

多孔压电陶瓷压力传感器的制备及性能

叶晶晶, 周科朝, 闫明洋, 翟 迪, 徐倩倩, 张 斗, 张 妍

(中南大学粉末冶金研究院, 长沙 410000)

摘 要: 采用冷冻浇注和添加造孔剂 2 种方法制备了不同孔形貌和孔隙率的多孔 PZT 压电陶瓷, 系统研究了不同孔形貌和孔隙率对多孔 PZT 陶瓷的传感性能影响。结果表明: 在多孔陶瓷中, 压电电荷系数 d_{33} 随孔隙率增加的下降速度比介电常数 ϵ_r 缓慢, 使得多孔陶瓷压电传感性能较致密陶瓷得到大幅提高。此外, 添加造孔剂法制备的随机多孔陶瓷 d_{33} 与冷冻浇注制备得到的取向多孔陶瓷相比下降更显著, 因此取向多孔陶瓷具有更高的传感输出电压, 在 8 N 外力作用下, 孔隙率为 55.9%(体积分数)的取向多孔陶瓷达到了最高 84 V 的输出电压。本研究有助于了解多孔特性对压电陶瓷的传感性能影响, 并为制备具有高压电系数的传感器件提供新的思路。

关键词: 多孔铅钛酸铅陶瓷; 孔隙率; 孔形貌; 传感

中图分类号: TN384 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0738-12

网络出版时间: 2023-02-13



Pressure Sensing Properties of Porous Piezoelectric Ceramics

YE Jingjing, ZHOU Kechao, YAN Mingyang, ZHAI Di, XU Qianqian, ZHANG Dou, ZHANG Yan

(Powder Metallurgy Institute of Central South University, Changsha 410000, China)

Abstract: Two types of porous lead zirconate titanate (PZT) with different pore morphologies and porosities were fabricated by freeze-casting and burnt-out polymer sphere techniques, respectively. The effects of porosity and pore morphology on the sensing application of porous PZT ceramics were investigated. The result shows that the decreasing rate for piezoelectric charge coefficient d_{33} is slower than that of relative permittivity ϵ_r for porous PZT ceramics, leading to a better piezoelectric performance for the porous PZT rather than that of the dense ceramic. Moreover, d_{33} of porous ceramics with random spherical pores decreases, compared to that of the porous ceramics with aligned pores. Therefore, the porous PZT ceramic with aligned pores has a higher output voltage. The maximum output voltage reaches up to 84 V, which is generated by the 55.9% porous PZT with aligned lamellar pores under 8 N external force. This work is beneficial for understanding the effect of the pore characteristic on the sensing properties of piezoelectric ceramics and provides a new idea for the preparation of sensors with high piezoelectric coefficient.

Keywords: porous lead zirconate titanate ceramics; porosity; pore morphology; sensing

随着科学技术的飞速发展, 物联网已成为新一代信息技术的重要组成部分。传感器作为感知元件和数据来源, 在物联网领域发挥着至关重要的作用, 传感器通过将被测量信号转换为电信号, 以实现信息的传输、记录、控制 and 处理等^[1]。近年来, 传感器被广泛应用于人体健康监测^[2]、运动监测^[3]和环境监测^[4]等场景, 在生物医学^[5]、航空航天^[6]、工业生产^[7]等领域也

广受关注, 使得各行各业的发展更加智能化^[8-10]。基于正压电效应原理的压电传感器, 因具有频带宽、灵敏度高、结构简单、质量轻等优点, 正受到广泛的关注和应用。在压电传感应用中, 通常采用输出电压 V 来衡量传感器在机械应力作用下的传感性能^[11]

$$V = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \times h \times \sigma = g_{33} \times h \times \sigma \quad (1)$$

收稿日期: 2022-08-31。 修订日期: 2022-11-13。

基金项目: 湖南省科技厅重点研发项目(2020WK2004)。

第一作者: 叶晶晶(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张 妍(1986—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-31. Revised date: 2022-11-13.

First author: YE Jingjing (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 203312078@csu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Yan (1986—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: yanzhangcsu@csu.edu.cn

式中: d_{33} 为压电电荷系数; ϵ_0 为真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m); ϵ_r 为材料的相对介电常数; h 为材料厚度; σ 为施加的外应力; g_{33} 为压电电压系数。由式(1)可知, 高压电电压系数 g_{33} 有利于器件获得高的输出电压 V 即高 d_{33} 低 ϵ_r 的压电材料在传感应用中更具优势。

压电陶瓷具有较高的 d_{33} , 是压电传感器核心元件采用的重要材料之一。为了进一步提升压电陶瓷性能, 目前通常采用掺杂^[12-13]和单晶生长^[14-15]等方法。但由于掺杂工艺过程复杂且对掺杂元素敏感, 此外, 单晶生长所需时间长、成本相对较高, 通过这些方法虽然可以有效提高压电陶瓷压电电荷系数 d_{33} , 但同时也提高了相对介电常数 ϵ_r , 导致式(1)中输出电压 V 增加较为缓慢。在压电陶瓷中引入低介电常数(约等于 1)的空气相形成多孔结构, 会降低整个材料的介电常数, 因此若能同时保持较高的压电系数, 多孔压电陶瓷将比其致密体的传感性能更优异。此外, 引入多孔还可以降低压电材料的声阻抗, 提高压电材料与流体环境的阻抗匹配^[16]。多孔压电陶瓷已被广泛应用于传感领域, 如 Ringgaard 等^[17]将多孔锆钛酸铅[Pb(Zr, Ti)O₃, PZT]应用在石油工业中, 进行声波脉冲回波的测量。Wada 等^[18]采用炭黑作为造孔剂制备了多孔铌酸钾(KNbO₃, KN), 其 g_{33} 随孔隙率的增加呈抛物线增长, 在孔隙率为 30% 时, 最高可达 84.5×10^{-3} mV·N⁻¹, 证明了多孔结构的引入可有效提高应力传感器的灵敏度。目前报道应用于传感领域的多孔压电陶瓷孔道都具有随机排布的无取向特征, 其力学强度相对较差。将孔道设计成仿生贝壳及天然骨的取向结构, 可大大提高多孔陶瓷的力学性能^[19]。采用冷冻浇注法(FC), 又叫冰模板法^[20], 是制备取向孔道的有效方法, 它是将混合均匀的陶瓷悬浮液在具有温度梯度的低温环境下进行定向凝固, 悬浮液中的溶剂沿着温度梯度方向凝固生长, 在取向生长的过程中冰晶推挤陶瓷颗粒发生重排, 凝固结束后将冰晶在低温低压的条件下升华去除后留下以冰晶为模板的定向孔道。取向多孔压电陶瓷由于极化强度较高^[21], 在能量采集和换能器等应用中表现出巨大潜能, 前期研究表明^[22], 采用 FC 法制备的取向多孔 PZT 陶瓷应用于压电和热释电能量采集, 产生的能量密度最高可达 $1\,653 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Roscow 等^[23]通过 FC 法制备了多孔钛酸钡, 使用激振器在 97 Hz 的激励频率下进行能量采集试验, 产生的电能用于电容器充电, 与致密陶瓷相比, 充电电压提高了 2.4 倍, 但取向多孔陶瓷的传感应用鲜见报道。在众多压电陶瓷中,

锆钛酸铅压电陶瓷具有良好的压电性能, 如高压电电荷系数(d_{33} 约等于 $300 \sim 1\,000$ pC/N)^[24]、高 Curie 温度($T_c = 230 \sim 490$ °C)^[24]、高机电耦合系数^[25]等。因此锆钛酸铅压电陶瓷在传感器、能量采集和换能器中得到了广泛应用^[25-27]。

本工作采用添加造孔剂(BURPS)和冷冻浇注 2 种方法, 制备了不同孔形貌和孔隙率的多孔 PZT 陶瓷, 系统研究了多孔特性对介电、铁电、压电和传感性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

锆钛酸铅(PZT-51 预烧粉), 造孔剂用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球, 黏结剂用聚乙烯醇[PVA-124, 西陇化工有限公司, 醇解度: 98%~99%(mol/mol)], 分散剂用聚丙烯酸酯(BYK-154), 去离子水。

