

光固化成型制备多孔钛酸钡压电陶瓷

邹忠良, 赖智浩, 罗浩峰, 陈 燕, 纪轩荣

(广东工业大学机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 钛酸钡压电陶瓷具有良好的压电性能和较大的介电常数, 但其较高的密度和声阻抗, 限制了其在传感器、水听器换能器中的广泛应用。本工作通过引入不同质量分数的聚甲基丙烯酸甲酯[PMMA, 0~20%(质量分数)], 粒径~15 μm 制备多孔钛酸钡压电陶瓷, 系统研究了 PMMA 含量对陶瓷的微观形貌、相结构、电学性能以及声阻抗的影响。当 PMMA 含量为 20% 时, 样品的孔隙率为 25.7%、压电常数 d_{33} 为 135 pC/N、介电常数 ϵ_r 为 407、声阻抗 Z 为 15.25 MRayls; 与未添加 PMMA 的致密陶瓷(孔隙率为 6.0%、 d_{33} =223 pC/N、 ϵ_r =1255、 Z =23.12 MRayls)相比, 随着 PMMA 含量的增加, 陶瓷中引入的气孔显著增多, 导致陶瓷的密度和声阻抗明显降低, 同时伴随压电与介电性能逐步下降。结果表明, 采用光固化成型技术制备多孔钛酸钡陶瓷, 通过添加不同含量的 PMMA 调控其压电陶瓷的电学性能, 同时保持良好的电学性能, 从而拓展其在声学器件中的应用潜力。

关键词: 光固化成型; 钛酸钡; 多孔压电陶瓷

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-1955-08

网络出版时间: 2026-05-12



压电陶瓷因其具有优异的压电性能和介电性能, 被广泛应用于超声换能器领域。目前, 锆钛酸铅(PZT)凭借其高压电常数和良好的成本效益成为主流材料。然而, 铅元素在生产与加工过程中容易对环境造成污染。钛酸钡无铅压电陶瓷因具良好的压电性能而受到广泛关注^[1-3]。但是, 在需要良好声阻抗匹配性能或较高耐热性的应用场合, 致密型压电陶瓷往往难以满足需求。多孔压电陶瓷通过引入气相可显著降低材料密度与声阻抗, 同时具有优良的热稳定性, 受到越来越多的关注, 已在超声换能器、水听器等传感器中展现出良好的应用前景^[4-7]。

目前, 多孔压电陶瓷的制备方法主要包括聚合物造孔剂烧蚀法(BURPS)、冷冻铸造法与凝胶注模法等。造孔剂烧蚀法为将聚合物与陶瓷粉混合成型后烧结, 聚合物在高温分解得多孔陶瓷, 制备工艺相对简单^[8, 9]。冷冻铸造法通过溶剂定向冻结并升华形成贯通孔道的多孔结构, 可实现低收缩率及良好取向性的陶瓷制备; 但陶瓷微观结构易受冻结速率、温度梯度等工艺参数的影响^[10, 11]。凝胶注模法通过

有机单体和交联剂的聚合形成三维网络, 实现坯体整体固化, 能制备形状复杂、结构均匀的多孔陶瓷, 但该工艺通常涉及有毒有机试剂且成本较高^[12, 13]。而多孔陶瓷的成型方法普遍依赖于干压或模具成型, 相比之下, 数字光处理(DLP)作为光固化增材制造技术的一种, 具有高分辨率、快速固化、面曝光及成本低等优势^[14], 已成为压电陶瓷精密制造的研究热点^[15-19]。然而, DLP 技术在多孔压电陶瓷的可控制备中仍面临着挑战。尽管 DLP 能够实现宏观尺度上多孔结构的成形, 但受限于设备分辨率、陶瓷粉体粒径分布以及打印浆料的光散射带来的过固化等因素, 难以直接成型孔径达微米量级、尺寸均一且空间分布均匀的微孔结构。相比之下, 在陶瓷内部引入微米级气孔能够有效地降低材料的声阻抗并调控电学性能。为了克服 DLP 技术在微观孔隙调控上的局限性, 在保持其宏观自由成形优势的同时, 引入造孔剂烧蚀工艺, 能与 DLP 形成宏-微跨尺度协同设计策略, 以实现多级孔陶瓷的可控制备。

收稿日期: 2025-12-28。 修订日期: 2025-01-22。

基金项目: 广东省自然科学基金(2023A1515011620, 2025A1515010426)。

第一作者: 邹忠良(2002), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈 燕(1983), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-12-28. Revised date: 2026-01-22.

First author: ZOU Zhongliang (2002-), male, Master candidate.

