

RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada **ianuarie-decembrie 2022**

Etapa 2 - Proiectarea, prepararea, optimizarea, caracterizarea microstructurală și funcțională de microstructuri piezoelectrice poroase fără Pb cu FOM îmbunătățite și testarea lor în dispozitivele experimentale realizate.

Descrierea științifică

În aceasta etapă au fost realizate următoarele activități din planul de realizare a proiectului:

Act 2.1 - Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric, piezo/piroelectric, P(E) și tunabilitate pentru diferite forme ale porilor (activ. va continua în 2023).

Act 2.2 - Proiectare de microstructuri ceramice piezo-/piroelectrice, folosind modele teoretice, cu FOM îmbunătățite (activ. va continua în 2023).

Act 2.3 - Validarea teoretică a proprietăților funcționale (proprietăți dielectrice, feroelectrice și a proprietăților piezo/piroelectrice) pentru microstructuri reale (activ. va continua în 2023).

În cadrul **Activ. 2.1-2.3** au fost realizate modele teoretice pentru descrierea sistemelor cu diferite distribuții și geometrii ale porilor; modul în care porozitatea influențează permitivitatea electrică și răspunsul piezoelectric; proiectarea unor microstructuri cu un nivel de porozitate optim și validarea teoretică prin compararea cu date experimentale.

S-a realizat:

I. Modelarea anizotropiei porilor generată prin presare uniaxială și hidrostatică

1. Generarea porozității anizotrope prin deformarea unor particule sferice polimerice folosite ca șablon de sacrificiu în timpul presării izostatice și uniaxiale

Pentru a descrie efectul porozității anizotrope asupra proprietăților piezoelectrice în ceramici feroelectrice poroase, într-o prima etapă a fost studiată generarea porozității anizotrope în timpul presării izostatice sau uniaxiale care cauzează deformarea unor particule sferice polimerice folosite ca material de sacrificiu [1]. În acest scop s-a investigat din punct de vedere teoretic rolul procesului de presare a pulberii ceramice compozite asupra deformării fazei mecanice moi (particule de șablon polimeric de PMMA).

1.1. Modelul analitic

În vederea realizării unui model analitic coerent, s-a considerat un sistem simplificat, care constă într-un corp cilindric material infinit lung, în interiorul căruia se introduce, la o poziție radială oarecare, un singur por sferic. Materialul care înconjoară incluziunea nu prezintă proprietățile mecanice ale unei ceramici dense, motiv pentru care valorile modulului de elasticitate și ale raportului lui Poisson trebuie calculate folosind modele de mixing care țin cont de porozitate. În acest sens, au fost comparate două modele propuse în literatură [2, 3], unul numeric, bazat pe structure Voronoi și unul analitic.

Formulele de calcul ale proprietăților elastic sunt:

$$\begin{cases} \frac{\bar{E}}{E_m} = \frac{3(\beta - \alpha)}{(15 + \alpha) + (9 - \beta)v_m} \\ \bar{\nu} = \frac{(3 - \alpha) + (9 + \beta)v_m}{(15 + \alpha) + (9 - \beta)v_m} \end{cases}$$

unde $\begin{cases} \alpha, \beta, \gamma - \text{constante care depind de porozitate} \\ E - \text{modulul de elasticitate} \\ \nu - \text{raportul lui Poisson} \end{cases}$, respectiv:

$$\begin{cases} K_{eff} = K_0 + \frac{c(K_1 - K_0)(3K_0 + 4\mu_0)}{3K_1 + 4\mu_0 - 3c(K_1 - K_0)} \\ \mu_{eff} = \mu_0 + \frac{5c\mu_0(\mu_1 - \mu_0)(3K_0 + 4\mu_0)}{\mu_0((6c + 9)K_0 + 4(3c + 2)\mu_0) + 6(1 - c)\mu_1(K_0 + 2\mu_0)} \end{cases}$$

unde: K este modulul volumetric, c este porozitatea materialului iar μ al doilea coeficient al lui Lamé. Valorile modulelor de elasticitate echivalente sunt descrise în figura 1:

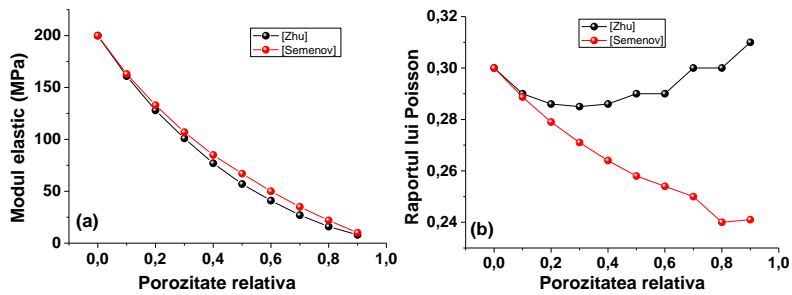


Fig. 1. Modulul de elasticitate (a) și raportul lui Poisson echivalent (a) în funcție de porozitate.

În vederea realizării calculelor, se izolează un element infinitesimal din volumul materialului, în formă de sector circular, în jurul centrului incluziunii, conform figurii 2 (a, b):

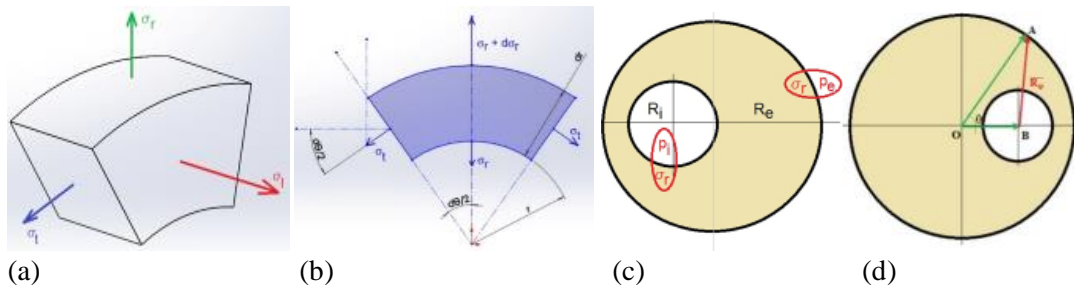


Fig. 2 (a, b) Izolarea elementului infinitesimal de volum; (c, d) Pozițiile radiale și condițiile la limită (valorile presiunilor).

După stabilirea condițiilor de echilibru și rezolvarea unui sistem de ecuații diferențiale, se ajunge la următoarele formule de calcul ale celor trei tensiuni principale (σ_l , σ_r , σ_t , – tensiune longitudinală, radială și respectiv tangentială) la poziția radială r:

$$\sigma_l = \frac{p\pi R_e^2}{\pi(R_e^2 - R_i^2)}, \quad \begin{cases} \sigma_r = \frac{R_i^2 p_i - R_e^2 p_e}{R_e^2 - R_i^2} - \frac{R_i^2 R_e^2 (p_i - p_e)}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \frac{1}{r^2} \\ \sigma_t = \frac{R_i^2 p_i - R_e^2 p_e}{R_e^2 - R_i^2} + \frac{R_i^2 R_e^2 (p_i - p_e)}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \frac{1}{r^2} \end{cases}$$

iar pozițiile radiale și condițiile la limită (valorile presiunilor) sunt ilustrate în Fig. 3. În vederea calculării tensiunii mecanice echivalente, se folosește următoarea formulă:

$$\sigma_{vonMises} = \sqrt{\sigma_l^2 + \sigma_t^2 + \sigma_r^2 - \sigma_l \sigma_t - \sigma_t \sigma_r - \sigma_l \sigma_r}$$

Fig. 3 reprezintă o serie de pori deformați sub acțiunea unei presiuni exterioare, plasați la diferite poziții radiale, relative la axa de simetrie a cilindrului, reprezentată cu albastru:

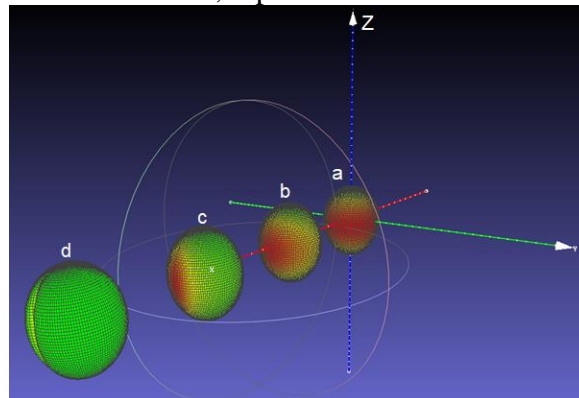


Fig. 3. Distribuția de tensiuni în porii deformați aflați în diferite poziții r față de axa cilindrului Oz: $r = 0$ (a), 1.47 mm (b), 2.93 mm (c) and 4.4 mm (d).

1.2 Model numeric

În continuare a fost realizat un model numeric 2D în secțiune longitudinală și transversală relativ la axa cilindrului, bazat pe calcule cu elemente finite (FEM) utilizând pachetul COMSOL Multiphysics.

A. Presarea izostatică

Amestecul de pulbere feroelectrică (hard) și sfere polimerice (soft) supus presării izostatice a fost simulat printr-un sistem 2D cu dimensiunile 3:1, în care în poziții aleatoare sunt amplasate incluziuni

polimerice moi în proporție de 30%, fără percolație (nr. maxim de incluziuni fiind 950). Numărul de elemente de discretizare este de circa 15000, iar numărul de noduri de cca. 10000 (un exemplu de discretizare este prezentat în Fig. 4, a). Ca input au fost considerate următoarele valori: modulul lui Young de 100 GPa, raportul lui Poisson de 0.25, iar presiunea exterioară de 500 Mpa. În Fig. 4, b, c sunt prezentate sisteme cu 10, 50, 500 și 950 incluziuni înainte și respectiv, după deformarea produsă de presarea izostatică, iar Fig. 5, d indică distribuția unghiulară a incluziunilor (măsurată după axa lungă) determinată în cazul presării izostatice.

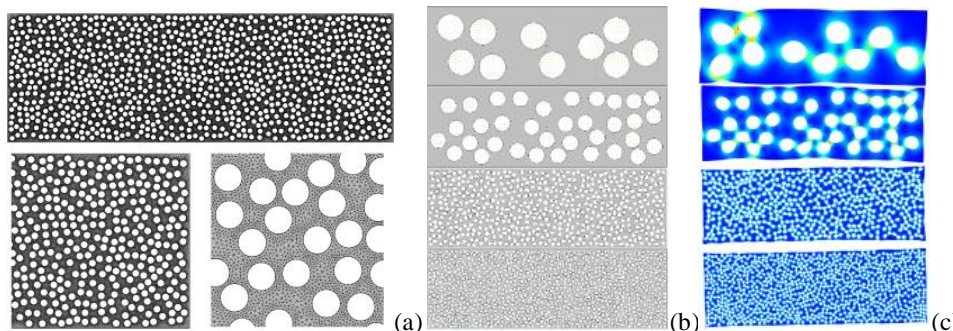


Fig. 4 (a) Exemplu de discretizare a sistemului 2D; (b) sistem cu 10, 50, 500 și 950 incluziuni circulare; (c) microstructuri simulate după deformare prin presare izostatică.

Distribuția bimodală a incluziunilor indică prezența a două axe de anizotropie aproximativ perpendiculare, orientate aproximativ la $\pm 50^\circ$ (Fig. 5, d).

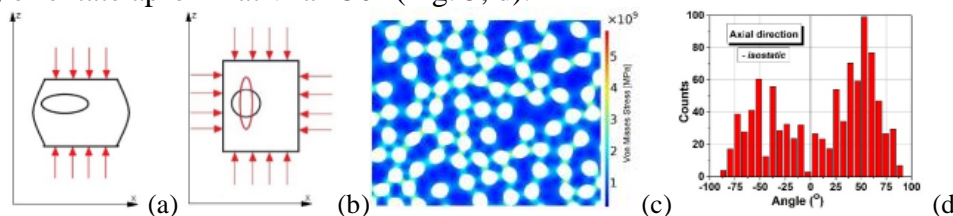


Fig. 5. Schema presării izostatice: (a) presiunea aplicată inițial pe axa cilindrului, (b) după presarea izostatică și deformare, (c) structura deformată izostatic; (d) distribuție unghiulară a incluziunilor obținută în cazul presării izostatice.

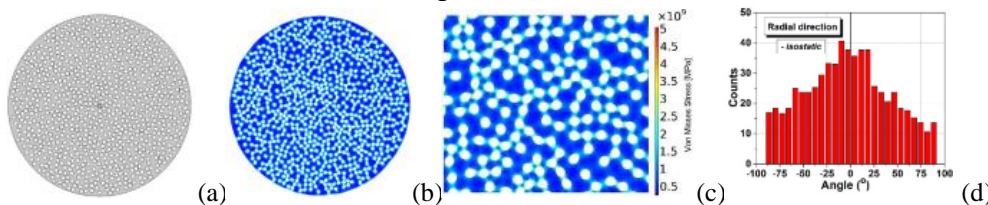


Fig. 6. Secțiune transversală a microstructurii simulate: (a) înainte și (b) după deformare; (c) detaliu al structurii deformată împreună cu distribuția de tensiuni von Mises după presarea izostatică; (d) distribuție unghiulară în secțiune transversală.

Pentru a simula comportamentul eșantionului în timpul presării în secțiune transversală, a fost realizat un program care să calculeze unghiul dintre diametrul principal al fiecărei incluziuni și dreapta ce unește centrul sau de masă cu centrul secțiunii. Distribuția unghiulară statistică este centrată în zero și este apropiată de o distribuție normală, indicând absența unei anizotropii în secțiune transversală.

