

数字光处理成形 PZT 压电多孔陶瓷及其水声探测性能

王传民¹, 马伟刚¹, 张子璇², 邓润泽¹, 蒋 燎¹, 刘天阳³, 王新平³, 闫春泽¹, 谭 划¹, 张海波¹

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074;

2. 华中科技大学同济医学院基础医学院, 武汉 430030; 3. 中船重工海声科技有限公司, 湖北 宜昌 443000)

摘 要: 在压电陶瓷中构筑多孔结构可以显著降低表观介电常数, 从而获得高的压电电压常数, 在压电能量收集、压电传感器等领域有着广阔的应用前景。针对随机孔隙压电多孔陶瓷压电常数 d_{33} 降低明显、一致性差的问题, 采用数字光处理 3D 打印技术制备了具有三周期极小曲面特征的 Gyroid 结构 PZT 压电多孔陶瓷。研究了孔隙率对多孔陶瓷介电、铁电及压电性能的影响。结果表明, 在 Gyroid 结构中随着孔隙率的增加多孔陶瓷的介电和极化强度都明显降低, 而压电常数和应变则基本保持稳定, 因而实现了更高的压电电压常数。当孔隙率为 70% 时, Gyroid 结构多孔陶瓷的 d_{33} 、相对介电常数和压电电压常数分别为 568 pC/N、621、103.4 (mV·m)/N。具有高压电电压常数的 Gyroid 结构多孔陶瓷在压电水听器中的应用使其表现出了良好的接收灵敏度, 相比标准水听器提高了 21.1 dB。

关键词: 数字光处理; 三周期极小曲面; 锆钛酸铅; 多孔陶瓷; 水听器

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2017-10

网络出版时间: 2026-05-12



压电陶瓷可实现机械能-电能的相互转换, 在能量收集、振动传感、压力传感、超声探测等领域都有着重要的应用^[1-3]。自 1894 年 Pierre Curie 发现压电效应以来, 尽管人们在压电效应的物理成因上有所探索, 在应用范围上有所扩展, 但在高性能材料选择方面却仍然局限在以 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)^[4, 5] 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)^[6, 7] 组分为代表的铅基压电陶瓷以及 BaTiO_3 (BT)^[8-11] 和 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN)^[12-14] 组分为代表的无铅压电陶瓷上。更高性能的压电材料的开发和使用仍然受到各种条件制约, 例如: 高性能压电单晶和织构化陶瓷因成本高、尺寸限制和力学性能差等原因应用场景有限^[15-19]; 而通过化学掺杂改性制备的高性能压电多晶陶瓷则受到晶体学和热力学原因约束, 压电常数的增加往往伴随着居里温度降低, 导致其使用温度范围受限、介电损耗增加、品质因数 Q 降低^[20]。而压电效应基于压电材料的力-电转化特性, 材料的性能与其结构密切相关。相关研究表明, 三维结构

设计可以改变材料内部结构单元的机电耦合模式, 进而改变材料的宏观机电转化特性^[21-23]。例如, 在 PZT 陶瓷中引入孔隙制备多孔陶瓷, 可以实现压电常数(d_{33} 和 d_{31})与介电常数的解耦, 从而将材料的压电电压常数(g_{33})、静水压电电压常数(g_b)提高到数倍以上, 有助于增加传感器的输出电压, 在水听器、高压脉冲电源、能量收集等场合都得到了很好的应用^[2, 24-27]。

然而, 传统压电多孔陶瓷多采用造孔剂燃烧法、冷冻干燥法和凝胶注模等工艺制备, 这种多孔陶瓷都具有存在闭孔、孔隙形状无法精确控制、孔隙分布不规则等特点。由于空气/陶瓷相之间介电常数的差异, 不规则孔隙结构与分布等因素造成多孔陶瓷极化时局域电场分布的不均匀性, 导致多孔陶瓷存在易击穿、难以充分极化的问题。此外, 压力载荷下无序多孔结构的应力传递也是不平衡, 甚至是较低效的。而压电响应则显著依赖于压电材料的充分极化与应力的有效传递。不合理造孔方法制备的多

收稿日期: 2025-12-31。 修订日期: 2026-01-13。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52372109)。

第一作者: 王传民(2001), 男, 博士研究生。

通信作者: 谭 划(1990), 男, 博士, 研究员;

张海波(1979), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-12-31. Revised date: 2026-01-13.

First author: WANG Chuanmin (2001-), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1967817852@qq.com

Correspondent author: TAN Hua (1990-), male, Ph.D., Researcher.

ZHANG Haibo (1979-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hua_tan@hust.edu.cn; hbzhang@hust.edu.cn

孔压电陶瓷的压电常数 d_{33} 和静水压压电常数 d_h 随着孔隙率的增加有时也会出现较为明显的下降^[28], 从而造成 g_{33} 和 g_h 提升有限, 且不同样品之间机电性能的一致性差。

增材制造技术的兴起为通过结构设计提高压电多孔陶瓷的机电响应性能提供了技术支持^[29–31]。其中, 基于光诱导聚合增材制造的数字光处理技术(DLP 技术)具有 3D 模型结构设计自由度高、成形精度高的优点, 特别适合具有复杂精细结构的压电多孔陶瓷的制备^[29, 32]。鉴于传统造孔方法制备的多孔压电陶瓷结构一致性差、孔隙分布不均匀、压电性能显著降低的问题, 本工作提出采用 DLP 技术制备具有三周期极小曲面特征(TPMS)的复杂多孔结构 3–3 型压电陶瓷, TPMS 是在数学、物理、材料科学、生物学和工程等多个领域均有重要应用的几何结构^[33, 34], 具有良好的三维连通性、优异的力学性能以及可调的孔隙率与整体尺寸, 特别适合多孔压电陶瓷的可控制备, 通过研究孔隙率对压电陶瓷压电、应变性能、介电性能的影响, 开发出了具有高机电响应性能的压电多孔陶瓷, 并基于该多孔陶瓷验证了其在高灵敏度压电水听器开发领域的应用价值。

表 1 光固化浆料的配方

Table 1 Formulation of the photosensitive slurry

Name	PZT-5H	HDDA	TMPTA	A-BPEF	BYK110	TPO	Tinuvin292	PEG200
w/%	86	4	8	8	1	1	0.3	1.7

w—Mass fraction.

