

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

privind implementarea proiectului *Ingineria materialelor ceramice poroase fără plumb pentru obținerea de senzori piezo-, piroelectrici cu aplicații de colectare de energie (EnginPOR)* (PN-III-P4-ID-PCE-2020-1988) în perioada ianuarie 2021- decembrie 2023

Obiectivele prevăzute și realizate în cadrul proiectului EnginPOR conform propunerii de proiect și planului de realizare sunt următoarele:

Obiectivul major al proiectului a fost de a proiecta, produce și testa materiale ceramice poroase piezoelectrice și piroelectrice fără plumb, cu posibilitatea de încorporare a acestora în dispozitive experimentale complexe pentru aplicații de colectare a energiei.

Obiectivele principale ale proiectului sunt:

O1. Proiectare de material folosind modele teoretice.

O2. Dezvoltarea, producere de ceramici poroase fără Pb cu FOM piezo-/piroelectrice îmbunătățite:

1. Prepararea, optimizarea și caracterizarea microstructurală a ceramicilor poroase fără Pb;
2. Caracterizarea funcțională a ceramicilor poroase fără Pb (proprietăți dielectrice, ferro-, piezo-piroelectrice și neliniare).

O3. Proiectarea, producerea și testarea materialelor produse ca senzori piezo/piroelectrici folosind ceramici poroase optimizate.

Activitățile aferente obiectivelor prevăzute și realizate, în perioada ianuarie 2021- decembrie 2023, precum și câteva dintre rezultatele importante obținute în cadrul proiectului, conform planului de realizare din contractul de finanțare sunt următoarele:

O1

A1.1 Dezvoltarea de modele combinate pentru simularea de microstructuri poroase și estimarea rolului acestora asupra răspunsului piezoelectric în materiale poroase (activitate în 2021).

A1.2-A2.1-A3.1 Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric, piezo/piroelectric, P(E) și tunabilitate pentru diferite forme ale porilor (activitate în 2021-2022-2023).

A1.3-A2.2-A3.2 Proiectare de microstructuri ceramice piezo-/piroelectrice, folosind modele teoretice, cu FOM îmbunătățite (activitate în 2021-2022-2023).

Act 2.3-A3.3 Validarea teoretică a proprietăților funcționale (proprietăți dielectrice, feroelectrice și a proprietăților piezo/piroelectrice) pentru microstructuri reale (activitate în 2022-2023).

În cadrul activităților de proiectare de material folosind modele teoretice **au fost dezvoltate modele combinate: modele numerice 2D și 3D bazate pe calcule cu elemente finite (FEM) utilizând pachetul COMSOL Multiphysics, metoda Monte Carlo combinată cu teoria Landau-Ginzburg-Devonshire și FEM, modelul de element finit și modelul fenomenologic Jiles-Atherthon; au fost scrise proceduri numerice de rezolvare a sistemelor de ecuații liniare implementate în FEM pentru descrierea proprietăților dielectrice, feroelectrice, piezo- și piroelectrice în ceramici poroase cu diferite geometrii ale porilor (formă sferică sau pori anizotropi alungii).**

Așa cum a fost arătat în propunerea de proiect, metodele teoretice pentru simularea și estimarea proprietăților funcționale în microstructuri poroase reprezintă o continuare a activităților de modelare realizate de echipă în cadrul altor proiecte [1-3] și prezentate în detaliu în alte articole publicate anterior [4-8], iar prin activitățile proiectului ne-am propus să demonstrăm beneficiile introducerii porozității în ceramici feroelectrice și să arătăm că nu doar cantitatea de pori (concentrația sau porozitatea relativă) determină deformarea relativă, permitivitatea, polarizația, tunabilitatea și răspunsul piezoelectric, ci și distribuția și geometria porilor în raport cu direcția câmpului aplicat.

Au fost **proiectate/generate și studiate microstructuri poroase cu anizotropie diferită** rezultată în urma presării izostatice sau uniaxiale care cauzează deformarea unor particule sferice polimerice folosite ca material de sacrificiu. 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, pentru a simula comportamentul eșantionului cu incluziuni sferice în

timpul presării în secțiune transversală și longitudinală, iar rezultatele obținute sunt ilustrate în figurile 1 și 2.

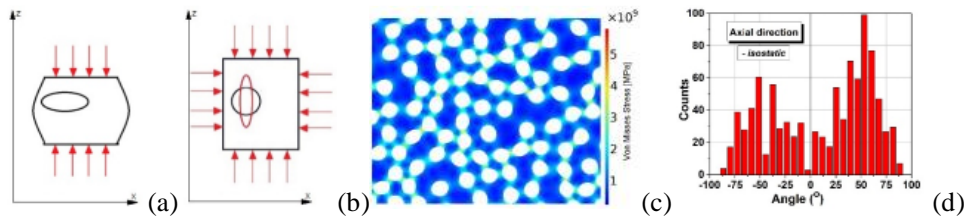


Fig. 1. Schema presării izostatice: (a) presiunea aplicată inițial pe axa cilindrului, (b) după presarea izostatică și deformare, (c) structura deformată izostatic; (d) distribuție unghiulară a incluziunilor obținută în cazul presării izostatice.

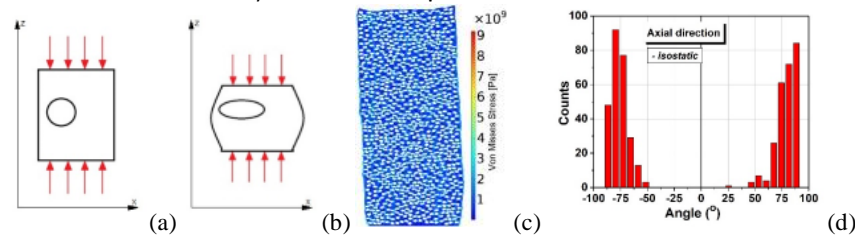


Fig. 2. Schema presării uniaxiale: (a) înainte de aplicarea presiunii, (b) după presare; (c) structura deformată prin presare uniaxială; (d) distribuție unghiulară a incluziunilor după axa mare, rezultată în urma presării uniaxiale.

Calcululele numerice efectuate au indicat faptul că ambele moduri de presare conduc la apariția unei deformări anizotrope a incluziunilor moi (inițial considerate circulare în 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 mică (r) care sunt prezentate în Fig. 3. 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 formă mai puțin omogenă, în ciuda unui grad de anizotropie mai înaltă.

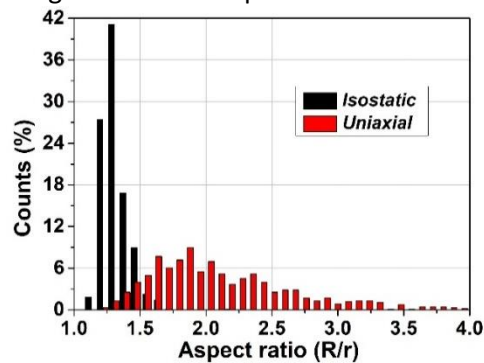


Fig. 3. Distribuțiile comparative după factorul de formă R/r rezultate din simulări în cazul celor două tipuri de presare (izostatică și uniaxială).

• [Rezultatele acestor simulări obținute în cadrul activităților de modelare au fost publicate în articolul R.S. Stirbu, et.al, Materials 2022, 15, 6839 \[9\] și contribuie la o mai bună înțelegere a folosirii diferitelor materiale de ardere pentru crearea de porozități, tipuri de presare, microstructură și distribuția tensiunilor și deformărilor generate atât în urma proceselor de presare cât și de sinterizare.](#)

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. Astfel, în cadrul activităților de proiectare de materiale cu porozitate se vor căuta microstructuri poroase care să asigure o scădere adecvată a permitivității, dar care nu să fie

detrimentală răspunsului piro-/piezoelectric, deci care să maximizeze FOM, în vederea utilizării acestora în dispozitive pentru recuperare de energie. Acest lucru se realizează prin simulări folosind metoda elementului finit (FEM) [10] care vor permite proiectarea de microstructuri favorabile în scopul maximizării FOM.

Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric în microstructuri cu diferite grade de porozitate s-a realizat prin dezvoltarea unui **model FEM 3D pentru a estima dependența permitivității în funcție de porozitate în ceramici feroelectrice**, iar rezultatele calculului cu FEM sunt prezentate în Fig. 4: 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 o procedura de calcul descrisă anterior în etapa I. Astfel, pentru fiecare valoare a porozității relative s-a determinat permitivitatea efectivă și a fost reprezentată în funcție de aceasta (Fig. 4d).

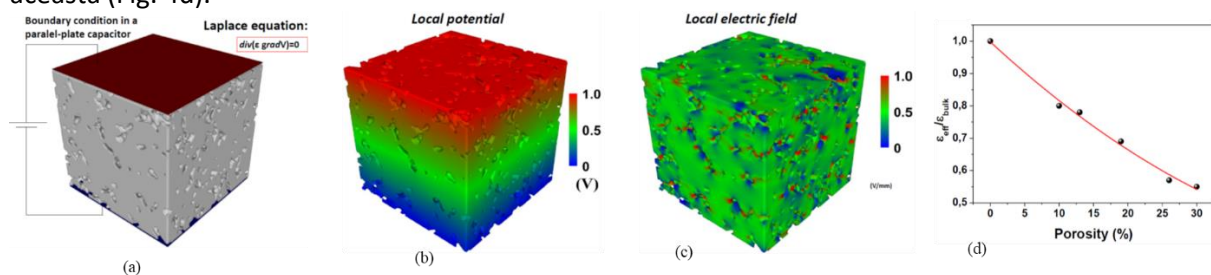


Fig. 4. (a) Sistemul poros considerat în simulări, cu condițiile la limită indicate; (b),(c) Potențialul și câmpul local reprezentat în scala de culori; (d) Dependența de porozitate a permitivității efective.

- **Calcululele și simulările de microstructuri realiste poroase, folosind FEM, 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. [Rezultatele simularilor teoretice și validarea lor, comparația acestora cu date experimentale obținute pentru sistemul feroelectric BaTiO₃ au fost publicate în articolul L. Padurariu, et al, Journal of Alloys and Compounds 889, 161699 \(2021\) \(IF=5,316\) \[11\].](#)**

În cadrul activităților de modelare, simulare și validare a fost realizată analiza unui set de ceramici feroelectrice fără Pb (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) [12-16] 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 [17-20] pentru a determina distribuțiile de câmp și potențialul 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.

A fost folosită o metodă de up-scaling a sistemului de 4 ori (Fig. 5) până când s-a realizat o rezoluție de 1120 x 1120 x 1120 voxel. 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 voxel de suprafață li s-a atribuit caracteristica de por. Microstructurile finale rezultate care să poată fi utilizate ulterior în simulările FEM corespund Fig. 5, f.

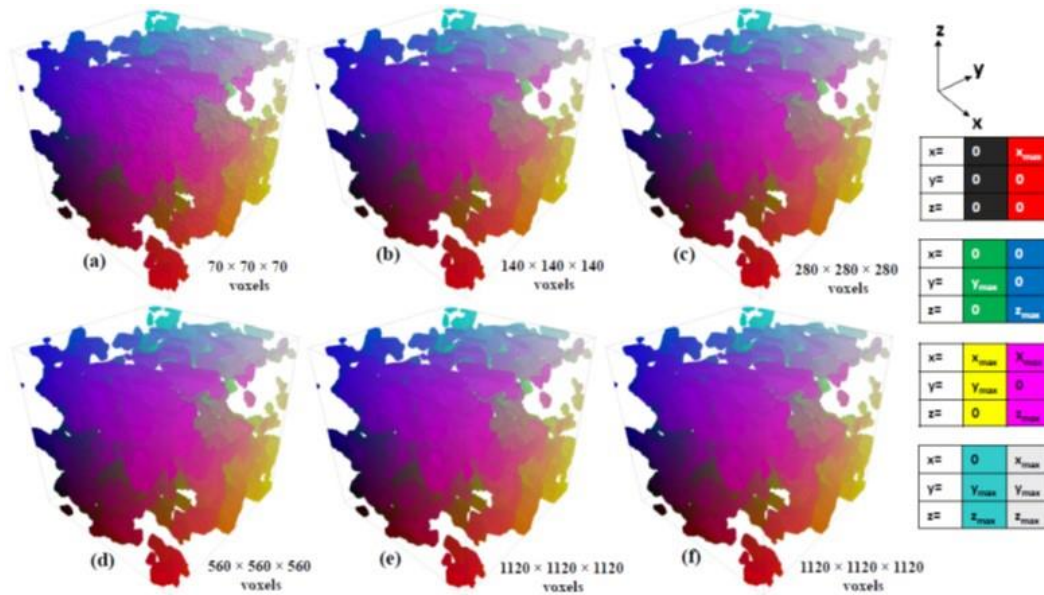


Fig. 5. Exemplu de up-scaling succesiv pentru un sub-sistem aparținând ceramicii BT81 prin filtrare mediană. În acest fel, dimensiunea sistemului crește de la 70x70x70 voxeli (a), la 140x140x140 voxeli (b), 280x280x280 voxeli (c), 560x560x560 voxeli (d), la 1120x1120x1120 voxeli (e, f).