E-mail: 570659304@qq.com

Correspondent author: CHEN Yan (1983-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yanchen@gdut.edu.cn

基于 DLP 打印技术, 聚焦于 3D 陶瓷浆料的固有特性(如流变性能与固化性能)对陶瓷结构与性能的影响, 将 3D 技术与造孔剂烧失法相结合, 通过调控造孔剂(PMMA)的含量[(0~20%)(质量分数)]制备出不同孔隙率的多孔钛酸钡陶瓷, 系统研究了 PMMA 对打印浆料特性及其所制备多孔陶瓷性能的综合影响。本工作不仅拓展了多孔压电陶瓷的制备工艺, 为后续 3D 打印宏-微复合多孔复杂结构陶瓷的研究奠定基础, 也为面向传感器、换能器等功能器件的复杂结构设计及基于孔隙率调控的性能定制化提供了新的技术支持。

1 实验

1.1 钛酸钡打印浆料的制备

本工作采用钛酸钡含量为 82% 的陶瓷浆料, 将钛酸钡粉体(500 nm)、光敏树脂和分散剂作为原料加入黑色聚乙烯塑料罐中混合均匀后, 再加入适量的氧化锆研磨球, 并分别引入质量分数为 5%、10%、15%、20% 的 PMMA 微球。在均质机(深圳中毅科技有限公司, ZYMC-180V)中以 2000 r/min 搅拌 2 min, 使钛酸钡粉体与 PMMA 均匀分散于浆料体系中。随后, 将适量浆料置于 DLP 光固化 3D 打印机(浙江迅实科技有限公司, TC-II 型)料盘并铺平, 将设计好的三维模型以 stl 格式导入控制计算机进行打印。打印样品尺寸为 $\phi 12\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 切片厚度设置为 50 μm 。

1.2 多孔钛酸钡坯体的脱脂与烧结

打印的多孔钛酸钡坯体在烧结前需进行脱脂处理。为确定脱脂过程中的温度区间及升温制度, 对含 PMMA 的多孔钛酸钡坯体进行了 TGA-DTG 分析(图 1)。在真空条件下进行测试, 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。由图 1 可见, 坯体质量在约 220 $^{\circ}\text{C}$ 开始逐渐下降, 说明体系中的光敏树脂与 PMMA 在该温度区间开始发生热分解; 质量损失过程持续至约 500 $^{\circ}\text{C}$, 此后质量趋于稳定。DTG 曲线反映了质量变化的速率随温度的变化特征, 在 220 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 变化速率明显增大, 并在约 377 $^{\circ}\text{C}$ 达到峰值, 表明此阶段为有机组分分解最为剧烈的温区; 在 440~500 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现一段缓慢变化区, 对应残余树脂或中间产物的进一步分解; 当温度升至 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 失重速率基本保持不变, 说明坯体内的有机物已完全排除。

根据 TGA-DTG 分析结果, 制定了对多孔钛酸钡坯体的两步脱脂工艺, 如图 2 所示。第一步为真空脱脂, 使树脂及 PMMA 在低氧条件下缓慢分解,

避免因快速氧化而导致的局部应力; 第二步为空气气氛下脱脂, 用于将前一阶段形成的碳残留充分氧化排出, 进一步去除坯体内部残余有机物, 以形成预期孔隙结构。真空脱脂和空气脱脂均在 420 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h, 以保证有机组分充分分解。

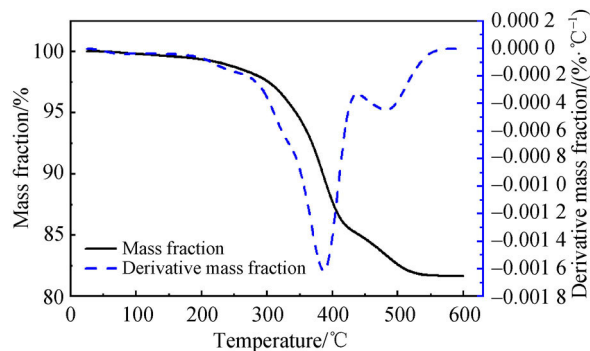


图 1 多孔钛酸钡坯体 TGA-DTG 曲线

Fig. 1 TGA-DTG curves of porous barium titanate green body

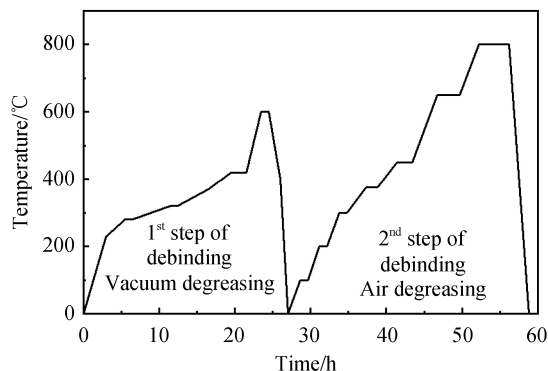


图 2 多孔钛酸钡坯体脱脂曲线

Fig. 2 Debinding curve of porous barium titanate green body

多孔钛酸钡在脱脂前后及烧结后的状态如图 3 所示。由图 3 可见, 脱脂后的坯体仅发生体积收缩, 表面未出现裂纹或明显变形, 说明两步脱脂过程能够有效避免内部缺陷的产生。由于钛酸钡的烧结温度较高, 为减轻烧结过程中的热变形, 在烧结时将坯体埋置于平均粒径约 500 nm 的氧化铝粉末中, 以提高其受热均匀性。最终在 1320 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 得到多孔钛酸钡陶瓷样品, 整体成型完整、结构均匀。