1.2 多孔 PZT 陶瓷的制备

图 1 为多孔 PZT 陶瓷的制备示意图。由图 1a 可见, 将原料 PZT、造孔剂 PMMA 和黏结剂 PVA 混合干燥后倒入模具中, 利用单轴液压机在 200 MPa 左右的压力下压制成陶瓷片(直径 12 mm、厚度 1 mm)。将所得陶瓷片在 600 °C 下保温 3 h 后在 1 250 °C 的富铅氛围下烧结 2 h 后随炉冷。制备取向多孔陶瓷如图 1b 所示, PZT、去离子水、PVA 和聚丙烯酸酯分别作为原料、液相基质、黏结剂和分散剂。将上述材料按不同固含量混合均匀后倒入圆柱形聚二甲基硅氧烷(PDMS)模具(直径 12 mm、厚度 15 mm), 在液氮容器的铜板上进行定向冷冻, 随后在真空环境下冷冻干燥 24 h 使冰晶升华。冻干后的样品采用和随机多孔陶瓷相同的烧结工艺进行烧结。烧结完成后, 将样品垂直冷冻方向进行切割, 得到直径(9.5 ± 0.2) mm、厚度 1 mm 的陶瓷圆片。将得到的所有多孔陶瓷样品上下表面均匀涂覆银电极, 在室温及 15 kV 的直流电压下进行 30 min 的电晕极化, 使陶瓷中的电畴沿电场方向取向排列。取向多孔陶瓷极化方向平行与冷冻方向如图 2 所示, 随机多孔陶瓷沿厚度方向进行极化如图 1a 所示。

1.3 样品表征

用 Archimedes 法测量多孔 PZT 陶瓷的孔隙率。用 MIRA4 LMH eds: Ultim Max 50 型扫描电子显微镜对多孔 PZT 陶瓷进行微观形貌表征。用 E4990A 型阻抗分析仪测量相对介电常数、介电损耗及谐振频率, 测试频率为 20 Hz~10 MHz。采用 TF Analyzer 2000 测量电滞回线, 测试电压为 0~30 kV/cm。用

COMSOL Multiphysics 5.4模拟力和电场分布。用ZJ-4AN型压电 d_{33} 仪测量压电电荷系数。用可编程步进电机对陶瓷样品施加周期性压应力，频率为

2 Hz，将陶瓷通过导线与电阻为10 G Ω 的Keithley DMM7510型数字万用表相连测量输出电压。用CMT5504万能拉伸试验机测量抗压强度。

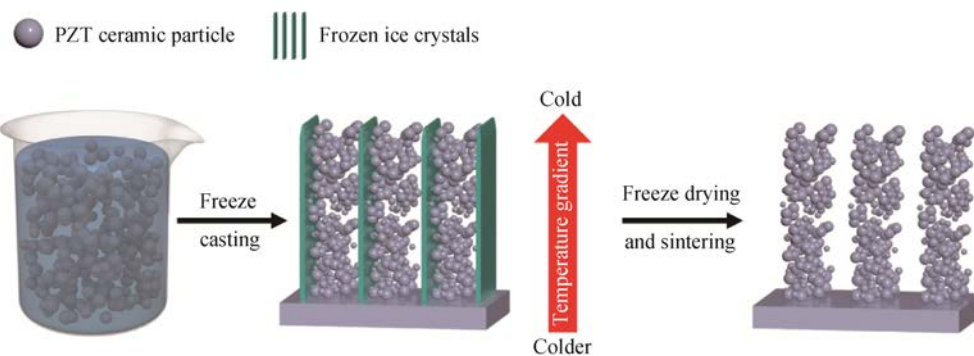
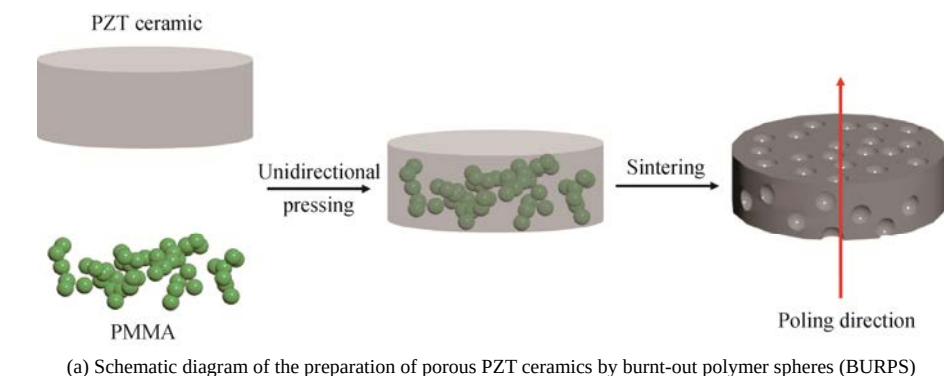


图1 多孔PZT陶瓷的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of porous PZT ceramics

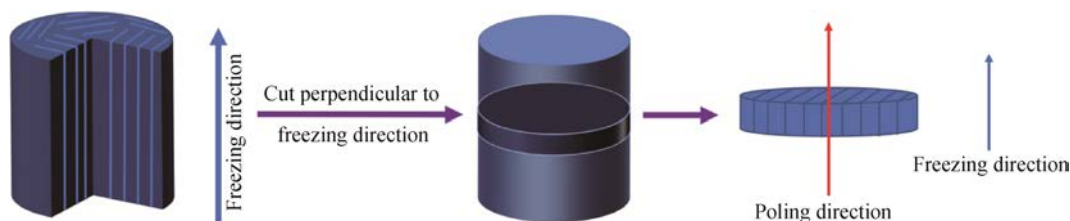


Fig. 2 Schematic for the poling processes of the freeze casting samples

2 结果与讨论

2.1 微观形貌表征

图3为致密陶瓷和不同孔隙率和孔形貌的多孔PZT陶瓷的微观形貌照片。由图3a可见，为致密PZT陶瓷，孔隙率为3.0%(体积分数)，颗粒尺寸为0.6~1.5 μm 。由图3b~图3e可见，分别为固相体积分数为50%、40%、35%和30%的陶瓷悬浮液经FC法制备得到的取向多孔PZT陶瓷，其孔隙率分别为：30.8%、38.8%、50.3%和55.8%。由图3b~图3e可以看出，FC法制备的多孔PZT陶瓷为片层状形貌，且孔道方向平行于冷冻方向。这是由于水基悬浮液

在低温定向温场中迅速冷却时，冰晶在沿着温度梯度方向的生长速度是垂直方向的 $10^2 \sim 10^3$ 倍^[28]，从而形成了片层状结构。在冰晶生长过程中，陶瓷颗粒被冰晶推挤运动并重新排列，凝固结束后冰晶经冷冻干燥升华，压电陶瓷和孔道形成类似于2-2型层状复合结构。

表1为不同固含量取向多孔样品的孔隙率和孔洞尺寸。由表1可见，随浆料固相含量从50%减小到30%，孔隙率从27.0%增加到59.0%，孔径从5 μm 增加到45 μm ，孔道变得更加清晰，片层状结构更明显，如图3b~图3e所示。这是因为随着浆料固相含量减小，陶瓷悬浮液黏度降低流动性更好，在定

向凝固过程中,冰晶生长受到的阻力小,更容易将陶瓷颗粒推挤至 2 侧形成定向孔道^[29-30]。

表 2 为不同 PMMA 添加量的随机多孔样品的孔隙率和孔洞尺寸。由表 2 和图 3f~图 3j 可见,通过添加 5%~30% 的 PMMA 造孔剂,制备得到孔隙率为 11.0%、29.2%、40.6%、50.7%、54.4% 的随机多孔 PZT 陶瓷。随机多孔陶瓷的孔洞特性由造孔剂决定,

为造孔剂 PMMA 燃烧去除后留下的球形状形貌。当孔隙率小于 30.0% 时,孔洞呈直径约 15 μm 的球形,形成 3-0 型空气相复合结构,如图 3f 和图 3g 所示。随着 PMMA 的添加量增加到 25.0% 及以上时,孔洞逐渐变得不规则且相互连通,孔径可达 50 μm 及以上,形成 3-3 型三维联通状复合结构,如图 3h~图 3j 所示。

