

RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada ianuarie-decembrie 2021

Ingineria materialelor ceramice poroase fără plumb pentru obținerea de senzori piezo-, piroelectrici cu aplicații de colectare de energie (EnginPOR)

Rezumat etapă I:

În aceasta primă etapă au fost realizate activitățile din planul de realizare a proiectului: **A1.1-3** care au constat în 1) dezvoltarea de modele combinate pentru simularea de microstructuri poroase și estimarea rolului acestora asupra răspunsului piezoelectric; 2) Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric, piezo/piroelectric, $P(E)$ și tunabilitate pentru diferite forme ale porilor (continuare în 2022). A1.3 Proiectare de microstructuri ceramice piezo-/pierolectrice, folosind modele teoretice, cu FOM îmbunătățite (continuare în 2022); au fost îndeplinite activități **A1.4-5** de sinteză și caracterizarea microstructurală a pulberilor pe bază de soluții solide ale BT dopate în poziții A și/sau B ale celulei de perovskit pentru folosirea acestora ca matrice feroelectrică, iar din pulberile obținute au produse ceramici poroase fără Pb (cu diferite tipuri de conectivitate a porilor) (continuare 2022). În cadrul activității **A1.6**, s-a efectuat proiectarea și producerea de dispozitive experimentale pentru detecția, conversia, măsurarea implusurilor termice și mecanice pentru colectarea energiei din diferite medii; **A1.7** Coordonare, management și diseminare, a rezultatelor obținute.

Descrierea științifică și tehnică,

cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizare a obiectivelor - se vor indica rezultatele și modul de diseminare a rezultatelor.

A1.1 Dezvoltarea de modele combinate pentru simularea de microstructuri poroase și estimarea rolului acestora asupra răspunsului piezoelectric în materiale poroase. A1.2 Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric, piezo/piroelectric, $P(E)$ și tunabilitate pentru diferite forme ale porilor (activitatea va continua în 2022). A1.3 Proiectare de microstructuri ceramice piezo-/pierolectrice, folosind modele teoretice, cu FOM îmbunătățite (activitatea va continua în 2022).

- **Descrierea sistemelor ceramice dense prin simulări Monte-Carlo**

Pentru a descrie prin simulări rolul microstructurilor poroase asupra răspunsului dielectric, piezoelectric și feroelectric în ceramici poroase, au fost generate mai întâi microstructuri ceramice folosind metode Monte Carlo utilizând modelul Potts. Acesta a fost inițial propus în magnetism ca o generalizare a modelului Ising [1] pentru descrierea structurilor de domenii în materiale feromagnetice cu mai mult de două stări de spin posibile. Sistemul considerat este o rețea de $N \times N$ spini având Hamiltonianul:

$$H = - \sum \delta_{S_i S_j}, \quad (1)$$

unde $\delta_{S_i S_j}$ reprezintă simbolul lui Kronecker și ia valorile 1 (dacă $S_i = S_j$) sau 0 (dacă $S_i \neq S_j$) [2]. La pasul inițial, se atribuie valori aleatorii spinilor, după care acestea se modifică succesiv astfel încât Hamiltonianul total al sistemului să scadă. Procedura standard Metropolis [3] utilizată presupune alegerea aleatorie a unui spin și atribuirea unei noi valori. Dacă această schimbare de spin duce la o scădere a Hamiltonianului sistemului, modificarea este acceptată. În caz contrar, schimbarea este totuși acceptată, dar cu o probabilitate mai mică (pentru a nu permite sistemului să se blocheze în stări intermediare). Procedura este repetată de un număr mare de ori, până când se atinge starea de minim al Hamiltonianului sistemului. Timpul în care au loc $N \times N$ verificări ale stării de spin reprezintă *unitatea de timp în simulări Monte Carlo* și se notează MCS (Monte Carlo Step). Acest model a fost folosit în literatură [4] și în cadrul grupului [2] pentru a genera microstructuri ceramice policristaline cu diferite granulații. Pentru a genera o anumită microstructură ceramică virtuală, procedura de creștere a granulelor este finalizată în momentul în care s-a atins dimensiunea medie dorită a granulelor.

La pasul următor, s-a utilizat teoria Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) [5] pentru a simula formarea domeniilor ferroelectrice în ceramică (“as grown”) precum și evoluția domeniilor sub câmp electric. Polarizația spontană este descrisă folosind expresia energiei libere Landau-Devonshire:

$$F_{LD} = \alpha_{11}(P_x^2 + P_y^2) + \beta_{11}(P_x^4 + P_y^4) + \beta_{12}P_x^2P_y^2 + \gamma_{111}(P_x^6 + P_y^6) + \gamma_{112}(P_x^4P_y^2 + P_y^4P_x^2), \quad (2)$$

unde α , β , γ sunt constante de material, iar P_x și P_y reprezintă proiecțiile vectorului polarizație pe direcțiile axelor cristalografice. În faza paraelectrică, energia este minimă pentru $P = 0$, iar în cea ferroelectrică energia este minimă pentru valori $P \neq 0$ ale polarizației având orientări în lungul axelor cristalografice. Pentru a descrie formarea domeniilor ferroelectrice, teoria LGD a fost completată cu termeni specifici energiei pereților de domenii:

$$F_G = g_{11}(P_{x,x}^2 + P_{y,y}^2) + g_{12}P_{x,x}P_{y,y} + g_{44}(P_{x,y} + P_{y,x})^2 + g'_{44}(P_{x,y} - P_{y,x})^2, \quad (3)$$

unde parametrii g sunt constante de material, iar notația $P_{i,j}$ reprezintă derivata componentei i a polarizației față de direcția j . Prin urmare, energia liberă a sistemului a fost considerată în această etapă ca fiind suma a două contribuții: $F_{total} = \sum(F_{LD} + F_G)$, unde F_{LD} și F_G se estimează pentru fiecare celulă din rețeaua de discretizare. În ceramică, orientarea celulelor se modifică de la o granulă la alta, iar unghiul corespunzător rotației din interiorul granulelor față de sistemul de referință ales poate să fie de maximum 90° . Unghiul de rotație al celulelor elementare a fost asociat spinului caracteristic unui domeniu (granulă) în simulările Potts.

Pentru a simula creșterea domeniilor ferroelectrice s-a pornit de la o configurație inițială cu valori și orientări aleatorii ale polarizației celulelor elementare. În pașii următori, modulele și orientările polarizației celulelor de discretizare se ajustează succesiv conform procedurii Metropolis. În calculul energiei F_{LD} pentru fiecare celulă de discretizare, componentele P_x și P_y nu sunt proiecțiile pe axele Ox și Oy (considerate ca referință) decât pentru granulele cu celulele elementare care nu sunt rotite, iar pentru celelalte granule, aceste componente se calculează conform relațiilor:

$$P_x = P_x^* \cos(\alpha) + P_y^* \sin(\alpha) \text{ și } P_y = -P_x^* \sin(\alpha) + P_y^* \cos(\alpha), \quad (4)$$

unde P_x^* și P_y^* reprezintă proiecțiile polarizației pe axele Ox și Oy . Pentru calculul deformărilor mecanice, care sunt esențiale în descrierea răspunsului piezoelectric în ferroelectrici s-a implementat o procedură Monte Carlo bazată pe teoria LGD generalizată, în care energia liberă a sistemului reprezintă suma a patru termeni:

$$F_{total} = \sum(F_{LD} + F_G + F_{electr} + F_{elastic}), \quad (5)$$

Pentru descrierea efectelor mecanice se ține cont de cuplajul dintre polarizațiile locale și deformările elastice locale precum și energia elastică specifică unui sistem deformat (de tip $kx^2/2$):

$$F_{elastic} = -u_{x,x}(Q_{11}P_x^2 + Q_{12}P_y^2) - u_{y,y}(Q_{11}P_y^2 + Q_{12}P_x^2) - (u_{x,y} + u_{y,x})Q_{44}P_xP_y + C_{11}(u_{x,x}^2 + u_{y,y}^2)/2 + C_{12}u_{x,x}u_{y,y} + C_{44}(u_{x,y} + u_{y,x})^2/2, \quad (6)$$

unde parametrii Q și C reprezintă constante de material (coeficienți de electrostricțiune și constante elastice). Variabilele u_x și u_y sunt deplasările locale ale nodurilor din rețeaua de discretizare față de pozițiile lor corespunzătoare unei stări nepolarizate a sistemului ($P_x = P_y = 0$), iar termenii $u_{x,x}$, $u_{x,y}$, $u_{y,x}$ și $u_{y,y}$ sunt alungiri relative ale celulelor de discretizare față de cazul în care celula de discretizare nu era deformată (lipsa polarizației spontane).

Pentru calculul deplasărilor locale în toate nodurile celulelor de discretizare s-a dezvoltat o procedură iterativă Monte Carlo bazată pe principiul minimizării energiei elastice, în care se calculează succesiv deplasări noi ale nodurilor corespunzătoare minimului termenului $F_{elastic}$. Pe baza procedurii descrise anterior, a fost monitorizată evoluția domeniilor ferroelectrice și au fost estimate deplasările fiecărui nod din rețeaua de discretizare pentru a evalua la fiecare pas deformarea sistemului, prin minimizarea energiilor elastice în următoarele situații:

- (i) domenii „as grown”, formate inițial, în abstența câmpului electric extern,
- (ii) în timpul descrierii curbei de primă polarizare,
- (iii) în timpul parcurgerii ciclurilor de histerezis sub câmpul $\pm E$.

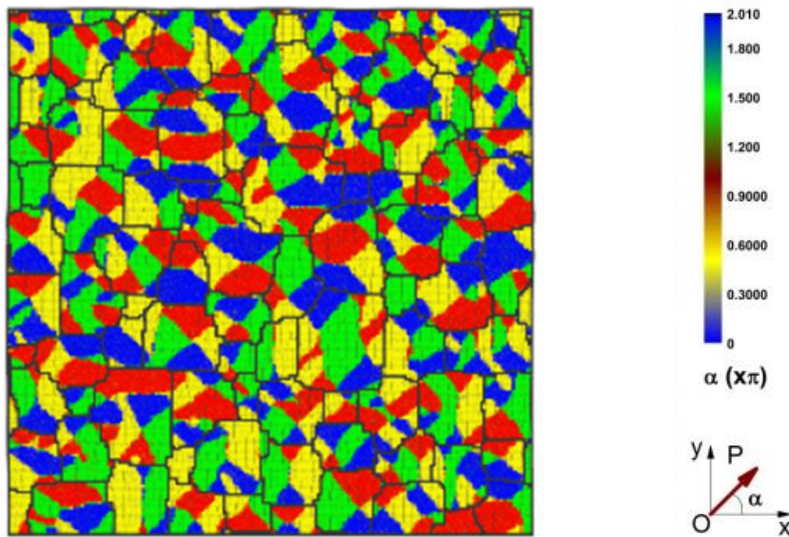


Fig. 1 Structura de domenii inițială („as grown”) simulată pentru o ceramică feroelectrică densă.