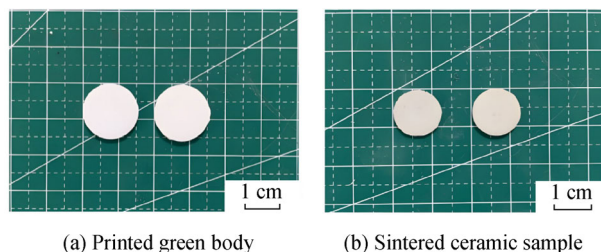


图 3 3D 打印多孔钛酸钡陶瓷的照片

Fig. 3 Photos of 3D-printed porous barium titanate ceramics

1.3 样品表征

样品的密度用阿基米德法测量。采用美国 Perkin Elmer 公司 TGA 4000 型热重分析仪测试热重曲线。采用奥地利安东帕公司 MCR301 型旋转流变仪测定钛酸钡浆料的黏度。采用捷克泰斯肯公司 LYRA3 XMU 型扫描电子显微镜观察样品微观结构。采用荷兰帕纳科公司 X'PertPRO 型 X 射线衍射仪对陶瓷进行 XRD 测量。采用英国 Wayne Kerr 公司 6500B 型精密阻抗分析仪表征样品的室温介电常数、介电损耗、谐振频率、反谐振频率等参数。采用中国科学院声学研究所 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电常数。烧结样品经过研磨与抛光处理后, 在 60 °C 硅油中施加 3 kV/mm 电场保温极化 15 min, 完成电学性能测试前的极化处理。采用咸阳惠远自动化设备有限公司 FJH-3/20KV 型压电极化装置对样品进行极化。材料的声阻抗可以通过式(1)和式(2)计算得到^[20]:

$$C = \frac{d \cdot C_w}{d + t \cdot C_w} \quad (1)$$

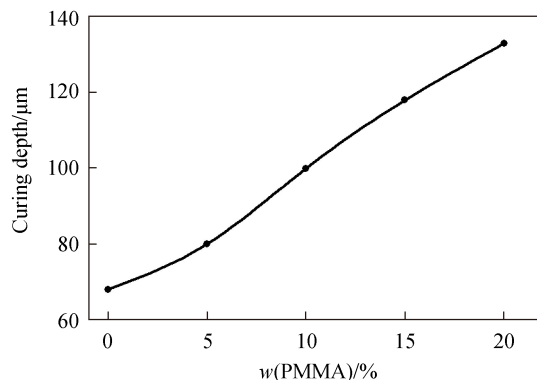
$$Z = \rho \cdot C \quad (2)$$

式中: C 为样品声速; d 为样品厚度; t 为插入样品引起的声脉冲传播时间变化, 时间缩短即脉冲波形前移时取负值, 时间延长即脉冲波形后移时取正值; C_w 为水中声速(1500 m/s); Z 为样品的声阻抗; ρ 为样品的密度。样品的声速采用插入取代法进行测定(GB/T 18022—2000《声学 1~10 MHz 频率范围内橡胶和塑料纵波声速与衰减系数的测量方法》将样品在测试水槽中的发射换能器与接收换能器之间, 通过测量插入样品前后声脉冲信号传播时间的变化, 计算得到声速。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 含量对固化深度的影响

采用 DLP 打印机的紫外点光源对不同 PMMA 含量的钛酸钡浆料进行固化深度测试, 光强为 1820 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 单次曝光时间为 20 s。测试得到的固化深度随 PMMA 含量变化关系如图 4 所示。由图 4 可见, 随着 PMMA 造孔剂含量的增加, 浆料的固化深度呈现出逐渐上升趋势: 当未添加 PMMA 时, 浆料的固化深度约为 67 μm ; 当 PMMA 含量增至 20% 时, 固化深度提升至 133 μm , 该现象主要归因于浆料体系中折射率匹配程度的改善。PMMA 的引入降低了浆料中的光散射, 使紫外光在浆料中的有效传播深度增加, 固化深度增加。



w—Mass fraction.

图 4 不同 PMMA 含量的钛酸钡浆料固化深度

Fig. 4 Curing depth of barium titanate slurry with different polymethyl methacrylate (PMMA) contents

2.2 PMMA 含量对浆料流变性能的影响

钛酸钡的固含量对浆料的流变性能和可打印性具有显著影响, 根据前期研究基础^[21], 当钛酸钡含量为 82% 时, 浆料黏度适中, 兼顾良好的打印精度及性能。因此本研究采用了钛酸钡固含量为 82% 的浆料。图 5 显示了不同 PMMA 含量对钛酸钡陶瓷浆料流变性能的影响。由图 5 可见, 随着 PMMA 含量的增加, 浆料黏度持续增加, 这一趋势可归因于单位体积内颗粒数量增多, 导致流动性降低。当 PMMA 含量达到 20% 时, 浆料的黏度显著增大, 表明填料浓度已接近临界阈值。在此条件下, 颗粒间的摩擦作用和相互作用加剧, 从而阻碍了浆料在剪切应力作用下的流动行为。