Folosind microstructurile 3D din Fig. 5 (f), **au fost scrise coduri pentru a calcula prin metoda cu elemente finite FEM dependența permitivității efective în funcție de porozitate, iar rezultatele au arătat că 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 (Fig. 6).

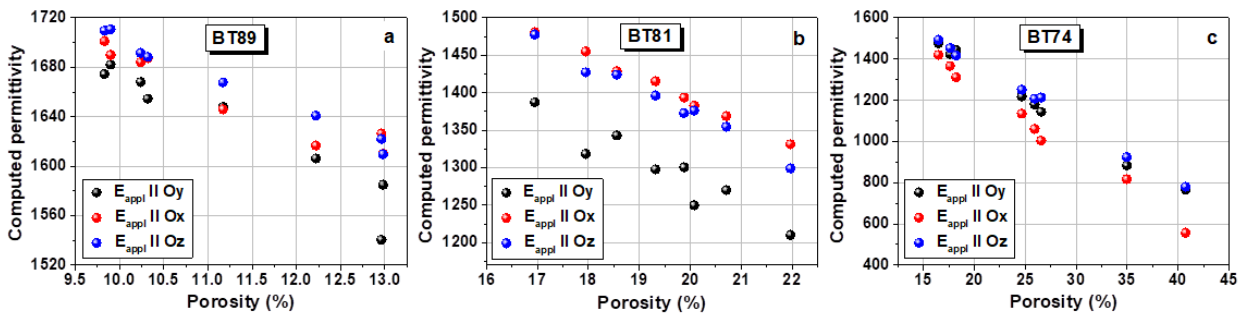


Fig. 6. Permitivitățile efective calculate cu FEM în funcție de porozitate în fiecare din cele 8 sub-sisteme corespunzătoare ceramicelor BT89, BT81 și BT74.

Câmpul electric a fost aplicat succesiv de-a lungul axelor Ox, Oy, Oz.

A fost realizat **studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului feroelectric, $P(E)$, pe baza microstructurilor 3D generate, folosind modelul Preisach și FEM**, precum cele din Fig. 5 (f), iar rezultatele simulărilor proprietăților feroelectrice sub câmp înalt în funcția de porozitate și de direcția câmpului electric aplicat sunt ilustrate în figura 7.

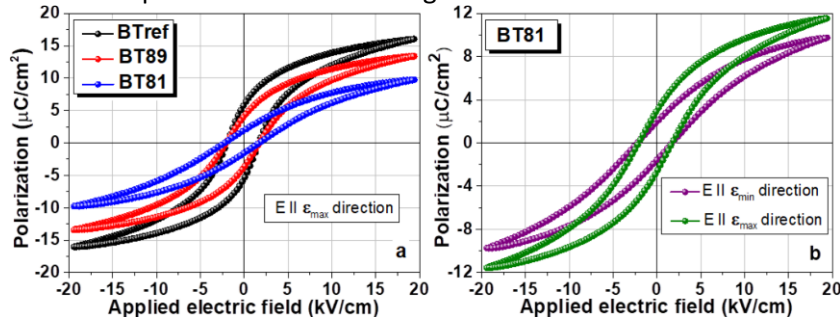


Fig. 7. Ciclurile de histeresis $P(E)$ simulate folosind distribuția curbelor reversibile de prim ordin (First order reversible curve – FORC) și câmpurile locale calculate cu FEM utilizând microstructurile 3D reconstruite din ceramici de BaTiO₃ cu diferite grade de porozitate (a) câmpul a fost aplicat pe dir. de permitivitate maximă; (b) pentru BT81, câmpul a fost aplicat fie paralel cu dir. permitivității minime sau maxime.

Rezultatele simulărilor efectuate privind dependența $P(E)$ în funcție de porozitate au aratat aceeași tendință ca și cele experimentale, dar cu unele diferențe în valorile de polarizare: rata cu care polarizația de saturație scade cu creșterea porozității. Reducerea polarizării induse de porozitate în ciclurile de histeresis $P(E)$ simulate este de 15% în BT89 și de 44% în BT81, în timp ce în ciclurile de histeresis experimentale reducerea este cu 12% în BT89 și cu 60% în BT81, față de polarizarea de saturație a BTref. (proba BT96), pentru același câmp maxim de 20 kV/cm.

- **Rezultatele simularilor teoretice și validarea lor, comparația acestora cu date experimentale obținute pentru sistemul feroelectric fără Pb cu diferite grade de porozitate au fost publicate în articolul L. Padurariu, et al, Acta Materialia 255 (2023) 119084 (ISI=9,4) [21].**

Evoluția polarizației, precum și a tensiunilor și a răspunsului piezoelectric create prin aplicarea diferitelor valori de câmp electric a fost modelată folosind modelul Jiles-Atherton combinat cu analiza de element finit (FEM) cu scopul de a determina răspunsul câmpului electric local precum și răspunsul piezoelectric. Au fost luate în considerare rețele 2D de structuri poroase, câmpul electric local, distribuțiile locale de potențial și deformare-tensiune care au fost mai întâi evaluate în elemente discrete. Răspunsurile macroscopice de polarizare și deformare față de câmpul aplicat au fost determinate prin calculul răspunsului fiecărei regiuni dense supuse câmpului său local corespunzător, așa cum se poate observa din figura 8.

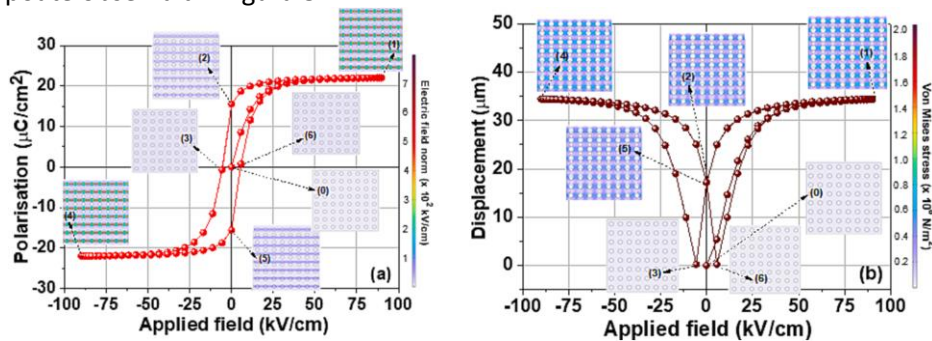


Fig. 8. (a) Simulări $P(E)$ pentru diferite distribuții de câmp electric; și (b) deplasarea piezoelectrică vs. câmp electric $s(E)$ pentru o valoare relativă de 18% porozitate și distribuția stresului Von Mises în diferite stări: (0) starea depolarizată; (1) la polarizație de saturație pozitivă; (3) la câmp coercitiv negativ; (4) la polarizație de saturație negativă; (5) la polarizație remanentă negativă; (6) la câmp coercitiv pozitiv.

Simulările $P(E)$ și deformările/răspunsul piezoelectric (E) efectuate pentru microstructuri cu diferite grade de porozitate pentru o distribuție uniformă de pori sferici sunt ilustrate în figura 9.

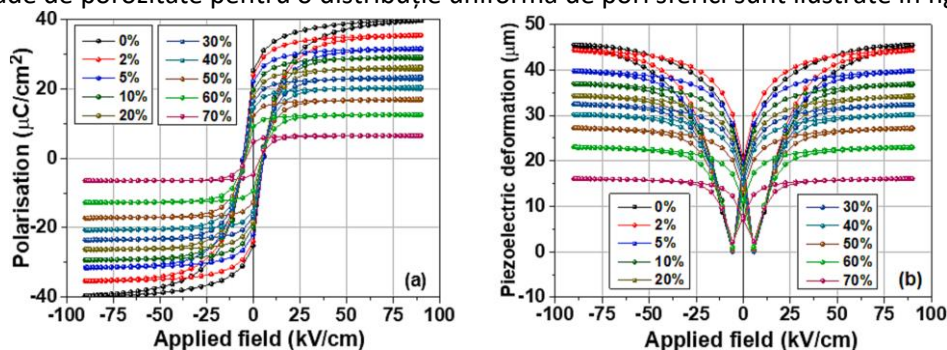


Fig. 9. Simularea și calcularea cu FEM pe baza modelului Jiles-Atherton, a histeresisului polarizației și deformarilor piezoelectrice de câmpul electric aplicat într-un sistem feroelectric cu o porozitate distribuită uniform.

Rezultatele acestor simulări au demonstrat că natura neliniară și cuplajul mecanic, deformațiilor mecanice vs. câmp, precum și polarizația vs. câmp electric, așa cum au fost considerate folosind modelul Jiles-Atherton, dau o descriere realistă a influenței porozității asupra ciclurilor de histerezis, iar aceste rezultate au putut fi observate și comparate cu date experimentale pentru diferite sisteme feroelectrice care prezintă porozități variabile. Din simulări se poate observa că dacă porozitatea crește, ciclurile de histerezis calculate devin progresiv mai înclinate, cu o suprafață mai mică, însă își păstrează totuși o formă de buclă bine definită și saturată până este atins un nivel foarte ridicat de porozitate relativă de 70%. Scăderea neliniară obținută în cazul polarizației și deformării față de porozitate au fost discutate comparativ pentru rețele de pori regulați pătrați, hexagonali, cât și pentru o porozitate distribuită aleatoriu în volumul unei matrice feroelectrice.

Simulările indică faptul că într-o structură feroelectrică, o creștere a porozității conduce la o scădere a polarizației feroelectrice medii și a răspunsului deformării/piezoelectric într-o manieră neliniară, ca urmare a neomogenității câmpului electric și a stresului Von Mises precum și a reducerii cantității de fază piezoelectrică. Atât polarizația, cât și deformarea piezoelectrică sunt mai mari pentru matricea cu pori hexagonală decât pentru cazul unui pătrat, pentru același nivel de porozitate, datorită concentrației mai mari de câmpuri locale în golurile inferioare dintre porii vecini.

Folosind FEM s-a realizat simularea de structuri ceramice piezo-/piezo-electrice poroase pentru studiul evoluției porozității asupra permitivității efective, coeficientul piezoelectric d_{33} , modulul Young Y și figurii de merit (FOM) a răspunsului piezoelectric, $FOM_{33}=d_{33}^2/\epsilon_{33}$, iar rezultatele obținute sunt ilustrate în figura 10 (a-d).

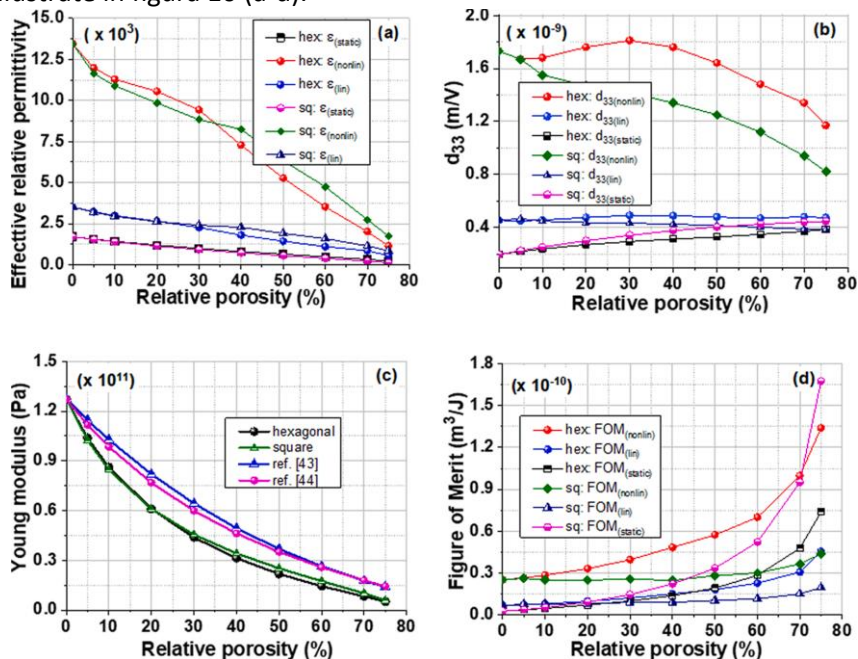


Fig. 10. (a) Permitivitatea efectivă, (b) coeficientul piezoelectric d_{33} , (c) modulul Young și (d) FOM vs. porozitatea relativă în condițiile statice cât și de remanență, la creșterea și descreșterea câmpului electric aplicat.

Rezultatele simulărilor folosind modele teoretice au arătat o scădere a permitivității dielectrice și a modulului Young cu creșterea gradului de porozitate. Estimările teoretice au demonstrat că există un optim de porozitate (10-20% porozitate) pentru care microstructurile poroase prezintă o creștere a coeficientului piezoelectric (d_{33}) și o îmbunătățire a FOM.