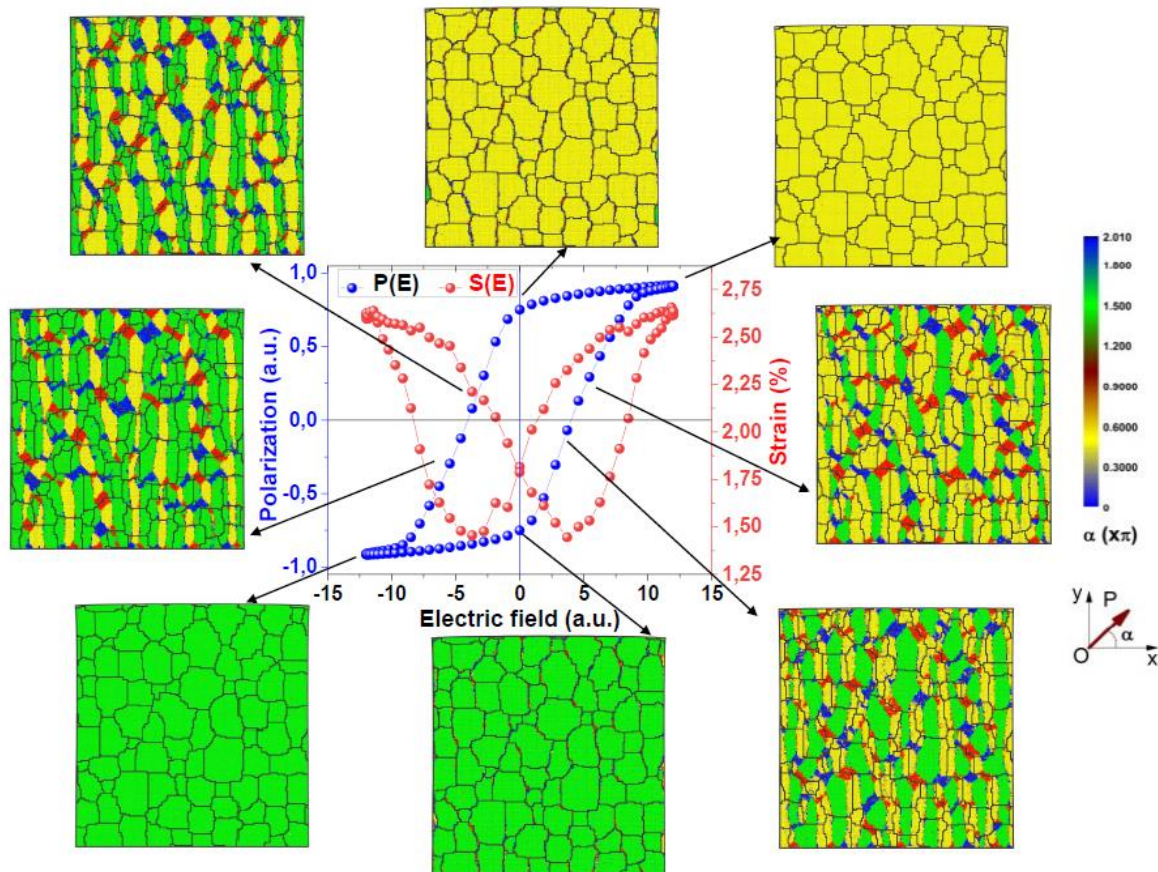


Fig. 2 Structuri de domenii (și deformări locale), rezultate din simulări Monte Carlo în diferite momente ale parcurgerii unui ciclu de histerzis complet, împreună cu ciclurile de histerzis ale polarizației $P(E)$ și deformării relative $S(E)$ calculate din model.

- **Descrierea sistemelor ceramice cu porozitate**

Procedura descrisă anterior pentru ceramici dense a fost aplicată și în cazul ceramicelor poroase având pori izotropi de formă sferică sau pori anizotropi, alungiți (în acest caz, câmpul a fost aplicat atât paralel cât și perpendicular pe axa lungă a porilor pentru a evidenția caracterul anizotrop). S-a generat un sistem ceramic cu aceeași densitate relativă de ~78%, dar cu microstructuri diferite: (i) pori izotropi de formă sferică, (ii) pori alungiți de-a lungul câmpului electric aplicat și respectiv (iii) pori alungiți cu axa lungă perpendiculară pe câmpul electric aplicat.

În Fig. 3 sunt prezentate rezultatele simulărilor care arată structurile de domenii formate la saturație pentru ceramici poroase cu aceeași porozitate (~22% porozitate relativă) în cele trei cazuri menționate. Au fost reprezentate comparativ imaginile polarizațiilor și ale deformatiilor mecanice la remanență (care simulează experimentul de măsuratori piezoelectrice).

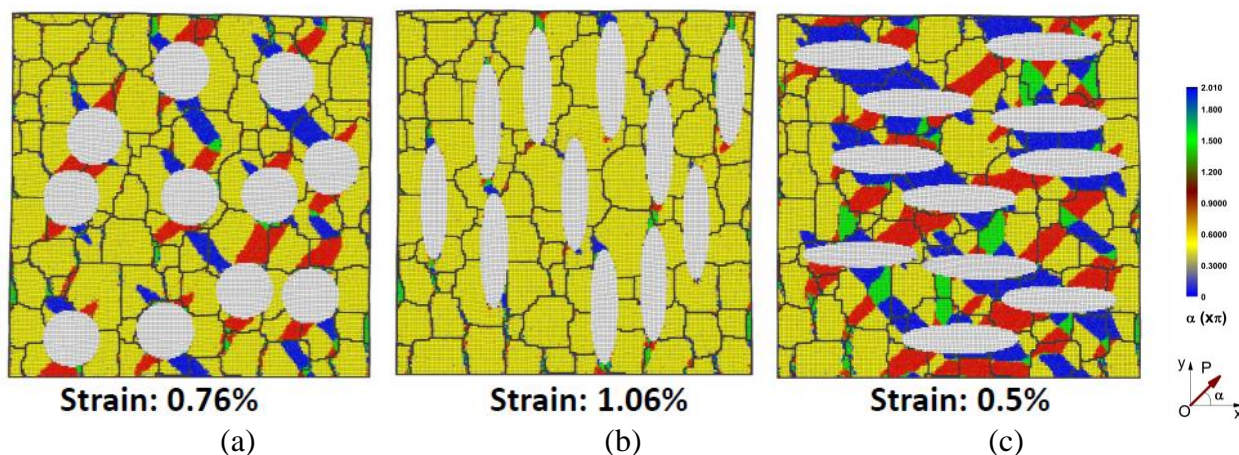


Fig. 3 Structuri de domenii determinate la saturație pentru ceramici poroase cu aceeași densitate (22% porozitate relativă), în cazul în care configurațiile sunt: (a) izotropă (pori sferici), (b) cu pori alungiți cu axa lungă paralelă, (c) cu pori alungiți cu axa lungă perpendiculară pe direcția câmpului aplicat.

Se observă că saturația completă se realizează în cea mai mare măsură (în volumul maxim al eșantionului – culoarea galbenă aproape peste tot: practic monodomeniu, alte culori fiind observate doar în câteva zone mici în vecinătatea porilor, de-a lungul direcției câmpului) în configurația (b), adică atunci când câmpul este aplicat paralel cu axa lungă a porilor, caz în care și polarizația sistemului va fi maximă și de asemenea deformarea relativă a eșantionului, care se observă și în Fig. 3b este maximă, având valoarea determinată de ~1.06%. Sistemul izotrop cu pori sferici (Fig. 3a) are de asemenea la saturație o zonă galbenă extinsă, însă există ceva mai multe regiuni cu alte orientări ale polarizației decât în cazul precedent, iar polarizația totală va fi mai mică și de asemenea deformarea relativă ~0.76%. Dacă porii sunt situați cu axa lungă perpendiculară pe direcția câmpului aplicat, sistemul este și mai departe de starea de monodomeniu la saturație (Fig. 3c), având zone extinse cu orientări diferite (culori diferite de galben). Ca atare, în acest caz, polarizația totală va fi și mai mică și de asemenea deformarea relativă ~0.5%.

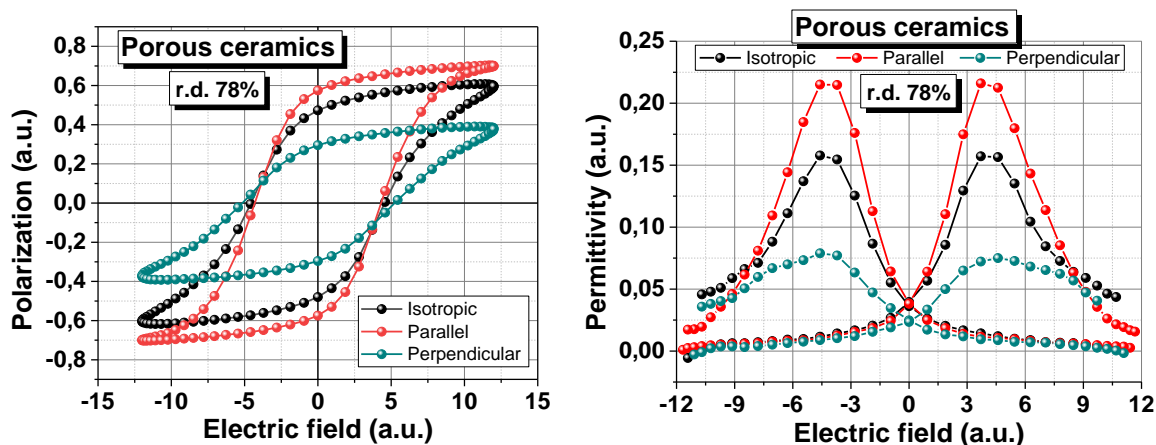


Fig. 4 Cicluri de histerzis $P(E)$ și tunabilitatea ac: $\epsilon(E)$ calculate din simulări Monte Carlo pentru ceramici poroase cu aceeași densitate (22% porozitate relativă), în cazul în care configurațiile sunt: (a) izotropă, (b) cu pori alungiți paraleli, (c) cu pori alungiți perpendiculari pe direcția câmpului aplicat.

Fig. 4 prezintă ciclurile de histerzis ale polarizației $P(E)$ și ale tunabilității c.a. $\epsilon(E)$, calculate din simulări Monte Carlo în cele trei cazuri. Polarizația și permitivitatea maximă corespund configurației paralele (b), iar cele mai mici corespund configurației perpendiculare (c), cazul izotrop regăsindu-se între

aceste două limite. Pe zona descrescătoare a dependenței $\varepsilon(E)$, tunabilitatea $n(E) = \varepsilon(0)/\varepsilon(E)$ are același trend: de exemplu pentru un câmp electric de 10 u.a. tunabilitatea este de ~ 1.26 (configurația Fig. 3b), ~ 0.78 (Fig. 3a) și respectiv ~ 0.64 (Fig. 3c).

• **Proiectare de microstructuri ceramice piezo-/piroelectrice, folosind modele teoretice, cu FOM îmbunătățite. Model FEM 3D pentru a determina dependența de porozitate a permitivității izotrope**

Întrucât atât în aplicațiile piroelectrice cât și piezoelectrice figura de merit (FOM) este invers proporțională cu permitivitatea mediului, se impune o reducere a permitivității în ceramici, menținând însă ridicat răspunsul piro/piezoelectric al sistemului. Acest lucru se va realiza prin introducerea porozității în sistem. Așa cum arată și modelul 2D prezentat anterior și cum s-a demonstrat anterior în alte lucrări ale grupului [6], nu doar cantitatea de pori (concentrația sau porozitatea relativă) determină polarizația, deformarea relativă, permitivitatea și tunabilitatea, ci și distribuția și geometria porilor în raport cu direcția câmpului aplicat.

Astfel, în cadrul acestui obiectiv se vor căuta microstructuri poroase care să asigure o scădere adecvată a permitivității, dar care să nu fie detrimentală răspunsului piro-/piezoelectric, deci care să maximizeze FOM, în vederea aplicării acestora pentru recuperare de energie. Acest lucru se realizează prin simulări folosind metoda elementului finit (FEM) [7] care vor permite proiectarea de microstructuri favorabile în scopul maximizării FOM.