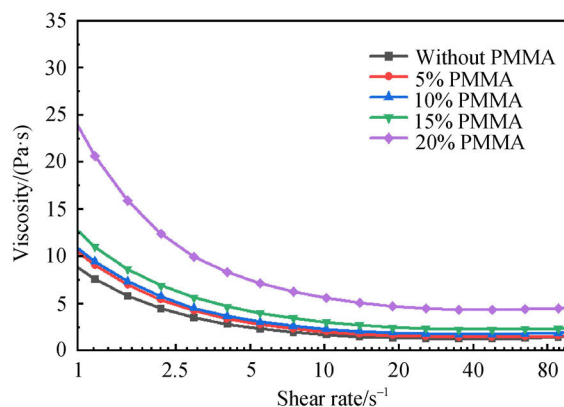


图 5 不同 PMMA 含量打印浆料的黏度与剪切速率关系曲线
Fig. 5 Relationship between viscosity and shear rate of printing slurry with different PMMA contents

2.3 PMMA 含量对钛酸钡微观结构的影响

图 6 为不同 PMMA 固含量下多孔钛酸钡陶瓷的 SEM 微观结构。由图 6 可见, 其孔径与所使用的

PMMA 粒径($\sim 15\ \mu\text{m}$)基本一致, 表明 PMMA 在升温过程中能够分解形成尺寸可控的封闭孔隙结构。随着 PMMA 的含量从 0 增加到 20%, 孔隙数量逐渐增多, 孔隙壁较为平整, 多呈闭孔状, 但在孔隙壁周围可见少量微小的气孔状缺陷, 这与 PMMA 分

解时局部气体滞留或烧结初期排气受限有关, 该现象在相关多孔陶瓷体系中已有报道^[22]。随着 PMMA 含量的增加, 孔隙率提升, 未出现大范围连续裂纹或结构崩塌, 表明材料在烧结过程中保持了较好的结构完整性。

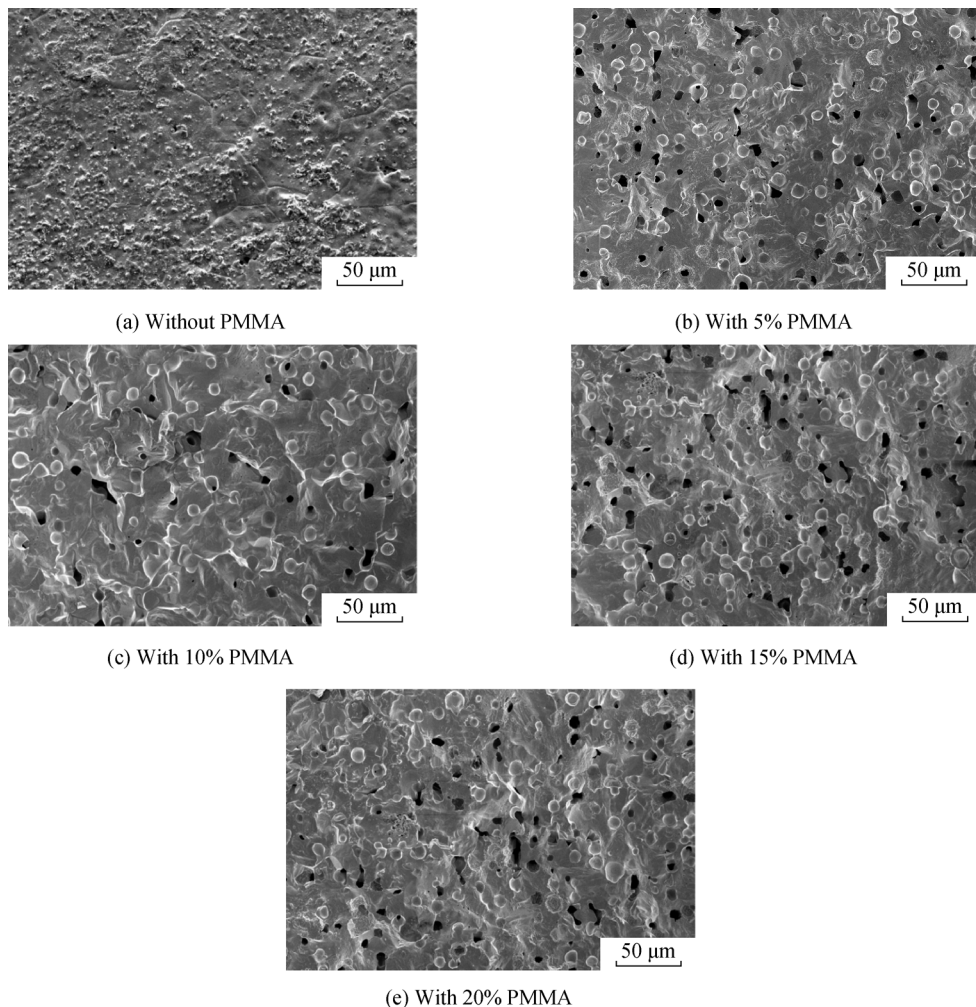


图 6 不同 PMMA 含量的钛酸钡陶瓷微观形貌照片

Fig. 6 Microscopic morphology images of barium titanate ceramics with different PMMA contents

2.4 PMMA 含量对钛酸钡相结构的影响

图 7 为不同 PMMA 含量(0~20%)多孔钛酸钡陶瓷的 XRD 谱。由图 7 可见, 多孔钛酸钡陶瓷均呈纯钙钛矿特征, 未出现其余杂相峰, 说明在采用 PMMA 制备多孔钛酸钡陶瓷时, PMMA 在升温的过程中仅参与气化解, 不会与样品发生化学反应从而诱发变相或第二相^[22, 23], 钛酸钡晶粒在烧结过程中具有良好的结晶度。