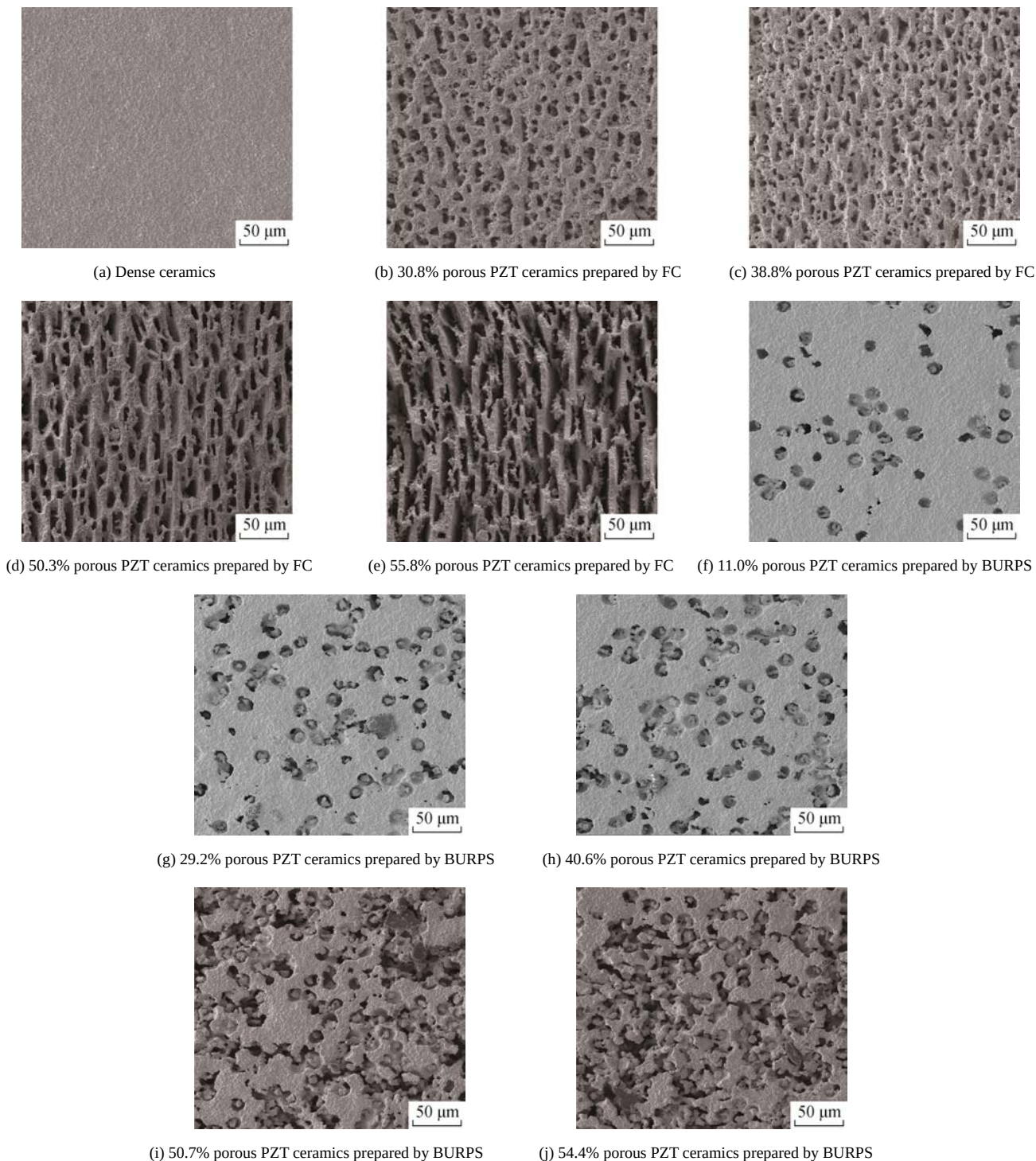


图 3 PZT 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of PZT ceramics

表 1 不同固含量取向多孔样品的孔隙率和孔洞尺寸

Table 1 Porosity and pore diameter of freeze-cast samples with different solid contents

w(Solid content)/%	Porosity/%	Pore diameter/ μm
0	3	0
50	30 $\pm$ 3	7
40	40 $\pm$ 3	15
35	50 $\pm$ 3	18
30	56 $\pm$ 3	32

w—Mass fraction.

表 2 不同 PMMA 添加量的随机多孔样品的孔隙率和孔洞尺寸

Table 2 Porosity and pore diameter of BURPS samples with different PMMA contents

w(PMMA)/%	Porosity/%	Pore diameter/ μm
0	3	0
5	10 $\pm$ 3	15
10	30 $\pm$ 3	15
15	40 $\pm$ 3	20
25	50 $\pm$ 3	50
30	54 $\pm$ 3	>50

2.2 介电性能

图 4 为致密陶瓷和不同孔隙率孔形貌的多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数和介电损耗与频率之间的关系曲线。由图 4a 和图 4b 可见, 所有样品的相对介电常数都随着频率的增加而减小, 与一般铁电体一致^[31]。电介质中极化弛豫现象可用 Debye 方程解释, 根据 Debye 弛豫方程, 介电常数和频率之间的关系可以表示为^[32]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (2)$$

式中: ε' 为相对介电常数; ε_s 为静态相对介电常数; ε_{∞} 为光频(380~750 THz)下相对介电常数; f 为频率; τ 为弛豫时间。由式(2)可知: 在低频时, f 趋于零, 相对介电常数趋近于静态相对介电常数; 在高频时, f 趋于无穷, 相对介电常数趋近于光频下的相对介电常数, 从而使得相对介电常数随着频率的增加而降低。在 1 kHz 时, 致密 PZT 陶瓷的相对介电常数 ε_r 为 2 524, 由于空气相($\varepsilon_r=1$)的引入, 所有多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数均小于致密陶瓷, 且随着孔隙率的增加, 2 种多孔陶瓷的相对介电常数均减小, 随孔隙率从 14.3% 增加到 56.6%, 取向多孔陶瓷的相对介电常数从 1 560 下降到 617。随机多孔陶瓷随着孔隙率从 11.1% 增加到 54.4%, 其相对介电常数从 1 262 下降到 518。在相同孔隙率下, 取向多孔陶瓷的相对介电常数高于随机多孔陶瓷样品, 如在 1 kHz 时, 孔隙率为 50.7% 的随机多孔 PZT 陶瓷的

相对介电常数为 670, 而孔隙率为 51.4% 的取向多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数为 807。由图 3 还可以看出, FC 法得到的多孔陶瓷的孔道排列整齐, 而添加造孔剂法得到的多孔陶瓷孔道呈随机分布, 如图 2 所示极化过程中, 由于取向多孔 PZT 陶瓷在沿施加电场方向上的陶瓷相连通性更好, 因此其相对介电常数高于随机多孔 PZT 陶瓷。从图 4c 和图 4d 可以看出, 当频率低于 10^4 Hz 时, 2 种多孔 PZT 陶瓷的介电损耗均先随频率的增加而减小, 这是由于材料的直流导电造成的电导损耗^[33]。随着频率的增加, 由于离子弛豫损耗, 介电损耗开始增加^[34]。所有 PZT 陶瓷的介电损耗均小于 0.05, 确保了所制得的 PZT 陶瓷在应力-电信号传感应用中热损耗小。

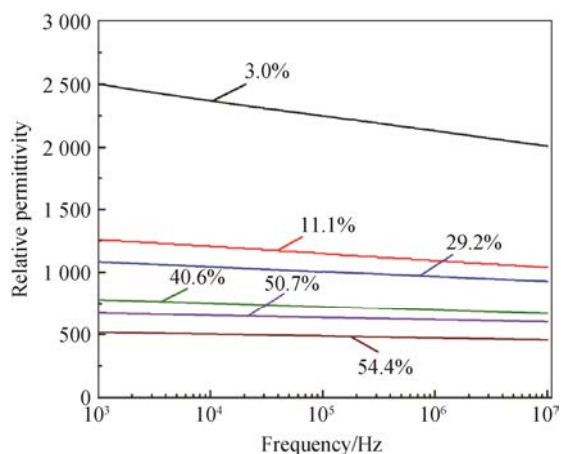
图 5 为致密 PZT 陶瓷和不同孔隙率孔形貌的多孔陶瓷在 100~280 °C 和频率为 1 kHz 时的相对介电常数与温度之间关系曲线。在 100 °C 时, 致密 PZT 陶瓷的相对介电常数为 2 599.9, 随孔隙率的增加, 2 种不同孔形貌的多孔陶瓷相对介电常数均减小, 但 Curie 温度(T_C)变化不大, 约为 258~261 °C。其中, 随机多孔 PZT 陶瓷随着孔隙率从 54.4% 降低至 11.1%, 相对介电常数由 1 315.6 减小至 482.3; 取向多孔 PZT 陶瓷随孔隙率从 54.4% 降低至 14.3%, 其相对介电常数从 2 220.4 降低至 888.3, 与图 4a 和图 4b 所得结论一致。致密陶瓷和所有多孔陶瓷的相对介电常数均随着温度的升高先增加, 在超过 T_C 后, 发生四方铁电相向立方顺电相转变的相变过程, 相对介电常数开始下降。