B. Presarea uniaxială

Pentru a descrie cazul presării uniaxiale, a fost considerată presiunea ca fiind nulă pe pereții laterali (Fig. 7, a-b). Ca rezultat al presării uniaxiale, incluziunile se deformează cu axa mare perpendicular pe direcția verticală de presare (Fig. 7, c) și prezintă o distribuție unghiulară bi-modală aproape simetrică cu maxime ascuțite în jurul unghiurilor de $\pm 90^\circ$ (Fig. 7, d).

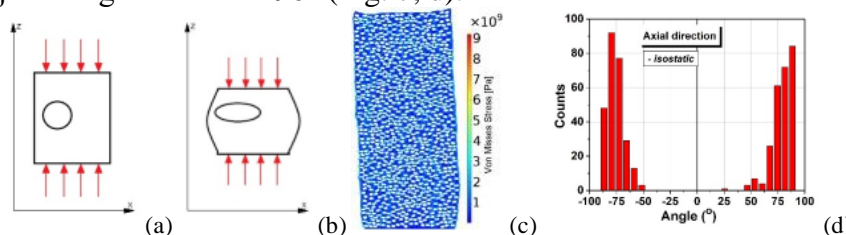


Fig. 7. Schema presării uniaxiale: (a) înainte de aplicarea presiunii, (b) după presare; (c) structura deformată prin presare uniaxială; (d) distribuție unghiulară a incluziunilor după axa mare, rezultată în urma presării uniaxiale.

În concluzie, calculele numerice efectuate indică faptul ca ambele tipuri de presare conduc la apariția unei deformari anizotrope a incluziunilor moi (initial considerate circulare in modelul 2D). Pentru a compara diferențele deformărilor locale în cele două cazuri, au fost determinate distribuțiile rezultate din simulări după raportul dintre axa mare (R) și cea mica (r) care sunt prezentate în Fig. 8. Distribuția are aspect Gaussian și un maxim ascuțit în jurul valorii $R/r \sim 1/3$ în cazul presării izostatice, ceea ce indică o deformare omogenă a incluziunilor (omogenitate de formă a incluziunilor), deși distribuția unghiulară a axelor principale este largă (difuză) și bimodală. În cazul presării uniaxiale, rezultă o distribuție log-normală cu un maxim dispers în jurul valorii $R/r \sim 2$ care indică o geometrie de forma mai puțin omogenă, în ciuda unui grad de anizotropie mai înaltă.

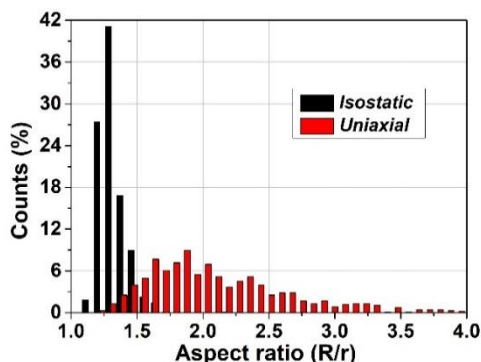


Fig. 8 Distribuțiile comparative după factorul de formă R/r rezultate din simulări în cazul celor două tipuri de presare (izostatică și uniaxială).

- [Rezultatele acestor simulări obținute în cadrul activităților de modelare au fost publicate în articolul R.S. Stirbu, et.al, Materials 2022, 15, 6839, Ref. \[1\].](#)

II. Simularea efectului porozității asupra deformării/răspunsului piezoelectric

Pentru a înțelege rolul porozității asupra deformării piezoelectrice sub acțiunea unui câmp dat, au fost efectuate simulări 3D folosind pachetul COMSOL Multiphysics. Sistemul ales este cubic, matricea este un material dens piezoelectric, iar incluziunile (pori de aer) au fost alese ca fiind sferice (Fig. 9, a) sau elipsoidale, cu raportul dintre axa mică și axa mare egal cu $1/3$ (Fig. 9, b, c), având axa mare orientată perpendicular pe direcția Oz – axa de acțiune a câmpului (Fig. 9, b) sau respectiv, perpendicular pe aceasta (Fig. 9, c).

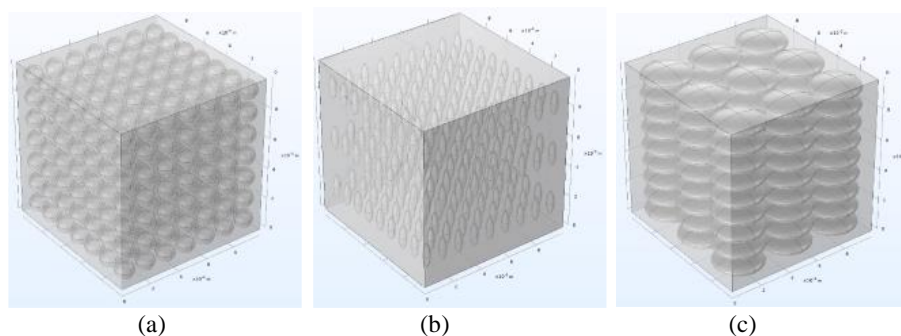


Fig. 9 Sisteme poroase investigate - Direcția câmpului este aplicată pe axa verticală Oz, iar deformarea este măsurată de-a lungul aceleiași axe, pentru a evalua răspunsul piezoelectric (d_{33}).

A fost studiat inițial rolul numărului de incluziuni asupra deformării piezoelectrice, determinată sub acțiunea unui câmp aplicat de 1kV/cm . Fig. 10 arată rezultatele simulărilor din care rezultă deformarea piezoelectrică în funcție de porozitate pentru o ceramică poroasă cu un număr variabil de incluziuni sferice sau elipsoidale.

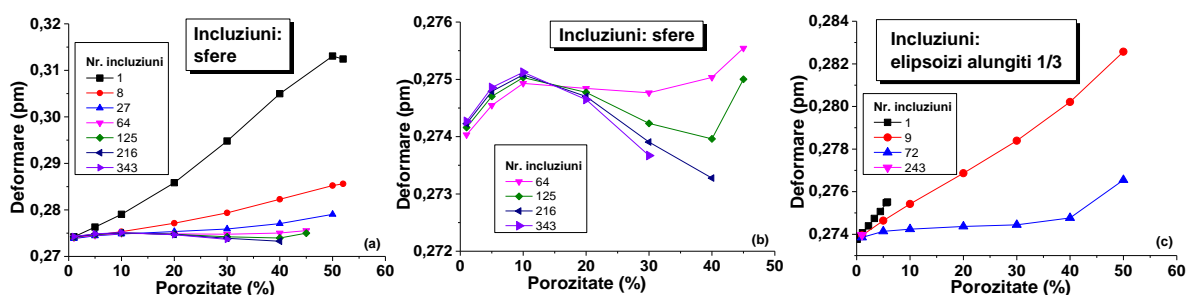


Fig. 10 Deformarea piezoelectrică în funcție de porozitate pentru un nr. variabil de incluziuni: (a, b) sferice, (c) elipsoizi alungiti (Fig. 9, b).

Pentru toate sistemele studiate, deformarea depinde de nr. de incluziuni, însă pentru un număr mare de incluziuni curbele tind să se satureze, așa cum se observă în Fig. 10, a și în detaliul reprezentat în Fig. 10, b pentru cazul în care $N \in [64, 343]$, deci în simulări ar trebui comparate rezultatele obținute pentru un număr mare de incluziuni pentru care dependențele încep să fie similare. Din păcate, pachetul COMSOL Multiphysics limitează numărul maxim de incluziuni care pot fi considerate în microstructura inițială iar valorile porozității nu mai pot fi crescute, astfel încât nu s-a putut efectua o comparație relevantă pentru a determina rolul microstructurii asupra dependenței de porozitate a deformării piezoelectrice. Acest lucru se poate observa clar în cazul incluziunilor elipsoidale (Fig. 10, c).

Cu toate acestea, **pentru un număr mare de incluziuni sferice, se observă o tendință clară de a obține un maximum local al deformării piezoelectrice, și respectiv al lui d_{33} , în zona porozității de ~10%, urmată de o scădere a acestor valori.** O astfel de tendință rezultă și din simulări pentru cazul incluziunilor eliptice alungite, cu axa mare de-a lungul axei Oz, în domeniul porozităților subpercolative (Fig. 11), în timp ce pentru incluziuni elipsoidale deplasările sunt mai mici, scad odată cu creșterea porozității și prezintă un minim.

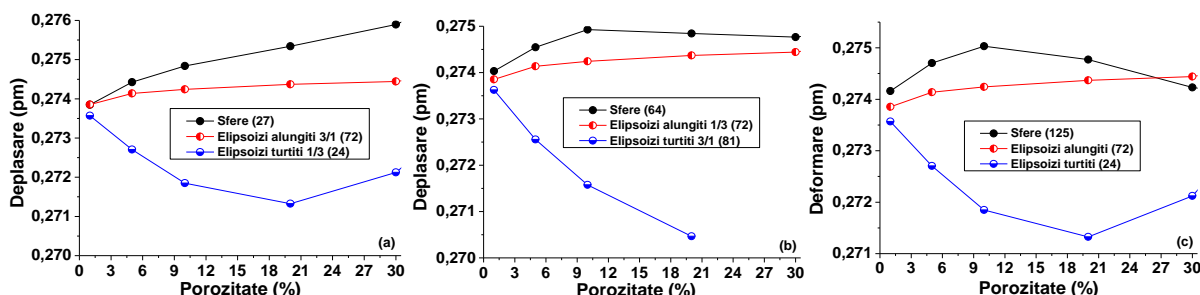


Fig. 11 Comparație între deformarea piezoelectrică în funcție de porozitate în domeniul sub-percolativ, simulată pentru număr variabil de incluziuni (indicat în legendă) sferice și elipsoidale alungite sau turtite.

III. Proiectarea de diferite microstructuri poroase realiste folosind modele teoretice FEM

În cadrul activităților (A2.1-A2.3) de modelare, simulare și validare a fost realizată analiza un set de ceramici de BaTiO₃ cu porozități variabile (densități relative de 96%, 89%, 81% și 74%) care au porozitate anizotropă derivate din presarea/arderea unor incluziuni polimerice de PMMA inițial sferice. Pentru a folosi microstructuri realiste, au fost folosite date experimentale rezultate din tomografie 3D cu radiații X (3D-XCT) [4-8] realizate prin colaborare cu grupul dr. R. Brunner, Materials Center, Leoben, Austria. Pornind de la aceste microstructuri 3D experimentale, **au fost realizate proceduri numerice specifice pentru a reconstrui microstructuri realiste cu rezoluție înaltă pentru trei tipuri de ceramici poroase** în scopul de a extrage informații geometrice legate de eșantioane. Aceste **microstructuri 3D au fost apoi folosite ca input în modele de elemente finite 3D – FEM [9-12] pentru a determina distribuțiile de câmp și potențial electric local în eșantioanele ceramice și pentru a evalua permitivitatea dielectrică efectivă și proprietățile de câmp înalt ca funcție de porozitate și direcția de aplicare a câmpului. Valorile obținute din simulările teoretice au fost comparate și validate de datele determinate experimental.**

Up-scaling: Analiza microstructurală realizată prin 3D-XCT a fost prelucrată numeric divizând fiecare voxel în 8 noi voxeli și calculând media fiecărui voxel (-1, 1) în fiecare punct cu un factor de netezire de 1 prin considerarea a 27 voxeli vecini (Fig. 12).

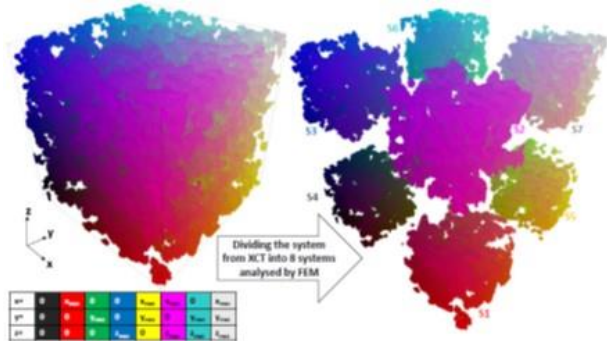


Fig. 12 Exemplu de divizare a sistemului în 8 subsisteme ale microstructurii inițiale 3D furnizate de analiza 3D-XCT a ceramicii BT81. Coordonatele corespunzătoare ale porilor sunt reprezentate în scala de culoare.

A fost folosită o metodă de up-scaling a sistemului de 4 ori (Fig. 13) până când s-a realizat o rezoluție de $1120 \times 1120 \times 1120$ voxeli. Prin această metodă de up-scaling porozitatea aparentă este ușor redusă; pentru a menține porozitatea nominală, a fost introdus un pas de filtrare mediană în care unor voxeli de suprafață li s-a atribuit caracteristica de por. Microstructurile finale rezultate care să poată fi utilizate ulterior în simulările FEM corespund Fig. 1, f.