2.5 PMMA 含量对钛酸钡收缩率、密度及孔隙率的影响

孔隙结构的演变进一步影响了样品在脱脂—烧结过程中的尺寸收缩行为。随着 PMMA 用量增加,

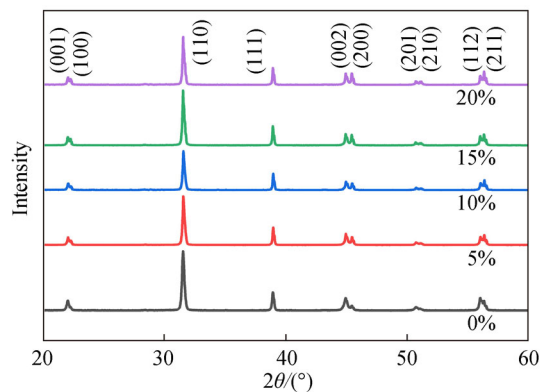


图 7 不同 PMMA 含量多孔钛酸钡陶瓷的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of porous barium titanate ceramics with different PMMA contents

多孔钛酸钡样品在脱脂-烧结过程中表现出明显的尺寸收缩。图 8 为多孔钛酸钡陶瓷轴、径向收缩率随 PMMA 含量变化曲线。由图 8 可见, PMMA 由 0 增加到 20%, 多孔钛酸钡陶瓷的轴向收缩率均增大, 轴向收缩率由 11% 增加至 29%, 径向收缩率由 14% 增加至 26%, 轴向收缩率的增大速率高于径向收缩率, 这是因为 DLP 成型的坯体呈层叠结构, 坯体打印方向上的约束程度较弱, 易形成自由度相对较高的表面, 进而使得坯体在后续热处理过程中沿该方向发生更显著的收缩与致密化, 从而产生高于径向的轴向收缩率。

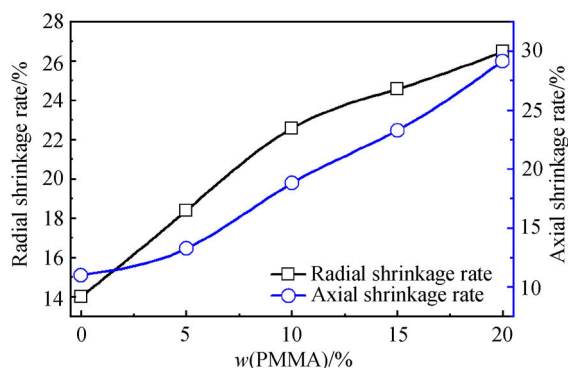


图 8 多孔钛酸钡陶瓷轴、径向收缩率随 PMMA 含量变化曲线

Fig. 8 Axial and radial shrinkages of porous barium titanate ceramics with different PMMA content

表 1 为不同 PMMA 含量的多孔钛酸钡陶瓷的孔隙率、密度和声阻抗。由表 1 可知, 随着 PMMA 含量增加, 脱脂过程中形成的气孔数量上升, 导致烧结后样品陶瓷固相占比较低, 这一变化直接体现在样品的密度下降与孔隙率上升上。多孔钛酸钡陶瓷的密度由 5.66 g/cm^3 下降至 4.47 g/cm^3 , 孔隙率则从 6.0% 增加到 25.7%。孔隙率的提高不仅影响样品的致密化程度和烧结收缩行为, 也决定了其声学性能的变化趋势。随着孔隙的增多, 样品声阻抗 Z 由 23.12 MRayls 降至 15.25 MRayls, 更接近水和生物

表 1 PMMA 的含量对钛酸钡陶瓷的孔隙率、密度和声阻抗的影响

Table 1 Effects of PMMA content on porosity, density and acoustic impedance of barium titanate ceramics

w(PMMA)/%	Porosity/%	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Acoustic impedance/ MRayl
0	6.0	5.66	23.12
5	12.5	5.26	21.04
10	19.3	4.85	19.81
15	24.2	4.56	17.80
20	25.7	4.47	15.25

组织的声阻抗(1.5 MRayls)。该多孔结构有利于提升声阻抗匹配程度, 从而提高声波传输效率, 更易实现与水 and 生物组织的匹配。

2.6 PMMA 含量对多孔钛酸钡电学性能的影响

图 9 为不同 PMMA 添加量对多孔钛酸钡陶瓷的压电常数与机电耦合系数的影响规律。随着 PMMA 含量的增加, 样品的压电常数由 223 pC/N 单调降至 135 pC/N , 该现象可归因于 PMMA 含量提升导致孔隙率升高, 压电相体积分数相应降低, 从而削弱材料的整体压电响应。此外, 在极化过程中, 较高的孔隙率可能导致电场在孔隙附近局部集中, 引发陶瓷内部极化不均匀, 进一步降低有效压电常数^[24]。但是厚度机电耦合系数 k_t 并非随孔隙率增加而单调下降, 其数值可在一定的孔隙结构下得到优化^[25], 当 PMMA 含量小于 10% 时, k_t 随着 PMMA 含量的增加而变大, 由 0.36 上升至 0.42, 随着 PMMA 含量的继续增大, 大量的孔隙会导致陶瓷内部结构的破坏, 从而导致 k_t 大幅下降, 当 PMMA 含量为 20%, k_t 仅为 0.18。