- [Rezultatele studiilor teoretice și validarea lor folosind date experimentale, privind influența porozității asupra răspunsului dielectric, feroelectric, piezoelectric și a FOM specific coeficientului piezoelectric au fost publicate într-o lucrare științifică R. Stirbu and L. Mitoseriu, Computational Materials Science 232 \(2024\) 112633 \(IF=3,3\) \[22\].](#)

Simulările bazate pe teoria Landau-Devonshire cu privire la tranzițiile de fază induse de câmpul electric au fost folosite în studiul efectului porozității asupra răspunsului piezoelectric în structuri

feroelectrice cu diferite grade de porozitate. Utilizându-se parametrii pentru ceramica feroelectrică de BaTiO₃, considerând că sistemele sunt formate din 10000 de granule cu axele cristalografice orientate aleatoriu, precum în lucrarea [23], au fost făcute simulări pentru descrierea polarizației și a coeficientului piroelectric cu temperatura pentru structuri feroelectrice dense și cu o porozitate de 19%, iar rezultatele sunt reprezentate în fig. 11 (a,b).

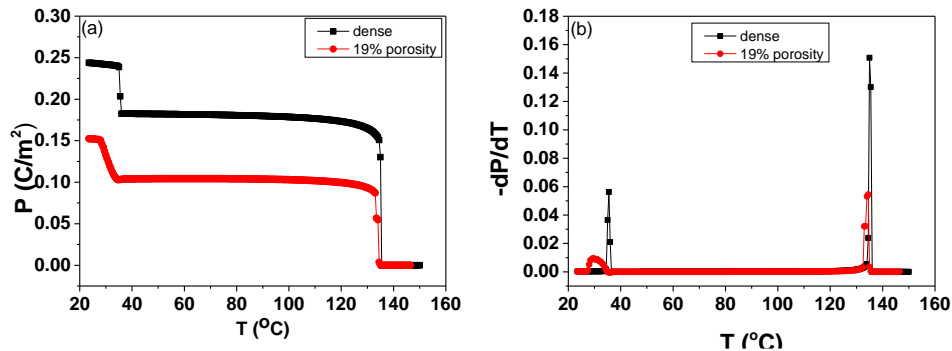


Fig. 11 Simularea și calcularea dependenței cu temperatura a (a) polarizației și (b) coeficientul piezoelectric (dP/dT) în structuri feroelectrice cu diferite grade de porozitate.

Pentru structura cu porozitate de 19% s-a ținut cont de efectul porozității asupra scăderii câmpului mediu aplicat (efect datorat diferenței dintre permitivitățile pentru matricea feroelectrică densă și a porilor) și de factorii depolarizați (efect datorat polarizației fazei dense), așa cum a fost prezentat în lucrarea [22].

- **Rezultatele simulărilor efectuate au arătat** că porozitatea nu este benefică pentru obținerea unei polarizații mari în tipul polarizării, ceea ce duce la o scădere mai lentă a polarizației la temperaturile corespunzătoare tranzițiilor ortorombic-tetragonal și tertragonal-cubic. **Simulările pot estima proprietățile dielectrice cu temperatura și explica scăderea permitivității și deplasarea temperaturii de tranziție (T_{Curie}) odată cu modificarea gradului de porozitate într-un sistem cu compoziție ce prezintă superpoziții de fază.** Curenții piroelectrici (proporționali cu derivatele polarizațiilor prezentate în figura 11(b)) sunt, în general mai mici în ceramici poroase decât în ceramici dense. Pentru studiul impactului distribuției de câmp electric asupra proprietăților neliniare (tunabilitate) pentru diferite forme ale porilor, au fost dezvoltate proceduri de generare de microstructuri și au fost realizate proceduri de calcul implementate prin FEM în vederea modelării distribuției câmpurilor electrice și a calculului energiei totale stocate precum și a permitivității efective pentru diferite tensiuni aplicate unei microstructuri cu pori. În figura 12 sunt reprezentate două structuri cu porozități de 15% și 30% precum și imaginile corespunzătoare ale câmpurilor electrice.

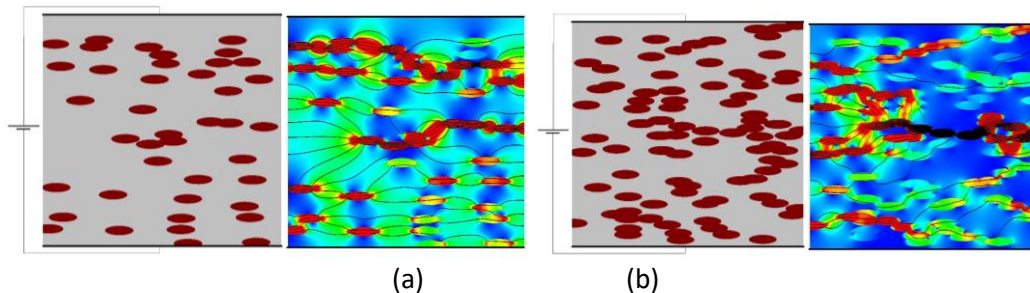


Fig. 12. Simulări cu FEM de microstructuri poroase și câmpurile electrice locale pentru (a) 15% și (b) 30% porozitate.

Rezultate ale simulărilor ilustrate în figurile 13 (a,b) au arătat că: (i) permitivitatea efectivă la câmp mic scade foarte repede odată cu creșterea porozității; (ii) toate structurile poroase prezintă variații mari ale permitivității odată cu creșterea câmpului electric aplicat; (iii) scăderea permitivității de referință (câmp slab) demonstrează beneficiul introducerii porozității pentru creșterea tunabilității; (iv) pentru un câmp mediu aplicat asupra părții active feroelectrice s-a observat o scădere a tunabilității odată cu creșterea porozității. **Simulările efectuate pentru diferite grade de porozitate au arătat că**

în astfel de microstructuri feroelectrice există o porozitate optimă la care permitivitatea inițială este suficient de mică, iar câmpul mediu este suficient de mare pentru a maximiza tunabilitatea (de exemplu, pentru o porozitate de 15%).

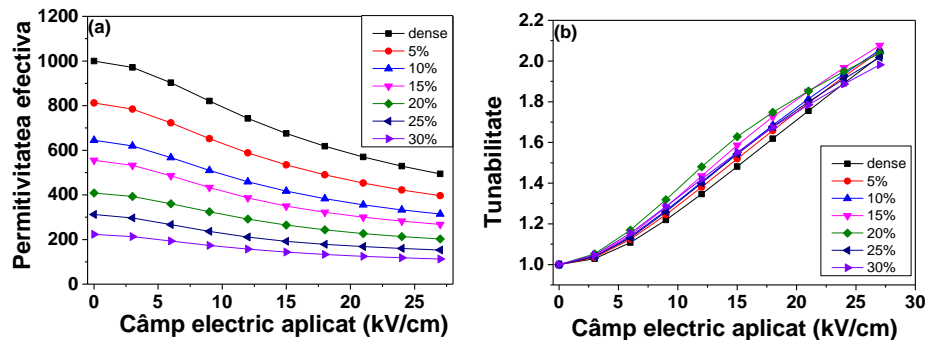


Fig. 13. Estimarea și simularea (a) permitivității efective și (b) tunabilității de câmpul electric aplicat pentru microstructuri cu diferite grade de porozitate.

- Rezultatele acestor studii urmează să fie comparate cu datele obținute experimental pentru sisteme feroelectrice fără Pb cu diferite grade de porozitate și vor face subiectul unui articol care va fi trimis spre publicare într-un jurnal de impact Q1/Q2.

✓ **Livrabilele realizate** prin **activitățile de modelare teoretică** 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 ~10-20% pentru care răspunsul piezoelectric, crește spre deosebire de ceramica densă; (iv) au fost proiectate microstructuri poroase cu diferite forme ale porilor folosind atât prin 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; (vi) au fost scrise coduri de program pentru a calcula prin metoda cu elemente finite FEM dependența permitivității efective, a polarizației, a răspunsului piroelectric, a proprietăților neliniare și a proprietăților elastice în structuri feroelectrice cu diferite grade de porozitate și pentru diferite geometrii ale porilor.

✓ **Indicatori de rezultate pentru activ. A1.1, A1.2-A2.1-A3.1, A1.3-A2.2-A3.2, A2.3-A3.3 sunt 3 lucrări ISI:**

1. **Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO₃ ceramics with phase coexistence**, L. Padurariu, L.-P. Curecheriu, C.-E. Ciomaga, M. Airimioaei, N. Horchidan, C. Cioclea, V.-A. Lukacs, R.-S. Stirbu, L. Mitoseriu, Journal of Alloys and Compounds 889, 161699 (2021) (ISI=5.316, Q1);
2. **Mesoscale Models for Describing the Formation of Anisotropic Porosity and Strain-Stress Distributions during the Pressing Step in Electroceramics**, R. S. Stirbu, L. Padurariu, F. F. Chamasemani, R. Brunner, and L. Mitoseriu, Materials 2022, 15, 6839 (ISI=3,4, Q2);
3. **Analysis of local vs. macroscopic properties of porous BaTiO₃ ceramics based on 3D reconstructed ceramic microstructures**, L. Padurariu, F. F. Chamasemani, R. Brunner, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, R. S. Stirbu, C. E. Ciomaga, L. Mitoseriu, Acta Materialia 255 (2023) 119084 (ISI=9,4 Q1)
4. **Modeling of hysteretic response of porous piezo/ferroelectric ceramics**, R. S. Stirbu and L. Mitoseriu, Computational Materials Science (2023) (ISI=3.3 Q2)

O2

A1.4 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 (activitate în 2021).

A1.5 - A2.4 - A3.4 Producerea de ceramici poroase fără Pb (cu diferite tipuri de conectivitate a porilor) (activitate în 2021-2022-2023).

Act 2.5 - Caracterizare microstructurală a ceramicilor poroase fără Pb; selecția structurilor cu răspuns piezo-/piezoelectric superior pentru îmbunătățirea FOM (activitate în 2022).

Act 2.6 – A3.5 Studiul efectului porozității asupra proprietăților dielectrice la câmpuri electrice slabe și intense (activitate în 2022-2023).

A3.6 Studiul efectului porozității asupra polarizării (activitate în 2023).

A3.7 Studiul efectului porozității asupra proprietăților piezoelectrice și selectarea ceramicilor poroase fără Pb cu FOM îmbunătățită pentru aplicații de colectare a energiei (activitate în 2023).

Obiectivul O2 a constat în activități experimentale de dezvoltare și producere de pulberi și ceramici feroelectrice pe bază de BaTiO₃ (BT), sistem feroelectric de tip feroelectric ABO₃ cu substituție în pozițiile A și B. Sistemul pe bază de BaTiO₃ ales 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. Studiile recente au demonstrat beneficiile introducerii porozității în ceramică pentru aplicații piezoelectrice, 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.

Au fost produse ceramici feroelectrice de BaTiO₃ (BT) și pe bază de BaTiO₃ cu diferit grade de porozitate folosind diferite tehnici, pași de sinteză și de sinterizare, precum și diferite materiale de sacrificiu precum: (i) particule sferice de polimetilmetacrilat (PMMA), presate izostatic și uniaxial; (ii) amidon; (iii) nanotuburi de carbon (MWCNT) și (iv) biofibre de Lufa, ilustrate în figura 14. Au fost folosite diferite fracții volumice de materiale pentru formarea de pori cu geometrii diferite, astfel în raportul (1-x)BCTZ+xMateriale de sacrificiu (PMMA, Amidon, MWCNT, Lufa), x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 și 70%, iar rezultatele prezentate sunt cele pentru care s-a obținut un optim de proprietate.

Densitatea relativă și porozitatea eșantioanelor produse prin tehnica de ardere a materialului de sacrificiu folosit s-a calculat folosind metoda lui Arhimede.

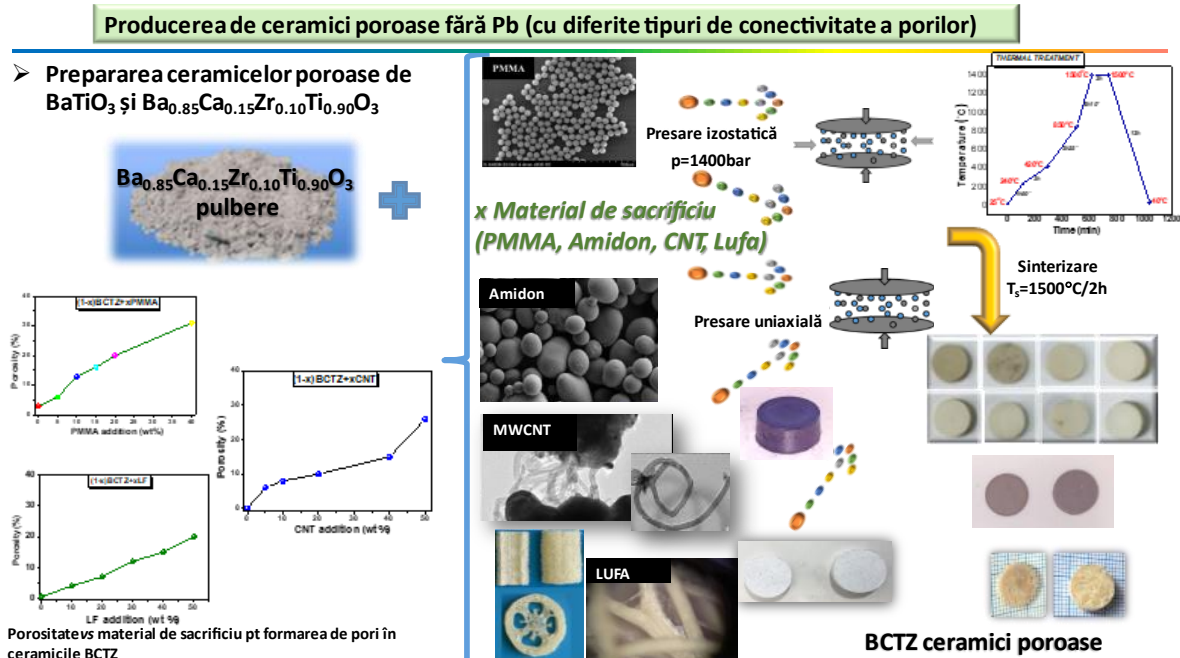
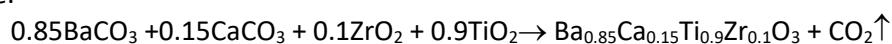


Fig. 14. Producerea de ceramici poroase folosind diferite materiale de formare de pori.