În prima parte a acestui obiectiv a fost dezvoltat mai întâi un model FEM 3D pentru a estima dependența permitivității în funcție de porozitate în ceramici feroelectrice. În acest model, proprietățile electrice ale sistemului sunt obținute prin rezolvarea ecuației Laplace cu condiții la limită:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \varphi) = 0, \quad (7)$$

unde φ este potențialul electric local, iar ε permitivitatea locală a mediului, care în mediu este considerat ~ 1000 iar în interiorul porilor, este 1. Porii au fost generați aleator în sistem. Condițiile la limită sunt cele corespunzătoare configurației de condensator plan-paralel (Fig. 5a), pe al cărui electrozi se aplică o diferență de potențial (condiții la limita Dirichlet), iar câmpul electric este orientat perpendicular pe electrozi și tangențial la suprafețele laterale (condiții la limita Neumann). Sistemul a fost divizat în elemente tetraedrice, iar potențialul în interiorul fiecărui element a fost considerat o combinație a potențialelor corespunzătoare nodurilor:

$$\varphi(x, y, z) = p_1^e \varphi_1^e + p_2^e \varphi_2^e + p_3^e \varphi_{13}^e, \quad (8)$$

în care e reprezintă numărul elementului considerat, p_k^e sunt funcțiile de interpolare iar φ_k^e sunt potențialele locale în cele patru noduri ale elementului considerat ($k = 1, 2, 3$). Folosind procedura lui Galerkin și calcule algebrice matriciale cu condiții la limită realiste, se estimează valorile potențialului în toate nodurile din rețeaua de discretizare. Cunoscând potențialul local, se determină câmpul electric folosind ecuația:

$$\vec{E} = -\text{grad } V \quad (9)$$

La pasul ulterior, se determina energia electrostatică totală a sistemului prin însumarea energiilor locale ale tuturor elementelor și aceasta se consideră egală cu energia electrostatică totală corespunzătoare unui sistem echivalent de volum v_t , căruia i s-a aplicat un câmp E_{appl} și având permitivitatea efectivă ε_{eff} :

$$W_{total} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k E_k^2 v_k = \frac{1}{2} E_{appl}^2 v_t, \quad (10)$$

în care N este numărul total de elemente iar ε_k, E_k, v_k sunt permitivitatea locală, câmpul local și respectiv volumul elementului k considerat.

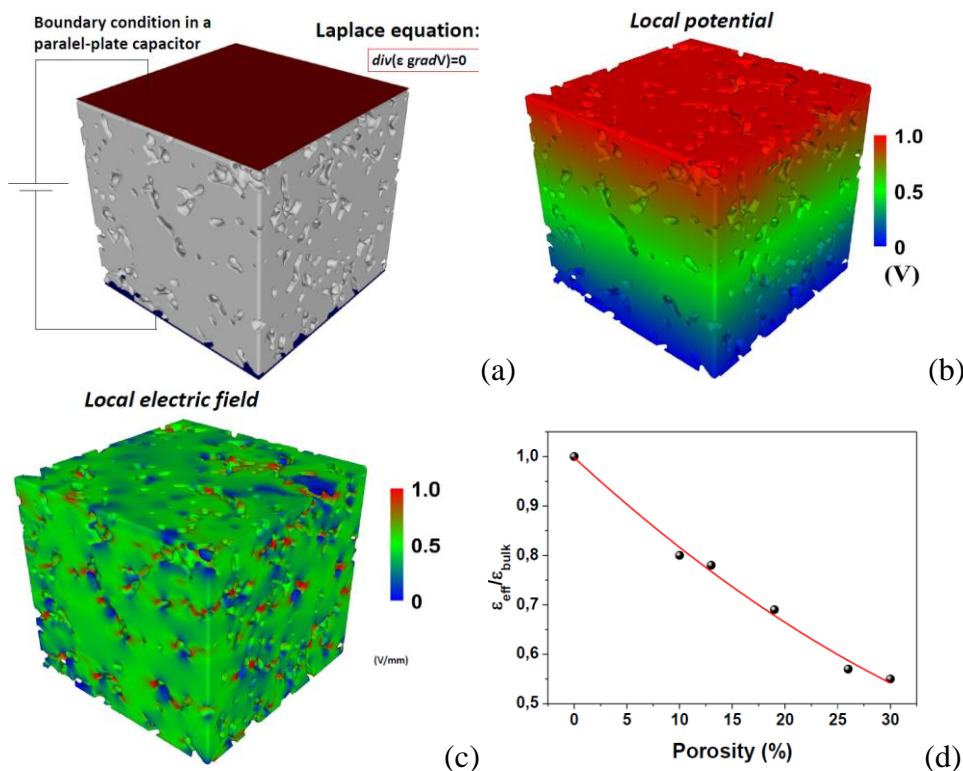


Fig. 5 (a) Sistemul poros considerat în simulări, cu condițiile la limită indicate; (b), (c) Potențialul și câmpul local reprezentat în scala de culori; (d) Dependența de porozitate a permitivității efective.

Rezultatele calculului cu FEM sunt prezentate în Fig. 5: potențialul determinat local (b) și câmpul (c) sunt reprezentate în scala de culori, pentru o diferență de potențial de 1V aplicată sistemului ceramic cu grosimea de 1mm.

Pentru a determina dependența permitivității efective ca funcție de porozitate, au fost urmați următorii pași, au fost generate microstructuri poroase 3D cu porozități relative de până la 30% și pentru fiecare caz, s-a urmat procedura descrisă anterior. Astfel, pentru fiecare porozitate relativă s-a determinat permitivitatea efectivă și a fost reprezentată în funcție de aceasta (Fig. 5d).

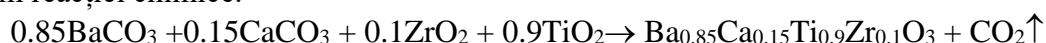
Rezultat al activității AI.1 este dezvoltarea de modele combinate Monte Carlo și LGD pentru a monitoriza evoluția domeniilor ferroelectrice și estimarea deplasărilor fiecărui nod dintr-o rețea discretizată pentru a evalua la fiecare pas deformarea unui sistem ferroelectric dens, în mai multe situații: în absența câmpului electric extern, în timpul descrierii curbei de primă polarizare și în timpul parcurgerii ciclurilor de histerezis sub câmpul $\pm E$. Procedura dezvoltată pentru ceramici dense a fost folosită și pentru ceramici poroase cu forme diferite ale porilor (izotropi - sferici și anizotropi – alungiți), iar rezultatele reprezentate comparativ au arătat că **polarizația și deformările mecanice (răspunsul piezoelectric) în materiale ceramice poroase depind de forma porilor și de direcția câmpului electric aplicat. Un alt rezultat al activităților întreprinse a fost cel în care folosind simulările Monte Carlo au fost calculate și reprezentate dependența $P(E)$, precum și tunabilitate $\epsilon(E)$ în materiale poroase cu diferite forme ale porilor, și s-a arătat impactul câmpului electric la diferite valori ale acestuia (AI.2).** În continuare, pentru proiectarea de microstructuri ceramice piezo-/pierolectrice s-a utilizat modelul FEM 3D, iar **rezultatul obținut din calculele și simulările de microstructuri realiste au arătat că o porozitate relativă a ceramicii de 10% duce la o scădere a permitivității față de cea a ceramicii dense la 80%, iar pentru o porozitate relativă de 30%, scăderea permitivității ajunge la 55% față de cea corespunzătoare materialului dens. (AI.3 va continua în 2022).**

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape, studiul efectului porozității asupra proprietăților funcționale ale materialelor ceramice de BaTiO₃ au făcut subiectul unei lucrări științifice, publicate în JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS și diseminarea acestora în cadrul a 2 conferințe internaționale. În etapele următoare aceste studii vor continua, iar rezultatele teoretice vor fi comparate cu datele experimentale obținute pe ceramici produse în cadrul proiectului.

A1.4 -5 Sinteza și caracterizarea microstructurală a pulberilor pe bază de soluții solide ale BT dopate în poziții A și/sau B ale celulei de perovskit pentru folosirea acestora ca matrice feroelectrică. Producerea de ceramici poroase fără Pb (cu diferite tipuri de conectivitate a porilor).

În activitățile I.4-5 au fost realizate pulberi și ceramici feroelectrice pe bază de BaTiO₃, sistem feroelectric de tip feroelectric ABO₃ cu substituție în pozițiile A și B. Sistemul ales în această fază a fost compoziția feroelectrică de tip Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃. Caracteristica cea mai importantă a acestui sistem este existența unui punct triplu C-R-T în diagrama de fază, ceea ce îi conferă acestuia proprietăți electrice superioare spre deosebire de alte sisteme pe bază de BT. Studii recente au demonstrat beneficiile introducerii porozității în ceramică pentru aplicații piezoelectrice [8,9], precum și obținerea unei reduceri semnificative a permitivității electrice ca rezultat al „proprietății sumă”, ceea ce a condus la motivația folosirii acestui sistem pentru producerea și testarea lui în dispozitive de colectare a energiei.

Pulberea de Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ s-a obținut prin reacție în stare solidă folosind precursori de puritate ridicată: BaCO₃ (99,98% Aldrich), CaCO₃ (99,995% Aldrich), ZrO₂ (99,5% Aldrich), TiO₂ (99,5% Aldrich). Aceste pulberi au fost cântărite în proporții stoichiometrice pentru a obține 30g de pulbere finală conform reacției chimice:



Pentru o bună omogenizare a pulberilor oxidice acestea au fost amestecate cu bile din oxid de zirconiu și etanol apoi plasate în moara cu bile pentru măcinare timp de 24 de ore. După măcinare, amestecul a fost uscat timp de 48 ore la temperatura 80°C și cernut prin site cu diametru de 250 μm pentru înlăturarea posibilelor aglomerări.

Pulberea BCTZ obținută a fost tratată termic la temperatura de T_{calcinare}=1000°C/4h, folosindu-se următorii pași: încălzire cu 5°/min → 300°C pas de staționare 4h, creștere apoi până la 1000°C /4h și răcire timp de 4h până la T_{cameră}. Formarea fazelor depinde direct de temperatura de calcinare, timpul de reacție și pasul de încălzire/răcire. După calcinare, pulberea de BCTZ a fost remăcinată în moara planetară pentru reducerea aglomerărilor.

Pentru verificarea obținerii fazei de Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ a fost utilizată analiză structurală de difracție de raze X (XRD) atât pe amestecul de pulberilor oxidice înainte de calcinare, cât și după tratamentul de calcinare (Fig. 6a-b). Din difractogramele structurale prezentate în Fig. 6(a,b) se poate observa existența maximelor specifice sistemului BCTZ studiat (Fig.6a), iar după procesul de calcinare se poate identifica formarea grupării perovskit (Fig.6b). Difractograma pulberii calcinate de BCTZ indică însă și existența unor maxime asociate compușilor precum BaZrO₃ și CaO nereacționat ca urmare a folosirii unei temperaturi mai mici de sinteză, temperatură utilizată în vederea obținerii de pulbere perovskit cu particule de dimensiuni de 200-300 nm. Tratamentele de sinterizare ulterioare ce vor fi folosite pentru obținerea ceramicilor dense cât și poroase vor permite realizarea reacției complete și obținerea fazei pure de BCTZ, așa cum se va arăta în activitățile următoare.

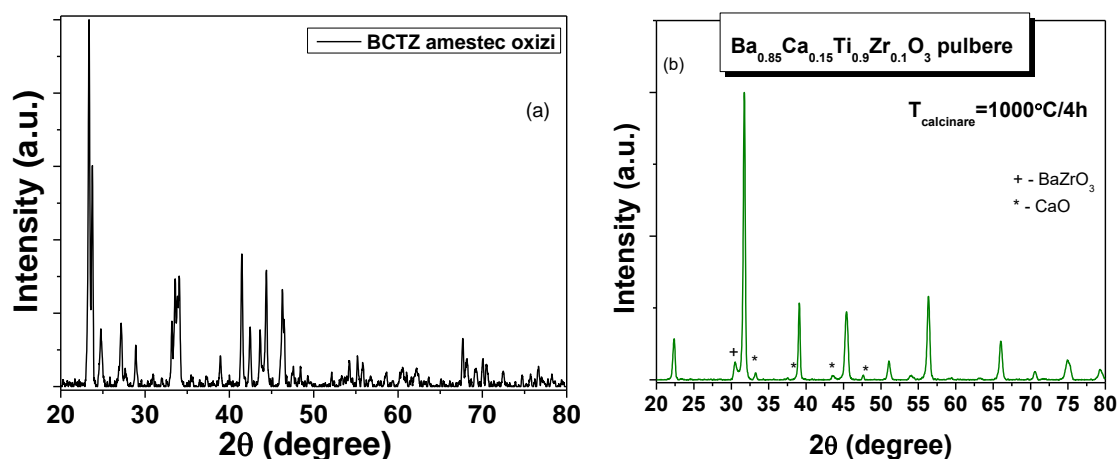


Fig.6 Difractogramele compusului Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ în stare de pulbere: (a) înainte de calcinare și (b) după calcinare.