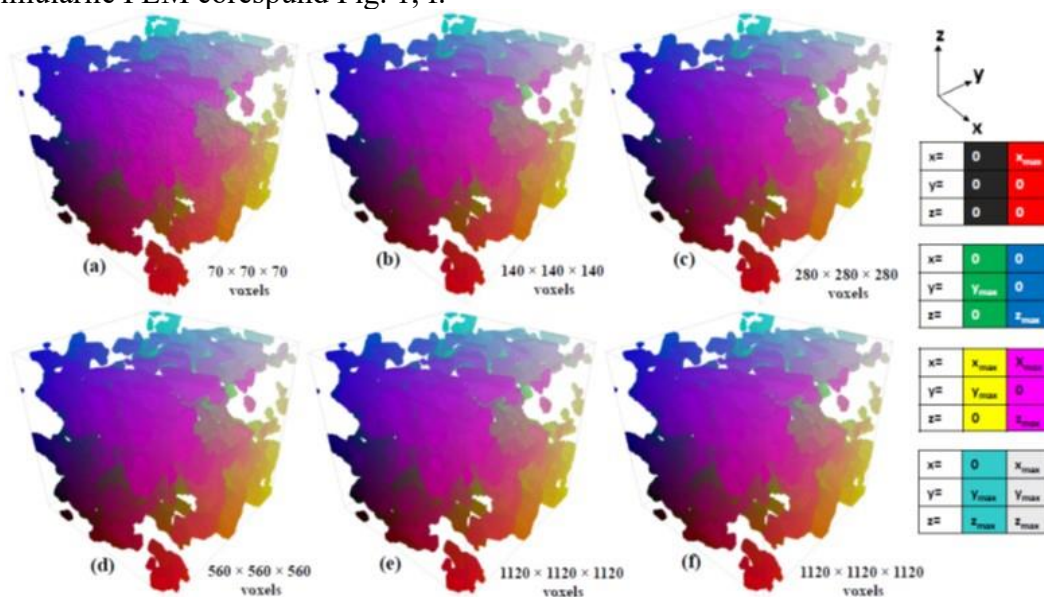


Fig. 13 Exemplu de up-scaling succesiv pentru un sub-sistem aparținând ceramicii BT81 prin filtrare mediană. În acest fel, dimensiunea sistemului crește de la $70 \times 70 \times 70$ voxeli (a), la $140 \times 140 \times 140$ voxeli (b), $280 \times 280 \times 280$ voxeli (c), $560 \times 560 \times 560$ voxeli (d), la $1120 \times 1120 \times 1120$ voxeli (e, f).

IV. Calculul permitivității efective folosind FEM în funcție de porozitate

Folosind microstructurile 3D din Fig. 13, f, au fost scrise coduri pentru a calcula prin metoda cu elemente finite FEM dependența permitivității efective în funcție de porozitate. În aceste calcule a fost considerată permitivitatea regiunilor dense din ceramica ca fiind egală cu valoarea corespunzătoare ceramicii având porozitate naturală cea mai mică din setul de ceramici analizat, de 4% (ceramica BT96). A fost rezolvată ecuația Laplace cu condiții la limită în configurația de condensator cu armături plan-paralele, similar ca în ref. [12-14]. Față de publicațiile precedente, noutatea acestei abordări constă în aceea că s-au studiat și efectele de anizotropie care ar trebui să fie prezente datorită existenței porilor alungiți prin deformarea sferelor polimerice de PMMA în timpul presării, în care condițiile la limită au fost aplicate succesiv de-a lungul celor trei axe principale. Figura 14, a indică un exemplu de astfel de condiții la limită și potențialul local calculat cu FEM în regiunile dense ale ceramicii BT81, pentru cazul câmpului aplicat de-a lungul direcțiilor O_x , O_y și O_z , în geometrie plan-paralelă. Porozitatea induce și neomogenități de câmp electric local, care sunt descrise prin distribuțiile prezentate în Fig. 14, b. Indiferent de tipul de condiții la limita aplicate (direcția câmpului aplicat), distribuțiile de câmp local sunt gaussiene. Faptul că acestea nu sunt suprapuse demonstrează existența proprietăților anizotrope cauzate de existența porilor alungiți pe direcția perpendiculară pe direcția de presare. De exemplu, pentru $E_{appl}=E_y$, multe elemente din partea densă sunt supuse unor câmpuri mai mici decât cele aplicate, în timp ce pentru $E_{appl}=E_z$, regiuni din zonele dense sunt supuse unor câmpuri mai mari decât în celelalte cazuri. Distribuția valorilor de câmp local influențează puternic proprietățile macroscopice efective ale sistemului (permitivitate efectivă și răspunsul $P(E)$).

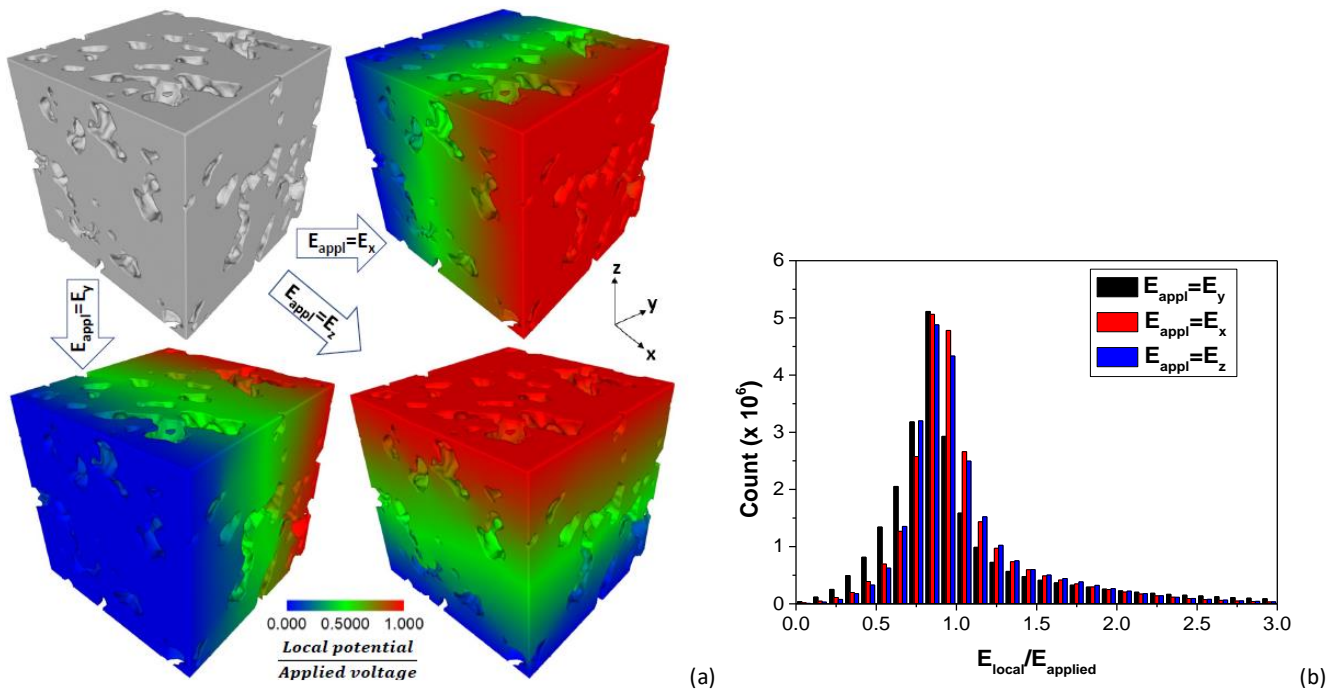


Fig. 14 (a) Potențialul local în zona densă a ceramicii BT81, determinat prin calcule FEM pentru trei tipuri diferite de condiții la limită (câmpul electric aplicat de-a lungul axei Ox, Oy și respectiv Oz, în geometrie plan-paralela) și (b) histograma câmpurilor locale în cele trei situații.

Permitivitățile efective ale ceramicilor poroase BT89, BT81 și BT74 calculate prin însumarea energiilor electrostatice ale tuturor elementelor discrete în funcție de porozitatea medie locală sunt prezentate în Fig. 15. Prima observație este aceea că porozitatea locală determinată în fiecare sub-sistem este diferită de cea nominală și prezintă un grad de dispersie (i.e. diferențe ale valorilor măsurate de-a lungul diferitelor axe în Fig. 15a-c, care crește cu creșterea porozității și este în domeniul (9.5-13)% pentru BT89, de (17-22)% pentru BT81, și de (15-42)% pentru ceramica BT74. **Permitivitatea scade cu creșterea porozității sub-sistemelor pentru toate eșantioanele considerate.** În orice sub-sistem local, se detectează un anumit nivel de anizotropie prin variația permitivității calculate de-a lungul axelor corespunzătoare. Variația maximă este de ~5% în BT89, ~10% în BT81 și ~29% în BT74.

Valorile calculate pentru ceramicile poroase BT89 și BT81 sunt mult mai mici decât cele determinate experimental din măsurările macroscopice. Aceasta diferență este datorată faptului că niciuna dintre cele trei axe nu coincide perfect cu axa de presare. Rezultatele indică pentru fiecare eșantion o direcție preferențială caracterizată printr-un minim de permitivitate ϵ_{min} în fiecare sub-sistem considerat: Oy pentru BT89 și BT81 și Ox pentru BT74. Aceste axe ar coincide cu axa de presare dacă permitivitățile calculate de-a lungul celorlalte două axe perpendiculare ar coincide. Întrucât nu există o suprapunere perfectă, rezultă că direcția pe care s-a observat permitivitatea minimă nu coincide perfect cu direcția de presare, dar este cea mai apropiată de aceasta.

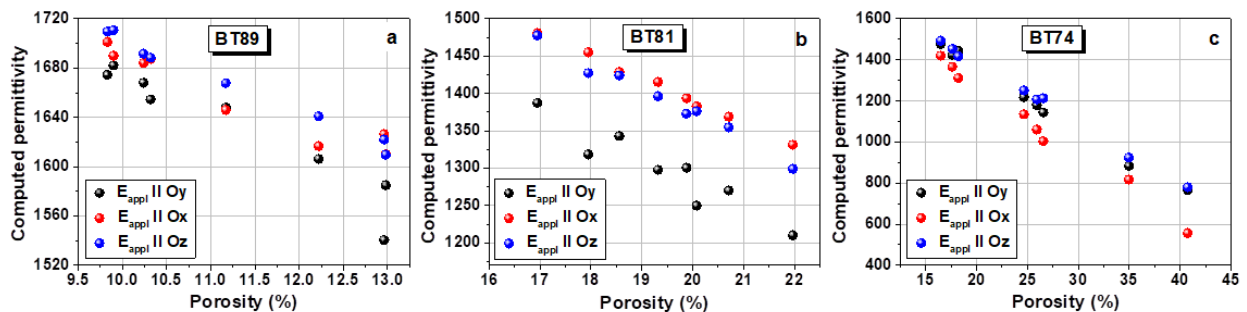


Fig. 15 Permitivitățile efective calculate cu FEM în funcție de porozitate în fiecare din cele 8 sub-sisteme corespunzătoare ceramicelor BT89, BT81 și BT74. Câmpul electric a fost aplicat succesiv de-a lungul axelor Ox, Oy, Oz.

Simulările de proprietăți sub câmp înalt pe baza microstructurilor 3D generate precum cele din Fig. 13, f vor continua în cadrul etapei 3, din anul 2023.

- În concluzie, **livrabilele realizate** prin act A2.1-3 sunt: (i) s-a demonstrat prin calcul analitic și numeric că atât prin presare uniaxială cât și izostatică incluziunile sferice se deformează și ele vor genera porozitate anizotropă în ceramica poroasă după sinterizare; (ii) au fost studiate dependențele

deformări-tensiuni mecanice și au fost arătate și discutate diferențele între microstructurile ceramicilor poroase obținute prin două tipuri de presare uniaxială și izostatică; (iii) din simulări și calcul teoretic s-a arătat că există un optim de porozitate ~10% pentru care răspunsul piezoelectric, crește spre deosebire de ceramica densă; (iv) au fost proiectate microstructuri poroase cu diferite forme ale porilor folosind atât modele analitice cât și FEM; (v) a fost realizat calculul și simularea distribuțiilor de câmp electric, și a răspunsului dielectric pentru diferite microstructuri poroase, iar acestea au fost validate prin compararea cu rezultate experimentale obținute pe ceramici poroase de BaTiO₃.

- **Indicatori de rezultate al activ. A2.1-3** sunt **2 lucrari ISI** 1) R.S. Stirbu, L. Padurariu, F.F. Chamaseamani, R. Brunner, L. Mitoseriu, *Mesoscale models for describing the formation of anisotropic porosity and strain-stress distributions during the pressing step in electroceramics*, Materials 15, 6839 (2022) (în colaborare cu proiectul PN-III-P1-1.1-TE-2019-1929) Q1 (ISI=3,748); 2) L. Padurariu, F.F. Chamaseamani, R. Brunner, L. Curecheriu, V.A. Lukacs, R.S. Stirbu, C.E. Ciomaga, L. Mitoseriu, *Analysis of local vs. macroscopic properties of porous BaTiO₃ ceramics based on 3D reconstructed ceramic microstructures*, în evaluare în Acta Materialia (2022), Q1 (ISI=9,202).
- **Diseminarea** acestor rezultate în cadrul unei conferințe internaționale.

Act. 2.4 - Producerea de ceramici poroase fără Pb (cu diferite tipuri de conectivitate a porilor) (activ. va continua în 2023).

În cadrul acestei etape, au fost realizate ceramici poroase pe bază de BaTiO₃, în special ceramici dense și poroase de tip Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃, (BCTZ) compoziție la care există o suprapunere de faze cubic-tetragonal-ortorombic și romboedral. S-a continuat act A1.5 de producere de ceramici cu diferit grade de porozitate folosind diferite tehnici, pași de sinteză și de sinterizare, precum și diferite materiale de sacrificiu: (i) particule sferice de polimetilmetacrilat (PMMA), presate izostatic și uniaxial; (ii) nanotuburi de carbon (MWCNT); și au fost făcute încercări de obținere ceramici cu diferite porozități și geometrii de pori prin folosire de biofibre de Lufa, precum și ceramici poroase folosind matrici 3D.

Porozitatea eșantioanelor produse a fost calculată în urma măsurătorilor de densitate prin metoda Arhimede, și reprezentată în fig. 16, în funcție de adăția de PMMA sau MWCNT.