2.3 铁电性能

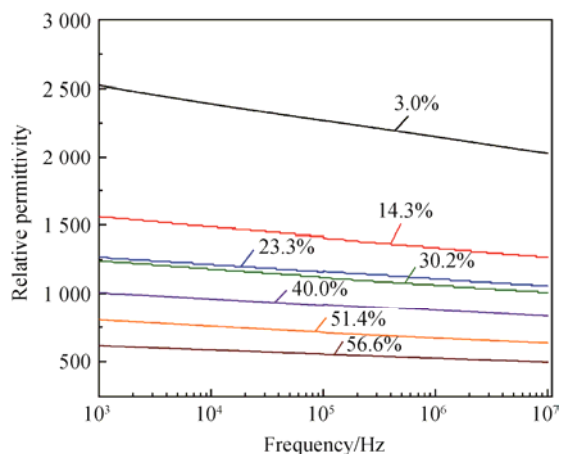
图 6 为不同孔隙率的多孔 PZT 陶瓷的电滞回线及不同孔形貌的剩余极化对比图。由图 6a 和图 6b 可见, 致密 PZT 陶瓷和多孔 PZT 陶瓷均具有完整的铁电电滞回线, 表现出良好的铁电性能。致密 PZT 陶瓷的剩余极化强度 P_r 约为 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这与先前文献报道相当^[35]。随着孔隙率的增加, 2 类多孔陶瓷的 P_r 下降, 其中, 取向多孔 PZT 陶瓷当孔隙率从 14.3% 提高至 56.6% 时, P_r 从 $27.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 减小至 $10.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; 随机多孔 PZT 陶瓷随孔隙率从 11.3% 增加到 54.4%, P_r 从 $24.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 降低到 $5.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。当对铁电材料施加外部电场时, 电场与相对介电常数之间的关系可以用式(3)表示:

$$E_f = \frac{q}{A \times \varepsilon_0 \times \varepsilon_r} \quad (3)$$

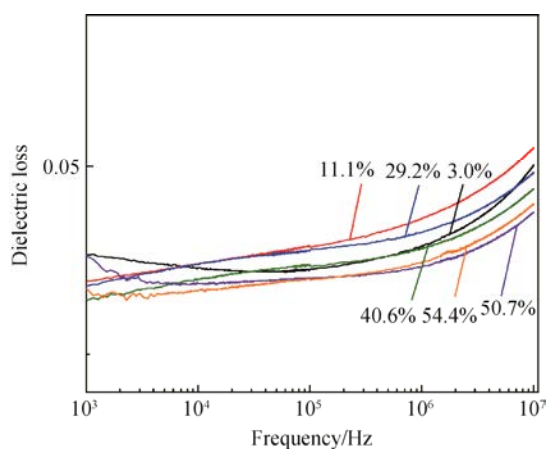
式中: E_f 为施加的外电场; q 为电荷; A 为表面积; ε_r 和 ε_0 分别为材料和真空相对介电常数。在致密陶



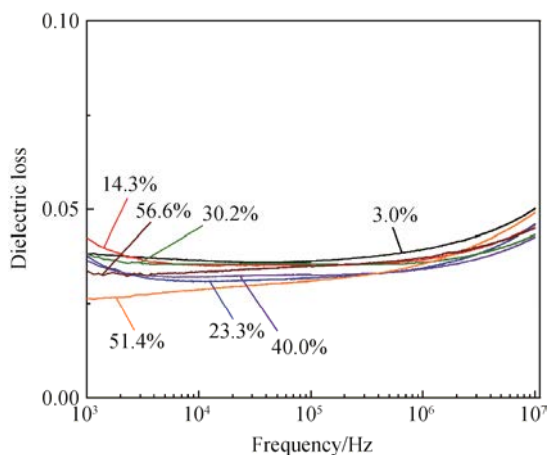
(a) Relative permittivity of porous PZT ceramics prepared by BURPS



(b) Relative permittivity of porous PZT ceramics prepared by FC



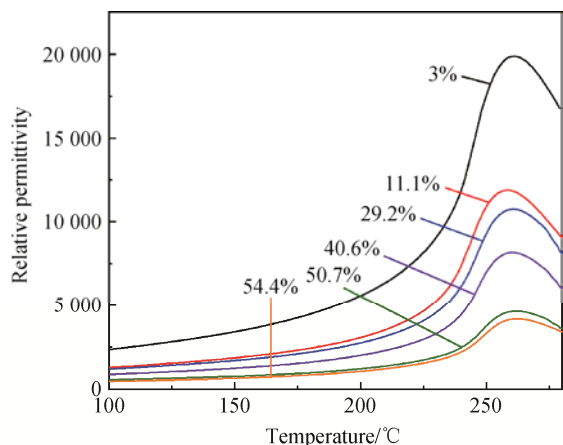
(c) Dielectric loss of porous PZT ceramics prepared by BURPS



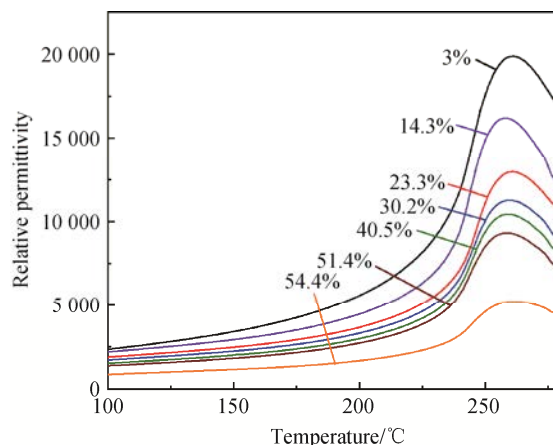
(d) Dielectric loss of porous PZT ceramics prepared by FC

图 4 多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数和介电损耗随频率和孔隙率变化曲线

Fig. 4 Relative permittivity and dielectric loss of porous PZT ceramics as a function of frequency and porosity



(a) BURPS



(b) FC

图 5 多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数随温度的变化

Fig. 5 Relative permittivity of porous PZT ceramics as a function of temperature

瓷中, 由于陶瓷相分布均匀, 样品中介电常数趋于一致, 使得极化时陶瓷中的电场分布均匀, 陶瓷被充分极化, 因此致密 PZT 陶瓷具有最高的 P_r 值。由

式(3)可知, 在多孔陶瓷中, 电场会集中在相对介电常数较低的孔隙中, 随着孔隙率的增加, 未极化区域增多, 导致极化效率降低, 从而 P_r 随孔隙率的增

加而减小。由图 6c 可以看出, 在相同孔隙率时取向多孔 PZT 陶瓷的 P_r 高于随机多孔陶瓷, 如在孔隙率约为 50.0% 时, 取向多孔 PZT 陶瓷 P_r 为 $15.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 随机多孔 PZT 陶瓷 P_r 为 $5.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 且与取向多孔 PZT 陶瓷相比, 随着孔隙率的增加, 随机多孔

PZT 陶瓷的 P_r 减小速率更快。这是因为随机多孔陶瓷在沿极化电场方向的陶瓷相连通程度比取向多孔陶瓷更差, 如图 3 所示, 使得与取向多孔 PZT 陶瓷相比, 随机多孔 PZT 陶瓷的未极化区域更多, 极化效率降低, P_r 减小^[36]。