1.2 多孔陶瓷成形与烧结

多孔陶瓷具体的 TPMS 结构为 Gyroid 结构, 晶胞尺寸(即该结构的最小单元尺寸) L 设置为 2.75 mm, 样品周期性设置为 $4 \times 4 \times 2$ 个晶胞, 孔隙率设置为 55%、60%、65%和 70% 4 个孔隙率, 为了方便测试, 多孔结构上下表面各设置 0.15 mm 的致密陶瓷层。多孔模型的切片厚度为 25 μm , 将切片模型导入打印机中, 并将制备好的光固化浆料经 100 目滤网过滤后倒入光固化机打印料槽中, 设置曝光参数为 6 mW/cm^2 , 20 s。随后浆料将按照切片模型逐层曝光固化成形, 最终形成三维结构。在氮气气氛下对打印生坯进行脱脂, 多孔陶瓷生坯在氮气气氛下的热质量损失曲线及脱脂工艺曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 氮气气氛脱脂的样品内部残留有部分碳, 其附着在陶瓷颗粒表面可起到黏结作用, 因此, 脱脂完成后生坯仍能保持一定强度, 方便后续转移到烧结炉中进行除碳和烧结。

1 实验

1.1 光固化浆料制备

将锆钛酸铅(PZT-5H)粉末(上海材料研究有限公司)与光敏树脂 1,6-己二醇二丙烯酸酯[HDDA, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 99.5%(质量分数)]、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯[TMPTA, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 99.5%]和 9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴双酚芴系二丙烯酸酯(A-BPEF, 广州精德化学材料有限公司, 98.5%)、分散剂 BYK110(德国毕克化学有限公司)、光引发剂 TPO(德国良制化学有限公司, 99.9%)、光稳定剂 Tinuvin292(德国巴斯夫股份公司, 99.5%)、增塑剂 PEG200(国药集团化学试剂有限公司, 99.0%)按比例(如表 1 所示)称量并利用高速行星混料机以 1500 r/min 转速混料 10 min, 随后采用三辊轧机进行 2 次分散, 三辊转速比为 1:3:9, 辊间距设置为 20 μm , 将预混浆料处理一遍之后辊间距缩小为 10 μm , 继续处理一遍, 最后设置为 5 μm 再进行处理; 随后采用高速行星混料机进行混合并除泡, 转速为 1200 r/min, 时间为 5 min。

脱脂完成后在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 进行烧结, 得到多孔陶瓷。

1.3 多孔陶瓷性能测试

采用 JEOL 的场发射扫描电子显微镜(JSM-7600F, 日本)对 PZT 多孔陶瓷样品的微观形貌进行观察。采用铁电分析仪(aixACCT Systems, 德国)对 PZT 多孔陶瓷的铁电和应变性能进行测试, 测试频率为 1 Hz。压电性能测试需要先直流电场、油浴条件下对陶瓷进行极化。PZT 陶瓷的极化温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 极化电场为 3 kV/mm , 极化时间为 10 min。极化完成之后对压电陶瓷两端短路放电, 采用准静态压电系数 d_{33} 测试仪(ZJ-3AN, 中国)对 PZT 多孔陶瓷的压电电荷常数 d_{33} 进行测试, 测量 3 次取平均值。采用阻抗分析仪(TH2827C, 中国)对 PZT 多孔陶瓷的介电性能进行测试。采用万能材料试验机(Zwick Z020, 德国)对不同孔隙率 PZT 多孔陶瓷的抗压强度进行测试。

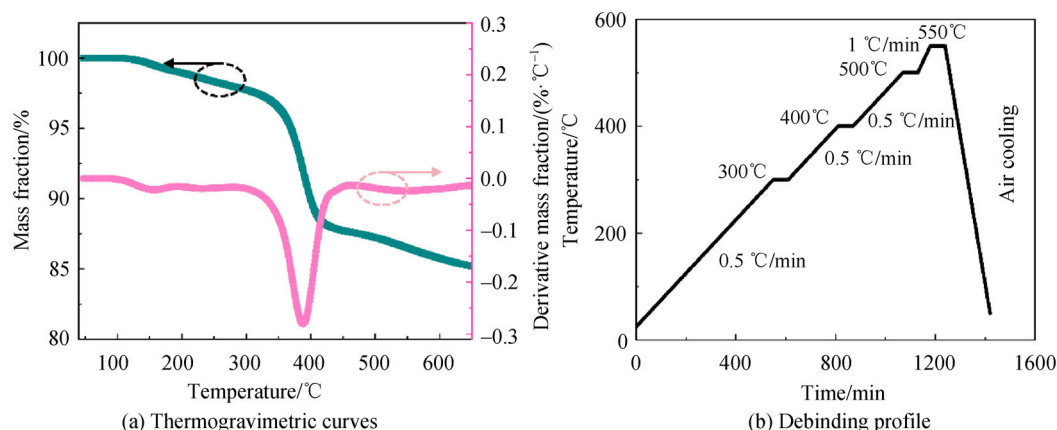


图 1 打印陶瓷生坯在氮气气氛下的脱脂行为

Fig. 1 Debinding behavior of printed ceramic green bodies in a nitrogen atmosphere

1.4 水听器性能测试

在标准消声水池中,通过信号源和功率放大器驱动标准声源发射单频正弦脉冲信号(100、150、200、250、300、350、400、450、500 kHz);滤波器设置带通滤波(100~500 kHz)过滤其他带外信号;通过示波器读取被测水听器开路输出电压 U_p 和标准水听器(GF-197)开路输出电压 U_o 。本工作使用的标准水听器是由中船重工海声科技有限公司生产的标准探头 GF-197。使用比较法计算出被测水听器灵敏度的大小,见式(1)。

$$M = 20 \times \lg \left(\frac{U_p \cdot d_p}{U_o \cdot d_o} \right) + M_o \quad (1)$$

式中: d_p 为被测水听器与标准声源的距离; d_o 为标准水听器与标准声源的距离; M_o 为标准水听器灵敏度。

对于水听器指向性测试,则固定标准声源位置,发射单频正弦脉冲信号,通过升降台回转装置旋转水听器($0^\circ \sim 360^\circ$,步长 1°),测量各角度输出电压;以最大灵敏度方向为 0 dB,绘制归一化指向性极坐标图,计算水听器-3 dB 指向性开角。

2 结果与讨论

TPMS 结构可以通过更改等值面参数对特定结构的孔隙率进行调控,其数学形式如式(2)所示:

$$f(x, y, z) = \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi y}{L}\right) + \sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi z}{L}\right) - t = 0 \quad (2)$$