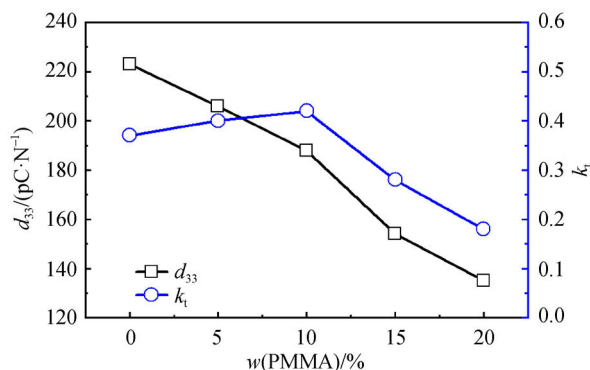


图 9 不同 PMMA 含量多孔钛酸钡陶瓷的压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_t

Fig. 9 Piezoelectric constant d_{33} and electromechanical coupling coefficient k_t of porous barium titanate ceramics with different PMMA content

多孔钛酸钡陶瓷(极化)在 1kHz 下的介电性能随孔隙率的变化趋势如图 10 所示。由图 10 可见, 随着 PMMA 含量提高, 介电常数 ϵ_r 由 1255 显著下降至 407。这是由于空气相的引入相当于稀释了陶瓷基体中的有效极化介质, 降低了体系的等效介电常数; 同时, 介电损耗 $\tan\delta$ 整体维持在 0.01~0.04 范围内, 随孔隙率上升呈现轻微波动, 始终保持较低水平。

图 11 为不同 PMMA 含量多孔钛酸钡陶瓷(未极化)的介电温谱。由图 11 可见, 多孔钛酸钡陶瓷的居里温度(T_c)几乎保持不变, 约为 130°C , 表明居里温度受 PMMA 含量影响较小。

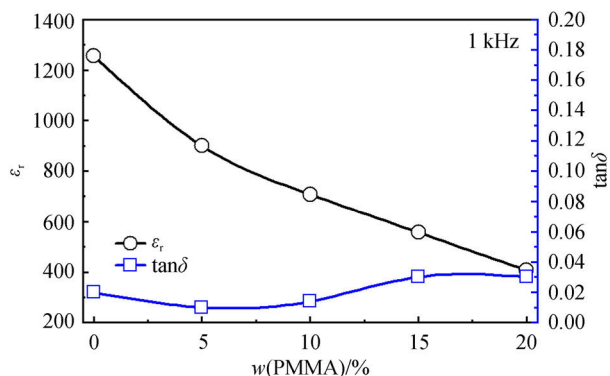


图 10 PMMA 含量对多孔钛酸钡陶瓷的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 的影响

Fig. 10 Effect of PMMA content on dielectric constant ϵ_r and dielectric loss $\tan\delta$ of porous barium titanate ceramics

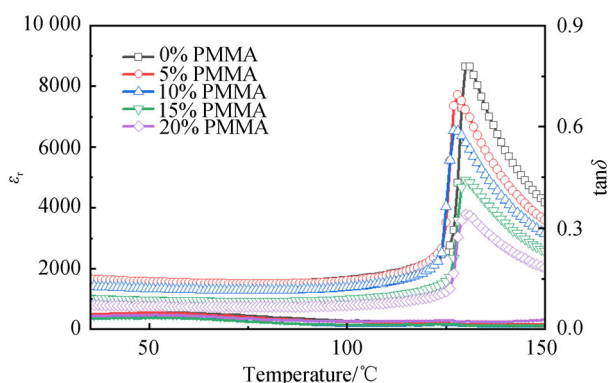


图 11 不同 PMMA 含量多孔钛酸钡陶瓷的介电温谱(10 kHz)

Fig. 11 Dielectric temperature spectra of porous barium titanate ceramics with different PMMA contents

随着 PMMA 含量从 5% 增加到 20%，所制备的钛酸钡多孔陶瓷孔隙率由 12.5% 上升到 25.7%，压电常数 d_{33} 呈现单调递减的趋势，当孔隙率为 25.7 时达到最小值 135 pC/N；介电常数 ϵ_r 随孔隙率增加逐渐降低，从 900 下降至 407，声阻抗 Z 则由 21.04 MRayl 缓慢降至 15.25 MRayl。在相近孔隙率 (~20%) 水平下，与采用干压结合 BURPS 工艺制备的多孔钛酸钡^[26] (d_{33} ~100 pC/N, ϵ_r ~900, Z ~15 MRayl) 相比，本研究样品表现出显著更高的压电常数，相当的介电常数及略高的声阻抗。上述结果表明，DPL3D 打印结合 BURPS 工艺在多孔压电陶瓷性能调控方面具有潜在优势。