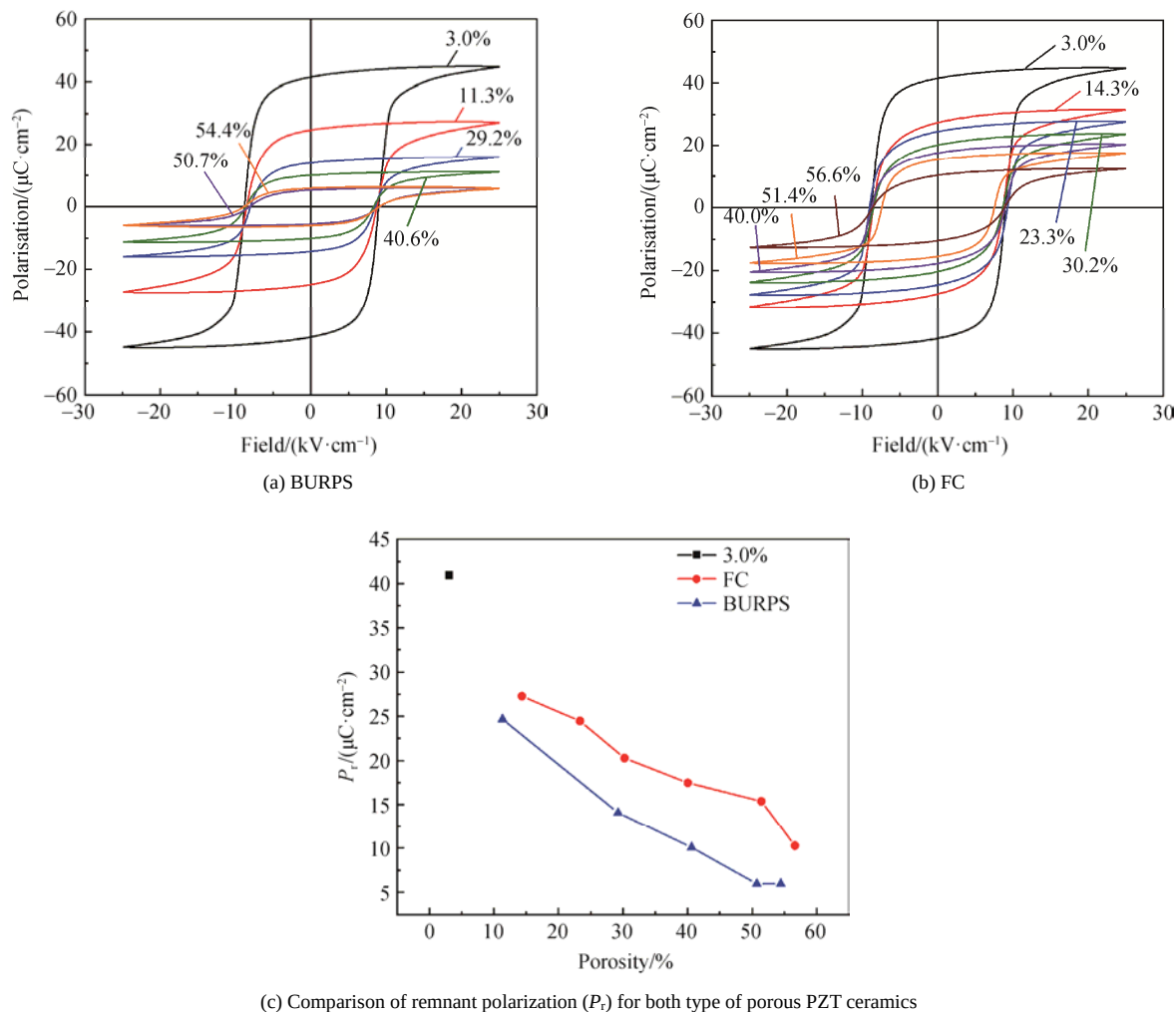


图 6 不同孔隙率的多孔 PZT 陶瓷的电滞回线及不同孔形貌的剩余极化对比曲线

Fig. 6 P - E hysteresis loops of porous ceramics with different porosities, and comparison of remnant polarization (P_r) for both types of porous PZT ceramics

2.4 有限元分析

图 7 为孔隙率为 50.0% 的多孔 PZT 陶瓷在相同应力场作用下的材料内部的应力分布和电场分布的有限元模拟图。由图 7a 可以看出, 在随机多孔 PZT 陶瓷样品中, 应力集中在力学强度相对较弱的孔洞附近。由图 7c 可见, 应力均匀地分布在片层结构上。由图 7b 和图 7d 可见, 电场分布总体趋势与应力分布趋势相似, 这是由正压电效应决定的, 应力集中区域会产生较大的应变, 从而获得更高的电场。在随机多孔 PZT 陶瓷中, 最大场强出现在临近孔壁处为 $0.12 \text{ V}/\mu\text{m}$, 而在取向多孔 PZT 陶瓷中最大场强

为 $0.26 \text{ V}/\mu\text{m}$ 出现在片层结构中。在相同应力场作用下, 取向多孔 PZT 陶瓷的电场峰值相比于随机多孔 PZT 陶瓷增加了约 54%, 表明了取向多孔 PZT 陶瓷更有利于传感应用。另外由图 7b 和图 7d 可见, 取向多孔 PZT 陶瓷中的电场分布更均匀, 这也进一步证实了图 6 测试结果中取向多孔 PZT 陶瓷具有更高 P_r 的结论。

2.5 机电性能

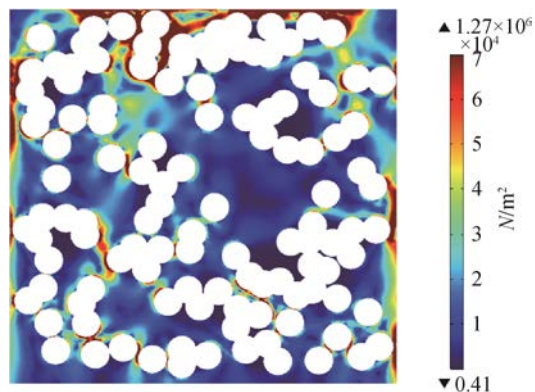
机电耦合系数反映了机械能与电能之间相互转换的程度, 压电陶瓷的机电耦合系数 k_t 可用式(4)表示^[37]:

$$k_t^2 = \frac{\pi f_{rt}}{2 f_{at}} \tan\left[\frac{\pi(f_{at} - f_{rt})}{2 f_{at}}\right] \quad (4)$$

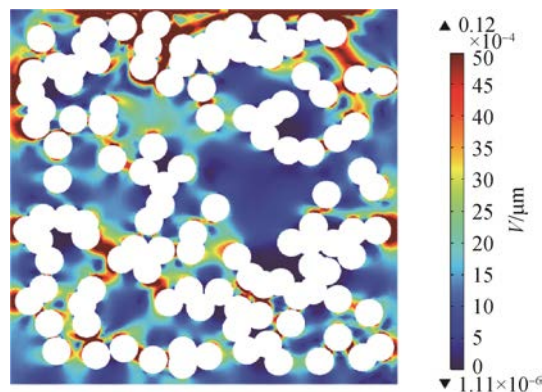
式中: f_{rt} 和 f_{at} 分别为厚度谐振频率和厚度反谐振频率。

图 8 为致密 PZT 陶瓷和 2 种不同孔形貌多孔 PZT 陶瓷在不同孔隙率下的机电耦合系数 k_t 。致密

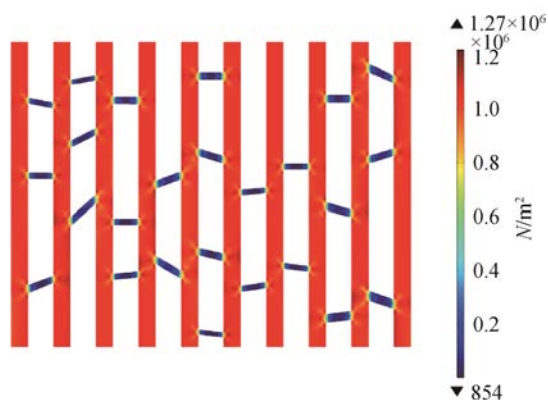
PZT 陶瓷的 k_t 为 0.56, 在取向多孔陶瓷中, 随着孔隙率从 14.3% 增加到 30.2%, k_t 值从 0.58 增加到 0.6, 这是因为取向多孔陶瓷在厚度方向的陶瓷相连通性更好, 随着孔隙率的增长, 低频的平面模式被抑制, 机械能主要通过厚度方向进行传递^[37]。随着孔



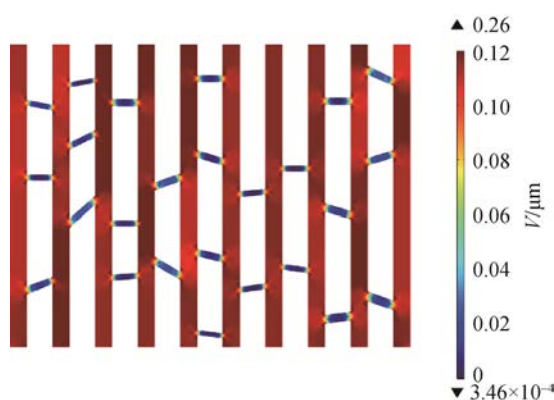
(a) Force distribution of porous PZT ceramics prepared by BURPS