式中: L 为晶胞尺寸; t 为等值面参数。孔隙率为

55%、60%、65%和 70%的 Gyroid 结构对应的 t 值分别为 0.2123、0.4034、0.5816 和 0.7528。

图 2 为不同孔隙率 Gyroid 结构多孔陶瓷及其微观形貌。由图 2a 可见,在建立 Gyroid 模型的基础上,利用 DLP 技术制备了孔隙率为 55%、60%、65%、70%的 Gyroid 结构多孔陶瓷,4 种孔隙率的 Gyroid 结构多孔陶瓷的微观结构特征都被精确地复现,无论从宏观还是微观角度观察,4 种孔隙率样品烧结后均未发现开裂等缺陷,说明打印样品具有良好的层间结合。由图 2b~图 2e 可以看出, Gyroid 结构孔隙率的增加没有改变 Gyroid 结构中陶瓷相与孔隙的分布特征,陶瓷骨架的结构特征保持高度一致性,孔隙率的增加仅通过壁厚的不断减小来实现。

图 3 为孔隙率对 Gyroid 结构多孔陶瓷铁电和应变性能的影响。由图 3 可以看出, $P_{\max}$ 和 P_r 随孔隙率增加而显著降低,这是孔隙率增加造成高介电常数的压电相减少带来的必然结果,与造孔剂燃烧法制备的多孔陶瓷的极化强度随孔隙率的变化趋势相似^[33]。所不同的是, Gyroid 结构中矫顽场 E_c 却没有随着孔隙率的增加而增加,基本保持不变。由图 3b 可见,在电场应变曲线的测试结果中,不同孔隙率陶瓷在 15 kV/cm 电场下的应变没有因孔隙率的增加而减小,表现出较高的稳定性,这是因为 Gyroid 结构中孔隙率的增加是通过减小陶瓷相的壁厚实现的。陶瓷相与孔隙的组合形式也即孔隙取向、结构等特征并未发生变化。因此,在外加电场下,陶瓷相内部的局部电场分布基本不随孔隙率的变化而变化,而应变大小主要受电场驱动,所以,随着孔隙率的增加, Gyroid 结构多孔陶瓷的应变基本保持稳定。

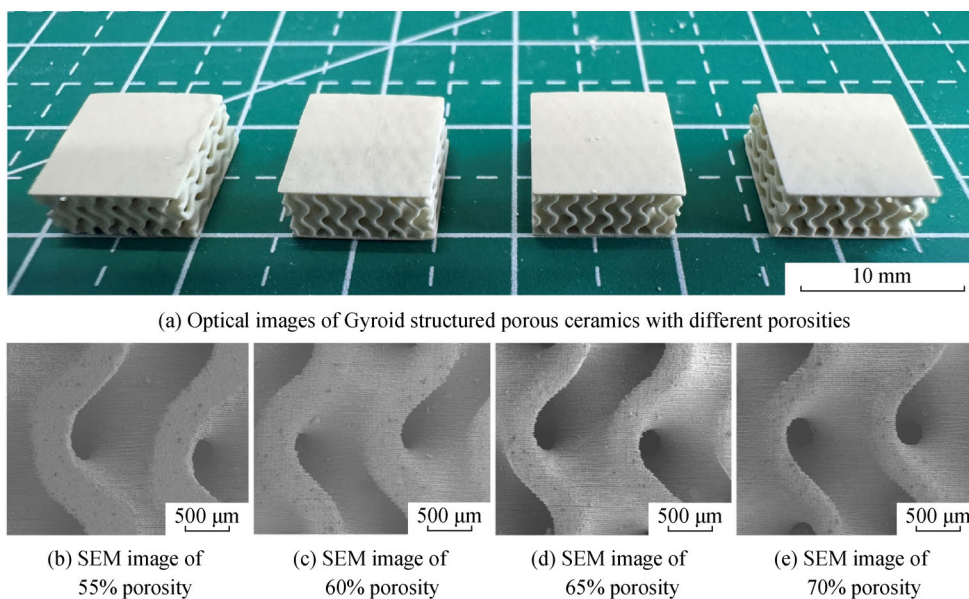


图 2 不同孔隙率 Gyroid 结构多孔陶瓷及其微观形貌

Fig. 2 Gyroid structured porous ceramics with different porosities and their micro-morphologies

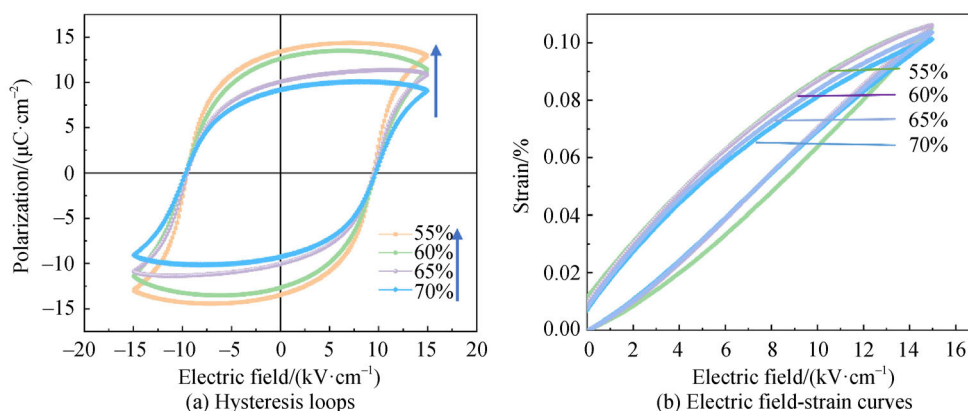


图 3 孔隙率对 Gyroid 结构铁电和应变性能的影响

Fig. 3 Effect of porosity on ferroelectric and strain properties of Gyroid structures

图 4 为孔隙率对 Gyroid 结构压电性能的影响。由图 4a 可见, 介电常数随孔隙率的增加呈线性降低, 这说明 Gyroid 结构中孔隙率的增加只是改变了陶瓷/空气相的比例, 两相之间的电学串并联特征并未发生明显改变。因此, 最终不同孔隙率的 Gyroid 结构都能实现较为一致的极化。此外, Gyroid 结构对应力的有效传递以及相同外力载荷下高孔隙率陶瓷承载更高的平均应力增加了多孔陶瓷的压缩变形, 从而抵消了陶瓷相减少造成的感应电荷下降, 最终促使 Gyroid 结构多孔陶瓷的 d_{33} 值随着孔隙率的增加而保持稳定, 完全不同于随机孔隙陶瓷中孔隙率增加导致 d_{33} 明显恶化。由图 4b 可见, 通过孔隙率的增加, 实现了压电电压常数 g_{33} 与能量收集品质因数 $d_{33}g_{33}$ 的显著提升。