Pulberea calcinată de BCTZ a fost caracterizată microstructural folosind microscopia electronică de baleaj (SEM), iar din imaginile SEM (Fig.7a,b) se observă obținerea unei pulberi omogene cu particule de dimensiuni de ~200 nm, bine dispersate.

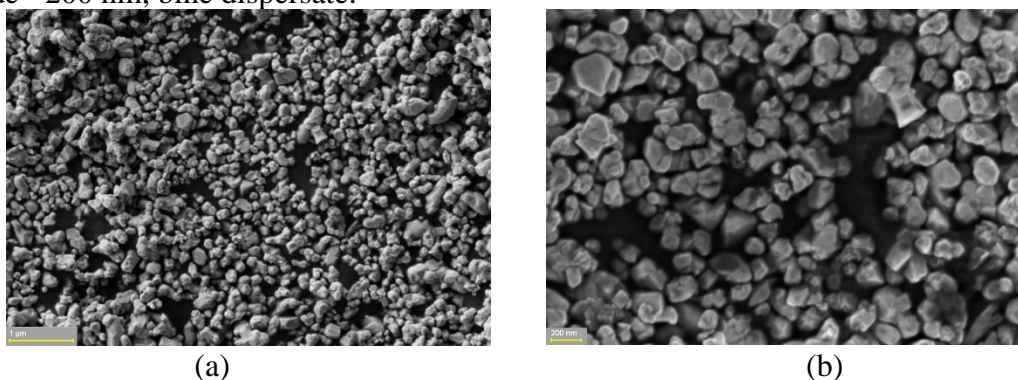


Fig. 7 Imagini SEM obținute pe pulberea de BCTZ calcinată la 1000°C/4h.

Un prim pas a fost producerea de ceramică de BCTZ cu fază pură de perovskit, și optimizarea pașilor temperaturii de sinterizare. Pentru acest pas pulberea calcinată de BCTZ a fost presată izostatic la 1400bar și tratată termic la temperatura de 1500°C pentru 2h. Puritya fazei eșantionului ceramic de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ a fost verificată prin analiză structurală de radiații X (XRD) (Fig.8). Difractograma structurală din Fig.8 demonstrează formarea fazei cristaline pure de perovskit a ceramicii de BCTZ, în urmă tratamentului de sinterizare la 1500°C/2h.

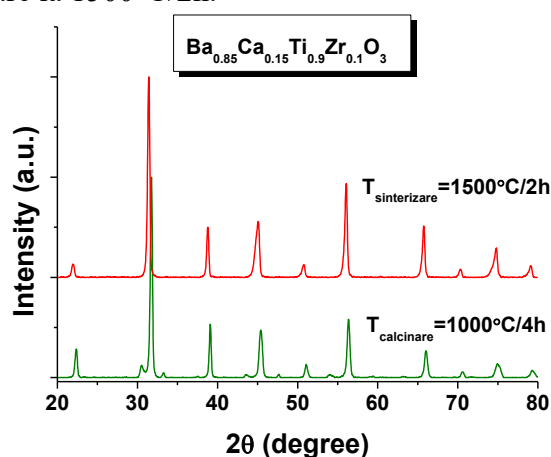


Fig.8 Difractograma structurală XRD înregistrată la temperatura camerei pentru compoziția $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$

Rezultatul activității AI.4 a fost obținerea de pulberi perovskitice de BCTZ care au fost folosite ca matrice feroelectrică pentru producerea de ceramici cu diferite grade de porozitate.

În activitatea AI.5 au fost produse ceramici cu diferit grade de porozitate folosind diferite materiale de sacrificiu, precum și diferite tehnici de presare:

1) *Material de sacrificiu utilizat pentru formarea microstructurilor poroase:*

(i) Particule sferice de polimetilmetacrilat (PMMA)

Pulberea de BCTZ calcinată, folosită ca matrice feroelectrică, a fost amestecată cu pulbere monodispersă de PMMA, cu dimensiuni ale particulelor de ~10μm, în proporții volumice variabile de (0-40)%. Pentru o mai bună omogenizare pulberile au fost amestecate în alcool etilic, iar apoi presate și tratate termic conform schemei din Fig. 9. Tratamentul termic a fost stabilit având în vedere analiza termogravimetrică a PMMA-ului raportată în literatură [11].

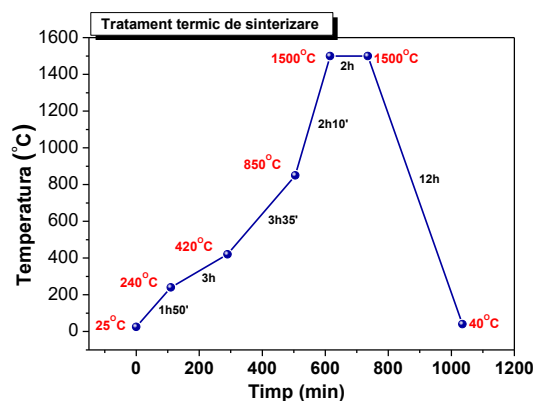


Fig. 9 Schema de tratament termic a ceramicelor de BCTZ cu diferite grade de porozitate obținute prin amestecul pulberii de BCTZ cu sfere de PMMA.

(ii) Particule de Amidon

O altă serie de ceramici poroase a fost obținută prin amestecarea pulberii de BCTZ cu particule de amidon, cu dimensiuni bimodale de $5\div 20\ \mu\text{m}$, în proporții volumice de (0-30)%. După omogenizarea amestecului de pulberi în alcool etilic acesta a fost presat izostatic la presiunea de 1400bar, sub formă de eșantioane cilindrice cu diametru de 10mm și tratate termic ca în schema din Fig. 9.

2) Presarea amestecului BCTZ și PMMA prin două metode: izostatic și uniaxial la presiuni de 1400bar. Eșantioanele presate au fost sinterizate urmându-se același protocol ca în Fig.9.

În figura de mai jos (Fig.10) este prezentată schema de producere a ceramicilor BCTZ poroase. Au fost produse 3 serii de eșantioane ceramice de BCTZ cu diferite densități și grade de porozitate.

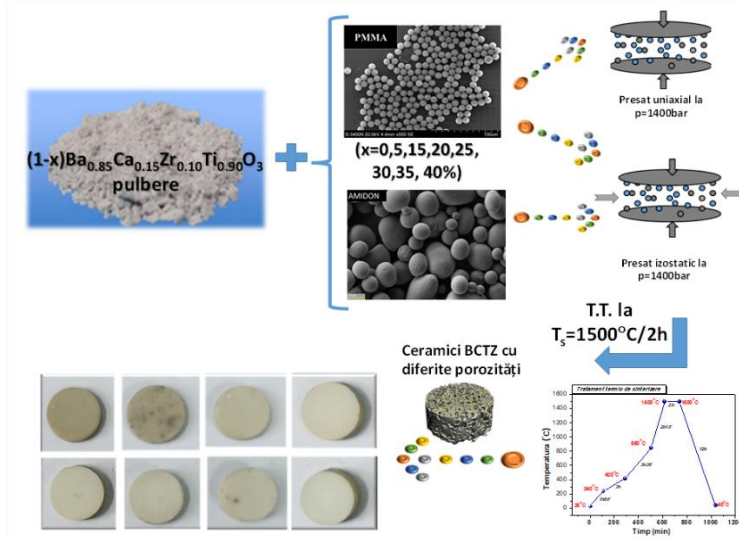


Fig. 10 Schema preparării de ceramici poroase BCTZ cu diferite densități și grade de porozitate obținute prin adădire cu particule de amidon și respectiv PMMA.

Densitățile eșantioanelor BCTZ ceramice poroase obținute prin adădire de PMMA și Amidon au fost determinate folosind metoda lui Arhimede și sunt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1 Densitățile eșantioanelor BCTZ ceramice poroase obținute prin adădire de PMMA și Amidon

(1-x)BCTZ+xPMMA	Presat uniaxial ρ_{rel} (%)	Presat izostatic ρ_{rel} (%)	(1-x)BCTZ+xAmidon	Presat izostatic ρ_{rel} (%)
x=5	94.12	92.84	x=5	93
x=10	87.33	90	x=10	92.52
x=15	83.65	88	x=15	84.42

x=20	78.69	83	x=20	82.3
x=25	89.4	82	x=25	79.14
x=30	90.6	77.4	x=30	72.87
x=35	90.48	74.6		
x=40	70.21	69		

În cadrul activităților de sinteză și preparare (A1.4-5) au fost produse pulberi perovskitice pe bază de BT cu compoziția $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ care prin combinarea cu diferite materiale de sacrificiu precum PMMA și amidon, și folosind diferite tehnici de presare și sinterizare, au condus la obținerea de **ceramici BCTZ cu diferite grade de porozitate**. În etapele următoare se va continua investigarea proprietăților structurale, microstructurale și se va efectua caracterizarea funcțională (dielectrice, feroelectrice, piezoelectrice, piroelectrice și ne-liniare) a ceramicelor poroase produse. De asemenea, se vor produce și optimiza ceramici poroase noi cu diferite forme și conectivități ale porilor, în vederea obținerii de materiale piezoceramice poroase fără Pb cu proprietăți electrice îmbunătățite pentru testare și utilizarea acestora în dispozitive experimentale pentru colectarea de energie.

Rezultate preliminare ale acestor activități au fost diseminate în cadrul a 2 conferințe internaționale și sunt subiectul unei lucrări științifice, în preparare.

A1.6 Proiectarea și producerea de dispozitive experimentale pentru detecția, conversia, măsurarea impulsurilor termice și mecanice pentru colectarea energiei din diferite medii.

În cadrul activităților propuse în această etapă, una din activități a fost proiectarea și realizarea de set-up-uri experimentale, tehnici și protocoale de măsurare cu scopul detecției, conversiei și măsurării impulsurilor termice și mecanice pentru materiale ceramice poroase, în vederea utilizării acestora în dispozitive pentru aplicații de colectare/recuperare de energie din diferite medii. Această etapă include faza de testare a sistemelor experimentale proiectate, prin măsurători pe probe comerciale precum și materiale ceramice produse în cadrul grupului de Dielectrics, Feroelectrics și Multiferoics (DFM-UAIC) ale căror proprietăți electrice sunt cunoscute, cu scopul validării, optimizării și calibrării dispozitivelor experimentale realizate. Ulterior se va trece la testarea ceramicelor piezoelectrice poroase cu ajutorul configurațiilor experimentale realizate pentru caracterizarea și analizarea eșantioanelor produse și selectarea compozițiilor optime necesare realizării conversiei și colectării energiei din diferite medii.

1) Dispozitive experimentale pentru detecția, conversia și măsurarea impulsurilor termice

Detecția și conversia impulsurilor termice în feroelectrics se bazează pe efectul piroelectric, care reprezintă fenomenul prin care are loc o variație a mărimilor electrice (polarizație, sarcină) la o variație de temperatură. Datorită variației termice a polarizației spontane sau a celei induse de un câmp de polarizare în feroelectricul ceramic, apare o sarcină variabilă pe armăturile condensatorului cu eșantion fero/piroelectric. *Coeficientul piroelectric* (p) este dat de derivata polarizației (spontană sau remanentă - indusă de câmpul de polarizare care apoi a fost readus la zero) în funcție de temperatură:

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (11)$$

Dacă sarcina variabilă este colectată prin intermediul unui rezistor (Fig. 11a), se poate detecta un curent piroelectric derivat din curentul de deplasare, iar densitatea de curent totală prin rezistor va fi:

$$j = \sigma E + \frac{\partial D}{\partial t} = \sigma E + \frac{\partial(\epsilon_0 E + P)}{\partial t} = \sigma E + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (12)$$

unde σ este conductivitatea ceramicii feroelectrice (primul termen fiind curentul de conducție) iar E este câmpul extern aplicat. În absența oricărui câmp extern, ceramica fiind doar supusă unei încălziri cu rată constantă și dacă conductivitatea electrică a ceramicii feroelectrice este neglijabilă iar variația temporală a inducției electrice D are loc numai datorită variației temperaturii (T) în timp (t) și admitând că aceasta prezintă o dependență liniară: $T(t) = kt$, cu rata de încălzire k ($^{\circ}/s$), atunci densitatea de curent va fi:

$$j = \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = pk \quad (13)$$

Astfel, măsurând direct curentul piroelectric și cunoscând rata de încălzire k se poate determina coeficientul piroelectric (*măsurare pirocurent*) prin măsurători de curenți. Constanta piroelectrică se poate determina și măsurând sarcina colectată pe armăturile unui condensator cu ajutorul unui electrometru (*măsurare piro sarcină*) [11].