Compoziția pe bază de BaTiO₃ a fost 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). Pulverile au fost cântărite în proporții stoichiometrice 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 $T_{\text{calcinare}}=1000^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, folosindu-se următorii pași: încălzire cu $5^{\circ}/\text{min} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$ pas de staționare 4h, creștere apoi până la $1000^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ și răcire timp de 4h până la $T_{\text{cameră}}$. 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 pervoskitice de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ a fost utilizată analiză structurală de difracție de raze X (XRD) atât pe amestecul de pulberilor oxidice înainte de calcinare, după tratamentul de calcinare acestea au fost mixate cu diferite pulberi de sacrificiu (PMMA, amidon, CNT, Lufa), presate izostatic, uniaxial și sinterizate la temperatura de 1500°C . Ceramicile BCTZ poroase obținute prin adăugarea 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.

Au fost obținute ceramicile cu fază pură de perovskit de BCTZ și BT cu porozitatea cuprinsă între 3%-31% și microstructuri cu diferite geometrii de pori și conectivități.

În cadrul activităților experimentale s-a realizat analiza microstructurii în fractură, ceramicilor produse în cadrul proiectului, folosind tehnica Microscopiei electronice de baleaj (SEM). În figura 15 este prezentată o selecție a microstructurilor ceramicilor poroase de BCTZ obținute prin adăugarea de particule sferice de PMMA presate izostatic și uniaxial, precum și a altor materiale de ardere ca Nanotuburi de carbon (CNT) și Lufa (LF).

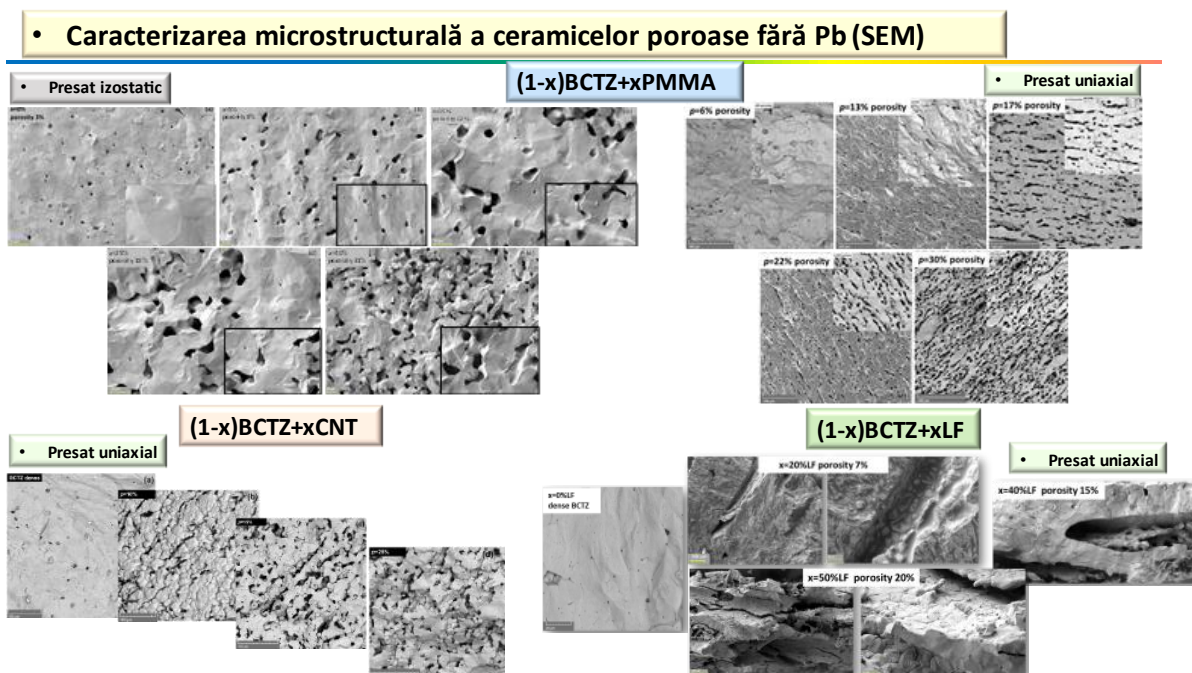


Fig. 15. Microstructuri SEM ale ceramicilor poroase BCTZ obținute prin adăugarea de diferite concentrații de microsferice de PMMA presate izostatic și uniaxial, Nanotuburi de carbon (CNT) și Lufa (LF).

Din analiza SEM realizată, fig. 15, 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, CNT sau Lufa 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 ceramicile BCTZ poroase cu pori alungiți, pori datorăți și procesului de presare izostatică. În

cazul presării uniaxiale se poate observa că 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, așa cum au arătat și simularile teoretice de la act. A2.1-2. Analiza microstructurală realizată pentru setul de ceramici poroase BCTZ obținute prin adăugarea de CNT și LF au demonstrat obținerea de microstructuri poroase cu porozitate de ordinul nm pt CNT și μm pentru cele cu LF

- **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).**

- **Rezultatele acestor sinteze, optimizare și proprietățile funcționale ale ceramicilor BCTZ au fost publicate într-o lucrare științifică C. E. Ciomaga et al, Materials 2022 15 (24), 8809 (ISI=3,4) [24].**

S-au realizat activitățile prin care s-a efectuat studiul efectului porozității asupra proprietăților dielectrice la câmpuri electrice slabe și intense. Pentru măsurătorile electrice, pe suprafețele plan-paralele ale probelor ceramice 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 un analizor Solartron 1260 (Solartron Analytical, Hampshire, UK) pentru frecvențe cuprinse între 1 Hz și 1 MHz și la temperaturi cuprinse între 20÷150°C (70Hz-1MHz) folosind o punte LCR Hameg HM8118. Proprietățile ferroelectrice, $P(E)$, au fost realizate utilizând Sistemul de testare ferroelectric Radiant Precision Multiferroic 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 siliconic, la temperatura camerei la diferite câmpuri electrice (0 ÷40) kV/cm timp de 10 min.

Rezultatele studiului efectului porozității asupra proprietăților dielectrice la câmpuri mici și la temperatura camerei, pentru ceramicile poroase BCTZ cu diferite grade de porozitate, obținute prin adăugarea de diferite materiale pentru formare de pori, presate izostatic și uniaxial este ilustrat în fig. 16.

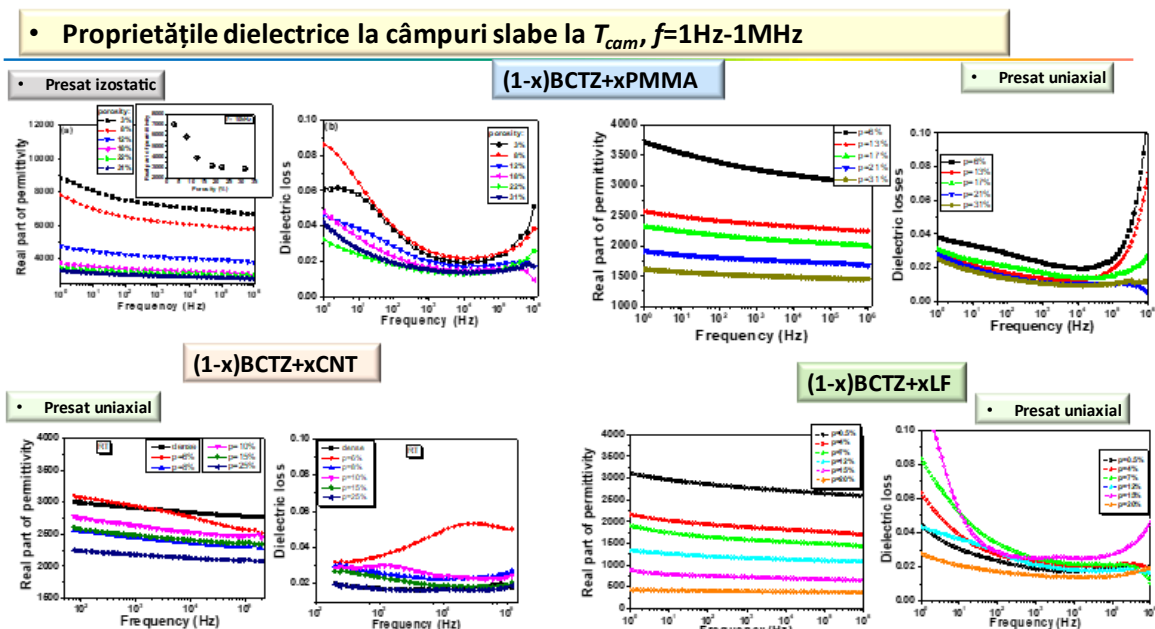


Fig. 16. Dependența de frecvență a permitivității și a pierderilor dielectrice la temperatura camerei, a sistemului BCTZ cu diferite grade de porozitate, formate prin adăugarea de diferite materiale de ardere, obținute prin presare izostatică și uniaxială.

Investigațiile proprietăților dielectrice efectuate asupra ceramicilor poroase BCTZ au arătat că odată cu creșterea gradului de porozitate are loc o scădere a permitivității dielectrice, ca urmare a diminuării fazei ferroelectrice de BCTZ, însă o menținere a pierderilor dielectrice la valori mici (< 2%),

chiar și pentru o porozitate de 31% în volumul ceramicii feroelectrice BCTZ, indiferent de geometria porilor.

Caracteristicile dielectrice în domeniul temperaturilor (20-150)°C, frecvența de 10kHz sunt prezentate în fig. 17. Prin creșterea gradului de porozitate, ceramicile poroase BCTZ, prezintă o scădere a permitivității dielectrice și o deplasare a temperaturii Curie (T_C), la care are loc tranziția de fază de la feroelectric-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.

• Proprietățile dielectrice la câmpuri slabe $T=20-150^\circ\text{C}$, la $f=10\text{kHz}$

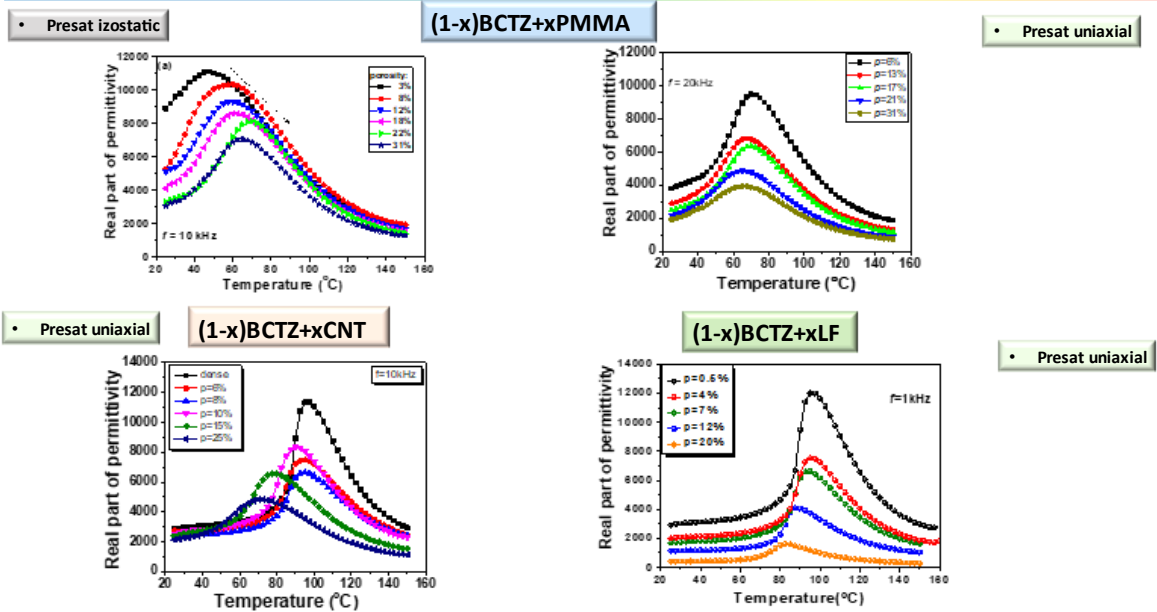


Fig. 17. Dependența de temperatură a permitivității pentru ceramicile BCTZ cu diferite grade de porozitate, obținut prin presare izostatică și uniaxială.