最终当孔隙率为 70% 时, Gyroid 结构多孔陶瓷的 d_{33} 、相对介电常数、压电电压常数和能量收集品质因数分别达到 568 pC/N、621、103.4 (mV·m)/N 和 $58.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 。

图 5 为 70% 孔隙率的 Gyroid 结构的介电温谱。由图 5 可见, 孔隙率为 70% 的 Gyroid 结构多孔 PZT 陶瓷的居里温度 (T_c) 约为 242 °C, 与干压法制备的致密 PZT 陶瓷的居里温度基本保持一致。这表明该多孔陶瓷在提升压电电压常数的同时, 完整保留了 PZT-5H 基体材料优异的温度稳定性, 这是因为该结构设计策略的本质是在宏观尺度上对材料分布进行调控, 并未改变 PZT 基体的晶格结构与热力学特性, 相比于牺牲 T_c 换取性能的化学改性组分, 具有更宽的实际应用温域。

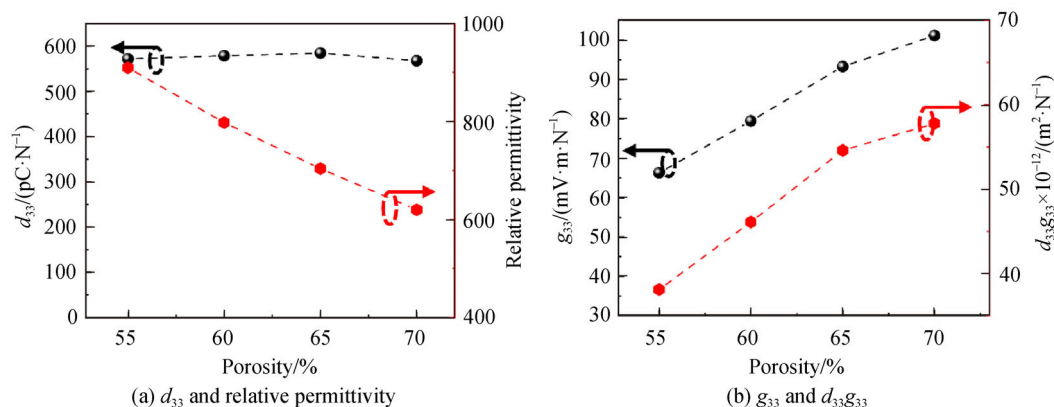


图 4 孔隙率对 Gyroid 结构压电性能的影响

Fig. 4 Effect of porosity on piezoelectric properties of Gyroid structures

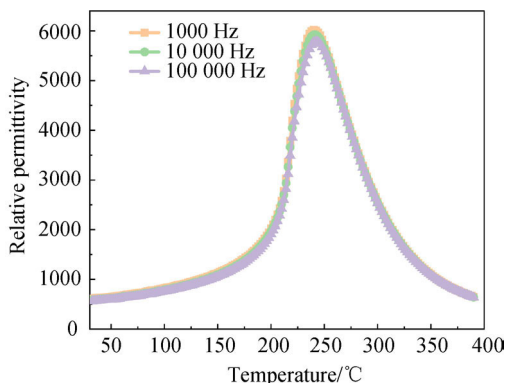


图 5 70%孔隙率的 Gyroid 结构的介电温谱曲线

Fig. 5 Temperature-dependent dielectric spectra of the Gyroid structure with 70% porosity

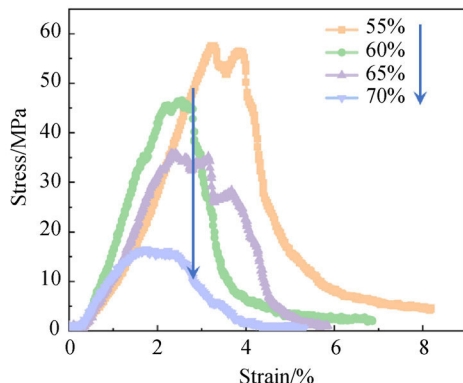


图 6 不同孔隙率 PZT 多孔陶瓷的抗压性能

Fig. 6 Compressive properties of porous PZT ceramics with different porosities

图 6 为不同孔隙率 PZT 多孔陶瓷的抗压性能。由图 6 可见, 不同孔隙率的多孔陶瓷具有相似的应力-应变特征。随着孔隙率的增加, PZT 多孔陶瓷的压缩强度呈现出明显的下降趋势。当孔隙率从 55% 增加到 70% 时, 样品的最大压缩强度由约 57.6 MPa 降低至 16.6 MPa, 这种强度的降低主要归因于高孔隙率下陶瓷骨架有效承载面积的减小。尽管如此, 得益于 Gyroid 结构优异的拓扑连通性与无应力集中点的连续曲面特征, 即使在 70% 的高孔隙率下, 材料仍保持一定的抗压强度, 能够满足水听器的耐静水压要求。

表 2 对比了几种典型的采用高性能压电陶瓷粉体、不同造孔工艺制备的多孔压电陶瓷的压电常数、压电电压常数和压电能量收集品质因数。由表 2 可以看出, Gyroid 结构因为更充分的极化、更均匀的应力分布而获得了媲美块体陶瓷的 d_{33} 。而更多孔隙的引入则大幅降低了介电常数, 因此, 其 g_{33} 也显著增高, 从而帮助 Gyroid 结构获得了远超大部分多孔陶瓷的压电电压常数和压电能量收集品质因数, 这显示了合理的孔隙结构设计对压电陶瓷机电响应性能提升的巨大影响。

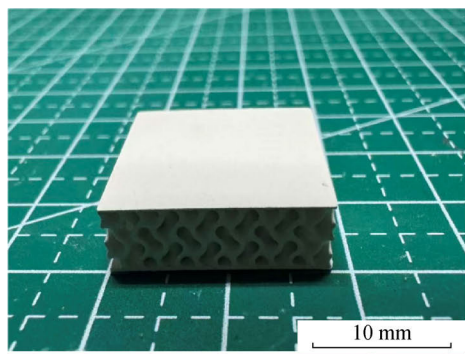
表 2 不同方法制备的多孔陶瓷的机电响应性能

Table 2 Electromechanical response properties of porous ceramics prepared by different methods