(b) Electric field distribution of porous PZT ceramics prepared by BURPS



(c) Force distribution of porous PZT ceramics prepared by FC



(d) Electric field distribution of porous PZT ceramics prepared by FC

图 7 多孔 PZT 陶瓷的应力分布和电场分布图

Fig. 7 Force distribution and electric field distribution of porous PZT ceramics

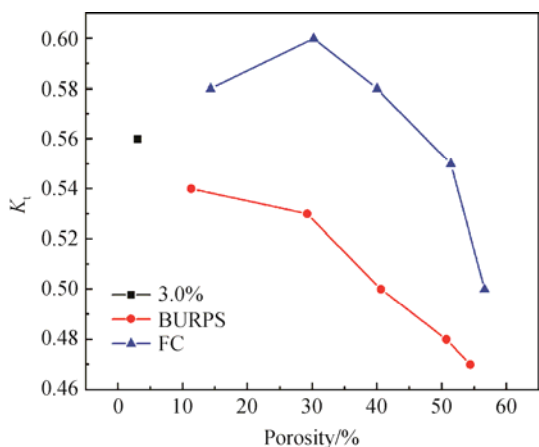


图 8 厚度机电耦合系数(k_t)与孔隙率和孔形貌关系曲线

Fig. 8 Relationship between the thickness coupling coefficient (k_t), porosity and pore morphologies

隙率的进一步增加, 压电相的减少占主导, 从而导致 k_t 减少至 0.5。在随机多孔陶瓷中, 随着孔隙率从 11.3% 增加到 54.4%, 陶瓷相减少, k_t 值从 0.54 减小到 0.47。

2.6 压电性能和传感性能

图 9 为多孔 PZT 陶瓷的压电性能与孔隙率关系曲线。由图 9a 可见, 致密 PZT 陶瓷的 d_{33} 为 583 pC/N, 和文献报道的 300~1 000 pC/N 相当^[24]。随着孔隙率的增加, 2 种孔形貌的多孔 PZT 陶瓷的 d_{33} 均下降, 在相同应力 σ 变化下, 由于 $d_{33} = dP/d\sigma$, 结合图 6 的结果可知, 孔隙的引入降低了 P_r , 是 d_{33} 下降的主要原因。取向多孔陶瓷随着孔隙率从 14.0% 增加到 55.9%, d_{33} 从 497 pC/N 下降到 384 pC/N,

而随机多孔陶瓷随着孔隙率从 10.4% 增加到 53.3%， d_{33} 从 409 pC/N 减小至 260 pC/N，分别减少了 23% 和 36%。与随机多孔陶瓷相比，取向多孔陶瓷的 d_{33} 下降速率更慢，这是由于取向多孔陶瓷的极化强度更高，如图 6 所示。在孔隙率相同情况下，取向多孔陶瓷的 d_{33} 值比随机多孔陶瓷的 d_{33} 高，如当孔隙率为 40.0% 时，取向多孔 PZT 陶瓷的 d_{33} 为 432 pC/N，而随机多孔 PZT 陶瓷的 d_{33} 为 312 pC/N，

这是因为取向多孔陶瓷在极化过程中电场分布更加均匀^[23]。由图 9b 可见，2 种多孔陶瓷的 g_{33} 均随孔隙率的增加而增加，其中取向多孔 PZT 陶瓷的 g_{33} 高于随机多孔 PZT 陶瓷，这是由于取向多孔陶瓷在降低介电常数 ε_r 的同时仍能保持压电电荷系数 d_{33} 在较高水平，因此相较于随机多孔陶瓷和致密陶瓷，取向多孔陶瓷在提升传感性能上具有更大潜力。

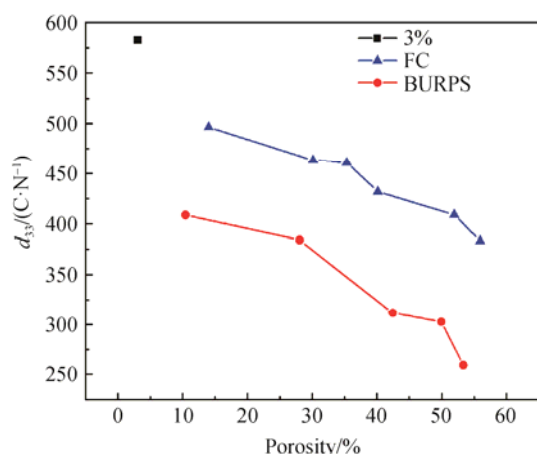
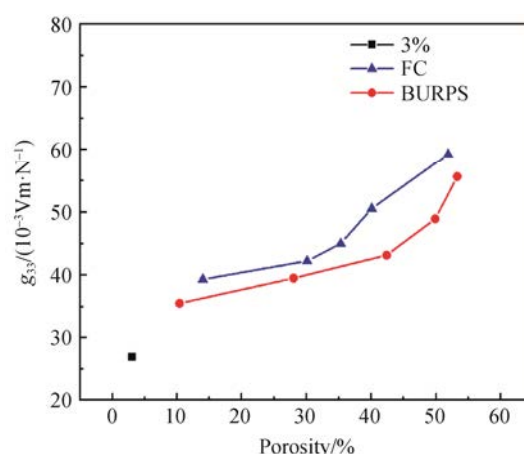
(a) Piezoelectric coefficient d_{33} (b) Piezoelectric voltage coefficient g_{33}

图 9 多孔 PZT 陶瓷的压电性能与孔隙率和孔形貌关系曲线

Fig. 9 Relationship between piezoelectric properties, porosity, and pore morphologies

图 10 为 2 种不同孔形貌的多孔 PZT 陶瓷在孔隙率为 40.0% 时的抗压强度。由图 10 可见，取向多孔 PZT 陶瓷具有高于随机多孔 PZT 陶瓷的抗压强度，与文献[38]一致。相比于随机多孔 PZT 陶瓷，取向多孔 PZT 陶瓷的陶瓷相排列方向与加载方向相同，其多孔结构有利于提高材料力学性能。故采用 FC 法制备的取向多孔陶瓷具有较高的稳定性和更好的可靠性，更适用于传感领域。

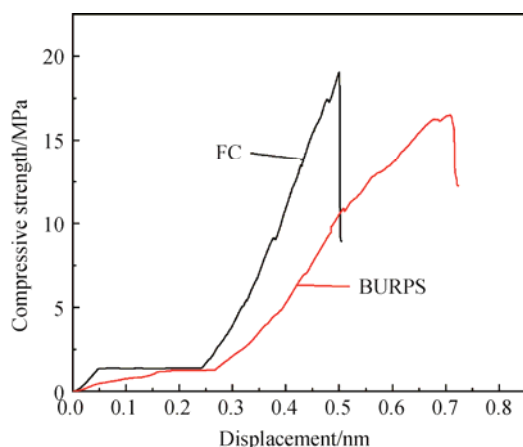


图 10 孔形貌对抗压强度的影响

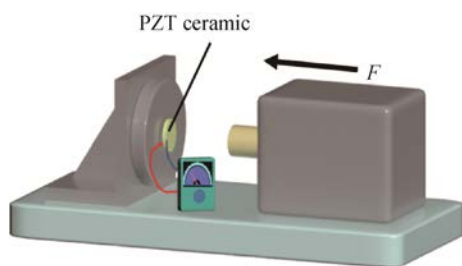
Fig. 10 Effect of pore morphologies on compressive strength

图 11 为多孔 PZT 陶瓷的压电传感性能测试结果。由图 11a 可见，通过可编程步进电机向陶瓷材料施加频率为 1 Hz 的周期性压应力。由图 11b 和图 11c 可见，对于 2 种多孔陶瓷，输出电压 $V_{\text{peak-to-peak}}$ 都随着孔隙度的增加而增加。随机多孔陶瓷随着孔隙率从 3.0% 增加到 51.9%， $V_{\text{peak-to-peak}}$ 从 31 V 增加到 63 V。对于取向多孔陶瓷，随着孔隙率从 3.0% 增加到 55.9%， $V_{\text{peak-to-peak}}$ 从 31 V 增加到 84 V，相较于致密 PZT 陶瓷，输出电压 $V_{\text{peak-to-peak}}$ 分别增加了 51% 和 63%。由图 11d~图 11f 可得，孔隙率为 40.0% 的 2 种不同形貌多孔陶瓷在 2 N 到 8 N 的外力作用下，随着外力的增加，多孔 PZT 陶瓷的输出电压 $V_{\text{peak-to-peak}}$ 增加，随机多孔 PZT 陶瓷和取向多孔 PZT 陶瓷的 $V_{\text{peak-to-peak}}$ 分别从 32 V 和 32 V 增加到 64 V 和 84 V，与随机多孔陶瓷相比，取向多孔陶瓷的 $V_{\text{peak-to-peak}}$ 增加更快，这是由于孔隙率的增加，相对介电常数和压电电荷系数均减小，但压电电荷系数的减小速率比相对介电常数慢，因此由式 (1) 可知，输出电压 V 增加。