A fost investigată influența porozității asupra proprietăților feroelectrice, dependența polarizație de câmp electric $P(E)$, pentru ceramicile poroase BCTZ, iar rezultatele obținute sunt ilustrate în fig. 18.

• Proprietățile feroelectrice – efectul porozității asupra polarizației

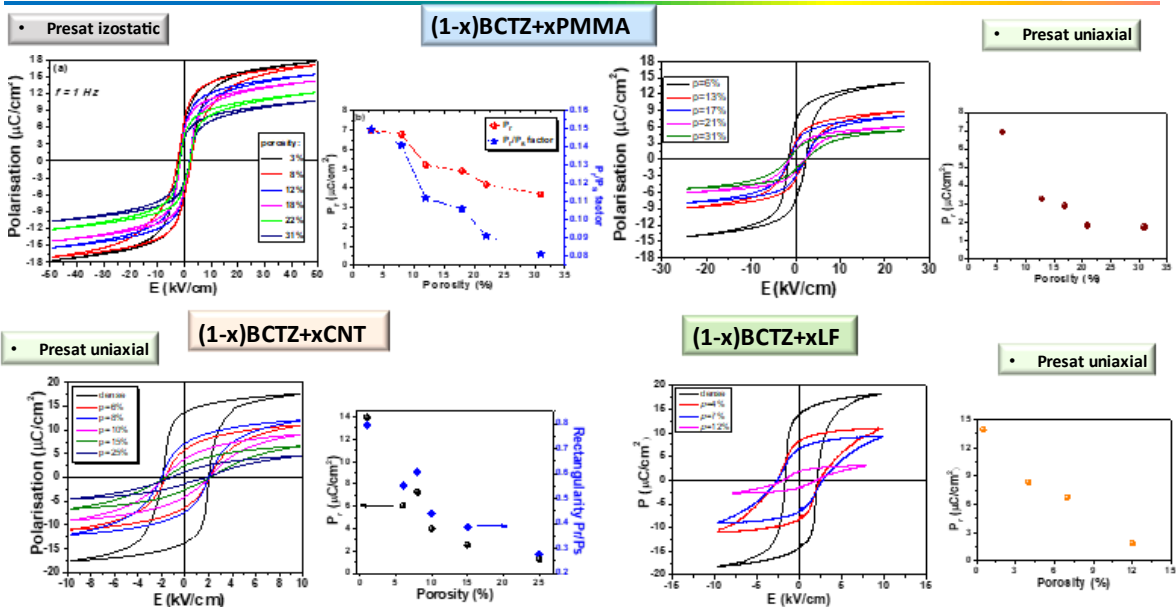


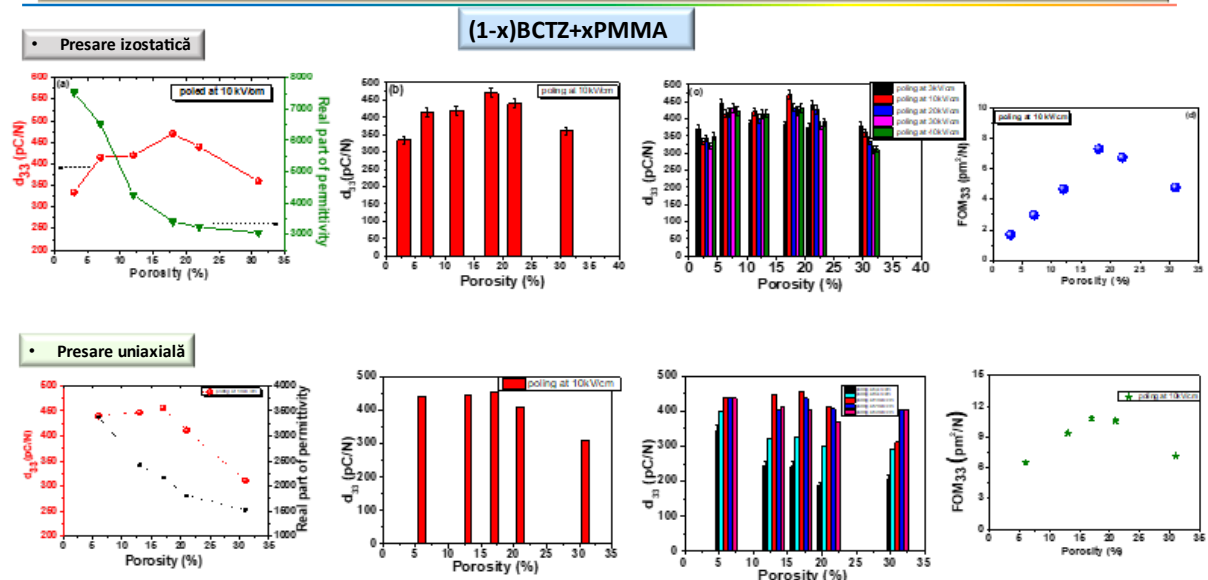
Fig. 24 Proprietățile feroelectrice pentru ceramicile poroase BCTZ obținute prin adăția de particule de (a) PMMA, presate izostatic, (b) PMMA, presate uniaxial și (c) CNT, presate uniaxial.

Studiile efectului porozității asupra proprietăților feroelectrice, a polarizației în ceramicile BCTZ au arătat că ceramicile 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.

În cadrul activităților de investigare a proprietăților electrice la câmpuri electrice mari, au fost efectuate studii asupra caracteristicilor tensiuni mecanice vs. câmp electric $S(E)$, calcularea răspunsului piezoelectric d^*_{33} , a $P(E)$ la diferite temperaturi și calcularea coeficientul piroelectric, precum și investigarea caracteristicilor neliniare $d(E)$ și tunabilitatea relativă $n(E)$, în ceramicile BCTZ cu diferite grade de porozitate.

S-a realizat studiul efectului porozității asupra proprietăților piezoelectrice și selectarea ceramicilor poroase fără Pb cu FOM îmbunătățită pentru aplicații de colectare a energiei. Astfel, au fost efectuate măsurători ale coeficientului piezoelectric (d_{33}) (Fig. 25), după aplicarea și polarizarea eşantioanelor la diferite câmpuri electrice mari de 3, 10, 20, 30 și 40kV/cm. Au fost descrise și discutate performanțele piezoelectrice ale ceramicilor poroase obținute prin calcularea Figurii de Merit a răspunsului piezoelectric (fig. 25), mărime ce indică capacitatea materialului de a putea fi utilizat în aplicații pentru captare de energie. Așa cum se poate observa din Fig. 25, au fost produse ceramici BCTZ+PMMA cu porozitate diferită pentru care s-a obținut o reducere a constantei dielectrice și o creștere a răspunsului piezoelectric cu creșterea porozității. Astfel, eşantioanele feroelectrice poroase produse prin adăția de PMMA 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. În cazul ceramicilor poroase produse prin adăus de CNT sau LF s-a obținut o scădere a permitivității dielectrice, dar și a răspunsului piezoelectric, însă o menținere atât a răspunsului piezoelectric cât și a FOM, așa cum ilustrează și rezultatele prezentate.

• Răspunsul piezoelectric și Figura de Merit (FOM)



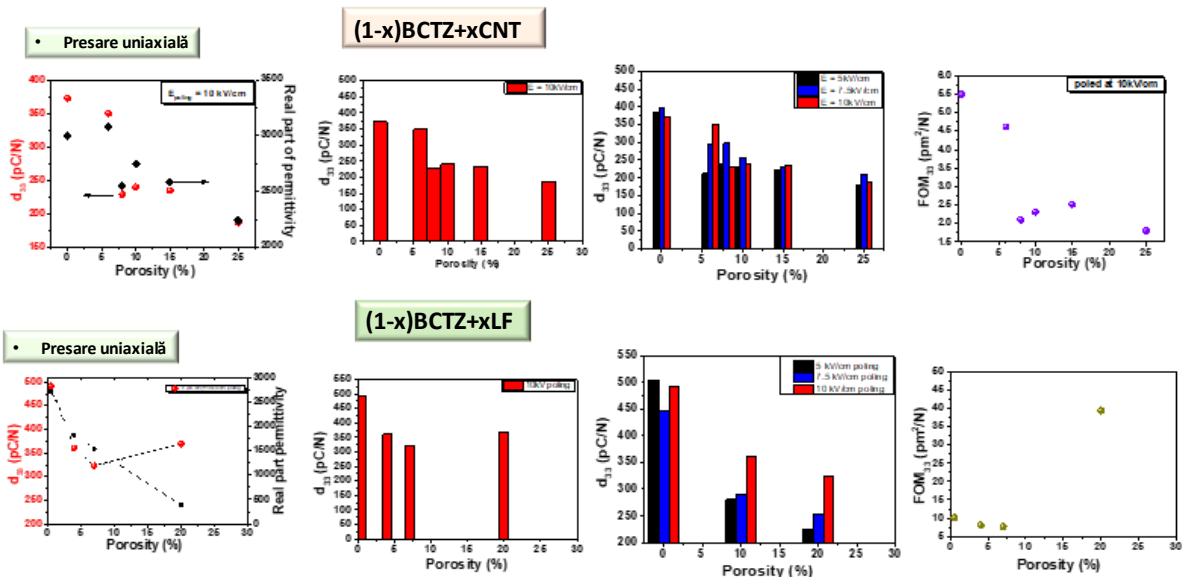


Fig. 25. Dependența coeficientului piezoelectric d_{33} și a permitivității dielectrice de porozitate, răspunsul piezoelectric la diferite câmpuri de polarizație și FOM_{33} vs porozitate pentru eșantioanele ceramice poroase BCTZ obținute prin adăugare de PMMA, CNT și Lufa.

Datele experimentale obținute au fost comparate cu date din literatură 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 FOM_{33}** , preparată în cadrul proiectului, valoare mult mai mare decât unele date raportate.

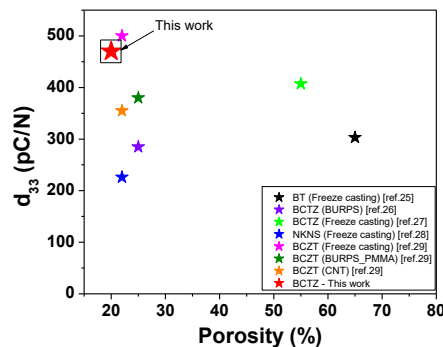


Fig. 26. Comparație coeficientului piezoelectric d_{33} pentru ceramica BCTZ cu porozitate de 18% și alte ceramici poroase fără Pb (ref. [25-29])

✓ **Livrabilele realizate în cadrul activităților de proiectare, producere și investigare a efectului porozității asupra proprietăților funcționale (dielectrice, feroelectrice, neliniare, piezoelectrice și piroelectrice) și rezultatele cele mai semnificative obținute** sunt **demonstrarea beneficiilor introducerii porozității în ceramici feroelectrice** 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 feroelectrice măsurate la câmpuri electrice mari ($E \approx 50 \text{ kV/cm}$)** a arătat că ceramicele poroase prezintă o **diminuare a polarizației remanent datorită scăderii volumului de matrice feroelectrică 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 (FOM_{33}).**

✓ **Indicatori de rezultate pentru activ. A1.4, A1.5 - A2.4 - A3.4, Act 2.5, Act 2.6 – A3.5, A3.6, A3.7 sunt 5 seturi de eșantioane ceramice feroelectrice fără Pb (BaTiO₃ și BCTZ) cu diferite grade de porozitate, ale căror investigații, proprietăți, interpretări, optim de rezultate au fost materializate în 4 lucrări ISI (publicate, acceptate sau în evaluare) și 1 cerere brevet de invenție:**

- 1. Optimization of processing steps for superior functional properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics**, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, N. Horchidan, F. Doroftei, R. Valois, M. Lheureux, M. H.e Chambrier and L. Mitoseriu, Materials 2022 15 (24), 8809 (ISI=3.4, Q2);
- 2. Porosity effects on the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics**, N. Horchidan, L. P. Curecheriu, V.A. Lukacs, R. S. Stirbu, F. M. Tufescu, I. Dumitru, G. Stoian and C. E. Ciomaga, accepted Journal of the American Ceramic Society (2023) (ISI=3.9 Q1)
- 3. Influence of sintering temperature on electrical properties of SrTiO₃-BaZrTiO₃ ceramics for energy storage applications**, I. Turcan, L.-P. Curecheriu, G. Stoian, C.-E.Ciomaga, and L. Mitoseriu, under review Ceramics International (2023) (ISI=5.2 Q1)
- 4. Preparation of porous BT-based ceramics by using MWCNT and exploring their functional properties**, F. Gheorghiu, N. Horchidan, V. Vasilache, I. Topala, F.-M. Tufescu, L. Mitoseriu, C.-E. Ciomaga, sent to Ceramics International (2023) (ISI=5.2 Q1)

BREVET: 1. Procedeu de obținere a ceramicilor poroase fără Pb cu performanțe piezoelectrice superioare pentru aplicații de recuperare de energie, C.-E. Ciomaga, L.-P. Curecheriu, N. Horchidan, F. Gheorghiu, F.-M. Tufescu, OSIM CBI nr. A 00350/03.07.2023

O3

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

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.