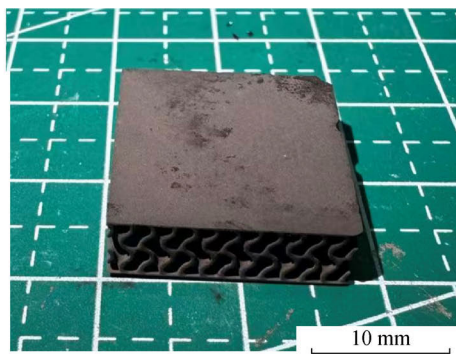
Number	Material	Method	Pore structure	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$g_{33}/(\text{mV}\cdot\text{m}\cdot\text{N}^{-1})$	$d_{33}g_{33}\times 10^{-12}/(\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	Reference
1	KNN	BURPS	RP	~360	57.3	20.9	[35]
2	BCZT	BURPS	AP	~250	~48	12	[36]
3	BCZT	FC	AP	354	69.5	24.6	[37]
4	PZT	FC	AP	461	53.2	24.5	[38]
5	PZT	DIW+FC	AP+RP	353.4	60	21.2	[39]
6	PZT	DLP	Gyroid	568	103.4	58.7	This work

RP is random pore; AP is alignment pore.

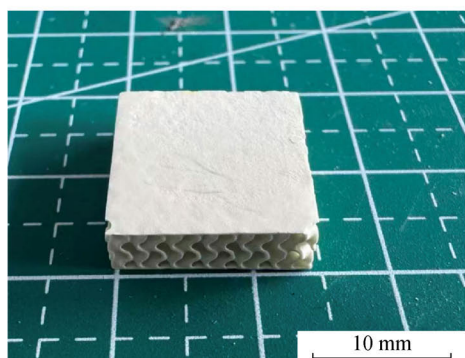
图 7 为换能器用 Gyroid 多孔陶瓷制备及压电常数测试结果。由图 7 可见, 为了进行压电水听器的制备, 设计了晶胞数量为 $7 \times 7 \times 2$ 的 Gyroid 结构 PZT 压电多孔陶瓷, 较大尺寸 Gyroid 结构的 d_{33} 值达到了 556 pC/N , 仅略低于 $4 \times 4 \times 2$ 晶胞数量的 Gyroid 结构多孔陶瓷, 显示了基于 DLP 技术开发的 PZT 光固化陶瓷浆料及其打印工艺的稳定性。



(a) Porous ceramic green body



(b) Porous ceramic debound in nitrogen atmosphere



(c) Sintered porous ceramic

(d) Measurement result of porous ceramic d_{33}

图 7 换能器用 Gyroid 多孔陶瓷制备及压电常数测试

Fig. 7 Preparation and piezoelectric constant testing of Gyroid porous ceramics for transducers

图 8 为封装方式对多孔陶瓷 d_{33} 的影响。由图 8 可见, 只进行表面封孔处理的多孔陶瓷 d_{33} 仅小幅降低, 而孔隙被完全填充的多孔陶瓷 d_{33} 大幅降低至 255 pC/N , 这是因为环氧树脂固化之后硬度较大, 限制了多孔陶瓷在压力作用下的变形能力, 导致 d_{33} 下降明显。因此, 采用仅进行表面封孔的方案对多孔陶瓷进行密封处理。

图 9 为多孔陶瓷水听器。由图 9a(谐振频率 f_r 为 192 kHz , 反谐振频率 f_a 为 216 kHz)可见, 水听器由于长时间在水下工作需要良好的密封性, 因此, 在装配好匹配层、焊接好引线之后, 采用环氧树脂对其进行完全密封, 如图 9b 所示。对封装后的水听器在电极间施加 500 V 直流电压, 使用欧姆表测量绝缘电阻。并模拟工作环境在浸水 24 h 后重复测量,

采用 2 种方案对极化后的多孔陶瓷进行封装: 第 1 种使用环氧树脂将多孔陶瓷的孔隙完全填充; 第 2 种首先使用光敏树脂将多孔陶瓷周边开孔密封, 保留内部为无填充状态, 随后用环氧树脂对外部进行浇注并固化。对 2 种复合材料上下表面进行镀铜后, 使用万用表进行测量, 其电阻均大于 $20 \text{ M}\Omega$, 说明密封性良好。

浸水前后水听器的绝缘电阻均大于 $700 \text{ M}\Omega$, 显示了良好的密封性与绝缘性。由于水的声阻抗在 1.5 MRayls 左右, 与多孔压电陶瓷的声阻抗差距较小, 匹配层使用 20% (体积分数)的纳米氧化硅与环氧树脂混合制备, 此时, 匹配层声速为 2136 m/s , 密度为 1.16 g/cm^3 , 声阻抗达到 2.5 MRayls , 依据 $1/4$ 波长匹配理论, 结合器件的中心频率与匹配层声速, 该匹配层厚度被设计为约 2.62 mm 。

对多孔水听器的灵敏度进行测试, 结果如图 10 所示。由图 10 可见, 多孔水听器的灵敏度在 $100 \sim 250 \text{ kHz}$ 范围内显著高于标准水听器, 其最佳灵敏度在 150 kHz 处达到 -196.9 dB , 而标准水听器的最佳灵敏度仅为 -218 dB , 远低于多孔陶瓷水听器。