3 结论

采用 DLP 光固化成型技术制备了不同孔隙率多孔钛酸钡陶瓷，研究了不同孔隙率对压电陶瓷的性能的影响，主要结论如下：

1) PMMA 的加入主要改变了陶瓷的微观孔隙

形貌，并未对材料的晶体结构产生影响。

2) PMMA 的引入导致陶瓷体密度降低，进而使声阻抗减小；随着孔隙率的提高，多孔钛酸钡陶瓷的压电常数与介电常数均呈现下降趋势，而介电损耗始终保持在较低水平，表现出良好的稳定性。

3) 光固化成型技术兼具高精度与快速成型的优势，为多孔压电陶瓷在复杂结构传感器中的应用提供了有效途径。

参考文献:

- [1] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84–87.
- [2] MINATTO F D, MILAK P, DE NONI A, et al. Multilayered ceramic composites—A review[J]. Adv Appl Ceram, 2015, 114(3): 127–138.
- [3] 陈柳莉, 陈燕, 纪轩荣. 光固化成型制备钛酸钡基 1–3 型压电复合材料[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 154–160.
- [4] CHEN Liuli, CHEN Yan, JI Xuanrong. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(1): 154–160.
- [5] HAMMEL E C, IGHODARO O L R, OKOLI O I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review[J]. Ceram Int, 2014, 40(10): 15351–15370.
- [6] MARSELLI S, PAVIA V, GALASSI C, et al. Porous piezoelectric ceramic hydrophone[J]. J Acoust Soc Am, 1999, 106(2): 733–738.
- [7] AMINI M H, COYLE T W, SINCLAIR T. Porous ceramics as backing element for high-temperature transducers[J]. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, 2015, 62(2): 360–372.
- [8] WILL J, MELCHER R, TREUL C, et al. Porous ceramic bone scaffolds for vascularized bone tissue regeneration[J]. J Mater Sci Mater Med, 2008, 19(8): 2781–2790.
- [9] KUMAR B P, KUMAR H H, KHARAT D K. Study on pore-forming agents in processing of porous piezoceramics[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2005, 16(10): 681–686.
- [10] TAN J T, LI Z R. Fabrication and electrical properties of porous BS-0.64PT high temperature piezoceramics using polystyrene microsphere[J]. Ceram Int, 2015, 41: S414–S420.
- [11] DIXIT P, SETH S, RAWAL B, et al. Freeze casting of lamellar-structured porous lead-free $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$ piezoceramic with remarkable enhancement in piezoelectric voltage constant and hydrostatic figure of merit[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(5): 5393–5403.
- [12] YAN M Y, ZHONG J W, LIU S W, et al. Flexible pillar-base structured piezocomposite with aligned porosity for piezoelectric energy harvesting[J]. Nano Energy, 2021, 88: 106278.
- [13] GUO D, CAI K, HUANG Y, et al. Water based gelcasting of lead zirconate titanate[J]. Mater Res Bull, 2003, 38(5): 807–816.
- [14] YANG A K, WANG C G, GUO R, et al. Effects of sintering behavior on microstructure and piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. Ceram Int, 2010, 36(2): 549–554.
- [15] NAM J, KIM M. Advances in materials and technologies for digital light processing 3D printing[J]. Nano Conver, 2024, 11(1): 45.
- [16] CHENG Z H, CHEN L L, LIAO Y H, et al. The effect of solid content on the anisotropy for 3D printed barium titanate piezoelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2024, 50(23): 50697–50703.
- [17] LIU C L, DU Q P, ZHANG C, et al. Fabrication and properties of

- BaTiO₃ ceramics *via* digital light processing for piezoelectric energy harvesters[J]. Addit Manuf, 2022, 56: 102940.
- [17] LIU C L, DU Q P, ZHOU H, et al. 3D printing of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics *via* digital light processing (DLP)[J]. Ceram Int, 2023, 49(17): 28492–28499.
- [18] ZHENG K, DING D F, QUAN Y, et al. 3D printing orientation controlled PMN–PT piezoelectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(6): 2408–2416.
- [19] WU Z P, CHEN L L, ZOU Z L, et al. 3D-printed PMN-PT ceramics for piezoelectric composite applications[J]. Ceram Int, 2025, 51(22): 36123–36133.
- [20] 冯若, 陈兆华, 朱正亚, 等. 用脉冲插入取代法研究物质的超声性质[J]. 声学技术, 1983, 2(4): 28–31.
FENG Ruo, CHEN Zhaohua, ZHU Zhengya, et al. Tech Acoust, 1983, 2(4): 28–31.
- [21] 程健. 基于 3D 打印技术制备无铅压电陶瓷的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
CHENG Jian. Study on the preparation of lead-free piezoelectric ceramics based on 3D printing technology[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.
- [22] Ertug B. Electrical conductivity and hysteresis characteristic of BaTiO₃-based sensors with Polymethyl Metacrylate (PMMA) pore former[J]. Sens. Mater, 2013, 25(5): 309–321.
- [23] CURECHERIU L, LUKACS V A, PADURARIU L, et al. Effect of porosity on functional properties of lead-free piezoelectric BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃ porous ceramics[J]. Materials, 2020, 13(15): 3324.
- [24] ROSCOW J I, LEWIS R W C, TAYLOR J, et al. Modelling and fabrication of porous sandwich layer barium titanate with improved piezoelectric energy harvesting figures of merit[J]. Acta Mater, 2017, 128: 207–217.
- [25] RINGGAARD E, LAUTZENHISER F, BIERREGAARD L M, et al. Development of porous piezoceramics for medical and sensor applications[J]. Materials, 2015, 8(12): 8877–8889.
- [26] 景奇, 李晓娟. 多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性[J]. 物理学报, 2019, 68(5): 220–226.
JING Qi, LI Xiaojuan. Acta Phys Sin, 2019, 68(5): 220–226.