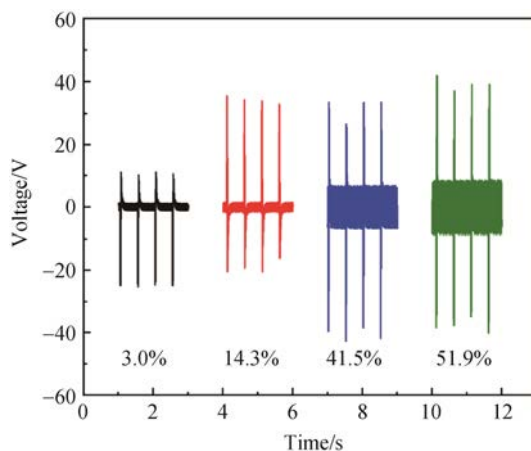
表 3 为不同制备方法制备得到的多孔 PZT 陶瓷的压电性能。由表 3 可以看出，多孔陶瓷的压电性

能与孔隙率和孔形貌有着密切联系。所有多孔 PZT 陶瓷的介电常数 ϵ_0 和压电电荷系数 d_{33} 均随着孔隙率的升高而降低, 与本工作结果一致。陶瓷相排列取向

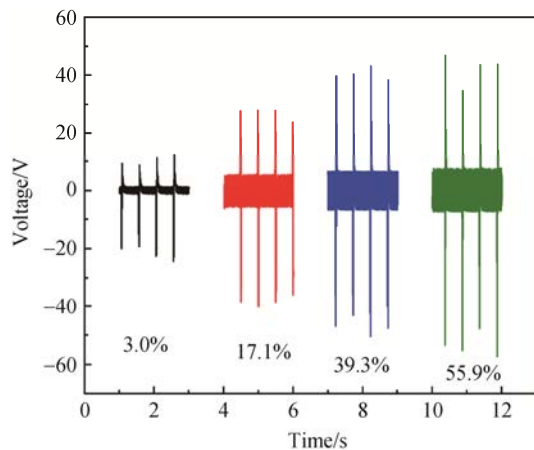
性较好的 3-1 型和 2-2 型具有更高的 d_{33} 。为未来压电陶瓷在传感领域的应用提供了设计思路, 在今后可对取向性较好的多孔陶瓷进行更深入的研究与设计。



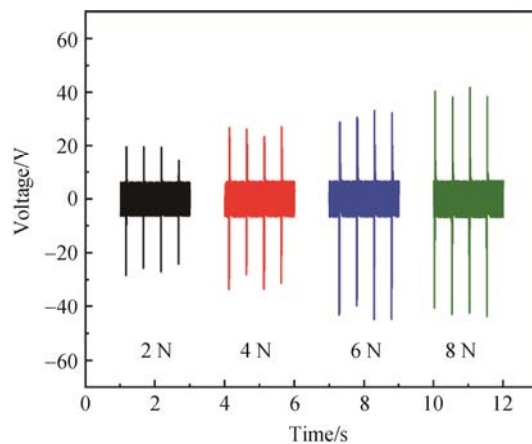
(a) Schematic of the force hammer experiments



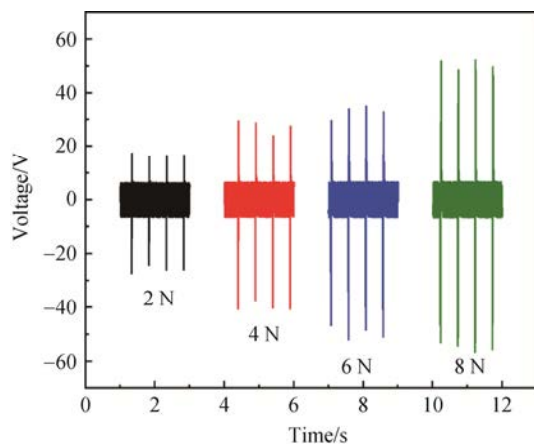
(b) Comparison of output voltage for porous PZT ceramics prepared by BURPS under the same external force of 8 N



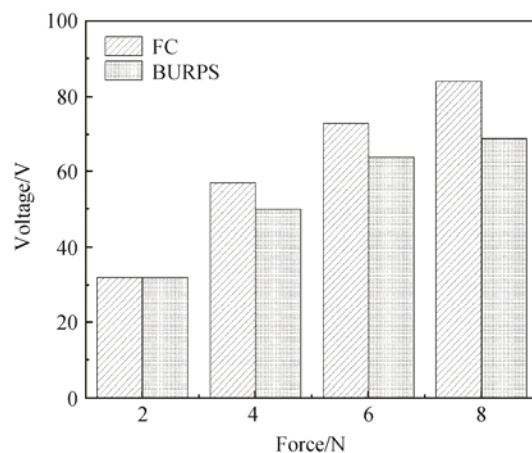
(c) Comparison of output voltage for porous PZT ceramics prepared by freeze-casting under same external force of 8 N



(d) Comparison of output voltage for porous PZT ceramics prepared by BURPS with similar porosity of 40.0%



(e) Comparison of output voltage for porous PZT ceramics prepared by freeze-casting with similar porosity of 40.0%



(f) Output voltage $V_{peak-to-peak}$ of the two types of porous ceramics under different applied forces

图 11 多孔 PZT 陶瓷的压电传感性能测试结果

Fig. 11 Piezoelectric sensing performance test of porous PZT ceramics

表 3 多孔 PZT 陶瓷的压电性能
Table 3 Piezoelectric properties of porous PZT ceramics

Method	Composite	Connectivity	Porosity/%	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	ε_0	Reference
BURPS	PZT–Air	3–0	35.0–54.5	161–312	241–672	[39]
BURPS	PZT–Air	3–1	5.0–45.0	210–298	310–1 110	[40]
BURPS	PZT–Air	3–0/3–3	11.0–54.4	260–409	518–1 262	This work
Gel casting	PZT–Air	3–0	38.6–68.7	350–490	390–951	[41]
FC	PZT–Air	2–2	20.0–60.0	380–460	600–1 400	[42]
FC	PZT–Air	3–1	36.0–67.0	170–400	427–969	[43]
FC	PZT–Air	3–1	14.3–56.6	384–497	617–1 560	This work

3 结论

1) 采用 FC 法和 BURPS 法制备得到 2 种不同孔形貌的多孔 PZT 陶瓷, 其中 FC 法制备得到具有片层结构的多孔 PZT 陶瓷, 随孔隙率增加片层结构更加明显。BURPS 法制备得到具有随机孔洞结构的多孔 PZT 陶瓷, 随孔隙率增加孔洞变得不规则且相互连通。

2) 2 种形貌的多孔 PZT 陶瓷随孔隙率增加相对介电常数降低, 其中取向多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数从 1 560 下降到 617, 随机多孔 PZT 陶瓷的相对介电常数从 1 062 下降到 317。在相同孔隙率下, 取向多孔陶瓷的相对介电常数更低。

3) 2 种形貌的多孔 PZT 陶瓷随孔隙率增加剩余极化下降, 其中取向多孔 PZT 陶瓷的 P_r 从 $27.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 $10.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 随机多孔 PZT 陶瓷的从 $24.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 $5.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

4) 随着孔隙率的增加, 取向多孔 PZT 陶瓷的 d_{33} 与随机多孔 PZT 陶瓷相比下降速率更慢, 从而获得了更好的压电传感性能, 如在 8 N 外力作用下, 55.9% 的取向多孔陶瓷获得了 84 V 的最大输出电压。

参考文献:

- [1] TADIGADAPA S, MATETI K. Piezoelectric MEMS sensors: state-of-the-art and perspectives[J]. Meas Sci Technol, 2009, 20(9): 092001.
- [2] KIM N I, CHEN J, WANG W, et al. Highly-sensitive skin-attachable eye-movement sensor using flexible nonhazardous piezoelectric thin film[J]. Adv Funct Mater, 2020, 31(8): 2008242.
- [3] ZHAO C, JIA C, ZHU Y, et al. An effective self-powered piezoelectric sensor for monitoring basketball skills[J]. Sensors (Basel), 2021, 21(15): 5144.
- [4] TIWARI D, BHATI B S, NAGPAL B, et al. An enhanced intelligent model: To protect marine IoT sensor environment using ensemble machine learning approach[J]. Ocean Eng, 2021, 242: 110180.
- [5] SHEN G. Recent advances of flexible sensors for biomedical applications[J]. Prog Nat Sci-Mater, 2021, 31(6): 872–882.
- [6] ROCHA H, SEMPRIMOSCHNIG C, NUNES J P. Sensors for process

and structural health monitoring of aerospace composites: A review[J]. Eng Struct, 2021, 237: 112231.