O metoda indirectă de determinare a coeficientului piroelectric care este specifică doar sistemelor ferroelectrice se bazează pe determinarea ciclurilor de histerezis $P(E)$ folosind circuitul Sawyer-Tower (Fig. 11b). Din dependențele $P(E)$ măsurate la diferite temperaturi, se poate determina variația $P(T)$ și apoi, prin derivarea acesteia, se poate determina curentul piroelectric (cf. schemei din Fig. 11c).

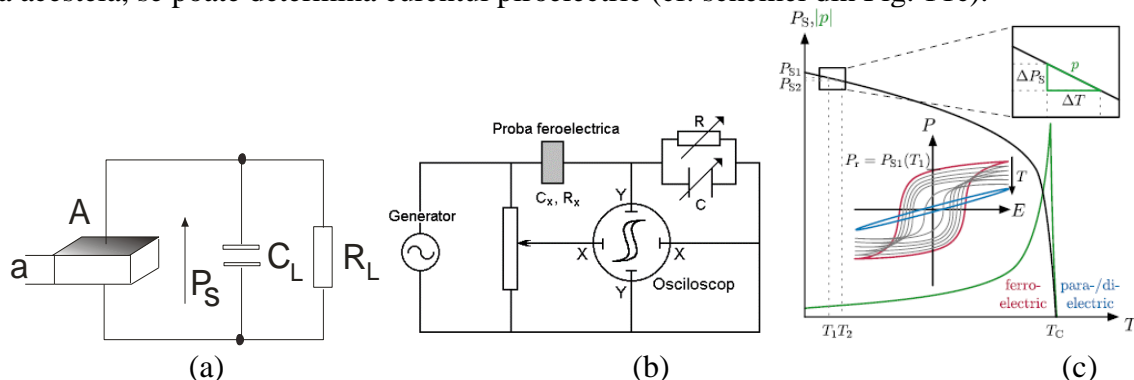


Fig. 11 Reprezentare schematică a circuitelor pentru măsurări piroelectrice: (a - regim static; b - Sawyer-Tower; c - determinarea $P(T)$ din cicluri de histerezis ferroelectric la diferite temperaturi [12].

În această etapă, a fost proiectat și elaborat mai întâi un dispozitiv experimental pentru determinarea răspunsului piroelectric în tensiune (pirosarcină); schema bloc a acestuia este reprezentată în Fig. 12. Eșantionul este plasat într-o cameră termostată stabilă termic, care conține aer uscat la presiune normală. Aceasta este în contact cu un încălzitor conectat la un generator programabil (GPP) în scopul asigurării unei încălziri cu rata constantă. Temperatura ceramicii care variază controlat este măsurată cu un termocuplu (T_c) și transmisă unui computer, împreună cu sarcina piroelectrică eliberată la variația polarizației ferroelectricului C_{fero} odată cu temperatura și care este colectată de pe armăturile unui condensator de referință ($C_0 \gg C_{fero}$) cu ajutorul unui electrometru Keithley 6517B.

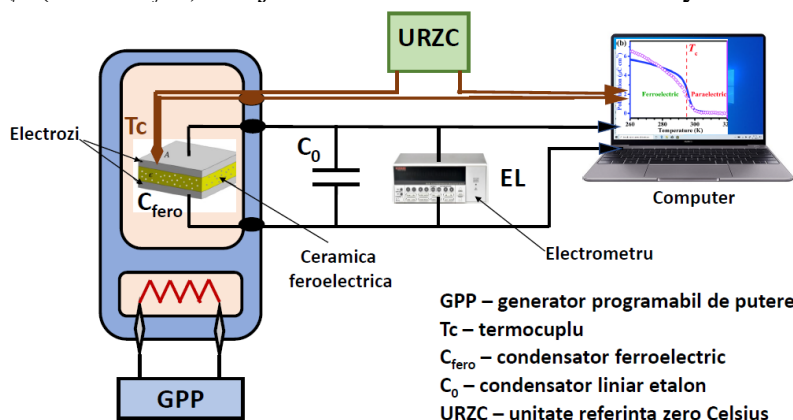


Fig. 12 Schema bloc a dispozitivului experimental pentru determinarea răspunsului piroelectric în sarcină (pirosarcină).

Pentru a testa dispozitivul experimental pentru detecție de pirosarcină au fost folosite eșantioane de $BaTiO_3$ ale caror proprietăți piroelectrice au fost cunoscute din studii anterioare ale grupului [13]: $BaTiO_3$ monocristalin și două eșantioane ceramice de $BaTiO_3$ având granulațiile: $GS=20\mu m$ și respectiv $GS=500nm$.

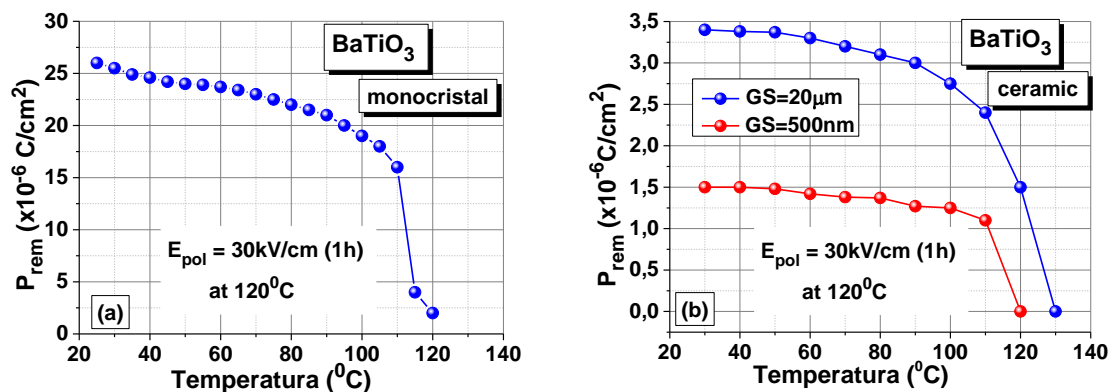


Fig. 13. Polarizația remanentă a eșantioanelor de BaTiO₃ în funcție de temperatura măsurată prin determinări de pirosarcină în regim quasistatic pentru: (a) monocristal, (b) ceramici cu granulații diferite, indicate în figură.

Înainte de măsurătoarea de pirosarcină prin depolarizare termică, eșantioanele au fost polate folosind următoarea procedură: (i) încălzire la temperatura Curie $T_C = 120^\circ\text{C}$, (ii) aplicarea unui câmp $E_{pol}=30\text{kV/cm}$ timp de 1h la temperatură constantă, (iii) răcire sub câmp electric până la temperatura camerei, cu o rată de 10°C/h . După atingerea temperaturii camerei, câmpul este înlăturat și conexiunile eșantioanelor au fost legate în scurtcircuit timp de 24h pentru eliminarea câmpului depolarizant. În acest fel se determină evoluția polarizației ca funcție de temperatură până la anularea acesteia, la T_C . Rezultatele testelor de pirosarcină sunt reprezentate în Fig. 13. Coeficientul piroelectric se poate determina indirect prin derivare numerică a dependențelor $P(T)$, după netezirea acestora.

Observații: din primele teste de pirosarcină efectuate în regim quasistatic s-a constatat că **rezultatul măsurătorii depinde de: strategia de polarizare a probelor** (câmp, timp, temperatura – de aceea pentru un răspuns maxim acești factori vor trebui optimizați); **viteza de variație a temperaturii la depolarizarea termică** de la temperatura camerei la temperatura Curie (viteza mare de variație conduce la un răspuns piroelectric mare, însă dacă aceasta crește prea mult, nu se poate atinge echilibrul termic al eșantioanelor și răspunsul este distorsionat); **dimensiunile eșantionului** (este indicat ca eșantioanele să fie subțiri, pentru a se asigura o atingere mai rapidă a echilibrului termic).

Concluzie: sensibilitatea metodei depinde mult de rata de încălzire a eșantionului și de căldura specifică a materialului precum și de viteza de atingere a echilibrului termic.

Înlocuind capacitatea etalon cu o rezistență cunoscută, se poate colecta pirocurentul eliberat la depolarizarea prin încălzire până la temperatura Curie, când se anulează polarizația. În general, variația maximă a polarizației ca funcție de temperatură (și deci valoarea maximă a pirocurentului) are loc la tranziția fero-para T_C (T-C), însă salturi ale $P(T)$ însoțite de valori mari ale pirocurentului au loc și la celelalte tranziții structurale, precum O-T și R-O. Câteva rezultate ale primelor teste de detecție a încălzirii eșantioanelor ceramice prin măsurători de pirocurenți, în regim dinamic, sunt reprezentate în Fig. 14, pentru câteva eșantioane ceramice, și anume: BaTiO₃ (cca. -2.5°C) și BaSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ (cca. 28°C) în vecinătatea tranziției structurale O-T, precum și pentru BaSn_{0.10}Ti_{0.90}O₃ în vecinătatea temperaturii sale Curie (cca. 70°C). Pentru compoziția relaxor BaSn_{0.15}Ti_{0.85}O₃, nu se mai observă cu claritate tranziția de fază (deși există un salt important al pirocurentului în vecinătatea tranziției așteptate pentru această compoziție), întrucât pirocurentul este foarte zgomotos. Pentru a observa tranzițiile structurale, permitivitățile în funcție de temperatură sunt de asemenea prezentate în Fig. 14 pentru aceleași compoziții.

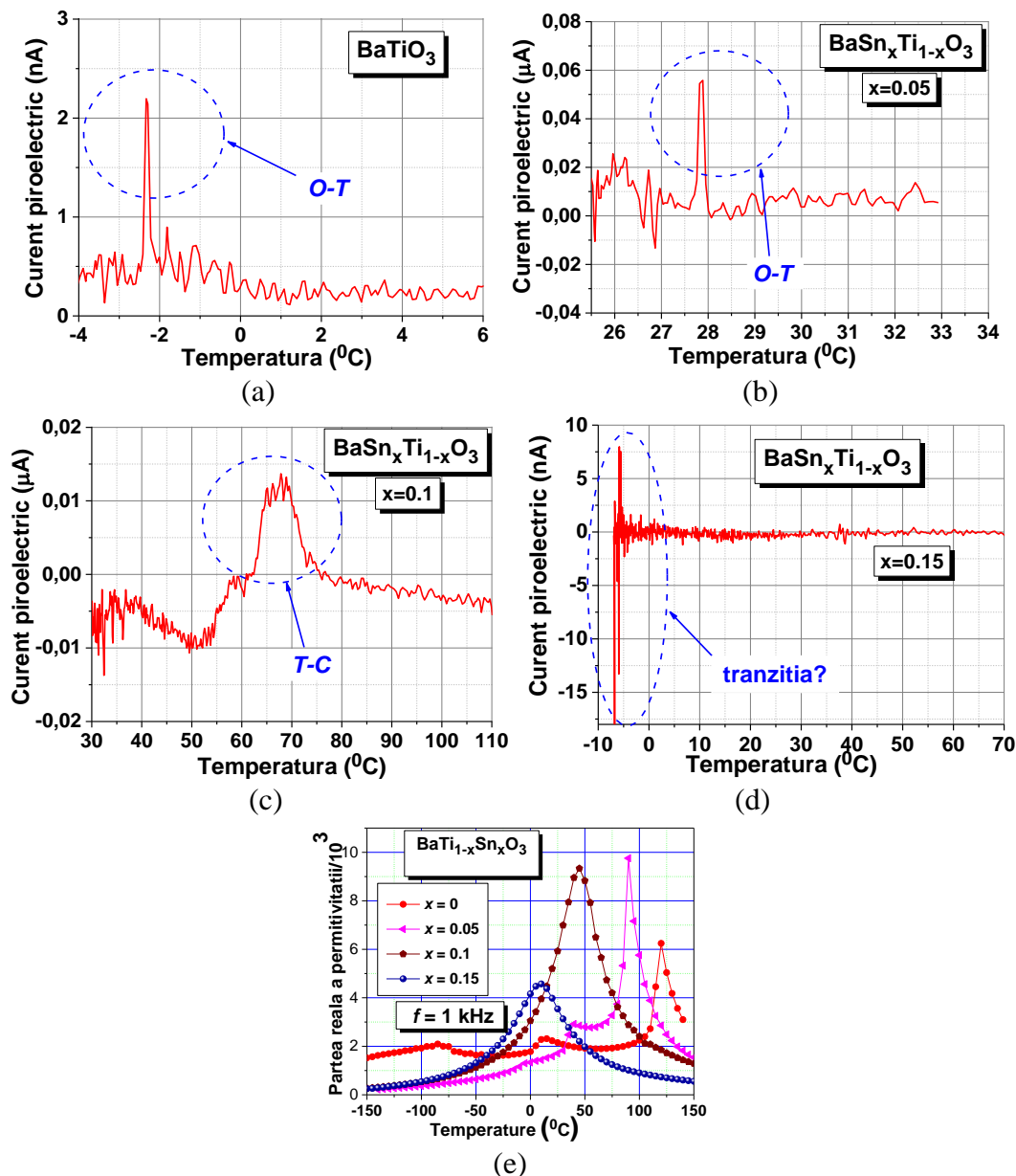


Fig. 14 (a-d) Măsurători de pirocurenți în regim de încălzire dinamică în vecinătatea tranzițiilor de fază structurale; (e) permitivitatea în funcție de temperatură pentru ceramici cu compozițiile $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$).