作者贡献声明:

邹忠良: 论文构思、撰写初稿、分析综合数据并推导结论

罗浩峰: 调查研究、设计实验方案、数据处理

赖智浩: 调查研究、绘制图表、验证

陈 燕: 提供资源、监督指导、审阅与修订

纪轩荣: 提供资源、获取资助、审阅与修订

Preparation of Porous Barium Titanate Piezoelectric Ceramics *via* Digital Light Processing-Based Photopolymerization

ZOU Zhongliang, LAI Zhihao, LUO Haofeng, CHEN Yan, JI Xuanrong

(College of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Extend Abstract

Introduction Compared with dense ceramics, porous ceramics exhibit lower density and acoustic impedance, as well as excellent thermal resistance, enabling their broader application in hydrophones, high-temperature ultrasonic transducer backing layers, biopiezoelectric devices, and related fields. However, conventional fabrication methods for porous ceramics, such as freeze-casting and gelcasting, are often associated with complex processing procedures. The digital light processing (DLP) additive manufacturing technique offers several advantages, *i.e.*, high resolution, rapid curing, uniform surface exposure, and low production cost, making it a promising alternative for fabricating complex porous ceramic structures. Lead-free barium titanate piezoelectric ceramics have attracted much attention due to their favorable piezoelectric performance. In this study, porous barium titanate ceramics with varying porosity levels were fabricated *via* DLP 3D printing by adjusting the content of polymethyl methacrylate (PMMA) from 0 to 20%. The influence of porosity on the phase structure, microstructure, and electrical properties of the ceramics was systematically investigated.

Methods A ceramic slurry containing 82% barium titanate (BTO), composed of BTO powder (500 nm), photosensitive resin, and dispersant, was mixed with PMMA microspheres (15 μm) at different mass fractions of 5%, 10%, 15% and 20%, respectively. The mixture was homogenized at 2000 r/min by a homogenizer (ZYE, ZYMC-180V) for 2 min. Subsequently, the designed 3D model in STL format was imported into the control computer for DLP printing. The printed samples had dimensions of φ12mm×2 mm, with a layer thickness of 50 μm. After printing, the green bodies were subjected to a two-step debinding process (*i.e.*, firstly under vacuum and then in an air atmosphere) and then sintered. The sintered samples were ground, polished, and coated with gold electrodes. The poling was performed in an electric field of 3 kV/mm in silicone oil at 60 °C for 15 min. The microstructure of the samples was determined by field emission scanning electron microscopy (LYRA 3 XMU, Tescan Co., CZ). The phase composition of the BTO ceramics was determined by X-ray diffraction (X'Pert PRO, PANalytical B.V., the Netherlands). The sample density was determined based on the Archimedes principle. The dielectric properties were measured by precision impedance analysis (6500B, Wayne Kerr Co., UK), while the piezoelectric coefficient (d_{33}) was evaluated by a d_{33} meter (ZJ-3A, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, China).

Results and discussion The results show that the porosity of barium titanate ceramics gradually increases as the PMMA content

increases from 0 to 20%. The porous ceramics exhibit closed, spherical pores, with pore sizes closely matching the particle size of the employed PMMA (approximately 15 μm). The axial shrinkage ratio of the ceramics increases from 11% to 29%, and the radial shrinkage increases from 14% to 26%. This anisotropic shrinkage behavior is attributed to the layer-by-layer printing process, resulting in a greater axial shrinkage relative to the radial direction. Besides, after the introduction of the air phase, the bulk density decreases from 5.7 g/cm³ to 4.5 g/cm³, the porosity increases from 6.0% to 25.7%, and the acoustic impedance reduces from 23.12 MRayls to 15.25 MRayls. Regarding the electrical properties, the piezoelectric coefficient d_{33} gradually decreases from 223 pC/N to 135 pC/N, and the dielectric constant ϵ_r declines from 1255 to 407. This is primarily attributed to the reduction in the effective volume fraction of the piezoelectric phase caused *via* increasing porosity, as well as the non-uniform electric field distribution within the material, which impairs a polarization efficiency. Meanwhile, the dielectric loss $\tan\delta$ remains in the range of 0.02–0.04, exhibiting minor fluctuations with an increasing porosity and maintaining a low value.

Conclusion The effect of PMMA content on the microstructure and electrical properties of BTO ceramics was investigated. The piezoelectric constant and dielectric constant of porous barium titanate ceramics both decreased, while the dielectric loss remained a low range as the PMMA content increased, indicating a good stability. An increase in porosity reduced the bulk density of the BTO ceramics, thereby lowering the acoustic impedance and enhancing acoustic impedance matching. DLP-based 3D printing, by combining high precision with rapid prototyping capability, could provide an efficient and cost-effective route for the fabrication of porous BTO ceramics in acoustic device applications.

Keywords digital light processing; barium titanate; porous piezoelectric ceramics