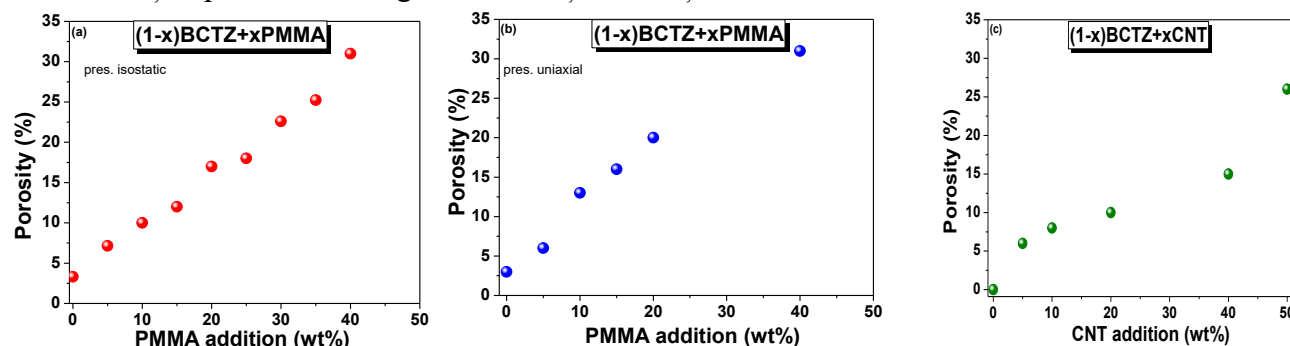


Fig. 16. Porozitatea vs. Adăția diferitelor materiale de ardere pentru crearea de ceramici cu porozități de diferite grade și geometrii ale porilor.

- **Livrabilele realizate** în cadrul acestei act. A2.4 au fost preparate cel puțin **3 seturi de eșantioane ceramice de tip BCTZ cu diferite grade de porozitate (câte cel puțin 8 eșantioane/set)** din care au fost selectate și investigate în activitățile proiectului, precum și încercări de noi metode de obținere de ceramici cu porozitate controlată.
- **Diseminarea** acestei activ. A2.4 s-a realizat prin prezentarea **rezultatelor în cadrul a 3 conferințe/workshop naționale și 5 internaționale.**

Act 2.5 - Caracterizare microstructurală a ceramicilor poroase fără Pb; selecția structurilor cu răspuns piezo-/piroelectric superior pentru îmbunătățirea FOM

În urma obținerii de pulberi perovskite BCTZ, acestea au fost mixate cu diferite pulberi de sacrificiu (PMMA, amidon, CNT), presate izostatic, uniaxial și sinterizate la temperatura de 1500°C. Ceramicile BCTZ poroase obținute prin adăția de diferite materiale de ardere, au fost caracterizate structural prin analiza cu difracția de radiații X (XRD), ceea ce ne-a confirmat formarea de fază pură perovskite cu o coexistență de faze structurale cubic-tetragonal-ortorombic.

În cadrul acestei activități s-a realizat analiza microstructurii în fractură, ceramicelor produse în cadrul proiectului, folosind tehnica Microscopiei electronice de baleaj (SEM). În figura 17 se poate observa o selecție a microstructurilor ceramicelor poroase de BCTZ obținute prin adăugarea de particule sferice de PMMA și presate izostatic.

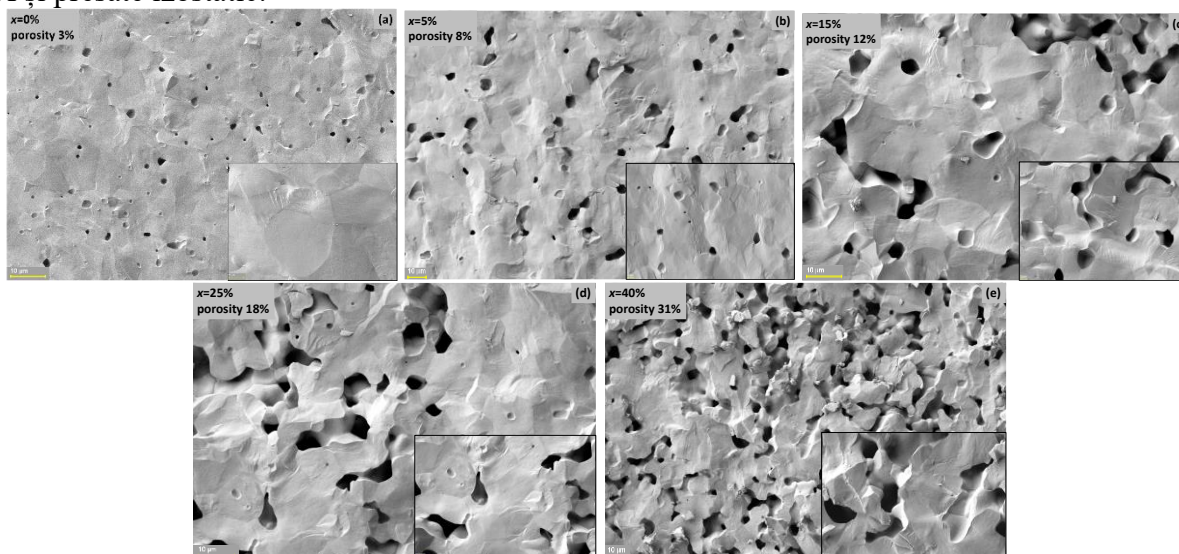


Fig. 17. Microstructuri SEM ale ceramicelor poroase BCTZ obținute prin adăugarea de microsferice de PMMA și presare izostatică.

Din analiza SEM realizată, fig. 17, se poate observa că ceramica BCTZ densă prezintă o microstructură omogenă, bine sinterizată, cu o dimensiune de grăunți, de 10 μm , și o porozitate intragranulară, rezultată în mod natural în urma procesului de sinterizare. Adăugarea graduală de particule sferice de PMMA a condus la formarea de microstructuri cu pori sferici, pt concentrații mai mici de PMMA (până la 10%PMMA), iar pentru un volum mai mare de PMMA în matricea de BCTZ, au fost obținute ceramici BCTZ poroase cu pori alungiți, pori datorati și procesului de presare izostatică, așa cum au arătat și simularile teoretice de la act. A2.1-2.

Pentru seria de ceramici poroase de BCTZ obținute prin adăugarea de particule sferice de PMMA, presate uniaxial, microstructurile obținute sunt prezentate în figura 18.

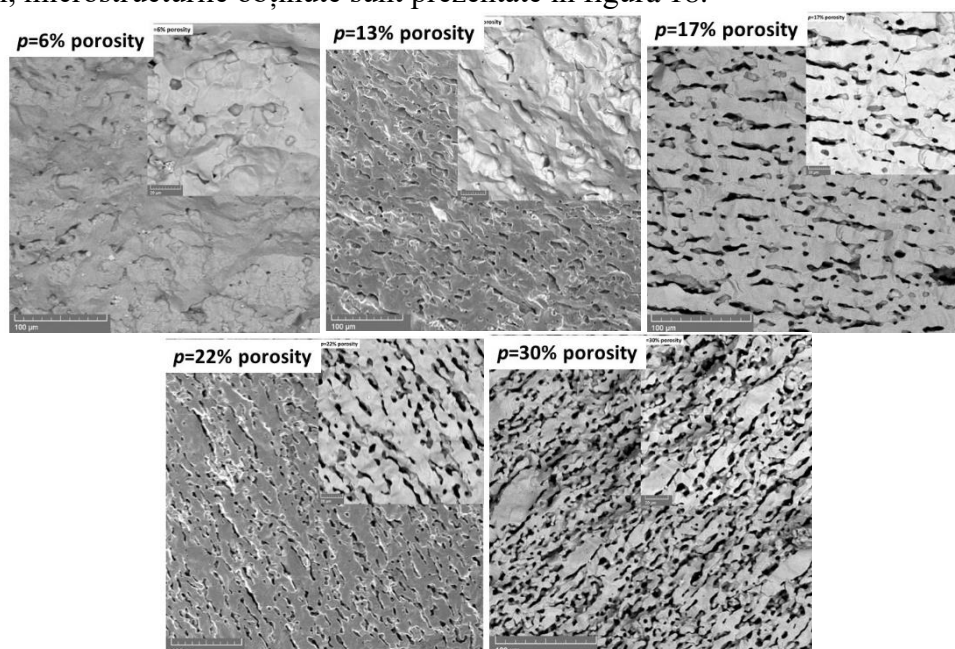


Fig. 18. Microstructuri SEM ale ceramicelor poroase BCTZ obținute prin adăugarea de microsferice de PMMA și presare uniaxială.

Din fig. 18 se poate observa că ceramica densă BCTZ realizată fără adăugarea de pulbere de PMMA prezintă o microstructură omogenă bine sinterizată cu granule mari de $\sim 20 \mu\text{m}$, iar adăugarea treptată de PMMA a condus la formarea de ceramică poroasă cu pori preponderent sferici pentru 5% PMMA și 6% porozitate. Odată cu creșterea cantității de PMMA are loc formarea de pori alungiți. Acest lucru se datorează, în special, deformării plastice a particulelor de PMMA din timpul etapei de presare.

A fost realizată analiza microstructurală și pentru setul de ceramici poroase BCTZ obținute prin adăugarea de CNT, iar o selecție a acestora este prezentată în figura 19. În cazul acestor ceramici datorită faptului

că nanotuburile de carbon se prezintă ca fibre în sau forme geometrii de fibre ondulate și drepte, majoritatea porilor sunt alungiți.

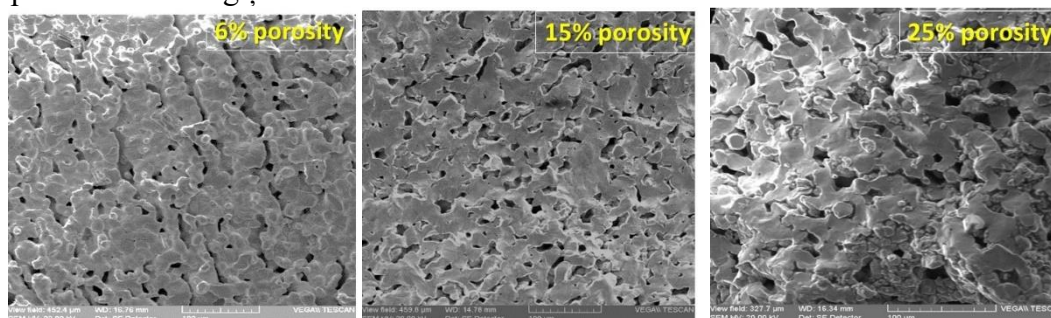


Fig. 19. Microstructuri SEM ale ceramicelor poroase BCTZ obținute prin adăugarea de CNT.

- **Livrabilele realizate**, în urma investigațiilor microstructurale, în cadrul act. **A2.5** a fost efectuată o selecție a eșantioanelor poroase BCTZ obținute prin diferite adăugări de materiale de ardere și s-a arătat că au fost produse ceramici poroase cu **microstructuri cu diferite grade de porozitate, cu geometrii de pori diferiți, de la forme sferice până la forme alungite, eliptice, și conectivitate microstructurală a fazei ferroelectrice active de tip (0-3), (1-3) și chiar (2-2).**
- **Diseminarea rezultatelor** obținute a fost făcută prin prezentarea acestora în cadrul a **4 conferințe/workshop naționale și 5 internaționale.**

Act 2.6 - Studiul efectului porozității asupra proprietăților dielectrice la câmpuri electrice slabe și intense (activ. va continua în 2023).

Pentru măsurătorile electrice, pe suprafața pla-nparalele a probelor ceramice BCTZ au fost depuși electrozi de Ag, urmate de recoacere în atmosferă de aer liber la 200 °C timp de 2 ore. Măsurătorile dielectrice la câmp-uri mici (1V) au fost efectuate la temperatura camerei utilizând Solartron 1260 (Solartron Analytical, Hampshire, UK) pentru frecvențe cuprinse între 1 Hz și 1 MHz și la temperaturi cuprinse între 20÷150°C folosind o punte LCR Hameg HM8118. Proprietățile ferroelectrice, $P(E)$, au fost realizate utilizând Sistemul de testare ferroelectric Radiant Precision Multiferoic II (Radiant Technologies, INC., Albuquerque, New Mexico, SUA) pe eșantioanele BCTZ cu diferite grade de porozitate, la frecvența de 1 Hz și câmpuri electrice de până la valori de 50kV/cm. Pentru măsurarea răspunsului piezoelectric (d_{33}) s-a folosit un sistem PiezoMeter 320 (Piezotest Pte. Ltd. Singapore), probele ceramice preparate au fost polarizate, într-o baie de ulei silonic, la temperatura camerei la diferite câmpuri electrice (0 ÷40) kV/cm timp de 10 min.

Studiul efectului porozității asupra proprietăților dielectrice la câmpuri mici, pentru ceramicile poroase BCTZ obținute prin adăugarea de PMMA, presate izostatic, este ilustrat în fig. 20, 21. Din fig. 20a,b, se poate observa o **scădere a permitivității dielectrice**, ca urmare a diminuării fazei ferroelectrice de BCTZ odată **cu creșterea gradului de porozitate**, însă o **menținere a pierderilor dielectrice la valori mici (< 2%)**, chiar și pentru o porozitate de 31% în volumul ceramicii ferroelectrice BCTZ.