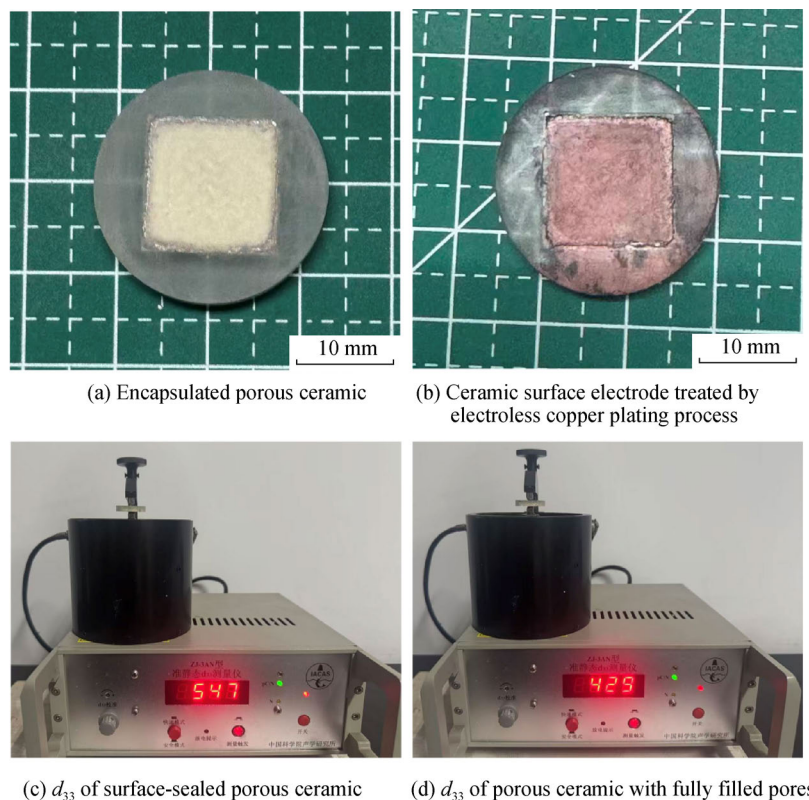
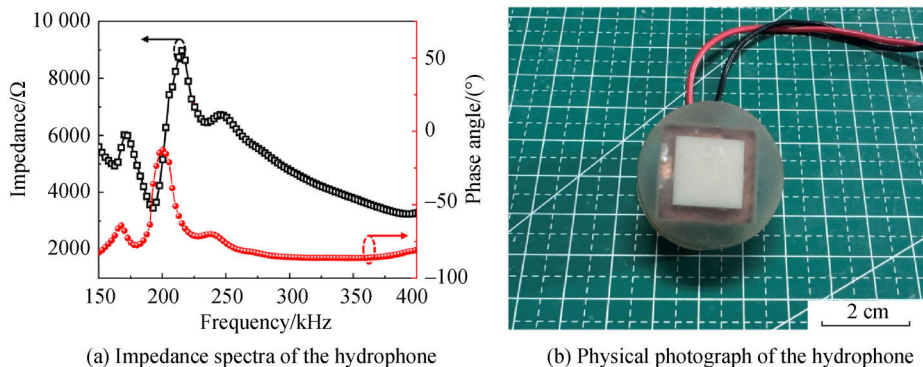
图 8 封装方式对多孔陶瓷 d_{33} 的影响Fig. 8 Effect of encapsulation methods on d_{33} of porous ceramics

图 9 多孔陶瓷水听器

Fig. 9 Porous ceramic hydrophone

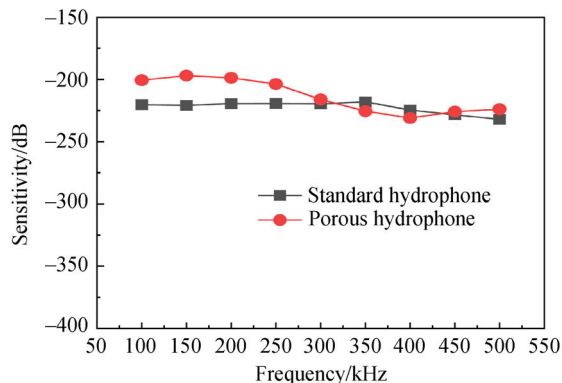


图 10 不同测试频率下水听器的接收声压灵敏度

Fig. 10 Receiving sound pressure sensitivity of the hydrophone at different test frequencies

除了灵敏度测试, 指向性直接决定了水听器在复杂声场中对不同方向声波的响应。水听器在不同频率下的指向性测试结果如图 11 所示。由图 11 可见, 随着工作频率从 100 kHz 提高至 400 kHz, 主瓣的 -3 dB 波束宽度由 29.2° 逐渐减小至 13.2°, 表明指向性显著增强, 这是由于频率升高导致波长减小, 使得有效辐射孔径与波长的比值增大, 从而声束更加集中。当频率进一步升至 450~500 kHz 时, 主瓣略有展宽并伴随副瓣增强, 这主要与高频散射效应有关。总之, 该水听器在中高频段(300~400 kHz)表现出良好的指向性与稳定性, 能够实现较高的角分辨率; 在低频段(100~200 kHz), 指向性较弱但