- [7] RATO T J, NEVES D M G, ANTUNES A, et al. A systematic PAT soft sensor screening and development methodology applied to the prediction of free fatty acids in industrial biodiesel production[J]. Fuel, 2020, 282(2020): 118800.
- [8] YAMASHITA T, KOBAYASHI T. Smart table tennis racket using a rubber mounted ultrathin piezoelectric sensor array[J]. Sens Mater, 2021, 33(3): 1081–1089.
- [9] WANG S-H. The optimization design of thin piezoelectric force sensor and theoretical analysis of static loading estimation[J]. J Low Freq Noise V, 2019, 40(1): 577–587.
- [10] WANG L, WANG K, HU H, et al. Inkjet jet failures detection and droplets speed monitoring using piezo self-sensing[J]. Sens Actuat A Phys, 2020, 313: 112178.
- [11] SURMENEV R A, CHERNOZEM R V, PARIY I O, et al. A review on piezo- and pyroelectric responses of flexible nano- and micropatterned polymer surfaces for biomedical sensing and energy harvesting applications[J]. Nano Energy, 2021, 79: 105442.
- [12] ZHANG Z, WU P, ONG K P, et al. Electronic properties of A-site substituted lead zirconate titanate: Density functional calculations[J]. Phys Rev B, 2007, 76(12): 125102.
- [13] XIA X, JIANG X, CHEN C, et al. Effects of Cr_2O_3 doping on the microstructure and electrical properties of $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ lead-free ceramics[J]. Front Mater Sci, 2016, 10(2): 203–210.
- [14] WANG H, XIA S, WANG T, et al. Growth of $\langle 110 \rangle$ oriented soft lead zirconate titanate single crystals via solid-state single crystal growth method[M]. 2021 IEEE ISAF, 2021: 1–3.
- [15] MCKINLEY I M, KANDILIAN R, PILON L. Waste heat energy harvesting using the Olsen cycle on $0.945\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.055PbTiO_3 single crystals[J]. Smart Mater Struct, 2012, 21(3): 035015.
- [16] BAKARIĆ T, ROJAC T, ABELLARD A P, et al. Effect of pore size and porosity on piezoelectric and acoustic properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ceramics[J]. Adv Appl Ceram, 2016, 115(2): 66–71.
- [17] RINGGAARD E, LAUTZENHISER F, BIERREGAARD L M, et al. Development of porous piezoceramics for medical and sensor applications[J]. Materials (Basel), 2015, 8(12): 8877–8889.
- [18] WADA S, MASE Y, SHIMIZU S, et al. Piezoelectric properties of porous potassium niobate system ceramics[J]. Key Eng Mater, 2011, 485: 61–64.
- [19] BARTHELAT F. Biomimetics for next generation materials[J]. Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2007, 365(1861): 2907–2919.
- [20] MUNCH E, LAUNEY M E, ALSEM D H, et al. Tough, bio-inspired hybrid materials[J]. Science, 2008, 322(5907): 1516–1520.
- [21] ZHANG Y, ROSCOW J, LEWIS R, et al. Understanding the effect of

- porosity on the polarisation-field response of ferroelectric materials[J]. *Acta Mater*, 2018, 154(2018): 100–112.
- [22] ZHANG Y, XIE M, ROSCOW J, et al. Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications[J]. *J Mater Chem A Mater*, 2017, 5(14): 6569–6580.
- [23] ROSCOW J I, ZHANG Y, KRAŠNY M J, et al. Freeze cast porous barium titanate for enhanced piezoelectric energy harvesting[J]. *J Phys D*, 2018, 51(22): 225301.
- [24] SHROUT T R, ZHANG S J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?[J]. *J Electroceramics*, 2007, 19(1): 113–126.
- [25] KANG M G, JUNG W S, KANG C Y, et al. Recent progress on PZT based piezoelectric energy harvesting technologies[J]. *Actuators*, 2016, 5(1): 5.
- [26] SATHYANARAYANA C N, RAJA S, RAGAVENDRA H M. procedure to use PZT sensors in vibration and load measurements[J]. *Smart Mater Res*, 2013, 2013(1): 1–9.
- [27] VARAPRASAD A M, KRISHNAN R. PZT-polymer composites for transducers of hydrophone systems[J]. *Sens Actuator*, 1988, 14(4): 361–368.
- [28] SHI Q, AN Z, TSUNG C K, et al. Ice-templating of core/shell microgel fibers through ‘bricks-and-mortar’ assembly[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(24): 4539–4543.
- [29] ZHANG Y, ZHOU K, BAO Y, et al. Effects of rheological properties on ice-templated porous hydroxyapatite ceramics[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2013, 33(1): 340–346.
- [30] DEVILLE S, SAIZ E, TMSIA A P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(32): 5480–5489.
- [31] BAO Y, HUANG B, ZHOU K, et al. Hierarchically structured lead-free barium strontium titanate for low-grade thermal energy harvesting[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 18761–18772.
- [32] ZHAO B, SHAO G, FAN B, et al. Facile synthesis and novel microwave electromagnetic properties of flower-like Ni structures by a solvothermal method[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2014, 25(8): 3614–3621.
- [33] BOWEN C R, ALMOND D P. Modelling the ‘universal’ dielectric response in heterogeneous materials using microstructural electrical networks[J]. *Mater Sci Technol*, 2006, 22(6): 719–724.
- [34] ZHANG Y, XIE M, ROSCOW J, et al. Dielectric and piezoelectric properties of porous lead-free $0.5\text{Ba}(\text{Ca}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2019, 112(2019): 426–431.
- [35] 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.
- [36] NIE H C, FENG N B, CHEN X F, et al. Enhanced ferroelectric properties of intragranular-porous $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramic fabricated with carbon nanotubes[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(3): 642–645.
- [37] ZHOU C, ZHANG J, SU W, et al. Large thickness-mode electromechanical coupling and good temperature stability of 1–3 PZT/epoxy composites[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2021, 32(4): 4705–4712.
- [38] ZHANG Y, BAO Y, ZHANG D, et al. Porous PZT ceramics with aligned pore channels for energy harvesting applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(10): 2980–2983.
- [39] ZENG T, DONG X L, CHEN H, et al. The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application[J]. *Mater Sci Eng*, 2006, 131(1-3): 181–185.
- [40] ZENG T, DONG X, CHEN S, et al. Processing and piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. *Ceram Int*, 2007, 33(3): 395–399.
- [41] LIU W, XU J, LV R, et al. Effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 2005–2010.
- [42] ZHANG Y, XIE M, ROSCOW J, et al. Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications[J]. *J Mater*, 2017, 5: 6569–6580.
- [43] ZHANG M, SUN H, LIU X, et al. Structural design of PZT porous ceramics obtained via free-casting by ice-templating and performance exploration[J]. *Mater Res Bull*, 2020, 127(2020): 110862.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



叶晶晶, 中南大学粉末冶金研究院硕士研究生, 研究方向为压电陶瓷在传感领域中的应用。



张妍, 中南大学粉末冶金研究院教授, 博士生导师, 中国材料研究学会理事, 入选国家海外高层次人才、欧盟“玛丽居里学者”、德国“资深洪堡学者”、湖南省“百人计划”青年人才。在国内外顶级期刊发表论文 60 余篇, 先后主持和参与国家重点研发计划项目课题和湖南省重点研发计划项目等省部级项目 10 余项。主要研究方向为铁电电压功能材料的制备技术和应用研究。