A3.8 Stabilirea protocoalelor pentru măsurători piezoelectrice și piroelectrice în dispozitivele de colectare a energiei.

În cadrul activităților de la obiectivul O3 **au fost proiectate și realizate 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.** A fost inclusă și o fază de testare a sistemelor experimentale proiectate, prin măsurători pe probe comerciale precum și materiale ceramice produse în cadrul grupului de Dielectrici, Feroelectrici și Multiferoici (DFM-UAIC) ale căror proprietăți electrice sunt cunoscute, cu scopul validării, optimizării și calibrării dispozitivelor experimentale realizate. Ulterior **au fost testate ceramicile piezoelectrice poroase cu ajutorul set-up-urilor experimentale realizate pentru caracterizarea și analiza eșantioanelor produse cât și pentru selectarea compozițiilor optime necesare realizării conversiei și colectării energiei din diferite medii.**

1. Au fost **realizate 2 dispozitive experimentale pentru determinarea răspunsului piroelectric** în tensiune (pirosarcina), iar apoi s-a efectuat **testarea detecției de pirosarcină în diferite materiale ceramice și a fost stabilit un protocol de măsurători pentru determinarea $P(T)$ prin metoda indirectă.** Sistemele folosesc modalități diferite de încălzire: încălzire prin conducție termică cât și prin iluminare cu LED de putere. Au fost folosite, deasemenea, metodele quasistatice 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. În figura 26 sunt ilustrate *Set-up-urile experimentale pentru măsurători piroelectrice* (încălzire prin conducție termică și prin iluminare cu LED de putere) *dedicat caracterizării ceramicilor din punct de vedere al răspunsului piroelectric cât și a colectării semnalului electric.*

• Dispozitive experimentale pentru detecția, conversia și măsurarea impulsurilor termice

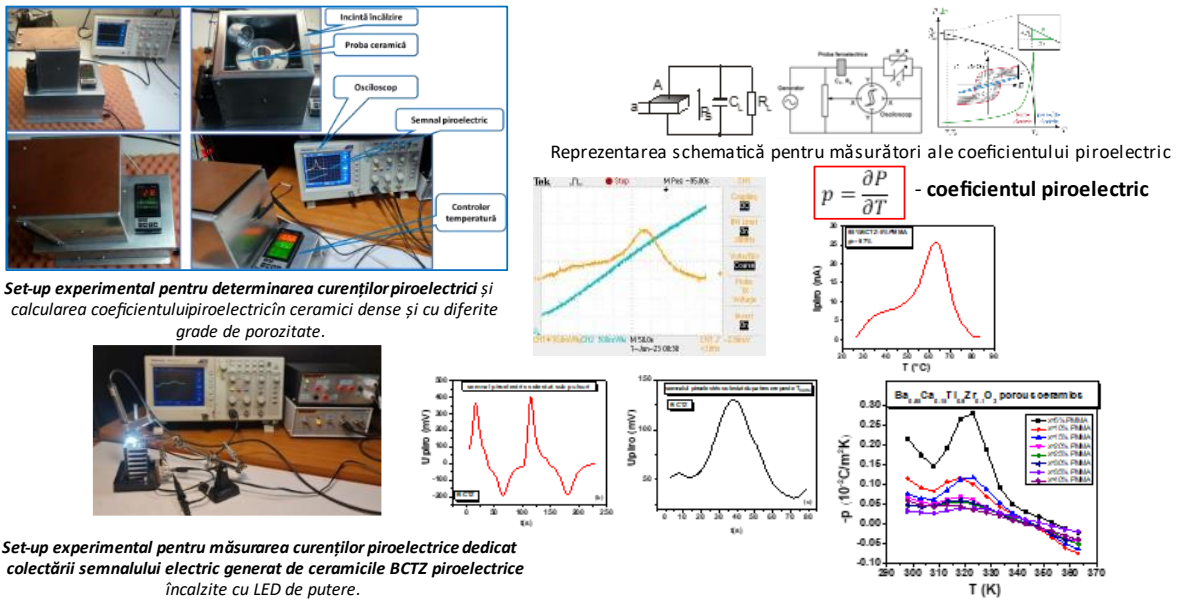


Fig. 26. Set-up-uri experimentale realizate pentru determinarea curenților piroelectrici și rezultatele experimentale obținute pe setul de ceramici BCTZ poroase, a căror porozitate s-a obținut prin adăugarea de PMMA, presare uniaxială.

Aspectele teoretice și informațiile legate de proiectarea și producerea unui dispozitiv experimental pentru detecția, conversia, măsurarea impulsurilor termice pentru colectarea energiei din diferite medii au fost detaliate pe larg în etapele anterioare în 2021-2023. În cadrul proiectului am optat pentru investigarea proprietăților piroelectrice în domeniu larg de temperaturi și a fost realizată o instalație experimentală special proiectată cu încălzire prin conducție termică. În componența instalației experimentale intră o celulă de măsurare special concepută, un controler de temperatură special ales și un osciloscop digital cu memorie (pentru înregistrarea datelor) – Fig. 26: Instalația realizată o versiune modificată a celor raportate în literatură pentru măsurarea dinamică a coeficientului piroelectric. Rezultatele acestor activități au arătat faptul că **ceramicile selectate de BT și BCTZ prezintă răspuns piroelectric care scade odată cu creșterea gradului de porozitate, așa cum au arătat și simulările teoretice din cadrul activităților de modelare (O1)**.

În urma testelor efectuate și compararea rezultatelor cu date din literatură a fost realizat un protocol experimental pentru măsurători piroelectrice: **(1)** ceramica feroelectrică trebuie să fie polarizată ($t=10\text{min}$ la T_{cam}) la o valoare de câmp optimă pentru obținerea de valori maxime ale coeficientului piroelectric; **(2)** încălzirea eșantionului (cu electrozi pe fețele plan-paralele) cu o rată de creștere constantă în timp, pe un domeniu larg de temperaturi care să includă temperatura Curie; **(3)** pe durata balierii temperaturii sunt înregistrate temperatura eșantionului și intensitatea curentului electric (sau tensiunea corespunzătoare) generat de eșantionul piroelectric; **(4)** controlerul de temperatură se programează să funcționeze în intervalul de temperaturi 20 – 200 °C, cu valoarea tensiunii electrice variind între 1.5 și 11.5 V; **(5)** determinarea valorilor optime pentru coeficienții PID necesari algoritmului de control (specifiți procesului controlat) utilizând funcția inclusă de Auto Tuning; **(6)** se setează o rată de eșantionare a temperaturii la frecvența de 10 Hz; **(7)** măsurarea intensității curentului piroelectric se realizează cu ajutorul unui osciloscop, înregistrând tensiune proporțională cu sarcina creată și ținând cont că impedanța în cazul aparatului utilizat este de 1 MΩ. Eroare este de 1 % în valoarea înregistrată deoarece impedanța de intrare a osciloscopului este de 1 MΩ; **(8)** pt a obține o eroare de intrare de 0,1 %, se utilizează o sondă de impedanță mare - 9 MΩ (standard), deoarece impedanța totală de intrare a osciloscopului este în acest caz de 10 MΩ; **(9)** Prelucrarea datelor experimentale (semnal CH1 proporțional cu semnalul piro și semnalul CH2 proporțional cu temperatura) și reprezentarea lor folosind soft Origin, reprezentate ca în Fig. 26.

Utilizarea răcirii forțate prin ventilație (generatoare de vibrații) la investigarea proprietăților piroelectrice poate genera zgomot suplimentar în semnalul electric măsurat, având în vedere că proprietățile piroelectrice sunt adesea însoțite și de proprietăți piezoelectrice. În acest caz se impun metode de filtrare suplimentară a semnalului electric măsurat, ceea ce reprezintă o soluție viabilă având în vedere că dinamica semnalului piroelectric este redusă, teoretic nulă (prezintă o valoare DC constantă) atunci când eșantionul piroelectric este încălzit liniar în timp.

A fost testată/investigată în cadrul acestei activități și o variantă de colectare a semnelor electric generate prin efect piroelectric de un material ceramic de tip BCTZ în urma încălzirii prin iradiere constantă cu un LED de putere de spectru alb (Fig.26), cu posibilități de aplicativitate ridicate. Sistemul folosit este unul simplu ce utilizează un buzzer de proveniență comercială constituit din diafragmă din tabla BzBe cu diametrul de 35 mm, grosimea de 0.15 mm. Buzzerul este montat în sistemul de susținere, orientat cu ceramica BCTZ către LED-ul de putere montat pe un radiator din aluminiu, necesar pentru disipația termică. Semnalul este colectat direct pe osciloscop. Variația în timp a semnalului electric proporțional cu tensiunea electrică generată prin efect piroelectric la încălzirea cu iradiere constantă (curent electric constant prin LED) sunt prezentate în figura 26. Ceramica a fost în prealabil polarizată la valoarea de câmp optimă pentru obținerea de valori maxime ale coeficientului piroelectric timp de 10 minute la temperatura camerei. Semnalul piroelectric colectat este dependent de caracteristicile pulsului de încălzire ale LED-ului. Amplitudinea semnalului depinde substanțial de intervalul de temperaturi în care are loc colectarea de semnal. Un maxim este înregistrat în domeniul temperaturii Curie. Răspunsul piroelectric maxim obținut este unul de ordinul 400mV. După trecerea peste temperatura Curie semnalul scade drastic sub 150mV. Prin urmare în aplicații este de dorit un interval de temperaturi până în valoarea temperaturii Curie.

2. **Au fost proiectate și realizate Set-up-uri experimentale pentru măsurarea răspunsului piezoelectric și testarea, folosind diferiți stimuli de vibrație mecanică și frecvențe, ceramicilor piezoelectrice poroase produse în cadrul proiectului în vederea utilizării acestora ca senzori în dispozitive de colectare a energiei.**

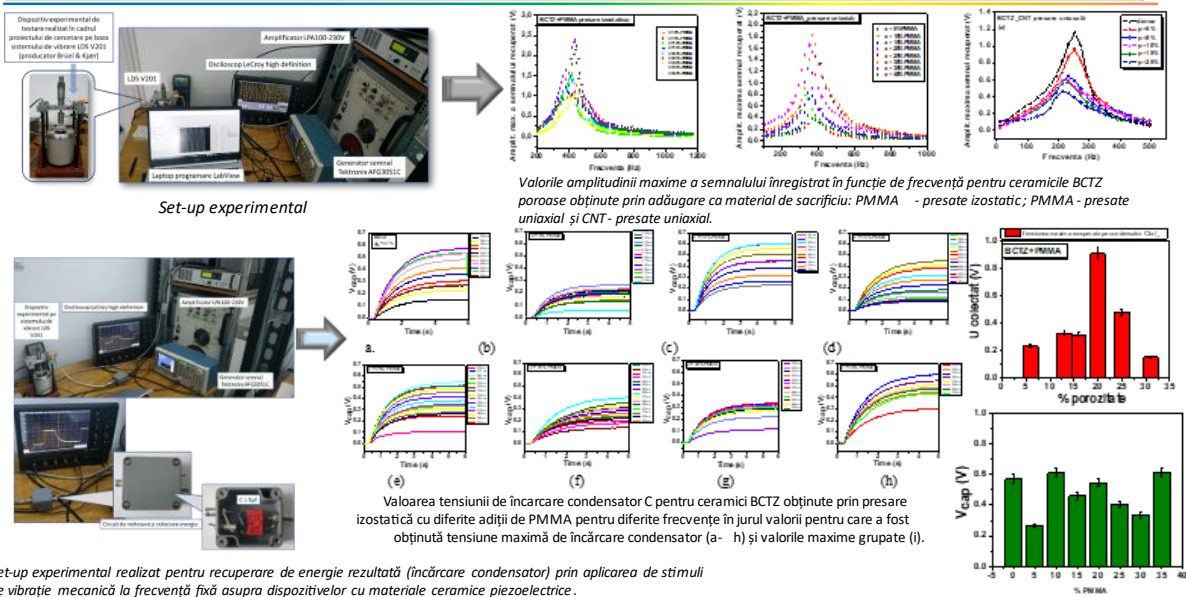
În cadrul acestor activități **au fost propuse soluții pentru a realiza caracterizarea în frecvență a piezoceramicilor poroase supuse unor vibrații mecanice de frecvență variabilă.** Sistemul de testare realizat și descris în etapele anterioare 2012-2022, poate fi folosit ținându-se cont de o multitudine 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 a validat 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 și ilustrat în figura 27 urmărește caracterizarea materialelor piezoceramice în diferite domenii de frecvență [10, 2000] Hz, respectiv [10, 200] kHz și folosește contactul direct pentru aplicația vibrațiilor mecanice pe probele ceramice de analizat.

