

Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare
ianuarie 2012-decembrie 2023

***Proiect: 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 Contract: PCE 168/2021

Echipa proiectului:

Dir. Proiect Cristina-Elena CIOMAGA

Dr. Florin-Mihai TUFESCU

Dr. Ioan DUMITRU

Dr. Liliana MITOȘERIU

Dr. Lavinia-Petronela CURECHERIU

Dr. Leontin PĂDURARIU

Dr. Nadejda HORCHIDAN

Dr. Felicia GHEORGHIU

Drd. Vlad-Alexandru LUKACS

Drd. Radu-Ștefan Știrbu



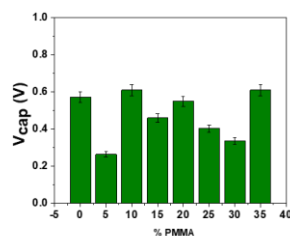
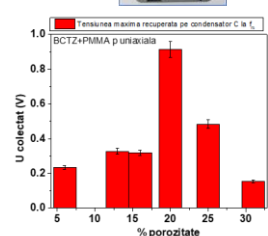
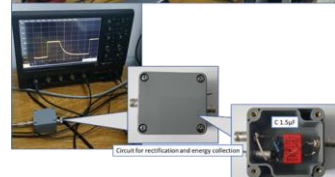
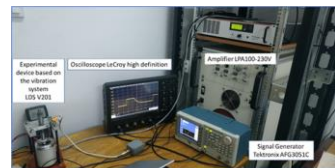
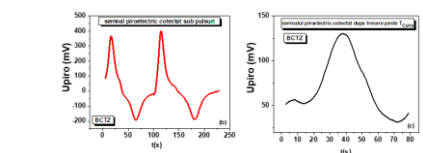
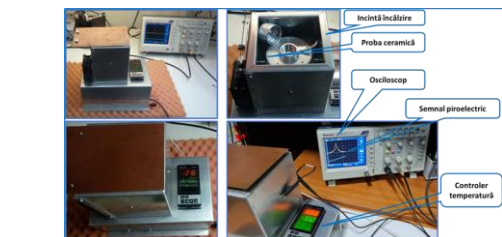
Scop

- *de a proiecta, produce și testa senzori piezo- și piroelectrici pe bază de ceramică poroasă fără Pb, cu microstructuri controlate, în dispozitive experimentale complexe pentru aplicații de colectare a energiei pentru o nouă generație de dispozitive cu senzori.*

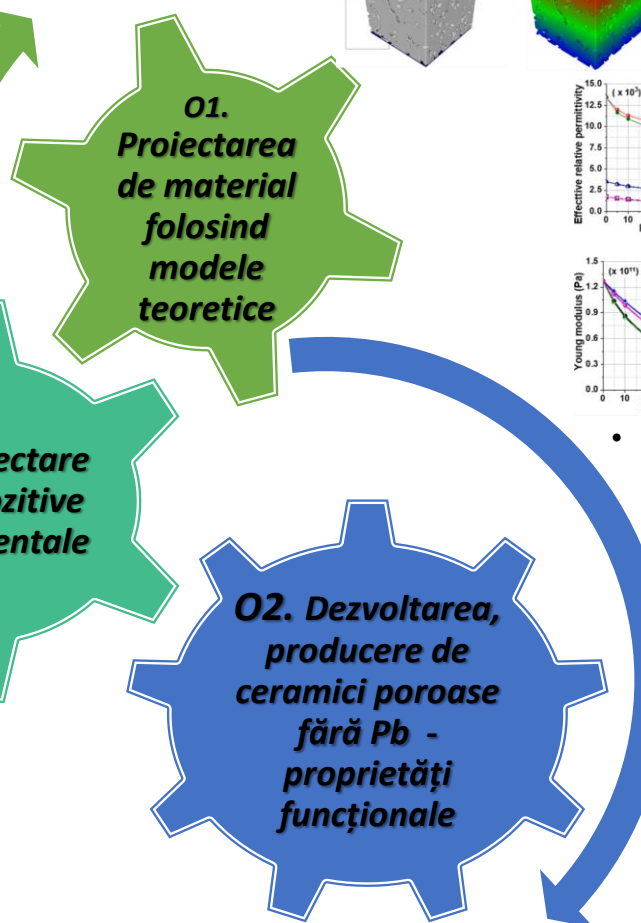
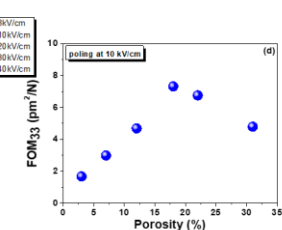
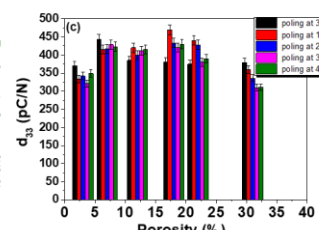
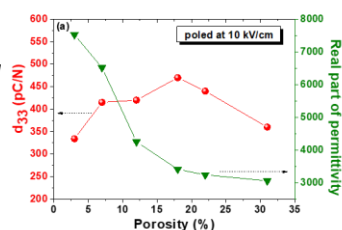


Proiectul demonstrează un nou concept bazat pe utilizarea porozității controlate în ceramici feroelectrice ca instrument pentru îmbunătățirea factorului de merit (FOM), prin scăderea valorilor permitivității electrice și menținerea constantelor piezo- și piroelectrice cu valori ridicate.