覆盖角度更广, 适合宽区域信号接收。上述结果表明, 多孔水听器具备频率可调的指向特性, 可

根据应用需求在灵敏度与方向分辨率之间实现有效平衡。

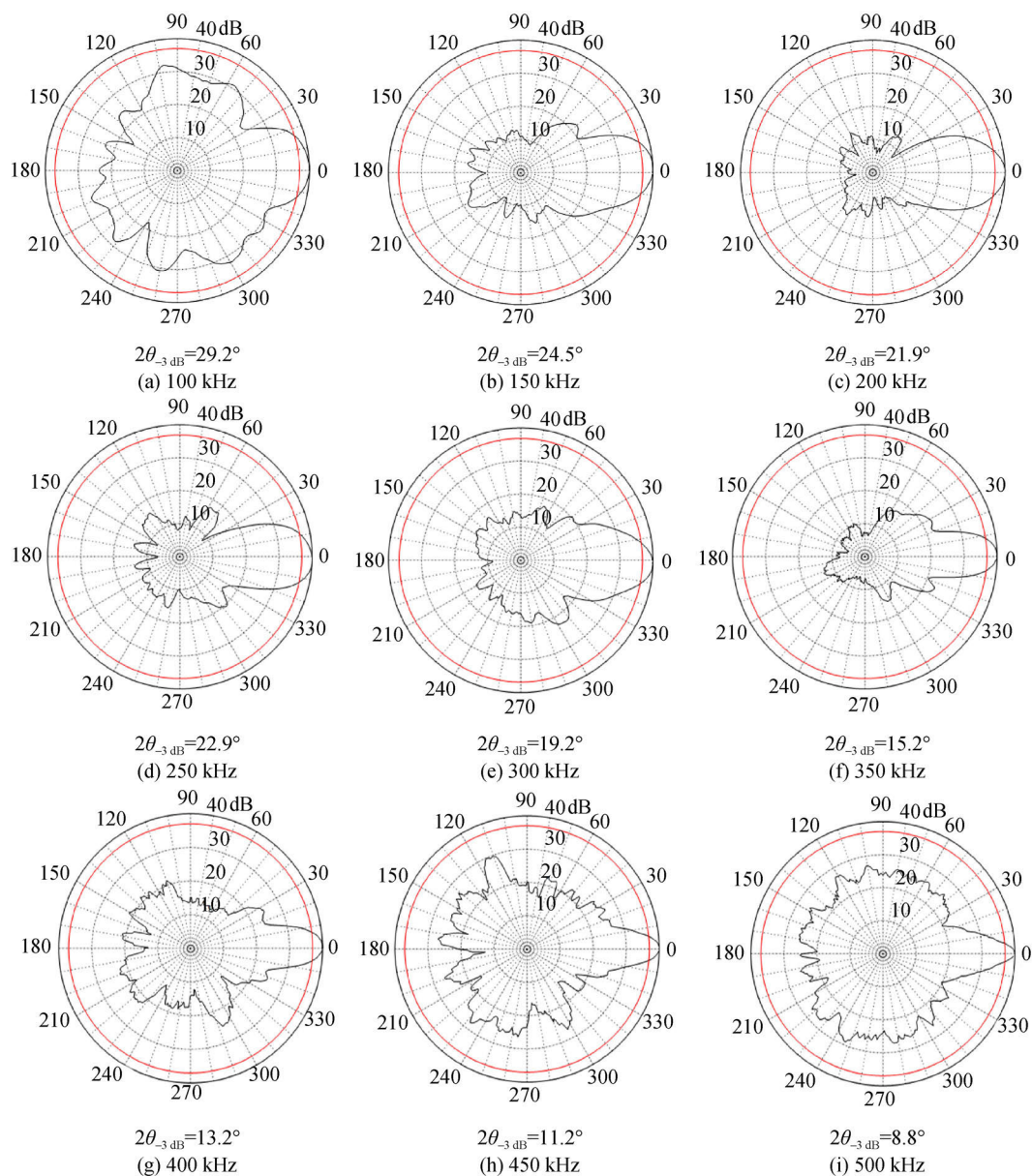


图 11 不同频率下水听器指向性测试

Fig. 11 Directivity tests of the hydrophone at different frequencies

3 结论

1) Gyroid 多孔陶瓷的孔隙特征不随孔隙率的增加而改变, 这确保了陶瓷相/空气相电学串并联特征的稳定性, 从而使得不同孔隙率的 Gyroid 陶瓷具有相似的局域电场分布、矫顽场及最大应变, 最终能够实现充分的极化。

2) 当孔隙率从 55%增加到 70%时, 多孔陶瓷的 d_{33} 保持了相当程度的稳定性。最终, 70%孔隙率的

Gyroid 多孔陶瓷压电常数达到 568 pC/N, 其压电电压常数大幅提升至 103.4 (mV·m)/N, 远超大部分已报道的随机孔隙多孔陶瓷。

3) 在压电水听器的应用中, 多孔陶瓷水听器的灵敏度达到了 -196.9 dB, 相比标准水听器提高了 21.1 dB。

参考文献:

- [1] ZENG Y S, JIANG L M, HE Q Q, et al. Recent progress in 3D printing piezoelectric materials for biomedical applications[J]. J Phys D Appl

- Phys, 2022, 55(1): 013002.
- [2] GALASSI C. Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(14): 2951–2958.
- [3] UCHINO K. Piezoelectric actuators 2006: Expansion from IT/robotics to ecological/energy applications[J]. J Electroceram, 2008, 20(3/4): 301–311.
- [4] SHROUT T R, ZHANG S J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?[J]. J Electroceram, 2007, 19(1): 113–126.
- [5] ZHANG S J, XIA R, SHROUT T R. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?[J]. J Electroceram, 2007, 19(4): 251–257.
- [6] LI F, LIN D B, CHEN Z B, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design[J]. Nat Mater, 2018, 17(4): 349–354.
- [7] MA R Z, ZHANG B, XU G S, et al. Reversible writing of high-density dislocations with multidimensional controllability in PMN–PT crystal[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 5966.
- [8] GE S Y, ZHANG J Z, ZHANG Y, et al. Anisotropic piezoelectric properties of porous $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics with oriented pores through TBA-based freeze-casting method[J]. Materials, 2022, 15(11): 3820.
- [9] PRAVEEN J P, KARTHIK T, JAMES A R, et al. Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT–BCT ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(6): 1785–1798.
- [10] WANG X J, HUAN Y, JI S J, et al. Ultra-high piezoelectric performance by rational tuning of heterovalent-ion doping in lead-free piezoelectric ceramics[J]. Nano Energy, 2022, 101: 107580.
- [11] LI W, XU Z J, CHU R Q, et al. Large piezoelectric coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4131–4133.
- [12] ZENG S R, ZOU J Z, SONG M, et al. The mechanism for the enhanced piezoelectricity, dielectric property and thermal stability in $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ ceramics[J]. Acta Mater, 2025, 287: 120801.
- [13] WU J G, XIAO D Q, ZHU J G. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries[J]. Chem Rev, 2015, 115(7): 2559–2595.
- [14] XU K, LI J, LV X, et al. Superior piezoelectric properties in potassium–sodium niobate lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(38): 8519–8523.
- [15] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor– PbTiO_3 single crystals: Status and perspective[J]. J Appl Phys, 2012, 111(3): 031301.
- [16] LI P, ZHAI J W, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1705171.
- [17] SABOLSKY E M, JAMES A R, KWON S, et al. Piezoelectric properties of $\langle 001 \rangle$ textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(17): 2551–2553.
- [18] LI F, CABRAL M J, XU B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 single crystals[J]. Science, 2019, 364(6437): 264–268.
- [19] LEE D G, KIM Y Y, KIM H S, et al. High-power piezoelectric ceramics with superior figure-of-merits through tailored grain engineering[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(14): 117536.
- [20] CHEN L, LIU H, QI H, et al. High-electromechanical performance for high-power piezoelectric applications: Fundamental, progress, and perspective[J]. Prog Mater Sci, 2022, 127: 100944.
- [21] MEYER Y, LACHAT R, AKHRAS G. A review of manufacturing techniques of smart composite structures with embedded bulk piezoelectric transducers[J]. Smart Mater Struct, 2019, 28(5): 053001.
- [22] SHI J, AKBARZADEH A H. Architected cellular piezoelectric metamaterials: Thermo–electro–mechanical properties[J]. Acta Mater, 2019, 163: 91–121.
- [23] CHEN C, ZHANG Y H, ZHENG Y, et al. Topology in biological piezoelectric materials[J]. Adv Mater, 2025, 37(32): 2500466.
- [24] MARSELLI S, PAVIA V, GALASSI C, et al. Porous piezoelectric ceramic hydrophone[J]. J Acoust Soc Am, 1999, 106(2): 733–738.
- [25] KHAN K A, ALI KHAN M. 3–3 piezoelectric metamaterial with negative and zero Poisson's ratio for hydrophones applications[J]. Mater Res Bull, 2019, 112: 194–204.
- [26] BOWEN C R, PERRY A, LEWIS A C F, et al. Processing and properties of porous piezoelectric materials with high hydrostatic figures of merit[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(2): 541–545.
- [27] LEE S H, JUN S H, KIM H E, et al. Fabrication of porous PZT–PZN piezoelectric ceramics with high hydrostatic figure of merits using camphene-based freeze casting[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(9): 2807–2813.
- [28] 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.
- [29] DE CAMARGO I L, MORAIS M M, FORTULAN C A, et al. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization[J]. Ceram Int, 2021, 47(9): 11906–11921.
- [30] ZHOU L F, MILLER J, VEZZA J, et al. Additive manufacturing: A comprehensive review[J]. Sensors, 2024, 24(9): 2668.
- [31] 刘月明, 董浩霖, 刘鹏, 等. 熔融沉积方法增材制造锆钛酸铅压电陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 1953–1961.
- LIU Yueming, DONG Haolin, LIU Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 1953–1961.
- [32] 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.
- CHEN Liuli, CHEN Yan, JI Xuanrong. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(1): 154–160.
- [33] FENG J W, FU J Z, YAO X H, et al. Triply periodic minimal surface (TPMS) porous structures: From multi-scale design, precise additive manufacturing to multidisciplinary applications[J]. Int J Extreme Manuf, 2022, 4(2): 022001.
- [34] QIU N, WAN Y H, SHEN Y J, et al. Experimental and numerical studies on mechanical properties of TPMS structures[J]. Int J Mech Sci, 2024, 261: 108657.
- [35] XUE H Y, JIANG L M, LU G X, et al. Multilevel structure engineered lead-free piezoceramics enabling breakthrough in energy harvesting performance for bioelectronics[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(11): 2212110.
- [36] YAN M Y, LIU S W, XIAO Z D, et al. Evaluation of the pore morphologies for piezoelectric energy harvesting application[J]. Ceram Int, 2022, 48(4): 5017–5025.
- [37] 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.
- [38] LIU S W, YAN M Y, HU Z T, et al. Tailoring the microstructure and porosity of porous piezoelectric ceramics for ultrasonic transducer application[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(41): 55731–55740.
- [39] YE J J, GONG H Y, ZHANG Y, et al. Piezoelectric ceramics with