S-a efectuat testarea ceramicilor piezoelectrice poroase BCTZ cu diferite tipuri de semnal (frecvență sau amplitudine variabilă) programate utilizând programul LabView (interval de variație frecvență, amplitudine semnal, număr de puncte înregistrate, etc.) și generatorul de semnal Tektronix AFG3051C (Tektronix). 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-upului ilustrat în Fig 27, **au fost testate mai multe serii de ceramici BCTZ poroase cu diferite tipuri de porozități obținute prin adaugare de PMMA (presate izostatic și uniaxial) și respectiv CNT (presate uniaxial)** (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 adiție de CNT) și respectiv de $E = 10\text{kV/cm}$ (ceramicile cu adiție de PMMA) timp de 10 minute la temperatura camerei. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 27(a-c) în funcție de adiția 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 frecvențelor 250/450Hz** (pentru 2 configurații) **frecvențe ce sunt caracteristice ansamblului rezonator construit pe baza sistemului de vibrație LDS V201**. Este de remarcat că sunt înregistrate **semnale de peste 1V odată cu creșterea porozității**, rezultat comparabil cu cele oferite de literatura de specialitate. 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. Pentru seria de ceramici poroase obținute prin adiție de CNT se observă că adiția mare de material de sacrificiu (peste 50%) conduce la o deplasare a maximumului spre frecvențe mai mici însoțită de o scădere a semnalului. Rezultatele cele mai promițătoare (peste 2V) au fost obținute pentru ceramicile poroase obținute prin adiție de PMMA drept material de sacrificiu (presare izostatică sau uniaxială).

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



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.

Fig. 27. Set-uri experimentale pentru măsurarea răspunsului piezoelectric și a capacității de colectare de energie, precum și rezultate semnificative ale măsurătorilor obținute pe ceramicile BCTZ cu diferite grade de porozitate.

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 aditii de 10%- 35% PMMA și domeniul de frecvențe (200-400)Hz. Pentru recuperare energie s-a utilizat un circuit rectificator atașat la instalația de caracterizare (Fig.27). Recuperarea se realizează prin încărcarea unui condensator $C=1.5\mu\text{F}$ (recuperare cu randament de aproximativ 60%). 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 [33,34]. În plus se remarcă încărcarea foarte rapidă (2s) a condensatorului ceea ce permite o eficiență crescută a sistemului realizat pentru colectare de energie. Rezultate similare cu valori mai mari au fost obținute și în cazul ceramicilor BCTZ cu adiție de PMMA presate uniaxial (**0.91 V**). Semnalul maxim de încărcare pe C este prezentat în Fig.27.

A fost realizat și proiectat un sistem experimental pentru colectare/recuperare energie utilizând materiale ceramice piezoelectrice supuse unor șocuri mecanice. Astfel s-a testat/caracterizat performanța de recuperare a energiei și din alta variantă de stimuli mecanici (lovire/șoc în loc de vibrație) ce acționează asupra unor materiale ceramice piezoelectrice. În faza inițială s-au analizat și testat diferite configurații experimentale pentru determinarea celor mai favorabile condiții pentru colectarea răspunsului electric.

- **A fost stabilit un protocol de măsurători piezoelectrice pentru set-up experimental de colectare a energiei, realizat în cadrul proiectului, tinându-se cont de folosirea de materiale ceramice poroase ca senzori.** Set-up experimental pentru recuperare de energie rezultată din aplicarea stimuli de vibrație mecanică de frecvență fixă asupra dispozitivelor cu materiale ceramice piezoelectrice a fost realizat în cadrul activității A2.7.1 (Fig. 27). 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 este prezentată în Fig 27. Detaliile tehnice au fost prezentate în cadrul activității A2.7.1 Au fost utilizate pentru recuperarea de energie ceramicile BCTZ poroase selectate în etapele anterioare.

Protocol de măsurare: (1) Calibrarea sistemului cu ajutorul unui eșantion ceramic BCTZ cu densitate maximă ($\rho_{rel}=99.99\%$). **(2) Pregătirea și montarea ceramicii piezoelectrice în dispozitiv:** ceramica poroasă utilizată trebuie să fie sub formă de disc cilindric de diametru 10 mm și de grosime 1-2 mm (cu electrozi de Ag pe suprafețele superioare). Ceramica folosită a fost în prealabil polarizată la valoarea de câmp optimă pentru obținerea de valori maxime ale coeficientului piezoelectric d_{33} (de exemplu $E = 7.5\text{kV/cm}$ pentru ceramicile BCTZ cu adiție de CNT și respectiv de $E = 10\text{kV/cm}$ pentru ceramicile cu adiție de PMMA) timp de 10 minute la temperatura camerei. Tratamentul de polarizare se face cu minim 24 h de ore înainte de desfășurarea procesului de colectare/recuperare de energie. Montarea ceramicii în dispozitivul de vibrare se realizează prin fixarea cu ajutorul unui șurub micrometric cu care se aplică o forță constantă de aproximativ 3.5 N. **(3) etapa de colectare/recuperare energie:** se realizează prin încărcarea unui condensator C din circuitul de rectificare. **Obs.** *Circuitul de rectificare poate fi adaptat și optimizat în funcție de materialele piezoelectrice utilizate cât și în funcție de aplicațiile urmărite (încărcarea unui condensator este cea mai simplă variantă de colectare energetică).* Utilizând un generator de putere cu formă de undă programabilă se aplică un semnalul sinusoidal de amplitudine mică 0.5mV și de frecvență stabilită anterior în etapa de caracterizare ca fiind optimă pentru obținerea amplitudinii maxime pentru ceramica utilizată (în domeniul 250-400 Hz pentru ceramicile studiate în cadrul proiectului, în jurul frecvenței de rezonanță caracteristică dispozitivului utilizat în set-upului experimental). **Obs.** *Frecvența de lucru optimă este dependentă de configurația sistemului de vibrare (frecvența de rezonanță a sistemului depinde de specificațiile tehnice ale dispozitivului).* Condensatorul se va încărca folosind energia electrică convertită din energia mecanică generată de vibrația ceramicii piezoelectrice. Ulterior condensatorul poate fi descărcat prin utilizarea energiei colectate (alimentare element exterior).

✓ **Livrabilele realizate** în cadrul activităților A1.6, A2.7 și A3.8 sunt: **(i) realizarea de set-up-uri experimentale pentru testarea ceramicilor cu diferite grade de porozitate și colectarea energiei electrică convertită din energie mecanică (stimuli de vibrație mecanică de frecvență dată), precum și termică (încălzire prin conducție termică și prin iluminare cu LED de putere); (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 și (iii) protocol de măsurare și de colectare a energiei electrică convertită din energie mecanică (stimuli de vibrație mecanică de frecvență dată) și respectiv energie termică utilizându-se materiale piezo/piroelectrice cu diferite grade de porozitate, selectate, cu posibilități reale aplicative pentru integrarea acestora ca senzori în dispozitive pentru colectare de energie.**

✓ **Indicatorul de rezultat al acestor activități realizate a fost 1 cerere de brevet de invenție privind Procedeu de obținere a ceramicilor poroase fără Pb cu performanțe piezoelectrice superioare pentru aplicații de recuperare de energie,** C.-E. Ciomaga, L.-P. Curecheriu, N. Horchidan, F. Gheorghiu, F.-M. Tufescu, OSIM CBI nr. A 00350/03.07.2023.

Impactul estimat și arătat prin activitățile de modelare teoretică și activitățile experimentale desfășurate în cadrul proiectului constă în validarea unui concept inovator fundamentat pe utilizarea controlată a porozității ca instrument pentru îmbunătățirea factorului de merit (FOM). Acest lucru s-a realizat prin scăderea valorilor permitivității electrice și menținerea constantelor piezoelectrice la valori ridicate. Studiul a demonstrat că într-o microstructură de BCTZ cu un grad de porozitate cuprins între 10-20%, în care porii sferici sunt distribuiți uniform sau prezintă o anizotropie bine definită, se poate obține o diminuare a permitivității dielectrice. În același timp, s-a observat o creștere sau menținere a răspunsului piezoelectric la valori ridicate (de exemplu, $d_{33}=460\text{pC/N}$ pentru o porozitate de 18%), ceea ce a condus la o creștere a figurii de merit. Prin urmare, s-a confirmat că porozitatea este un aspect benefic pentru proiectarea și fabricarea materialelor feroelectrice poroase fără Pb. Performanța acestor materiale a fost evidențiată în contextul aplicațiilor practice, unde au fost testate ca senzori în set-up-uri experimentale de recuperare a energiei. Un exemplu notabil este obținerea unei tensiuni maxime recuperate de aproximativ 0,91 V în cazul ceramicii poroase produse prin adiția de PMMA și presare uniaxială, cu un randament de 60% al întregului set-up experimental.

Proiectul a folosit o abordare multidisciplinară, bazată pe modelare, sinteză de pulberi oxidice și preparare de ceramici poroase, caracterizare micro/nanostructurală, analize complexe de proprietăți electrice precum și proiectare și realizare de dispozitive experimentale pentru aplicații de colectare a energiei, iar rezultatele estimate și realizate au fost comparate și validate de rezultate din literatura de specialitate.

A1.7 - A2.8 - A3.9 Coordonare, management, diseminare.

- A fost actualizată pagina web a proiectului: <https://www.uaic.ro/enginpor/>
- Au fost realizate activități de diseminare prin publicarea a **8 articole ISI (5 publicate, 1 acceptat și 2 în evaluare), 1 cerere de brevet de invenție și participare la 11 conferințe internaționale și 6 conferințe/workshop naționale cu 29 prezentări din care 2 ca invitat, 19 orale și 8 poster.**
- **Au fost efectuate achiziții de echipamente:** *Baie cu ultrasunete* – pentru curățarea eșantioanelor 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. *Liofilizator* – sistem pentru extragerea apei din pulberi; *Mașină de sitat pulberi*; *Sistem de vibrație* – într-un domeniu larg de frecvențe; *Reactivi chimici*; *Calculatoare performante și o imprimantă.*
- **Popularizare proiectului 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/>
- **Seminar on-line România-Polonia: Efectul porozității asupra răspunsului piezoelectric în ceramicile BCTZ (2021).**

Articole științifice ISI

1. ***Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO₃ ceramics with phase coexistence***, L. Padurariu, L.-P. Curecheriu, C.-E. Ciomaga, M. Airimioaei, N. Horchidan, C. Cioclea, V.-A. Lukacs, R.-S. Stirbu, L. Mitoseriu, Journal of Alloys and Compounds 889, 161699 (2021) (ISI=5.316, Q1)
2. ***Mesoscale Models for Describing the Formation of Anisotropic Porosity and Strain-Stress Distributions during the Pressing Step in Electroceramics***, R. S. Stirbu, L. Padurariu, F. F. Chamasemani, R. Brunner, and L. Mitoseriu, Materials 2022, 15, 6839 (ISI=3,748, Q2)
3. ***Optimization of processing steps for superior functional properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics***, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, N. Horchidan, F. Doroftei, R. Valois, M. Lheureux, M. H.e Chambrier and L. Mitoseriu, Materials 2022 15 (24), 8809 (ISI=3,4, Q2)

4. **Analysis of local vs. macroscopic properties of porous BaTiO₃ ceramics based on 3D reconstructed ceramic microstructures**, L. Padurariu, F. F. Chamasemani, R. Brunner, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, R. S. Stirbu, C. E. Ciomaga, L. Mitoseriu, *Acta Materialia* 255 (2023) 119084 (ISI=9,202 Q1)
5. **Modeling of hysteretic response of porous piezo/ferroelectric ceramics**, R. S. Stirbu and L. Mitoseriu, *Computational Materials Science* (2023) (ISI=3.3 Q2)
6. **Porosity effects on the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics**, N. Horchidan, L. P. Curecheriu, V.A. Lukacs, R. S. Stirbu, F. M. Tufescu, I. Dumitru, G. Stoian and C. E. Ciomaga, *accepted Journal of the American Ceramic Society* (2023) (ISI=3.9 Q1)
7. **Influence of sintering temperature on electrical properties of SrTiO₃-BaZrTiO₃ ceramics for energy storage applications**, I. Turcan, L.-P. Curecheriu, G. Stoian, C.-E.Ciomaga, and L. Mitoseriu, *under review Ceramics International* (2023) (ISI=5.2 Q1)
8. **Preparation of porous BT-based ceramics by using MWCNT and exploring their functional properties**, F. Gheorghiu, N. Horchidan, V. Vasilache, I. Topala, F.-M. Tufescu, L. Mitoseriu, C.-E. Ciomaga, *sent to Ceramics International* (2023) (ISI=5.2 Q1)

BREVET

- **Procedeu de obținere a ceramicilor poroase fără Pb cu performanțe piezoelectrice superioare pentru aplicații de recuperare de energie**, Cristina-Elena Ciomaga, Lavinia-Petronela Curecheriu, Nadejda Horchidan, Felicia Gheorghiu, Florin-Mihai Tufescu, OSIM CBI nr. A 00350/03.07.2023

