2588–2594.
- [27] BOWEN C R, TOPOLOV V Y. Piezoelectric sensitivity of PbTiO_3 -based ceramic/polymer composites with 0-3 and 3-3 connectivity[J]. Acta Mater, 2003, 51(17): 4965–4976.
- [28] XU T T, WANG C A. Control of pore size and wall thickness of 3-1 type porous PZT ceramics during freeze-casting process[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 94(6): 1794–1799.
- [29] ZHOU C M, ZHANG J L, SU W B, et al. Large thickness-mode electromechanical coupling and good temperature stability of 1-3 PZT/epoxy composites[J]. J Mater Sci-Mater Electron, 2021, 32: 4705–5712.
- [30] PROMSAWAT M, WATCHARAPASORN A, SREESATTABUD T, et al. Effect of ZnO nano-particulates on structure and properties of PZT/ZnO ceramics[J]. Ferroelectrics, 2009, 382: 166–172.
- [31] JIANSIRISOMBOON S, PROMSAWAT M, NAMSAR O, et al. Fabrication–structure–properties relations of nano-sized NiO incorporated PZT ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2009, 117(1): 80–85.