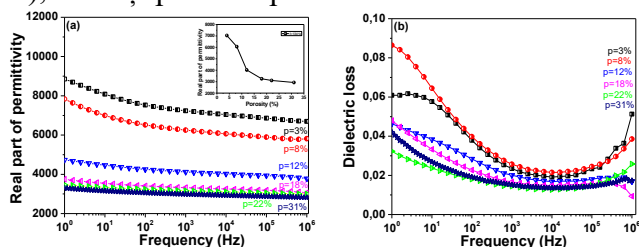


Fig. 20. Dependența de frecvență a permitivității și a pierderilor dielectrice, la temperatura camerei.

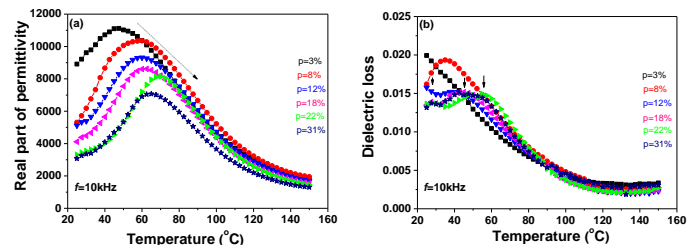


Fig. 21. Dependența de temperatură a permitivității și a pierderilor dielectrice, a sistemului poros BCTZ, obținut prin presare izostatică.

Caracteristicile dielectrice în domeniul temperaturilor (20-150)°, frecvența de 10kHz sunt prezentate în fig. 21a,b. Prin creșterea gradului de porozitate, ceramicile poroase BCTZ, presate izostatic, prezintă o scădere a permitivității dielectrice și o deplasare a temperaturii Curie (T_C), la care are loc tranziția de fază de la ferroelectric-paraelectric. Deplasarea T_C este explicată în termenii tensiunilor interne care au loc prin apariția porozității în ceramica BCTZ, precum și a posibilelor modificări structurale datorate ordinii cationilor de Ca și Ba, din sistem.

Au fost efectuate măsurătorile dielectrice la câmpuri mici și pentru seria de ceramici poroase BCTZ obținute prin adăția de PMMA, cât și CNT, presate uniaxial, iar rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 22, respectiv fig. 23. Se poate observa că rezultatele sunt de **scădere a permitivității dielectrice odată cu creșterea gradului de porozitate în ceramice BCTZ, indiferent de geometria porilor.**

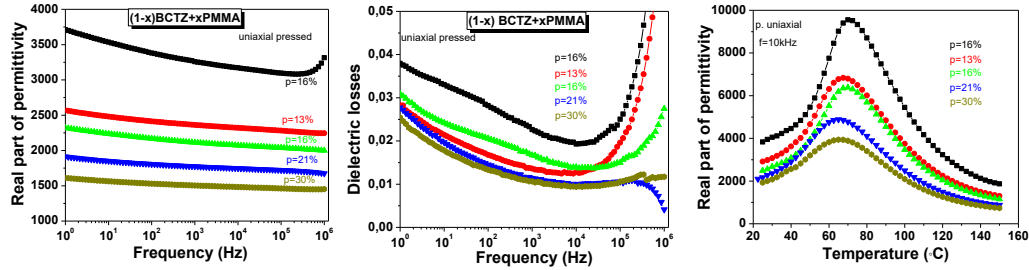


Fig. 22. Dependența de frecvență, respectiv temperatură a permitivității și a pierderilor dielectrice, a sistemului poros BCTZ, obținut prin adaus de PMMA și presare uniaxială.

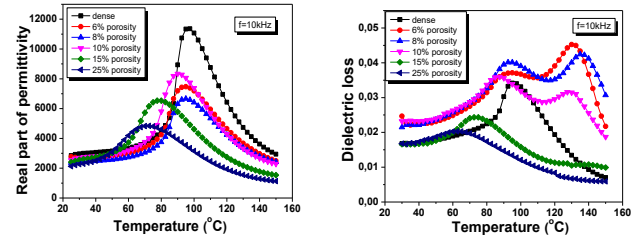
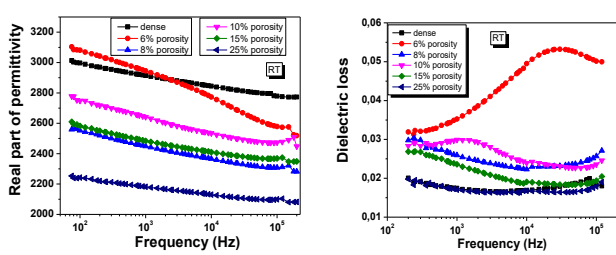


Fig. 23. Dependența de frecvență a permitivității și a pierderilor dielectrice, la temperatura camerei, pentru ceramici poroase BCTZ obținute prin adaus de CNT și presare uniaxială.

Fig. 23. Dependența de temperatură a permitivității și a pierderilor dielectrice, a sistemului poros BCTZ obținute prin adaus de CNT.

A fost investigată influența porozității asupra proprietăților feroelectrice, dependența polarizație de câmpul electric $P(E)$, pentru ceramicele poroase BCTZ, iar rezultatele obținute sunt ilustrate în fig. 24.

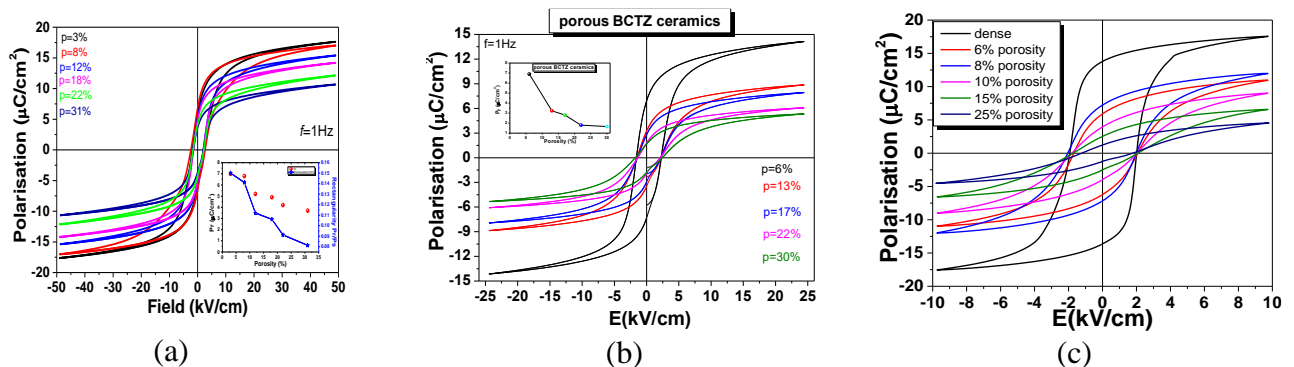


Fig. 24 Proprietățile feroelectrice pentru ceramicele poroase BCTZ obținute prin adăția de particule de (a) PMMA, presate izostatic, (b) PMMA, presate uniaxial și (c) CNT, presate uniaxial.

Investigarea influenței porozității asupra proprietăților feroelectrice în ceramicele BCTZ au arătat că ceramicele preparate prezintă o **scădere a polarizației remanente și o diminuare a rectangularității ciclului de histerezis odată cu creșterea gradului de porozitate.** Polarizarea remanentă scade odată cu creșterea porozității datorită cantității reduse de ceramică feroelectrică și a factorului de depolarizare suplimentar determinat de forma porilor și de distribuția asociată câmpului electric din jurul porilor, așa cum a fost estimat de asemenea din activitățile de modelare teoretică, din etapa anterioară.

În cadrul acestei activități au fost efectuate măsurători a coeficientului piezoelectric (d_{33}) (fig. 25a), după aplicarea și polarizarea eşantioanelor la câmpuri electrice mari de 10kV/cm. Au fost descrise performanțele piezoelectrice ale ceramicele poroase obținute prin calcularea Figurii de Merit a răspunsului piezoelectric (fig. 25b), mărime ce indică capacitatea materialului de a putea fi utilizat în aplicații de captare de energie.

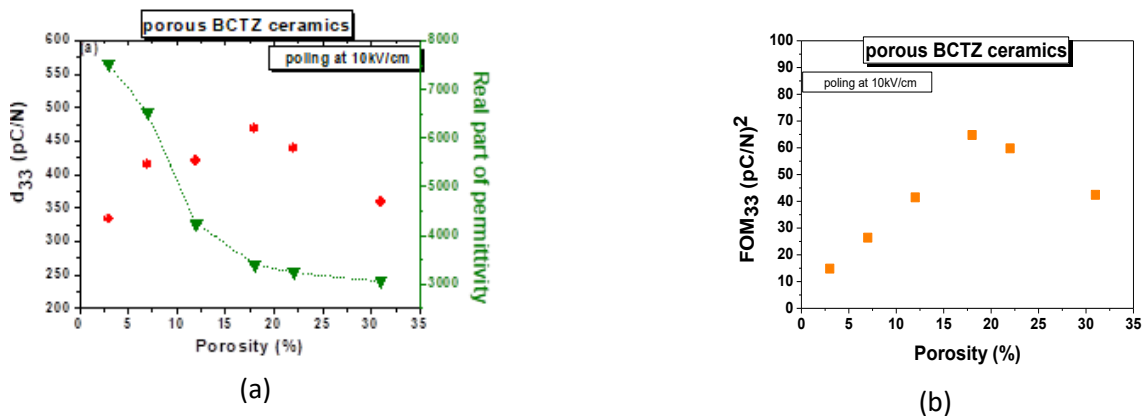


Fig. 25 (a) Dependența coef. piezoelectric d_{33} și a permitivității dielectrice de porozitate și (b) FOM₃₃ vs porozitate pentru eșantioanele ceramice poroase BCTZ obținute prin adaugare de PMMA.

Așa cum se poate observa din fig. 25 și 26, **au fost produse ceramici BCTZ cu porozitate diferită pentru care s-a obținut o reducere a constantei dielectrice și o creștere a răspunsului piezoelectric cu creșterea porozității.** Astfel, eșantioanele ferroelectrice poroase produse prezintă o îmbunătățire a FOM a coeficientului piezoelectric odată cu creșterea porozității ceea ce demonstrează capacitatea acestor materiale de a fi folosite pentru aplicații de captare de energii.

Datele experimentale obținute au fost comparate cu date din literatura pentru sisteme piezoelectrice fără Pb și așa cum se poate observa, din fig. 26, **ceramica BCTZ cu porozitate de 18% prezintă un maxim al d_{33} și al FOM₃₃,** preparată în cadrul proiectului, valoare mult mai mare decât unele date raportate.

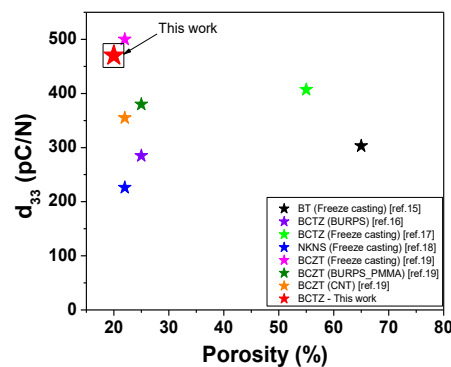


Fig. 26 (a) Comparație coef. piezoelectric d_{33} pentru ceramica BCTZ cu porozitate de 18% și alte ceramici poroase fără Pb (ref. [15-19])

Studiul efectului porozității asupra proprietăților electrice la câmpuri mici și intense va continua și în 2023.

• **Livrabilele realizate** prin efectuare activ. A2.6 sunt **demonstrarea beneficiilor introducerii porozității în ceramici ferroelectrice cu compoziția la MPB observate prin :** (i) studiul efectului porozității asupra proprietăților dielectrice la câmpuri electrice slabe; investigarea caracteristicilor dielectrice la diferite frecvențe și temperaturi au arătat că eșantioanele BCTZ produse cu diferite grade de porozitate prezintă o scădere a permitivității dielectrice, condiție neesară pentru selectarea materialului poros pentru aplicații piezoelectrice; (ii) studiul efectului porozității asupra proprietăților ferroelectrice măsurate la câmpuri electrice intense ($E > 50 \text{ kV/cm}$) a arătat că ceramicele poroase prezintă o diminuare a polarizației remanent datorită scăderii volumului de matrice ferroelectrică și a distribuției neomogene a câmpului electric din eșantion; (iii) prin polarizarea eșantioanelor sub un câmp electric de 10 kV/cm , ceramicele poroase BCTZ au prezentat o creștere a răspunsului piezoelectric, cu valori ridicate de $d_{33} = 470 \text{ pC/N}$ pentru o porozitate de 18%. (iv) prin controlul compoziției și microstructurii au fost produse materiale BCTZ cu porozitate variabilă, care au prezentat o scădere a constantei dielectrice, menținerea și chiar creșterea d_{33} , ceea ce a condus la o îmbunătățire a figurii de merit a răspunsului piezoelectric (FOM₃₃).

• **Indicatori de rezultat** al activ. A2.6 sunt publicarea a 2 lucrări ISI: 1) Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Vlad A. Lukacs, Nadejda Horchidan, Florica Doroftei, Renaud Valois, Mégane Lheureux, Marie Hélène Chambrier and Liliana Mitoseriu, *Optimization of processing steps for superior functional properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics*, accepted Materials 2022, Q1 (ISI=3,784) (colaborare în cadrul proiectelor PNIII-P3-3.1-PM-RO-FR-2019-0069 și PN-III-P1-1.1-TE-2019-1689); 2) C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, N. Horchidan, V. A. Lukacs, G. Stoian, and L. Mitoseriu, *Porosity effects on the dielectric,*

ferroelectric and piezoelectric properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics, în evaluare în Journal Alloys and Compound (2022), Q1 (ISI=6,371).

- **Diseminarea rezultatelor** s-a realizat prin publicații cât și prin prezentarea acestora **în cadrul a 4 conferințe/workshop naționale și 5 internaționale.**

Act 2.7 - Testarea dispozitivului experimental cu diferite tipuri de semnal input, folosind diferite ceramici poroase piezoelectrice pentru integrarea acestora ca senzori în dispozitive pentru colectare de energie.