hierarchical macro- and micro-pore channels for sensing applications[J].
Addit Manuf, 2024, 79: 103915.

作者贡献声明:

王传民: 论文构思、设计研究方法/实验方案/模型算法、撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论

马伟刚: 论文构思、设计研究方法/实验方案/模型算法、撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论

张子璇: 软件使用、验证、绘制图表

邓润泽: 软件使用、验证

蒋 燎: 软件使用、验证、绘制图表

刘天阳: 调查研究

王新平: 调查研究

闫春泽: 监督指导、审阅与修订

谭 划: 提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

张海波: 提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Digital Light Processing PZT Piezoelectric Porous Ceramics and Their Hydroacoustic Detection Performance

WANG Chuanmin¹, MA Weigang¹, ZHANG Zixuan², DENG Runze¹, JIANG Liao¹, LIU Tianyang³, WANG Xinping³,
YAN Chunze¹, TAN Hua¹, ZHANG Haibo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Basic Medicine, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China;

3. CSIC Haisheng Technology Co., Ltd., Yichang 443000, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Piezoelectric ceramics like PZT are essential for energy harvesting and sensing, yet conventional bulk materials face limitations. Introducing ceramics with a porosity decouples the piezoelectric constant (d_{33}) from the dielectric constant, significantly enhancing the piezoelectric voltage constant (g_{33}) and hydrostatic figure of merit (g_h) for hydrophone applications. However, conventional fabrication methods, such as pore-forming agent burnout, result in random, irregular pores that cause uneven polarization, mechanical instability, and performance degradation. Digital light processing (DLP) offers an effective solution of enabling the precise fabrication of complex geometries. This study was to utilize DLP to construct the Gyroid-structured porous PZT ceramics based on triply periodic minimal surfaces (TPMS). These structures could provide superior connectivity and mechanical stability, compared to random pores. The study was to investigate the influence of porosity on electro-mechanical properties and validate the material application in high-sensitivity piezoelectric hydrophones.

Methods A photosensitive ceramic slurry was prepared *via* mixing PZT-5H powder with oligomers (HDDA, TMPTA) and photoinitiators. Gyroid-structured green bodies with the porosities ranging from 55% to 70% were fabricated by digital light processing (DLP) and subsequently sintered at 1200 °C. The microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), and the ferroelectric, dielectric, and piezoelectric properties were measured based on standard analysis. For application testing, the piezoelectric hydrophones were assembled. The influence of encapsulation was evaluated *via* comparing surface sealing against complete epoxy filling. The hydroacoustic performance, including open-circuit output voltage, receiving sensitivity, and directivity, was tested in an anechoic tank by a comparison method against a standard hydrophone (GF-197) at 100–500 kHz.

Results and discussion The DLP-fabricated ceramics accurately reproduce the Gyroid designs. As a porosity increases to 70%, the relative dielectric constant and polarization decrease linearly due to the reduced ceramic volume. However, the piezoelectric constant (d_{33}) remains remarkably stable (*i.e.*, 568 pC/N) rather than degrading, attributed to the Gyroid structure's uniform stress distribution and effective polarization. The sample with a porosity of 70% achieves an exceptional piezoelectric voltage constant (g_{33}) of 103.4 (mV·m)/N. In hydrophone assembly, a surface sealing preserves the electromechanical performance, whereas a complete filling significantly reduces d_{33} due to the clamping effects. The resulting porous hydrophone demonstrates a maximum receiving sensitivity of −196.9 dB at 150 kHz, outperforming a standard hydrophone by 21.1 dB. Also, it exhibits a tunable directivity, with beam width narrowing as frequency increases, validating its suitability for high-sensitivity detection.

Conclusions This study indicated that fabricating Gyroid-structured PZT ceramics *via* DLP could be an effective strategy to enhance piezoelectric performance. The unique topology of the Gyroid structure ensured that the electrical connectivity of the ceramic phase remained stable as porosity increased, maintaining consistent local electric fields and enabling full polarization. This structural advantage resulted in a stable d_{33} (568 pC/N) even at a porosity of 70%, leading to a drastically improved piezoelectric voltage constant (g_{33}) of 103.4 mV·m/N, compared to random porous ceramics. The practical application demonstrated that a porous hydrophone achieved a receiving sensitivity of −196.9 dB to 21.1 dB. These findings could highlight a promising potential of TPMS-structured porous ceramics in overcoming the limitations of conventional materials for advanced hydroacoustic sensing.

Keywords digital light processing; triply periodic minimal surface; lead zirconate titanate; porous ceramics; hydrophone