Observatie: Toate măsurătorile de pirocurenți în regim quasistatic sunt însoțite de zgomot și de aceea, metoda trebuie în continuare îmbunătățită pentru a extrage semnalul piroelectric util.

Tot în aceasta etapă a fost stabilit un protocol experimental pentru determinarea dependențelor $P(T)$ prin metoda indirectă descrisă în Fig. 11c, prin care se realizează la temperaturi crescătoare peste T_C , măsurători de histerezis $P(E)$ în regim izoterm. Astfel, au fost testate, eșantioane ceramice poroase BCTZ produse în această etapă. Ciclurile de histerezis au fost determinate cu sistemul Radiant's Multiferrroic II Test System/ Ferroelectric Test System și The Precision Single Channel High Voltage Interface, la diferite temperaturi (20-90)°C, iar rezultatele preliminare acestui studiu sunt prezentate în Fig. 15.

Din ciclurile $P(E)$ la diferite temperaturi (Fig.15) se poate observa o scădere a polarizației remanente, odată cu creșterea temperaturii, pentru un câmp electric aplicat de 25kV/cm, iar la temperaturi mai mari decât $T_{Curie} \cong 50^\circ C$, ceramicele prezintă un ciclu de histerezis turitit. Din dependențele din Fig. 15, ținând cont de ec. (11) a fost calculat și reprezentat coeficientul piroelectric la diferite temperaturi (Fig. 16). Din fig. 16 se poate remarca faptul ca pentru o valoare a temperaturii de 50°C, coeficientul piroelectric prezintă un maxim corespunzător temperaturii Curie al sistemului BCTZ.

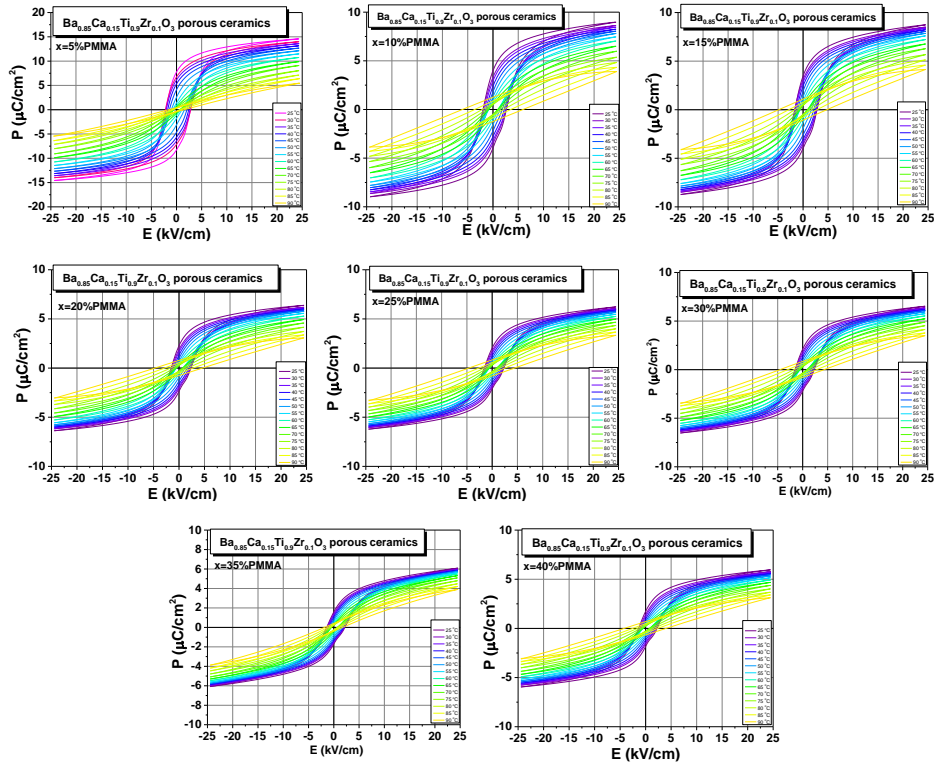


Fig. 15 Ciclurile de histerzis $P(E)$ la diferite temperaturi ale ceramicilor poroase BCTZ (%PMMA).

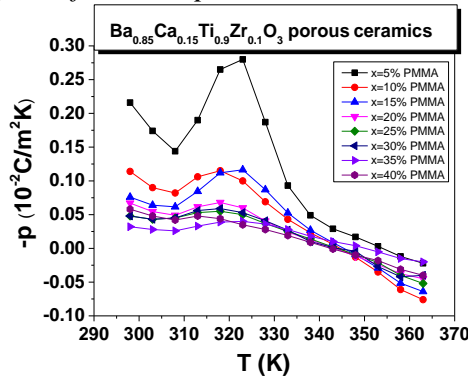


Fig.16 Coeficientul piroelectric calculat pentru ceramicile poroase BCTZ din măsurătorile $P(E)$ la un câmp electric maxim de 25kV/cm.

Un rezultat al activității AI.6 a fost realizarea unui dispozitiv experimental pentru determinarea răspunsului piroelectric în tensiune (pirosarcina), iar apoi testarea detecției de pirosarcină în diferite materiale ceramice și stabilirea unui protocol de măsurători pentru determinarea $P(T)$ prin metoda indirectă. Metodele quasistatice se vor folosi pentru caracterizarea generală piroelectrică a eșantioanelor ceramice realizate pentru a efectua o selecție a celor mai performante pentru a fi folosite în recuperare de energie. Recuperarea de energie pe bază de efect piroelectric presupune dezvoltarea de metode dinamice de detecție piroelectrică care să răspundă rapid la supraîncălziri locale din echipamente și care să poată transforma în timp real variațiile de temperatură în răspuns electric, transformând energia termică în energie electrică, în conformitate cu cele mai noi cerințe în domeniu, care au fost formulate în literatură [14,15]. Astfel, vor fi dezvoltate metode de detecție piroelectrică ca răspuns la variații ciclice precum și neperiodice de temperatură. Acestea vor fi efectuate în etapele următoare ale proiectului, în paralel cu optimizarea microstructurilor ceramice care să asigure un factor de merit superior.

2) **Set-up experimental pentru colectarea de energie folosind stimuli de vibrație mecanică, pentru diferite frecvențe, cu scopul testării materialelor piezoceramice dense și poroase.**

i) A fost proiectat un sistem experimental reglabil pentru testarea ceramicilor piezoelectrice în vederea utilizării acestora în dispozitive de colectare a energiei. Set-up-ul experimental este necesar pentru a se confirma faptul că materialele piezoceramice dezvoltate prezintă o amplitudine a tensiunii la ieșire suficient de mare și pierderi minime, proprietăți ce le-ar face pretabile pentru folosirea lor în diferite aplicații de colectare de energie. Optimizare componentelor unui astfel de set-up experimental trebuie făcută având în vedere condițiile de funcționare ale acestor dispozitive experimentale (domeniu de frecvență, de temperatură, de timp, etc.)[16].

În cadrul acestei etape a fost propusă o soluție pentru a realiza caracterizarea în frecvență a piezoceramicilor poroase supuse unor vibrații mecanice de frecvență variabilă. Sistemul de testare poate fi folosit ținându-se cont de o multitudine de condiții experimentale, astfel reușindu-se a fi îmbunătățită și facilitată caracterizarea acestor tipuri de materiale. Testarea materialelor piezoceramice într-un astfel de set-up va valida proprietățile acestora și potențialul utilizării lor în dispozitive de colectare de energie pentru un spectru larg de aplicații industriale (de ex. domeniul de lucru în frecvență, inclusiv testarea performanței pe termen lung și la oboseală).

Set-up-ul experimental realizat inițial urmărește caracterizarea materialelor piezoceramice în domeniul de frecvență [10, 20] kHz, respectiv [10, 200] kHz și folosește contactul direct pentru aplicația vibrațiilor mecanice pe probele ceramice de analizat.

Pentru început, pentru obținerea răspunsului electric pe probă, au fost analizate și testate diferite moduri pentru determinarea condițiilor optime, cum ar fi:

1. Folosirea unui contact mecanic pe un cristal piezoelectric alimentat de un generator de putere cu formă de undă programabilă;
2. Fixarea probei la o mini-masă cu vibrații controlate;
3. Analiza presiunii aplicate pentru fixarea probei (obținerea configurației optime pentru fixarea probelor ceramice în mod identic indiferent de grosimea sau diametrul acestora) - utilizarea unui micrometru pentru fixare probei;
4. Studiul influenței geometriei eșantionului, a existenței electrodului depus pe suprafața de contact în apropierea suprafeței vibrante, asupra semnalului înregistrat.

Un rezultat al testărilor inițiale a fost obținerea unei configurații finale a setup-ului realizat pentru determinarea și conversia vibrațiilor mecanice din eșantioane piezoceramice, reprezentat în fig. 17, și este compusă din: micromotor (alimentat 1.5V±3V), micrometru, osciloscop (Tektronix TDS 2012C), element vibrant, suport elastic din cauciuc dur, suport PTFE, holder, arc de compresie tarat (cu constantă elastică cunoscută), folie cupru pentru contact proba și un suport metalic de o greutate ridicată, pentru a conferi o stabilitate sistemului de vibrație.

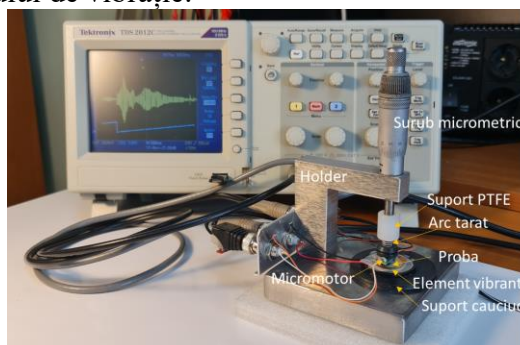


Fig.17 Set-up experimental realizat pentru testarea ceramicilor poroase prin stimuli de vibrație mecanică de frecvență variabilă.