În cadrul activităților propuse în această etapă, una din activități a fost testarea și funcționalizarea set-up-urilor experimentale proiectate în etapele anterioare utilizând echipamente profesionale pentru tehnici și protocoale de măsurare cu scopul detecției, conversiei și măsurării impulsurilor mecanice obținute cu materiale ceramice poroase produse, în vederea utilizării acestora în dispozitive pentru aplicații de colectare/recuperare de energie din diferite medii. Această activitate include faza de testare a sistemelor experimentale funcționalizate, prin măsurători pe materiale ceramice produse în cadrul proiectului pentru caracterizarea și analiza eșantioanelor produse cât și selectarea compozițiilor optime necesare realizării conversiei și colectării energiei din diferite medii (dispozitive aplicative).

a. Funcționalizare set-up experimental pentru colectarea de energie folosind stimuli de vibrație mecanică, pentru diferite frecvențe, cu scopul testării materialelor piezoceramice dense și poroase.

Sistemul experimental reglabil pentru testarea ceramicilor piezoelectrice necesar pentru a realiza caracterizarea în frecvență a piezoceramicilor poroase supuse unor vibrații mecanice de frecvență variabilă realizat în etapa anterioară **a fost funcționalizat utilizând echipamente performante în scopul extinderii utilizării acestuia pe un domeniu mai larg de frecvențe [10Hz÷20kHz]**, analizei cantitative în domeniul frecvențelor joase prin realizarea unui sistem rezonator cu frecvența de rezonanță caracteristică cât mai joasă sub 500Hz (domeniul de frecvență real al aplicațiilor de recuperare energie din mediul înconjurător este în domeniul frecvențelor joase sub 500Hz) dar și pentru adaptarea acestuia 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. Sistemul îmbunătățit de testare poate fi adaptat la o multitudine de condiții experimentale, permite determinări controlabile prin program (LabView) astfel reușindu-se facilitarea caracterizării oricărui tip de material piezoelectric. 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).

Dispozitivul experimental realizat (prezentat în detaliul din Fig. 26) este construit pe baza sistemul de vibrare LDS V201 (producator Brüel & Kjær) achiziționat în 2021, iar sistemul experimental complet (Fig. 26) include: amplificator LPA100-230V (Brüel & Kjær), generator de semnal Tektronix AFG3051C (Tektronix), osciloscop digital high definition Teledyne LeCroy 2x200MHz, laptop pentru programare în LabView. Se urmărește caracterizarea materialelor piezoceramice în domeniul de frecvență [1Hz÷20 kHz] și se folosește contactul direct pentru aplicarea vibrațiilor mecanice pe probele ceramice de analizat. Forța exercitată asupra ceramicii este controlată și măsurată cu ajutorul unui micrometru ce acționează asupra unui arc mecanic din interiorul ansamblului care a fost etalonat corespunzător și care acționează asupra electrozudului superior de contact.

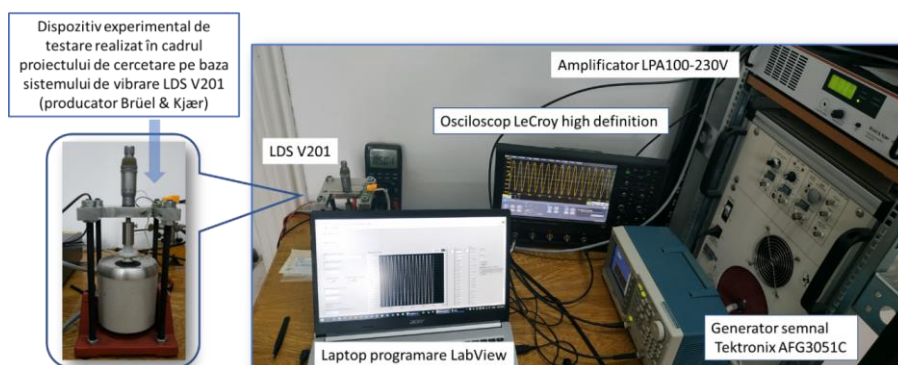


Fig. 26. Set-up experimental realizat pentru testarea ceramicilor poroase prin stimuli de vibrație mecanică de frecvență variabilă.

S-a efectuat testarea ceramicilor piezoelectrice poroase BCTZ cu diferite tipuri de semnal (frecvență sau amplitudine variabilă) este programată utilizând programul LabView (interval de variație frecvență, amplitudine semnal, număr de puncte înregistrate, etc.), iar detaliile experimentale și procedura urmată pentru determinarea semnalului pe eșantioane piezoceramice sunt următoarele: 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 considerat; 3) semnalul cules de pe eșantion este înregistrat cu ajutorul unui osciloscop (Lecroy High definition); 4) colectarea datelor se face tot în LabView iar prelucrarea și reprezentarea grafică a datelor 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.

Cu ajutorul acestui set-up, **au fost testate mai multe serii de ceramici BCTZ poroase cu diferite tipuri de porozități obținute prin adăugare de PMMA (presate izostatic și uniaxial) și respectiv CNT (presate uniaxial) realizate în etapele de preparare din cadrul proiectului** (activitatea A.1.5, A.2.4). Probele au fost alese astfel încât să aibă dimensiuni aproximative la fel (10mm diametru și 1mm grosime) și pe care au fost aplicați electrozi din pastă de Ag. Semnalul aplicat pe toate ceramicile investigate a fost unul sinusoidal de amplitudine 0.5mV, cu frecvența variabilă în domeniul 200 ÷ 1200 Hz (în care probele au generat semnal înregistrabil) și forță aplicabilă constantă de prindere de aproximativ 3.5 N. Se ține cont că impedanța osciloscopului este 1 MΩ (măsurători în regim de circuit deschis). Eșantioanele au fost în prealabil polarizate sub câmpuri de $E=7.5\text{kV/cm}$ (ceramicile cu adădire de CNT) și respectiv de $E = 10\text{kV/cm}$ (ceramicile cu adădire de PMMA) timp de 10 minute la temperatura camerei. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig.27(a-c) în funcție de adădirea de material de sacrificiu (PMMA, CNT) care a generat diferite tipuri de porozități. **Toate ceramicile investigate au generat semnal, iar maximele se situează în jurul frecvenței de 450Hz frecvență caracteristică ansamblului rezonator construit pe baza sistemului de vibrație LDS V201** (determinată în prealabil). Este de remarcat că sunt înregistrate **semnale de peste 1V odată cu creșterea porozității**, rezultat comparabil cu cele oferite de literatura de specialitate [20,21]. Se poate remarca că **odată cu creșterea porozității se obține o lărgire a dependenței semnalului în funcție de frecvență, ceea ce oferă posibilități crescute de recuperare/colectare a energiei din stimuli de vibrație mecanică** pe un interval mai larg în jurul frecvenței de rezonanță specifice rezonatorului folosit. Această observație confirmă rezultatele observate în etapa anterioară pentru rezonatorul din domeniul kHz. Această analiza va continua și în etapa următoare cu accent pe posibilitățile de optimizare a randamentului de conversie (domeniu larg vs. amplitudine semnal colectat = eficiență colectare energie). Pentru seria de ceramici poroase obținute prin adădire de CNT se observă că adădirea mare de material de sacrificiu (peste 50%) conduce la o deplasare a maximului spre frecvențe mai mici însoțită de o scădere drastică a semnalului. Însă chiar dacă valorile semnalului sunt mult mai mici, obținerea de semnal la frecvențe mult mai mici decât cele de rezonanță ale sistemului poate fi totuși un aspect pozitiv legat de recuperarea energiei din mediul ambiental unde frecvențele uzuale de vibrație sunt sub 100Hz (ajustarea frecvențelor optime pentru colectarea de energie). Din rezultatele preliminare obținute în cazul ceramicilor BCTZ cu adădire de PMMA (presare uniaxială) se constată că au fost obținute valori mici în raport cu restul seriilor dar se remarcă o creștere a valorilor semnalului obținut odată cu creșterea porozității. Această serie este încă în analiză iar rezultatele finale vor fi raportate ulterior.

Observație: Existența unor variații mici ale frecvențelor corespunzătoare maximelor înregistrate se poate pune și pe seama variațiilor dimensionale și de masă ale ceramicilor, aspect deosebit de important în acest tip de caracterizare. Se va efectua o investigație, minimizare și control a acestui aspect.

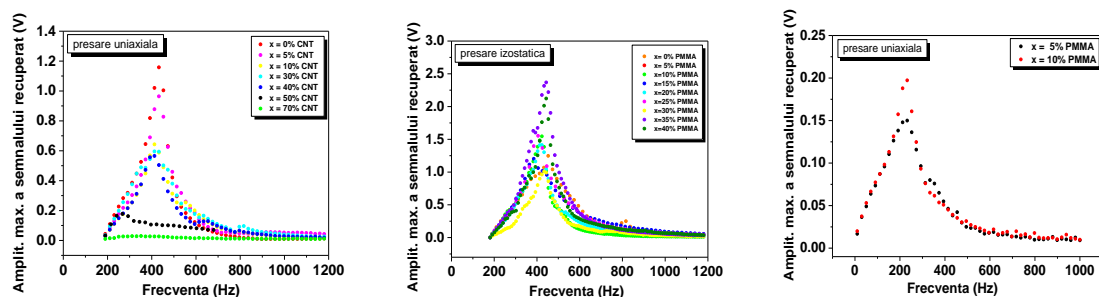


Fig. 27 Valorile amplitudinii maxime a semnalului înregistrat în funcție de frecvență pentru ceramicile BCTZ poroase obținute prin adăugare ca material de sacrificiu: (a) CNT- presate uniaxial, (b) PMMA - presate izostatic și (c) PMMA - presate uniaxial.

b. Realizare Set-up experimental pentru recuperare de energie rezultată din aplicarea stimulilor de vibrație mecanică de frecvență fixă asupra dispozitivelor cu materiale ceramice piezoelectrice.

Odată finalizată etapa de testare a ceramicilor s-a trecut la etapa de recuperare energie folosind ceramicile investigate anterior (BCTZ poroase presate izostatic). Utilizând sistemului de testare descris anterior (secțiunea a Fig.26) **a fost realizat un set-up experimental pentru recuperarea energiei rezultată din aplicarea unor stimuli de vibrație mecanică asupra dispozitivelor cu materiale ceramice piezoelectrice** (Fig. 28). Set-upul experimental include un circuit de redresare și colectare a energie (zoom Fig. 28).

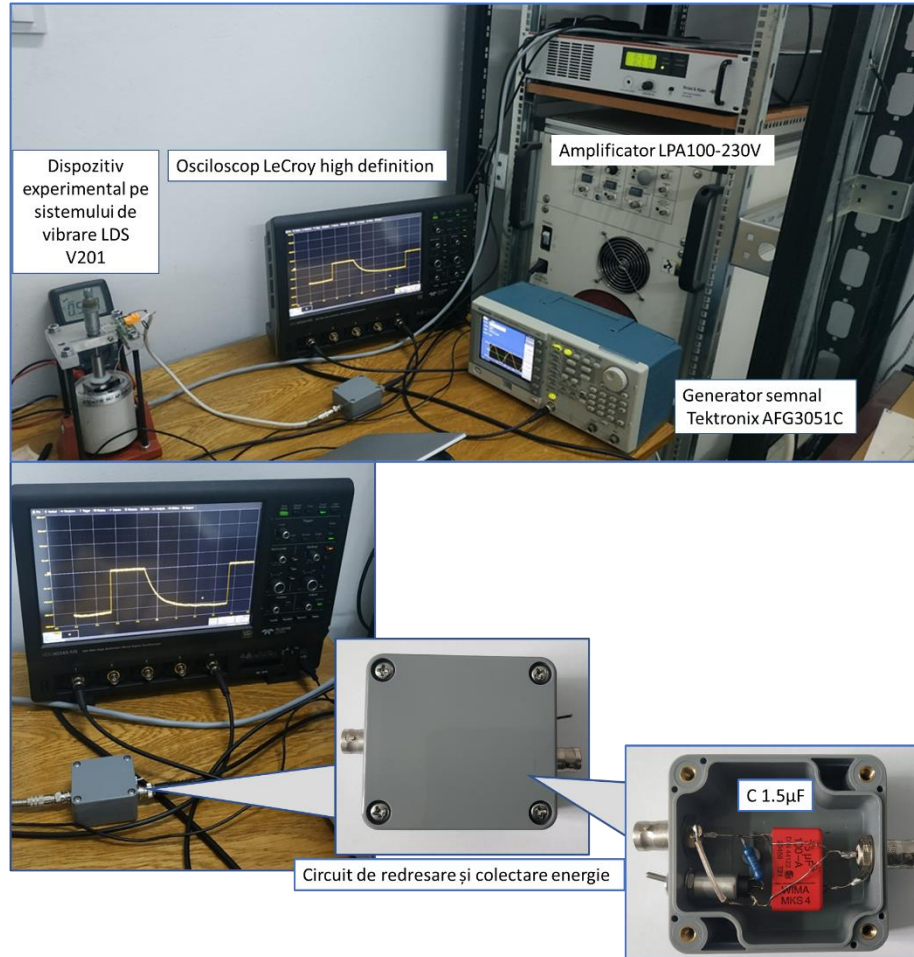


Fig. 28. Set-up experimental realizat pentru recuperare de energie rezultată (încărcare condensator) prin aplicarea de stimuli de vibrație mecanică la frecvență fixă asupra dispozitivelor cu materiale ceramice piezoelectrice.