Participări la conferințe internaționale și naționale

2021

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

2022

7. Cristina E. Ciomaga, Leontin Padurariu, Lavinia 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>)

8. Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Vlad A. Lukacs, Nadejda Horchidan, Megane Lheureux, Marie Helen Chambrier and Liliana Mitoseriu, **Comparative study of phase composition and properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ ceramics prepared by different synthesis methods**, IEEE ISAF-PFM-ECAPD 2022 Conference, 27June-01July, Tours, France (**poster presentation**) (<https://2022.ieee-isaf.org/>)

9. Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Leontin Padurariu, Alexandru V. Lukacs, Nadejda Horchidan, George Stoian and Liliana Mitoseriu, **Influence of porosity on dielectric, ferroelectric and pyro-, piezoelectric properties for $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ porous ceramics**, "Ceramics in Europe" Conference2022, ICC9, XVIIICerS, XVIII ElectroCeramics, 10-14 July 2022, Krakow, Poland (**oral presentation and Session chair**) (<https://2022.ieee-isaf.org/>)

10. Cristina E. Ciomaga, Nadejda Horchidan, Florin Mihai Tufescu, Lavinia P. Curecheriu, and Liliana Mitoseriu, **Investigation of energy harvesting properties in porous $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ ceramics with enhanced piezoelectric figure of merits**, "Ceramics in Europe" Conference2022, ICC9, XVIIICerS, XVIII ElectroCeramics, 10-14 July 2022, Krakow, Poland (**poster presentation**) (<https://www.ceramicsineurope2022.org/>)

11. Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Nadejda Horchidan, Florin M. Tufescu, Leontin Padurariu, and Liliana Mitoseriu, **Manufacture and functional characterization of porous $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ 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>)

12. Radu Stefan Stirbu, Leontin Padurariu, Vlad Alexandru Lukacs, Liliana Mitoseriu, **Mesoscale models for strain-stress distributions in anisotropic porous $BaTiO_3$ 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>)

13. Cristina 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/>)

14. Mariam Osman, Cristina Elena Ciomaga, Liliana Mitoseriu, **Preparation and electrical properties of $BaTiO_3$ - based porous ceramics**, Pentagonul Facultatilor de Fizica, 24-26July, Magurele, Romania (**oral presentation**) (<http://fizicieni.ro/pentagon.php>)

15. Felicia Gheorghiu, Nadejda Horchidan, Viorica Vasilache, and Cristina Elena Ciomaga, **Preparation and electrical properties of porous $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ 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/>)

16. Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Leontin Padurariu, Nadejda Horchidan, Alexandru V. Lukacs and Liliana 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>)

17. Felicia Gheorghiu, Nadejda Horchidan, Cristina Elena Ciomaga, **Porous $(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3$ 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>)

18. Mariam Osman, Cristina Elena Ciomaga, Liliana 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>)
19. Mariam Osman, Cristina E. Ciomaga, Lavinia P. Curecheriu, Nadejda Horchidan, Liliana 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/>)

2023

20. Radu Stirbu, Leontin Padurariu, Vlad Lukacs, Felestehe Cheamasemani, Brunner Roland, Liliana Mitoseriu, **Finite element modeling of porous BaTiO₃ ceramics by using experimentally-determined 3D microstructures**, XVIII ECerS Conference & Exhibition Lyon France, 2-6 July 2023 (oral presentation) (<https://ecers2023.org/index.php?langue=en&onglet=34&idUser=&emailUser=&printable=1>)
21. Cristina E. Ciomaga, Nadejda Horchidan, Lavinia P. Curecheriu, Vlad A. Lukacs, Radu S. Stirbu and Liliana Mitoseriu, **Porosity effects on the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics**, XVIII ECerS Conference & Exhibition Lyon France, 2-6 July 2023 (oral presentation) (<https://ecers2023.org>)
22. Cristina Elena Ciomaga, Nadejda Horchidan, Ioan Dumitru, and Florin Mihai Tufescu, **Lead-free BaTiO₃-based porous ceramics with the enhanced piezoelectric figure of merit for energy harvesting applications**, XVIII ECerS Conference & Exhibition Lyon France, 2-6 July 2023 (poster presentation) (<https://ecers2023.org/index.php?langue=en&onglet=34&idUser=&emailUser=&printable=1>)
23. Turcan Ina, Padurariu Leontin, Ciomaga Cristina, Curecheriu Lavinia, Mitoseriu Liliana, Giuranno Donatella, **Exploring metacomposites properties in Ag-BaTiO₃ by tuning the microstructures**, XVIII ECerS Conference & Exhibition Lyon France, 2-6 July 2023 (oral presentation) (<https://ecers2023.org/index.php?langue=en&onglet=34&idUser=&emailUser=&printable=1>)
24. Cristina E. Ciomaga, Nadejda Horchidan, Leontin Padurariu, Florin Tufescu, Ioan Dumitru, Alexandru V. Lukacs, Radu S. Stirbu, and Liliana Mitoseriu, **Effect of porosity on functional properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ ceramics for piezoelectric and pyroelectric energy harvesting applications**, 24th YUCOMAT 2023 Conference Herceg Novi, Muntengru, 4-8 September 2023 (poster presentation) (<https://mrs-serbia.org.rs/index.php/youcomat/youcomat-2023>)
25. Leontin Padurariu, Fereshteh Falah Chamasemani, Roland Brunner, Lavinia Petronela Curecheriu, Vlad Alexandru Lukacs, Radu Stefan Stirbu, Cristina Elena Ciomaga, Liliana Mitoseriu, **Analysis of local vs. macroscopic properties of porous BaTiO₃ ceramics based on 3D reconstructed ceramic microstructures**, 24th YUCOMAT 2023 Conference Herceg Novi, Muntengru, 4-8 September 2023 (poster presentation) (<https://mrs-serbia.org.rs/index.php/youcomat/youcomat-2023>)
26. Mariam Osman, Cristina E. Ciomaga, Nadejda Horchidan, Vlad Alexandru Lukacs, Liliana Mitoseriu, **Porosity effects on the functional properties and piezoelectric harvesting performances of BCTZ ceramics**, The Fifteenth ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 11-14 October 2023 (oral presentation) (<https://cysc.mima.solutions/>)
27. Radu Stirbu, Leontin Padurariu, Vlad Alexandru Lukacs, Fereshteh Falah Chamasemani, Roland Brunner, Mitoseriu Liliana, **Simulation of properties of anisotropic porous ceramic based on 3D reconstructed microstructures**, The Fifteenth ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 11-14 October 2023 (oral presentation) (<https://cysc.mima.solutions/>)
28. Mariam Osman, Nadejda Horchidan, Cristina E. Ciomaga, Liliana Mitoseriu, **Design of porous ceramics by using biomass material "luffa sponge" to study dielectric and piezoelectric properties**, A LII-a Conferința Națională de Fizică și Tehnologiile Educationale Moderne, 20 Mai 2023, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași Iasi, Romania (oral presentation) (<https://ftem.faculty.ro/>)
29. Cristina Ciomaga, **EnginPOR - Ingineria materialelor ceramice poroase fără plumb pentru obținerea de senzori piezo, piroelectrici cu aplicații de colectare de energie**, „ZIUA CERCETĂTORULUI LA UAIC” Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Institutul de Cercetări Interdisciplinare 25

Referinte

1. PN-II-PCE-3-0745 proiect - Material design, preparation, properties and modeling of multifunctional oxides structures for microelectronics and new energy storage applications (Dir. Liliana Mitoseriu), (2011-2014).
2. PN-II-RU-TE-2014-4-1494 proiect - Exploatarea porozitatii in materiale feroelectrice prin controlul câmpului local pentru îmbunătățirea proprietăților funcționale (EXPOFER) (dir. dr. L. Padurariu) (2015-2017).
3. PN-III-P1-1.1-TE-2019-1929 proiect – O nouă paradigmă în proiectarea materialelor electroceramice: controlul defectelor de sarcină (ElectroChargEng) (dir. dr. L. Padurariu) (2020-2022).
4. C. Padurariu, L. Padurariu, L. Curecheriu, C. Ciomaga, N. Horchidan, C. Galassi, L. Mitoseriu, Role of the pore interconnectivity on the dielectric, switching and tunability properties of PZTN ceramics, *Ceram. Int.* 43, 7, 5767-5773 (2017).
5. L. Padurariu, L. Curecheriu, C. Galassi, L. Mitoseriu, Tailoring non-linear dielectric properties by local field engineering in anisotropic porous ferroelectric structures, *Appl. Phys. Lett.* 100, 252905 (2012).
6. C.S. Olariu, L. Padurariu, R. Stanculescu, C. Baldisserri, C. Galassi, L. Mitoseriu, Investigation of low field dielectric properties of anisotropic porous Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics: Experiment and modeling, *J. Appl. Phys.* 114, 214101 (2013).
7. L. Padurariu, L. Curecheriu, L. Mitoseriu, Nonlinear dielectric properties of paraelectric-dielectric composites described by a 3D Finite Element Method based on Landau-Devonshire theory, *Acta Materialia* 103, 724-734 (2016).
8. C. Padurariu, L. Padurariu, L. Curecheriu, C. Ciomaga, N. Horchidan, C. Galassi, L. Mitoseriu, Role of the pore interconnectivity on the dielectric, switching and tunability properties of PZTN ceramics, *Ceram. Intl.* 43, 7, 5767-5773 (2017).
9. R. S. Stirbu, L. Padurariu, F. F. Chamaseamani, 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.
10. L. Padurariu, L.-P. Curecheriu, C.-E. Ciomaga, M. Airimioaei, N. Horchidan, C. Cioclea, V.-A. Lukacs, R.-S. Stirbu, L. Mitoseriu, Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO₃ ceramics with phase coexistence, *Journal of Alloys and Compounds* 889, 161699 (2021)
11. L. Padurariu, Lavinia Curecheriu, Carmen Galassi, Liliana Mitoseriu, Tailoring non-linear dielectric properties by local field engineering in anisotropic porous ferroelectric structures, *Appl. Phys. Lett.* 100, 252905 (2012);
12. 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)
13. 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)
14. L. Salvo, et.al., 3D imaging in material science: Application of X-ray tomography, *C. R. Physique* 11, 641–649 (2010)
15. C.K. Egan, et.al., 3D chemical imaging in the laboratory by hyperspectral X-ray computed tomography, *Sci. Report* 5, 15979 (1-9) (2015)
16. G. Kerckhofs et.al., Validation of x-ray microfocus computed tomography as an imaging tool for porous structures, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 013711 (2008)
17. L. Padurariu, L. Curecheriu, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, Field-dependent permittivity in nanostructured BaTiO₃ ceramics: Modeling and experimental verification, *Phys. Rev.* B85, 224111 (2012)

18. 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)
19. 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)
20. 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)
21. L. Padurariu, F. F. Chamaseamani, R. Brunner, L. P. 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, *Acta Materialia* 255, 119084 (2023)
22. R. S. Stirbu and L. Mitoseriu, Modeling of hysteretic response of porous piezo/ferroelectric ceramics, *Computational Materials Science* 232, 112633 (2023)
23. N. Horchidan, L. Padurariu, C. E. Ciomaga, L. Curecheriu, M. Airimioaei, F. Doroftei, F. Tufescu, L. Mitoseriu, Room temperature phase superposition as origin of enhanced functional properties in BaTiO₃ - based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 40, 1258–1268 (2020)
24. C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, N. Horchidan, F. Doroftei, R. Valois, M. Lheureux, M. H.e Chambrier and L. Mitoseriu, Optimization of processing steps for superior functional properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics, *Materials* 2022 15 (24), 8809 (2022)
25. [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.;
26. 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;
27. 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);
28. 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.;
29. M. Yan, et. al, Evaluation of the pore morphologies for piezoelectric energy harvesting application, *Ceram. Int.* 48, 4, 5017-5025 (2022);
30. N. Horchidan, L. P. Curecheriu, V.A. Lukacs, R. S. Stirbu, F. M. Tufescu, I. Dumitru, G. Stoian and C. E. Ciomaga, Porosity effects on the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics, accepted *Journal of the American Ceramic Society* (2023)
31. F. Gheorghiu, N. Horchidan, V. Vasilache, I. Topala, F.-M. Tufescu, L. Mitoseriu, C.-E. Ciomaga, Preparation of porous BT-based ceramics by using MWCNT and exploring their functional properties, sent to *Ceramics International* (2023) (ISI=5.2 Q1)
32. I. Turcan, L.-P. Curecheriu, G. Stoian, C.-E.Ciomaga, and L. Mitoseriu, Influence of sintering temperature on electrical properties of SrTiO₃-BaZrTiO₃ ceramics for energy storage applications, under review *Ceramics International* (2023) (ISI=5.2 Q1)
33. 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);
34. M.Yan, et al, Evaluation of the pore morphologies for piezoelectric energy harvesting application, *Ceramics International* 48 (4) 5017-5025 (2022).

**Toate activitățile prevăzute în planul de realizare al proiectului PN-III-P4-ID-PCE-2020-1988
au fost realizate cu succes.**

Decembrie 2023



Director Proiect,
CSII dr. Cristina-Elena CIOMAGA