Detaliile experimentale și procedura urmată pentru determinarea semnalului pe eșantioane piezoceramice sunt: 1) vibrația mecanică este controlată cu ajutorul unui generator de putere cu formă de undă programabilă; 2) unda generată, de amplitudine de 0.5 V, variază liniar crescător în domeniul de frecvență investigat într-un interval de timp de 20s; 3) semnalul cules de pe eșantion este înregistrat cu ajutorul unui osciloscop (Tektronix TDS 2012C); 4) prelucrarea și reprezentarea grafică a datelor

înregistrate de osciloscop se fac ulterior cu ajutorul programului software de procesare date Origin 9; 5) determinările experimentale sunt realizate la temperatura camerei, în condiții de umiditate constantă.

ii) *Testare și calibrarea set-up-ului experimental realizat folosind eșantioane ale căror proprietăți sunt cunoscute.*

Au fost efectuate testări pentru o gamă largă de tipuri de eșantioane, utilizându-se diferite categorii de microstructură (cristal, ceramici dense, ceramici poroase).

a) **Cristal industrial comercial:** a fost utilizat un cristal emițător cu diametrul de 20 mm. S-a utilizat pentru testare: general sweep 10 Hz-20.000 Hz timp 20 s, tensiune alimentare micromotor 2.8V. Semnalul înregistrat prezintă un maxim de 400mV pentru frecvența de 1.5 kHz (frecvența se regăsește în specificațiile cristalului), iar rezultatul este reprezentat în Fig 18(a).

b) **Ceramici cu proprietăți piezoelectrice cunoscute** (produse în laboratorul grupului de DFM sau prin colaborări cu alte laboratoare):

i. **Ceramici poroase $PbZrTiO_3$** obținute prin folosirea de diferite materiale de sacrificiu: grafit, amidon; analiza efectului direcției câmpului aplicat față de direcția de orientare a porilor (Fig. 18(c-e)).

ii. **Ceramică $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$** sinterizată la 1450°C/2h din pulbere calcinată la 1000°C/4h (Fig. 18(f)).

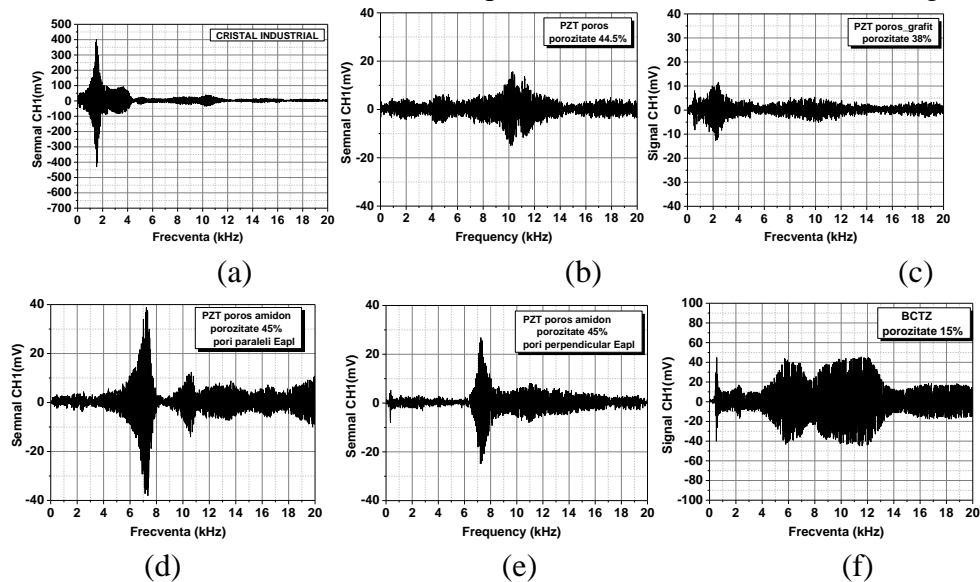


Fig. 18 Semnal înregistrat pentru eșantioane cunoscute ca proprietăți:

(a) cristal piezo comercial, (b) PZT poros, (c) PZT poros obținut cu adaos de grafit, (d,e) PZT poros obținut cu adaos de amidon, (f) BCTZ.

Din rezultatele reprezentate în Fig.18 se poate remarca diferențele dintre tipurile de semnal obținute pentru microstructuri poroase diferite. Dacă în cazul cristalului s-a înregistrat un semnal mare (400mV) bine conturat pe un interval îngust de frecvențe, ceramicele preparate prin diferite metode au semnale mai mici (40mV) dar extinse pe domenii mult mai largi de frecvență, cu deplasarea domeniului în care se obține semnal maxim (de la 1.5 kHz la 6-10 kHz). Dacă din punctul de vedere ale senzorilor sunt de dorit semnale ascuțite înguste (semnal maxim pe un domeniu restrâns de frecvențe) de tipul celor generate de cristal, pentru colectare de energie este benefică extinderea pe un domeniu mai larg de frecvențe. Se va analiza în viitor și posibilitățile de optimizare a randamentului de conversie (domeniu larg vs. amplitudine semnal colectat = eficiență colectare energie).

iii) *Testare eșantioane preparate în cadrul proiectului: ceramici BCTZ poroase.*

În această etapă **au fost caracterizate o serie de ceramici BCTZ poroase obținute prin amestec cu PMMA în proporții diferite (5-40 vol% PMMA), presate uniaxial.** Analiza determinărilor efectuate este prezentată în Fig. 19(a-i). Din studiu comparativ (Fig. 19(i)) se remarcă un trend de creștere semnificativ a semnalului înregistrat odată cu creșterea porozității ceramicelor analizate până la adăugarea de PMMA de 35%, confirmând astfel caracterul benefic al porozității până la un anumit nivel în îmbunătățirea proprietăților piezo (FOM superior).

Rezultat: investigațiile efectuate au arătat faptul că există o variație a domeniului de frecvențe unde este înregistrat semnalul maxim, oferind o posibilă soluție de acordabilitate a domeniului de frecvență de interes prin controlul riguros al porozității probelor de studiat. Rezultatele obținute sunt preliminare și necesită un studiu mai complex precum și compararea cu alte investigații electrice, și testarea unor alte serii de materiale ceramice poroase.

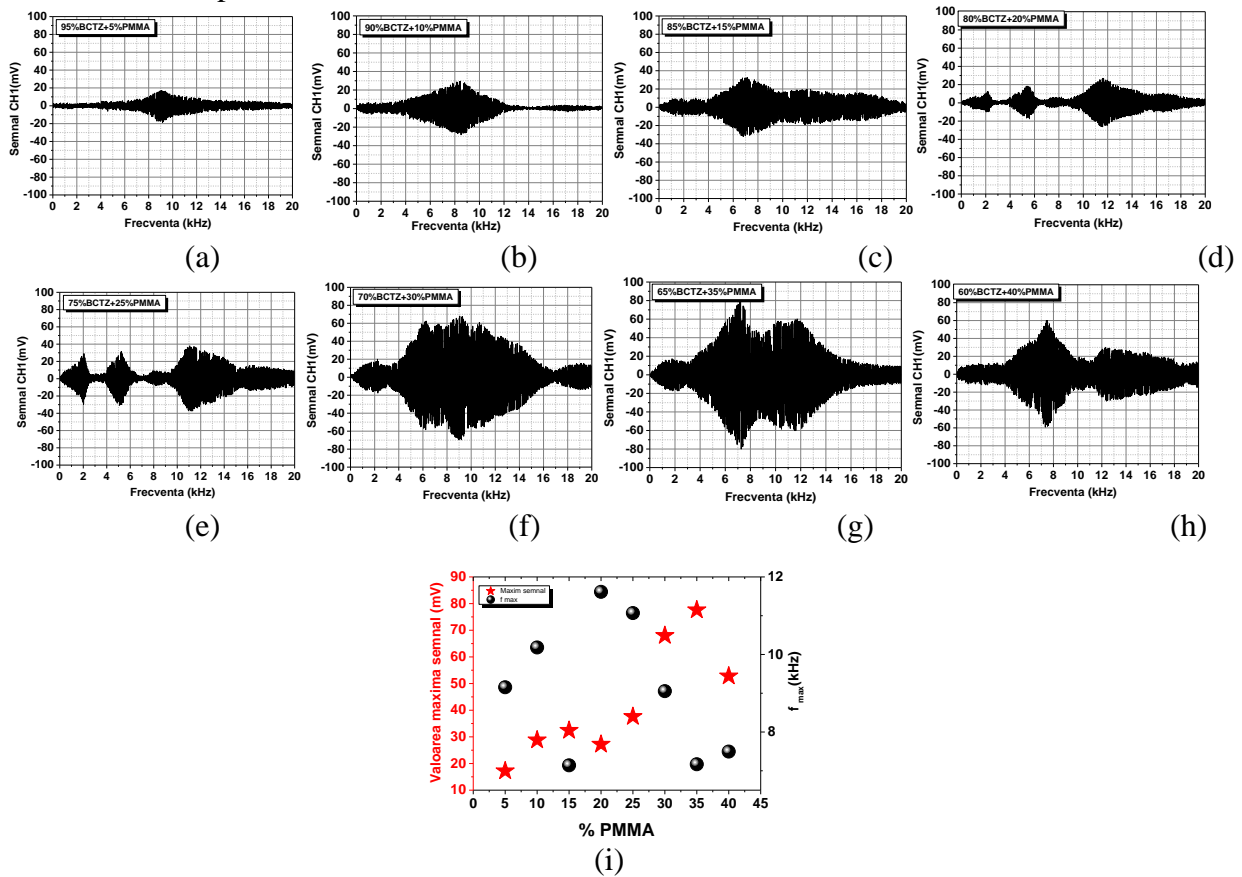


Fig. 19 Semnalul înregistrat pentru eșantioane ceramice BCTZ cu procente diferite de PMMA: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, (f) 30%, (g) 35%, (h) 40%, (i) analiza grupată în funcție de semnalul maxim respectiv frecvența corespunzătoare maximului respectiv.

Concluzii: Din caracterizarea ceramicilor în domeniul de frecvență analizat se pot menționa ca rezultate de interes ale acestei etape: **efectul benefic al porozității pentru creșterea semnalului colectat pe un anumit domeniu de frecvențe și găsirea domeniului de interes pentru conversie energie ca fiind $6 \div 10$ kHz.**

Observații: Pentru etapa următoare este necesar studiul influenței geometriei ceramicilor asupra semnalului înregistrat. Se va testa influența tipului undei stimulare vibrație mecanică și a valorii amplitudinii acesteia pentru o caracterizare în condiții cât mai diferite pentru facilitarea implementării posibilelor aplicații de conversie energie în condiții reale. Se va utiliza sistemul de vibrație achiziționat la finele anului 2021 (sistem de vibrație LDS VIBRATOR, V201, M4 dotat cu amplificator LDS LPA100 – 230V) [17-19].

iv) *Set-up experimental pentru recuperare de energie rezultată din aplicarea de impulsuri mecanice asupra dispozitivelor cu materiale ceramice piezoelectrice.*

iv.1) **Realizare set-up experimental pentru evaluarea performanțelor de colectare a energiei piezoelectrice din materiale ceramice** a fost caracterizată printr-o configurație realizată în cadrul acestei etape (Fig.20). În faza inițială s-au analizat și testat diferite configurații experimentale pentru determinarea celor mai favorabile condiții pentru colectarea răspunsului electric:

1. Tipul de contact mecanic dintre suprafețele electrozilor de colectare și suprafețele ceramicilor investigate (suprafață/material/formă electrod de colectare);

2. Analiza influenței geometriei eșantionului/existența electrozului depus pe suprafața de contact asupra semnalului înregistrat;

În Fig. 20 este reprezentat schema și configurația experimentală care constă din: motor în curent continuu liniar programabil, care antrenează printr-o fulie din aluminiu (prevăzută cu un bolt) ridicarea unei tije cu două articulații mobile. Prin rotirea fuliei de aluminiu un disc metallic de masă $m = 37\text{g}$ este ridicat și apoi lăsat să cadă liber pe eșantion de la o înălțime de 25 mm. Prin urmare, asupra ceramicii se aplică o forță $F = 0.36\text{N}$ cu energia de impact de $W = 9.07\text{mJ}$. Cadența de lovire a eșantionului (rata de lovire), care este reglabilă, a fost stabilită în această etapă de testări la $f = 1.71\text{ Hz}$. Pe fața discului dinspre proba este atașat un strat din cauciuc care previne apariția unor deformări mecanice ireversibile în eșantion. Eșantioanele ceramice cu grosimea de $\sim 1\text{ mm}$ și diametru $d = 10\text{mm}$ au fost plasate între 2 electrozi ($20 \times 20\text{ mm}$) așezați pe un suport metalic greu care conferă stabilitate sistemului. Forța este aplicată perpendicular pe suprafața probei astfel încât presiunea mecanică să fie exercitată uniform. Tensiunea la ieșire pe eșantion a fost înregistrată cu ajutorul unui osciloscop (Tektronix, TDS 2012C, SUA). Prelucrarea și reprezentarea grafică a datelor înregistrate de osciloscop au fost efectuate cu programul Origin 9.