În Fig. 29 este detaliată schema circuitului pentru experimentul de recuperare energie care conține circuitul de rectificare și măsurare a tensiunii pe condensatorul $C = 1.5\mu\text{F}$ (zoom figura 28) care este încărcat utilizând energia electrică convertită din energia mecanică folosită ca input pe ceramicile piezoelectrice. Pentru redresare au fost utilizate diode BAT43. Semnalul colectat (tensiunea pe condensatorul C) este înregistrat cu ajutorul osciloscopului digital high definition Teledyne LeCroy 2x200MHz iar prelucrarea și reprezentarea grafică a datelor a fost făcută cu ajutorul programului software de procesare date Origin 9. Determinările experimentale sunt realizate la temperatura camerei, în condiții de umiditate constantă.

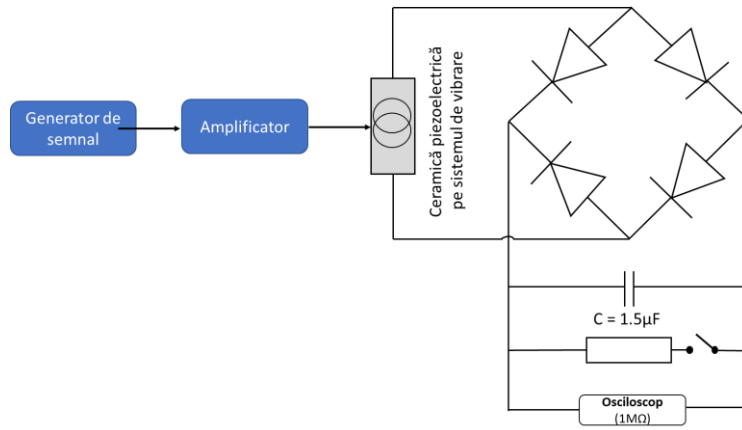
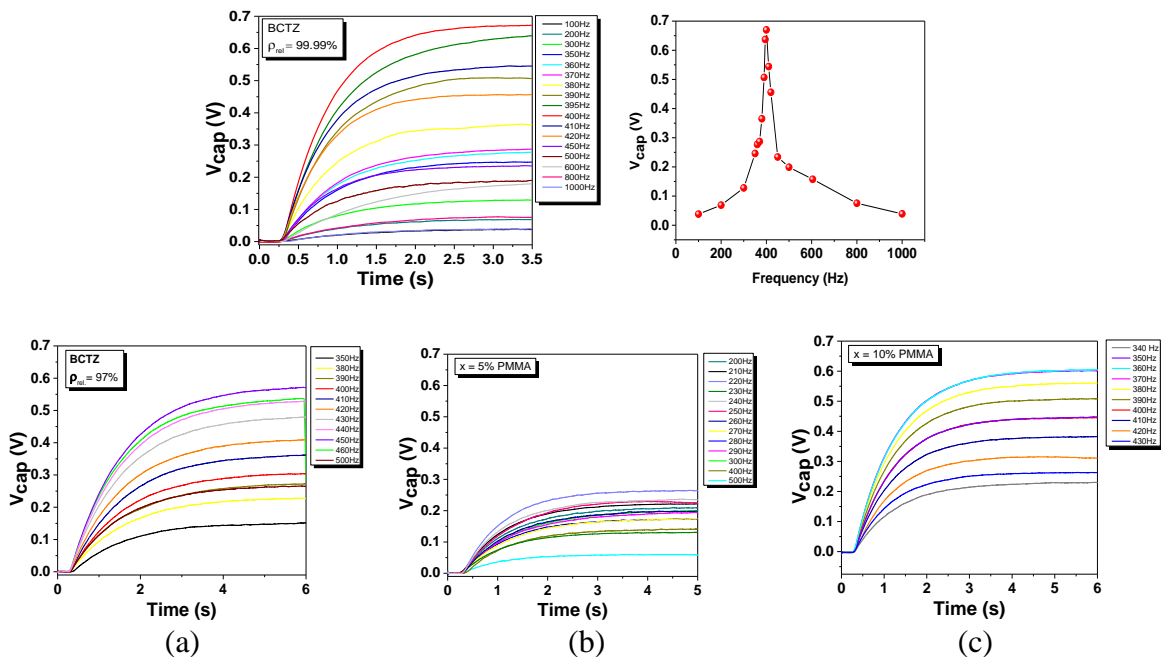


Fig. 29. Schema circuitului pentru experimentul de recuperare energie (circuit de rectificare și măsurare a tensiunii pe condensatorul C care este încărcat folosind energia electrică convertită din energia mecanică din input pe ceramici piezoelectrice BCTZ).

Pentru început a fost realizată testarea și calibrarea sistemului cu ajutorul unui eșantion ceramic BCTZ cu densitate maximă ($\rho_{rel}=99.99\%$). Rezultatele sunt prezentate în Fig. 30 (a,b). Rezultatele obținute folosind sistemul de mai sus sunt prezentate în Figurile 30 (a-h) care prezintă valoarea tensiunii ce încarcă condensatorul $C = 1.5\mu\text{F}$ (tensiune obținută doar prin conversia energiei obținută prin vibrarea ceramicilor piezoelectrice) în funcție de timp și pentru o serie de frecvențe în jurul valorii frecvenței pentru care a fost înregistrată valoarea maximă (frecvențe identificate în etapa de testare și caracterizare anterioară). Rezultatele obținute sunt importante fiind corelate și cu predicțiile din partea de model realizată în activ. A2.1-3 pentru presarea izostatică, obținându-se o recuperare maximă în jurul valorii de 0.6 V pentru o adițiile de 10% PMMA și respectiv 35% PMMA și domeniul de frecvențe (200-400)Hz. Se poate remarca în cazul ceramicilor poroase investigate că apare o atenuare a scăderii valorilor tensiunii recuperate pe C la modificarea frecvenței, ceea ce reprezintă un aspect important în procesul de recuperare energetică. Valorile obținute sunt comparabile cu literatura în condiții similare de recuperare [20,21]. În plus se remarcă încărcarea foarte rapidă (2s) a condensatorului ceea ce permite o eficiență crescută a sistemului realizat pentru colectare de energie. În etapa următoare se va urmări optimizarea procesului de recuperare a energiei și încercării de a reduce și mai mult frecvența rezonatorului utilizat, ce folosește ceramica piezoelectrică poroasă, pentru a ne apropia și mai mult de domeniul frecvențelor aplicațiilor uzuale (aplicații practice).



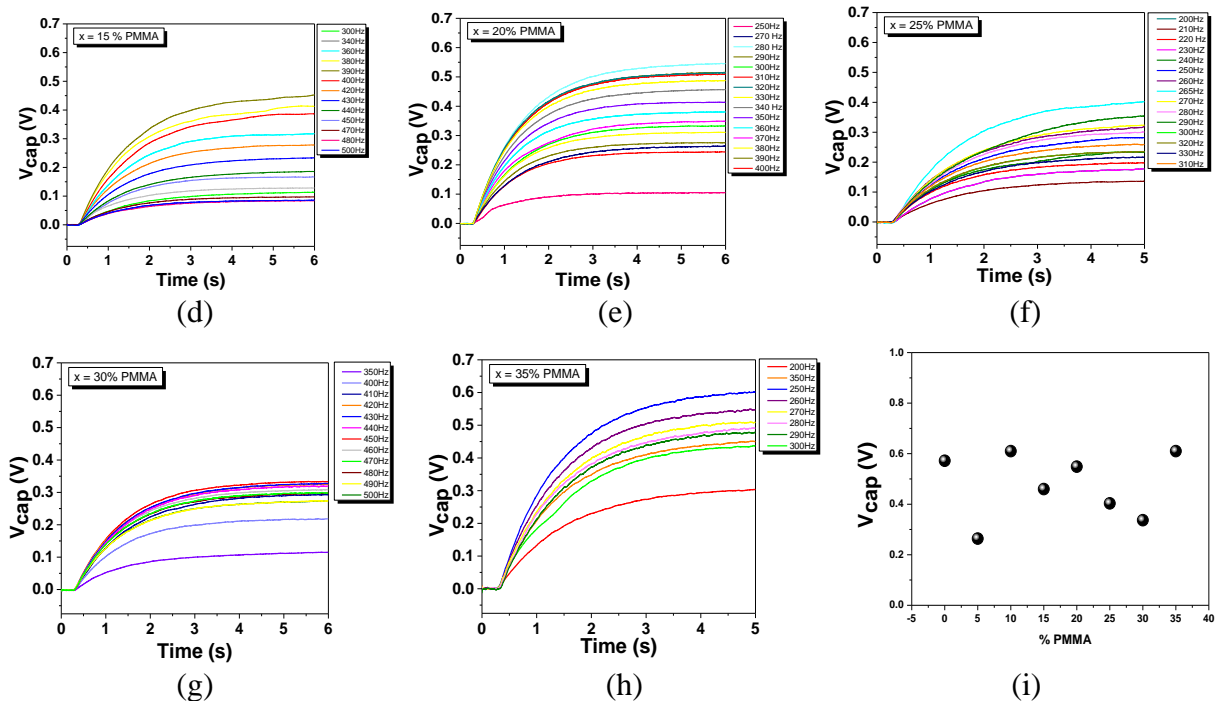


Fig. 30 (a-i). Valoarea tensiunii de încărcare condensator C pentru ceramici BCTZ obținute prin presare izostatică cu diferite aditii de PMMA pentru diferite frecvențe în jurul valorii pentru care a fost obținută tensiune maximă de încărcare condensator (a-h) și valorile maxime grupate (i).

- **Livrabilele realizate** în cadrul activ. A2.7 sunt: **(i) realizarea de set-upuri pentru testare și colectare energie electrică convertită din energie mecanică (stimuli de vibrație mecanică de frecvență dată) și (ii) selecționarea de materiale poroase piezoelectrice cu posibilități reale aplicative pentru integrarea acestora ca senzori în dispozitive pentru colectare de energie. Valorile obținute sunt la nivelul celor raportate în literatură.**
- **Diseminarea** acestor rezultate vor face subiectul elaborării unei propunerii de brevet.

Act 2.8 - Coordonare, management, diseminare

- A fost actualizată pagina web a proiectului: <https://www.uaic.ro/enginpor/>
- Au fost realizate activități de diseminare prin publicarea a **4 articole ISI** și participare la **5 conferințe internaționale și 4 conferințe/workshop naționale cu 9 prezentări orale și 4 poster.**
- **Au fost efectuate achiziții de echipamente:** *Baie cu ultrasunete* – pentru curățarea eşantioanelor ceramice; *Cuptor tubular* – folosit în tratamente termice de obtinere de ceramici cât și pentru tratamentul suprafeței ceramicelor a căror suprafețe urmează a fi investigate cu tehnici de microscopie; *Presă manual* – pentru presarea de pulberi, necesare pentru realizarea activităților de cercetare și diseminare, din cadrul proiectului.

Articole științifice

1. R. S. Stirbu, L. Padurariu, F. F. Chamasemani, R. Brunner, and L. Mitoseriu, *Mesoscale Models for Describing the Formation of Anisotropic Porosity and Strain-Stress Distributions during the Pressing Step in Electroceramics*, Materials 2022, 15, 6839, Q1 (ISI=3,748) (în colaborare cu proiect PN-III-P1-1.1-TE-2019-1929).
2. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, N. Horchidan, F. Doroftei, R. Valois, M. Lheureux, M. H. Chambrier and L. Mitoseriu, *Optimization of processing steps for superior functional properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics*, accepted Materials 2022 Q1 (ISI=3,748) (în colaborare cu proiectele PNIII-P3-3.1-PM-RO-FR-2019-0069 și PN-III-P1-1.1-TE-2019-1689);
3. L. Padurariu, F.F. Chamasemani, R. Brunner, L. Curecheriu, V.A. Lukacs, R.S. Stirbu, C.E. Ciomaga, L. Mitoseriu, *Analysis of local vs. macroscopic properties of porous BaTiO₃ ceramics based on 3D reconstructed ceramic microstructures*, în evaluare la Acta Materialia (2022), Q1 (ISI=9,202).
4. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, N.Horchidan, V. A. Lukacs, G. Stoian, and L. Mitoseriu, *Porosity effects on the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics*, în evaluare la Journal Alloys and Compound (2022), Q1 (ISI=6,371).

Lucrări prezentate la Conferințe internaționale și naționale 2022:

1. C. E. Ciomaga, L. Padurariu, L. P. Curecheriu, Nadejda Horchidan, Florin M. Tufescu and Liliana Mitoseriu, *Design and functional properties of porous BaTiO₃- based materials with enhanced piezoelectric Figure of Merit: experiment and modeling*, European Advanced Materials Congress, IAAM Onsite-online, 25June-02July, Genoa, Italy (oral presentation and Session chair of Composite&Ceramic Materials) (<https://www.iaamonline.org/advanced-materials-congress>)
2. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, V.A. Lukacs, N. Horchidan, M. Lheureux, M. H. Chambrier and L. Mitoseriu, *Comparative study of phase composition and properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ ceramics prepared by different synthesis methods*, IEEE ISAF-PFM-ECAPD 2022 Conference, 27June-01July, Tours, France (poster presentation) (<https://2022.ieee-isaf.org/>)
3. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Padurariu, A. V. Lukacs, N. Horchidan, George Stoian and L. Mitoseriu, *Influence of porosity on dielectric, ferroelectric and pyro-, piezoelectric properties for Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ porous ceramics*, "Ceramics in Europe" Conference2022, ICC9, XVIIECerS, XVIII ElectroCeramics, 10-14 July 2022, Krakow, Poland (oral presentation and Session chair) (<https://2022.ieee-isaf.org/>)
4. C.E. Ciomaga, N. Horchidan, F. M. Tufescu, L. P. Curecheriu, and Liliana Mitoseriu, *Investigation of energy harvesting properties in porous Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ ceramics with enhanced piezoelectric figure of merits*, "Ceramics in Europe" Conference2022, ICC9, XVIIECerS, XVIII ElectroCeramics, 10-14 July 2022, Krakow, Poland (poster presentation) (<https://www.ceramicsineurope2022.org/>)
5. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, N. Horchidan, F. M. Tufescu, L.Padurariu, and L. Mitoseriu, *Manufacture and functional characterization of porous Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ ceramics for piezoelectric energy harvesting applications*, Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 19-22 October 2022, Genoa, Italy (oral presentation) (<https://www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials/programme>)
6. R. S. Stirbu, L. Padurariu, V. A. Lukacs, L. Mitoseriu, *Mesoscale models for strain-stress distributions in anisotropic porous BaTiO₃ ceramics*, Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 19 -22 October 2022, Genoa, Italy (poster presentation) (<https://www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials/programme>)
7. C. E. Ciomaga, *Ingineria materialelor ceramice poroase fără plumb pentru obținerea de senzori piezo-, piroelectrici cu aplicații de colectare de energie*, Sesiune de comunicari in cadrul proiectului PDI-PFE *Susținerea competitivității în cercetare-dezvoltare și inovare prin dezvoltarea capacității instituționale a Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași*, 25 March 2022, Iasi, Romania (oral presentation) (<https://www.uaic.ro/uaic-inov-imp2-os5-a2/>)
8. M. Osman, C. E. Ciomaga, L. Mitoseriu, *Preparation and electrical properties of BaTiO₃ - based porous ceramics*, Pentagonul Facultatilor de Fizica, 24-26July, Magurele, Romania (oral presentation) (<http://fizicieni.ro/pentagon.php>)
9. F. Gheorghiu, N. Horchidan, V. Vasilache, and C. Elena Ciomaga, *Preparation and electrical properties of porous (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ ceramics using MWCNT templates*, „Researcher day at UAIC”, 27th October 2022, Al. I. Cuza University of Iasi, Romania (poster presentation)(<https://www.uaic.ro/uaic-inov-imp2-os6-a1-1/>)
10. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Padurariu, N. Horchidan, A. V. Lukacs and L. Mitoseriu, *The influence of porosity on the structural and electrical properties of ferroelectric ceramics*, International Workshop on Advanced Materials and Applications, 28 October 2022, Faculty of Physics, Al. I. Cuza University of Iasi, Romania (oral presentation) (<https://www.phys.uaic.ro/wp-content/uploads/2022/10/Dies-Academici-Festivi-Universitatis-Iassiensis-2022.pdf>)
11. F. Gheorghiu, N. Horchidan, C. E. Ciomaga, *Porous (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics using MWCNT templates for piezoelectric*, International Workshop on Advanced Materials and Applications, 28 October 2022, Faculty of Physics, Al. I. Cuza University of Iasi, Romania (oral presentation) (<https://www.phys.uaic.ro/wp-content/uploads/2022/10/Dies-Academici-Festivi-Universitatis-Iassiensis-2022.pdf>)
12. M. Osman, C. E. Ciomaga, L. Mitoseriu, *Preparation and electrical properties of BaTiO₃ - based porous ceramics*, International Workshop on Advanced Materials and Applications, 28 October 2022, Faculty of Physics, Al. I. Cuza University of Iasi, Romania (oral presentation)

<https://www.phys.uaic.ro/wp-content/uploads/2022/10/Dies-Academici-Festivi-Universitatis-Iassiensis-2022.pdf>)

13. M. Osman , C. E. Ciomaga , L. P. Curecheriu , N. Horchidan, L. Mitoseriu, ***Beneficiile introducerii porozității, ii în ceramici feroelectrice pe bază de BaTiO₃ pentru aplicat, ii piezoelectrice, FARPHYS 2022***, 4 November 2022, Faculty of Physics, Al. I. Cuza University of Iasi, Romania (oral presentation) (<https://www.phys.uaic.ro/index.php/cercetare-conferinte-cercetare-conferinte-cercetare-2022/>)

Referințe:

- [1] R.S. Stirbu, L. Padurariu, F.F. Chamasemani, R. Brunner, L. Mitoseriu, Mesoscale models for describing the formation of anisotropic porosity and strain-stress distributions during the pressing step in electroceramics, *Materials* 15, 6839 (2022)
- [2] H.X. Zhu, J.R. Hobdell, A.H. Windle, Effects of cell irregularity on the elastic properties of 2D Voronoi honeycombs, *J. Mechanics & Physics of Solids*, 49, 857-870 (2001)
- [3] A.A. Semenov, Y.M. Beltukov, Nonlinear elastic moduli of composite materials with nonlinear spherical inclusions dispersed in a nonlinear matrix. *Int. J. Solids & Structures* 191-192, 333-340 (2020)
- [4] L. Salvo, et.al., X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science, *Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B* 200, 273-286 (2003)
- [5] T. Leissner, et.al., 3D ex-situ and in-situ X-ray CT process studies in particle technology – A perspective, *Adv. Powder Technol.* 31, 78-86 (2020)
- [6] L. Salvo, et.al., 3D imaging in material science: Application of X-ray tomography, *C. R. Physique* 11, 641–649 (2010)
- [7] C.K. Egan, et.al., 3D chemical imaging in the laboratory by hyperspectral X-ray computed tomography, *Sci. Report* 5, 15979 (1-9) (2015)
- [8] G. Kerckhofs et.al., Validation of x-ray microfocus computed tomography as an imaging tool for porous structures, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 013711 (2008)
- [9] L. Padurariu, L. Curecheriu, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, Field-dependent permittivity in nanostructured BaTiO₃ ceramics: Modeling and experimental verification, *Phys. Rev. B* 85, 224111 (2012)
- [10] L. Padurariu, L.P. Curecheriu, L. Mitoseriu, Nonlinear dielectric properties of paraelectric-dielectric composites described by a 3D Finite Element Method based on Landau-Devonshire theory, *Acta Mater.* 103, 724-734 (2016)
- [11] L. Padurariu, V.A. Lukacs, G. Stoian, N. Lupu, L.P. Curecheriu, Scale-Dependent Dielectric Properties in BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ Ceramics, *Materials* 13, 4386 (2020)
- [12] C. Padurariu, et.al., Role of the pore interconnectivity on the dielectric, switching and tunability properties of PZTN ceramics, *Ceram. Int.* 43, 5767-5773 (2017)
- [13] L. Padurariu, et.al., Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO₃ ceramics with phase coexistence, *J. Alloys & Compds.* 889, 161699 (2021)
- [14] R.E. Stanculescu, et.al., Porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics for tailoring dielectric and tunability properties: Modelling and experiment, *Proc. & Appl. of Ceram.* 11, 235-246 (2017)
- [15] Xu, T.T.; Wang, C.A. Effect of two-step sintering on micro-honeycomb BaTiO₃ ceramics prepared by freeze-casting process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016, 36, 2647–2652.;
- [16] Zhang, Y.; et.al. Dielectric and piezoelectric properties of porous lead-free 0.5Ba(Ca_{0.8}Zr_{0.2})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics. *Mater. Res. Bull.* 2019, 112, 426–431;
- [17] S. Ge et.al., Anisotropic Piezoelectric Properties of Porous (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Ceramics with Oriented Pores through TBA-Based Freeze-Casting Method *al Materials* 15, 3820, (2022);
- [18] Naeem, H.T. The influence of different pore forming agents on piezoelectric and dielectric properties of porous PZT-PCN ceramics. *Mater. Today* 2020, 20, 531–534.;
- [19] M. Yan, et. al, Evaluation of the pore morphologies for piezoelectric energy harvesting application, *Ceram. Int.* 48, 4, 5017-5025 (2022);
- [20] M. J. Krasny, Chris R. Bowen, System for characterisation of piezoelectric materials and associated electronics for vibration powered energy harvesting devices, *Measurement* 168, 108285 (2021);
- [21] M.Yan, et al, Evaluation of the pore morphologies for piezoelectric energy harvesting application, *Ceramics International* 48 (4) 5017-5025 (2022).

Toate activitățile acestei etape au fost realizate cu succes.

**Director proiect,
CSII dr. Cristina-Elena CIOMAGA**

Decembrie 2022



În cadrul etapei 2 *Proiectarea, prepararea, optimizarea, caracterizarea microstructurală și funcțională de microstructuri piezoelectrice poroase fără Pb cu FOM îmbunătățite și testarea lor în dispozitivele experimentale realizate*, au fost realizate toate activitățile A2.1-8 din Planul de realizare.

În cadrul activitățile **A2.1-3** au fost realizate și utilizate modele teoretice (modele analitice, numerice și de Element Finit) pentru descrierea sistemelor cu diferite distribuții și geometrii ale porilor; modul în care porozitatea influențează permitivitatea electrică și răspunsul piezoelectric; proiectarea unor microstructuri cu un nivel de porozitate optim, pt o porozitate de 10%, și validarea teoretică prin compararea cu date experimentale.

Rezultatele din cadrul activ. A2.1-3 s-au concretizat prin: publicarea a **2 lucrări cu factor de impact ISI** și prezentarea lor în cadrul seminariilor de grup, precum și prezentarea la **2 conferințe internaționale**.

Activitatea **A2.4** a fost dedicată producerii de eșantioane ceramice cu diferite grade de porozitate. S-a avut în vedere utilizarea de diferite materiale de sacrificiu precum PMMA și CNT, dar și metode diferite de presare, pentru obținerea de materiale ceramice poroase cu geometrii și interconectivitate diferită a porilor. Porozitate ceramicelor s-a calculat în urma măsurătorilor de densitate prin metoda Arhimede.

Rezultatele din cadrul activ A2.4 au fost: **3 seturi (mai mult de 20 probe) de eșantioane poroase feroelectrice cu compoziția $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$, (BCTZ)** în care porozitatea a variat de la 2-31%, din care au fost selectate eșantioanele cele mai viabile pentru măsurătorile electrice.

Eșantioanele ceramice cu porozități diferite au fost investigate din punct de vedere microstructural, în cadrul activității **A2.5**, pentru a li se evalua microstructura, forma porilor, precum și interconectivitatea fazelor (0-3, 2-2). Folosindu-se tehnica microscopie electronice de baleaj (SEM) s-a realizat analiza în fractură a ceramicelor cu diferite grade de porozitate și s-a observat ca folosind particule sferice de PMMA s-au obținut atât ceramici cu pori sferici, cât și pori alungiți. Investigațiile SEM asupra ceramicilor în care s-au folosit nanotuburi de carbon (CNT), au arătat că aceste ceramici BCTZ prezintă pori alungiți și undulați.

Rezultatele activ A2.5 au demonstrat că au fost produse ceramici poroase ale căror microstructuri prezintă diferite grade de porozitate, precum și pori cu geometrie diferită.

În cadrul activității **A2.6** a fost realizat studiul efectului porozității asupra proprietăților electrice atât pentru câmpuri mici (1 V) cât și pentru câmpuri mari (50kV/cm) pentru ceramicile poroase BCTZ. Analiza caracteristicilor dielectrice la diferite frecvențe (1Hz-1MHz), precum și în intervalul temperaturilor 20÷150 °C, au arătat o scădere a permitivității dielectrice odată cu creșterea porozității și o menținere a pierderilor dielectrice la valori mici. Investigarea proprietăților feroelectrice la câmpuri de până la 5kV/cm au confirmat scăderea polarizației remanente datorată diminuării fazei feroelectrice în volumul eșantionului. S-a efectuat polarizarea eșantioanelor la câmpuri de 10kV/cm și a fost măsurat răspunsul piezoelectric, astfel s-a putut observa că odată cu creșterea porozității, pentru setul de ceramici poroase BCTZ obținute prin presare izostatică. Conform definiției Figurilor de Merit (FOM) am obținut una dintre cerințele importante pentru ca un material să fie utilizat ca material piezoelectric pentru aplicații de colectare de energie. Astfel spus am produs ceramici poroase în care constanta dielectrică scade, coeficientul piezoelectric crește sau prezintă valori ridicate, iar FOM piezoelectrică este îmbunătățită.

- Rezultatele activ A2.6 demonstrează faptul că prin tehnicile de sinteză optimizate, pulberile folosite pentru obținerea de pori, precum și procesul de presare, au condus la obținerea de ceramici cu o îmbunătățire factorului de merit (FOM) piezoelectric, datorită faptului că materialele prezintă o scădere a valorilor permitivității electrice și menținerea constantelor piezoelectrice cu valori ridicate. Aceste studii s-au concretizat prin publicarea a **2 lucrări cu factor de impact ISI** și prezentarea lor în cadrul seminariilor de grup, precum și prezentarea la **5 conferințe internaționale și 2 naționale**.

Activitatea A2.7 a constat în producere, funcționalizarea de set-up experimental pentru colectare de energie folosind stimuli mecanici și testarea eșantioanelor ceramice poroase, produse în cadrul grantului. Testele efectuate au arătat că eșantioanele ceramice poroase BCTZ prezintă valori ridicate ale amplitudinii semnalului electric (1V) cules de pe eșantion supus stimulilor mecanici și o recuperare maximă în jurul valorii de 0.6 V pentru ceramicile cu porozitate de 8% și 22%, în domeniul de frecvențe (200-400)Hz.

Rezultatele acestei activ A2.7 vor fi utilizate în elaborarea unei propuneri de brevet.

Activitatea **A2.8** de coordonare, management și diseminare a fost realizată prin colaborarea cu toți membrii proiectului, astfel toate activitățile acestei etape 2 au fost îndeplinite cu succes.