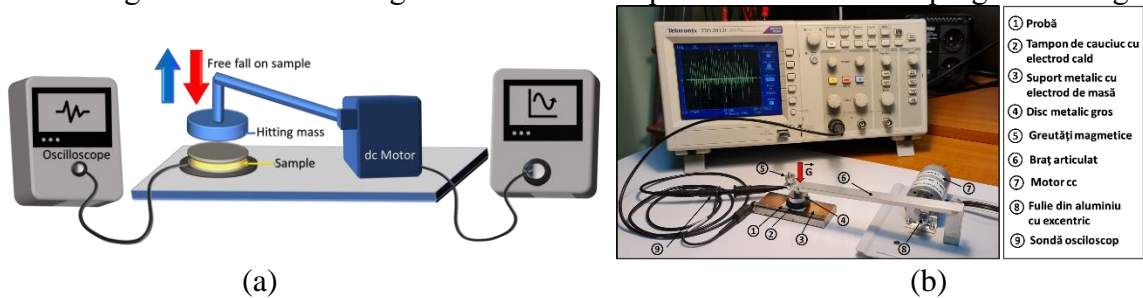


Fig. 20 Schema de principiu (a) și foto (b) a sistemului experimental pentru măsurarea performanței de colectare a energiei piezoelectrice de pe eșantioane ceramice.

iv.2) Testare și calibrare set-up experimental prin măsurători pe eșantioane cunoscute ca proprietăți. Au fost efectuate testări pe eșantioane ceramice cu proprietăți electrice cunoscute: ceramici BCTZ polate cu electrozi Au pe fețe (tratament polare: 30kV/cm timp de 10 min. la temperatura camerei) (Fig.21a,b)

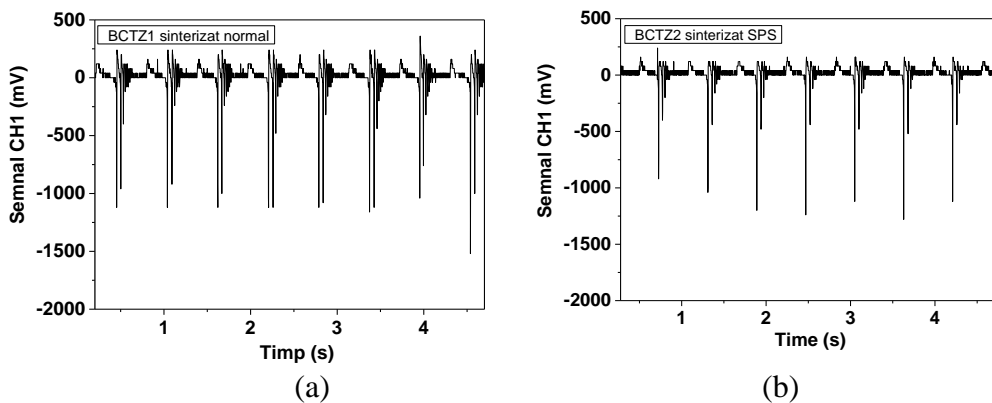


Fig. 21 Semnalul înregistrat pentru cele 2 ceramici polate BCTZ1 și BCTZ2 sub acțiunea impulsurilor mecanice.

Rezultatele experimentale din această etapă au arătat potențialul aplicativ al acestor tipuri de materiale și realizarea cu succes a unui set-up experimental capabil să colecteze tensiuni electrice de pe ceramici cu proprietăți piezoelectrice.

Investigațiile viitoare vor avea ca scop și studiul influenței tratamentului de polarizare (în special al valorii câmpului aplicat) asupra răspunsului piezoelectric, d_{33} , pe ceramicele poroase de BCTZ, investigându-se influența parametrilor tratamentului de polarizare asupra semnalului colectat, testări pe ceramici nepolate, efectuarea de măsurători în sarcină (de ex. $1\text{ M}\Omega$), selectția compozițiilor și eficientizare sistemului realizat.

A1.7 Coordonare, management, diseminare.

- A fost realizată pagina web a proiectului: <https://www.uaic.ro/enginpor/>
- Au fost realizate activități de diseminare și participare cu 6 prezentări (invitat, orale și poster) la 3 conferințe internaționale:

1. Articole științifice

- 1) *Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO₃ ceramics with phase coexistence*, Leontin Padurariu, Lavinia-Petronela Curecheriu, Cristina-Elena Ciomaga, Mirela Airimioaei, Nadejda Horchidan, Cipriana Cioclea, Vlad-Alexandru Lukacs, Radu-Stefan Stirbu, Liliana Mitoseriu, Journal of Alloys and Compounds 889, 161699 (2021) (ISI=5.316, Q1) în colaborare cu proiectul PN-III-P1-1.1-TE-2019-1929;
- 2) *Design, synthesis and functional properties of porous BZT-BCT ceramics*, Cristina E. Ciomaga, Leontin Padurariu, Lavinia P. Curecheriu, Alexandru V. Lukacs, Nadejda Horchidan, George Stoian and Liliana Mitoseriu (lucrare în lucru);
- 3) *Phase composition, poling and functional properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ ceramics*, Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Alexandru V. Lukacs, Leontin Padurariu, Nadejda Horchidan, Florin M. Tufescu Megane L'heureux, Marie H el ene Chambrier and Liliana Mitoseriu (lucrare în lucru).

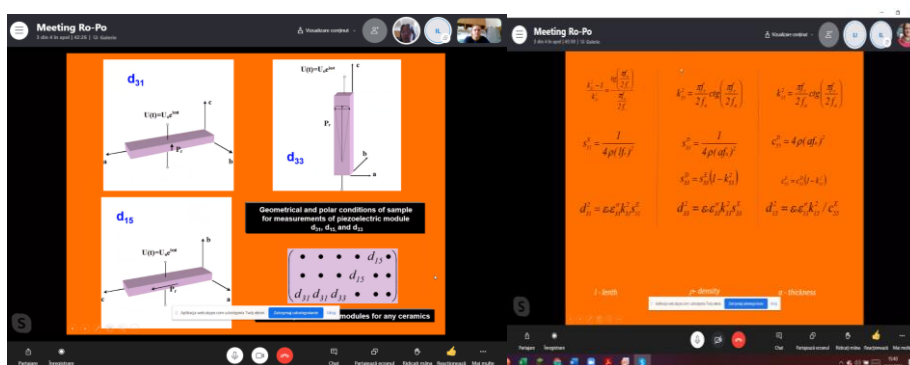
2. Participări conferințe internaționale

- 1) *Design, synthesis and functional properties of porous BZT-BCT ceramics*, Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Leontin Padurariu, George Stoian, Iwona Lazar and Liliana Mitoseriu, XV National Meeting on Electroceramics, 7- 9 July 2021, Vitoria-Gasteiz, Spain (<https://cicenergigune.com/en/agenda/xv-national-meeting-electroceramics>) (oral presentation)
- 2) *Room temperature phase superposition of barium titanate- based ceramics: modelling and experimental validation*, Leontin Padurariu, Nadejda Horchidan, Mirela Airimioaei, Lavinia Curecheriu, Cristina Ciomaga, Liliana Mitoseriu, XV National Meeting on Electroceramics, 7- 9 July 2021, Vitoria-Gasteiz, Spain (<https://cicenergigune.com/en/agenda/xv-national-meeting-electroceramics>) (oral presentation)
- 3) *Preparation and functional properties of BaTiO₃-based ceramics*, Nadejda Horchidan, Cristina Ciomaga, Lavinia Curecheriu, Liliana Mitoseriu, XV National Meeting on Electroceramics, 7- 9 July 2021, Vitoria-Gasteiz, Spain (<https://cicenergigune.com/en/agenda/xv-national-meeting-electroceramics>) (oral presentation)
- 4) *Effect of sintering on structural and electrical properties of (Ba,Sr)(Zr,Ti)O₃ ceramics for energy storage applications*, Cristina Ciomaga, Lavinia Curecheriu, Alexandru Lukacs, and Liliana Mitoseriu, 13th International Conference Processes in Isotopes and Molecules PIM 2021, 22-24 September 2021, Cluj-Napoca, Romania (<http://pim.itim-cj.ro/pages/programme.html>) (poster presentation)
- 5) *Effect of porosity on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties in BaTiO₃- based materials*, Cristina E. Ciomaga, Leontin Padurariu, Lavinia P. Curecheriu, Alexandru V. Lukacs, Nadejda Horchidan and Liliana Mitoseriu, 11th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS), 17-23 October 2021, Oludeniz, Turkey (<http://www.apmascongress.org/>) (invited presentation)
- 6) *Exploiting local field inhomogeneity for tuning functional properties in ferroelectric based composites*, Leontin Padurariu, Lavinia Curecheriu, Cristina Ciomaga, Liliana Mitoseriu, 11th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS), 17-23 October 2021, Oludeniz, Turkey (<http://www.apmascongress.org/>) (invited presentation)

3. Popularizare proiect în cadrul seminarului on-line pe platforma Institutului de Cercetari Interdisciplinare, UAIC

<https://ici.uaic.ro/2021/05/07/studiul-relatiei-dintre-compozitie-microstructura-proprietati-functionale-si-aplicatii-in-sisteme-pe-baza-de-perovskiti-ferroelectrici/>

4. Seminar on-line România-Polonia: *Efectul porozității asupra răspunsului piezoelectric în ceramicile BCTZ*



5. Alte mențiuni:

Au fost efectuate achiziții de echipamente: *Liofilizator* – sistem pentru extragerea apei din pulveri; *Mașină de sitat pulveri*; *Sistem de vibrație* – într-un domeniu larg de frecvențe, *Calculatoare performante*, necesare în realizarea activităților de cercetare și diseminare, din cadrul proiectului.

Referințe:

- [1] R. B. Potts, Some generalized order-disorder transformations, Proc. Camb. Phil. Soc. 48, 106 (1952);
- [2] L. Padurariu, et al, Phys. Rev. B 85, 224111 (2012);
- [3] N. Metropolis, et. al, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953);
- [4] C.M. Huanget, et. al, Appl. Surf. Sci. 252, 3997 (2006);
- [5] L. Padurariu, et. al, J. Appl. Phys. 122, 144106 (2017);
- [6] C. Padurariu, et.al, Ceram. Internal. 43, 5767–5773 (2017);
- [7] L. Padurariu, et. al, Appl. Phys. Lett. 100, 252905 (2012);
- [8] T. Zeng, et. al, Journal of the European Ceramic Society 27, 2025–2029(2007);
- [9] Y. Zhang, J et. al, Acta Materialia 154 100e112 (2018);
- [10] Y. Y. Zhang, et. al, J. Am. Ceram. Soc. 90, 1327 (2007);
- [11] C. R. Bowen, J et. al, Energy Environ. Sci., 7, 3836-3856 (2014);
- [12] S. Jachalke, et. al, Appl. Phys. Rev. 4, 021303 (2017);
- [13] V. Tura, et. al, J. Electroceramics, 2-3, 163-169 (1998);
- [14] C.C. Hsiao et. al, Energies 8, 3489-3502 (2015);
- [15] S. Pandya, et. al, NPG Asia Materials 11, 26 (2019);
- [16] Marcin J. Krasny, et. al, Measurement 168, 108285 (2021).
- [17] H. S. Kim, et. al, Precision Eng Manufacturing, 12, 6, 1129-1141, 2011;
- [18] K. Uchino, et. al, Advanced Piezoelectric Materials 2017, dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00001-1;
- [19] M. J. Krasny, et. al, Measurement 168 (2021) 108285.

Toate activitățile acestei etape I au fost realizate cu succes.

Director proiect,
CSII dr. Cristina-Elena CIOMAGA

Decembrie 2021