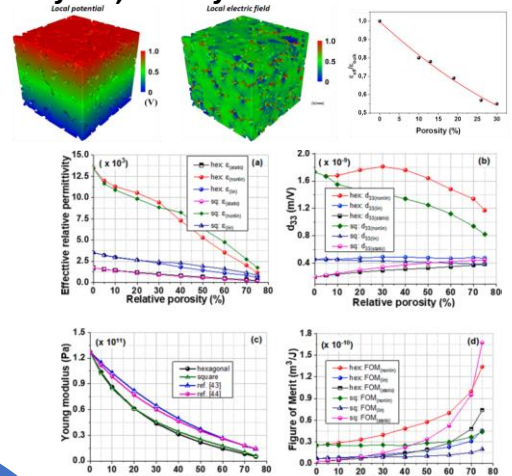
• **Set-up-uri experimentale**



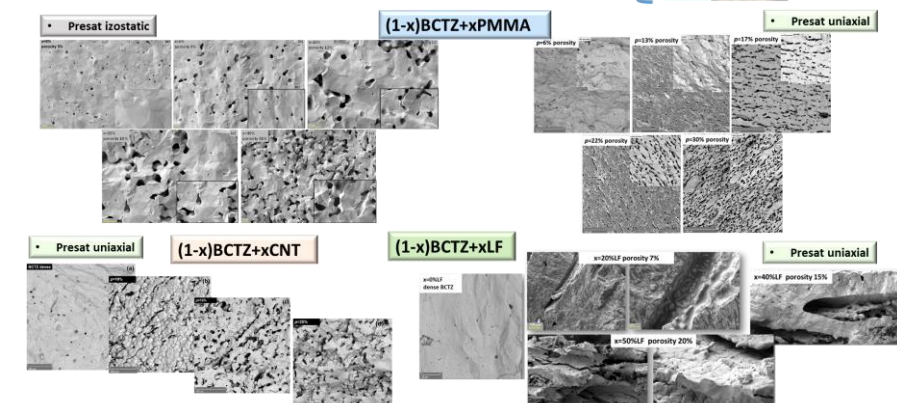
• **Rezultate experimentale – răspunsul piezoelectric FOM**



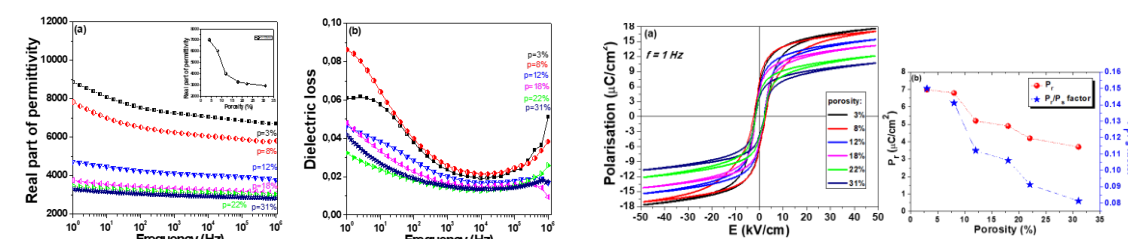
• **Rezultate teoretice - Design de microstructuri ceramice și estimarea proprietăților funcționale folosind modele de element finit (FEM)**



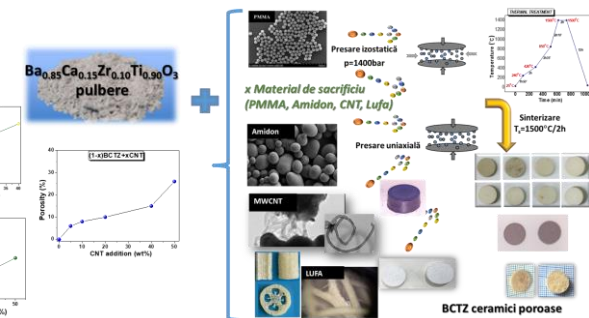
• **Rezultate experimentale – caracterizare microstructurală**



• **Rezultate experimentale – proprietăți electrice**



• **Rezultate experimentale-Preparare ceramici**



O1

O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice (FEM combinat cu teoria Landau-Ginzburg-Devonshire).

Noutate la nivel național și internațional:

- (i) înțelegerea relației dintre geometria porilor și caracteristicile polarizării în materialele feroelectricele poroase, impactul acestuia asupra proprietăților piezo / piroelectrice;
- (ii) simulări de microstructuri poroase cu cele mai bune proprietăți piezo și piroelectrice și FOM îmbunătățite.

O2

O2. Dezvoltarea de ceramici poroase fără Pb cu FOM piezo-/piroelectrică îmbunătățite

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

O3

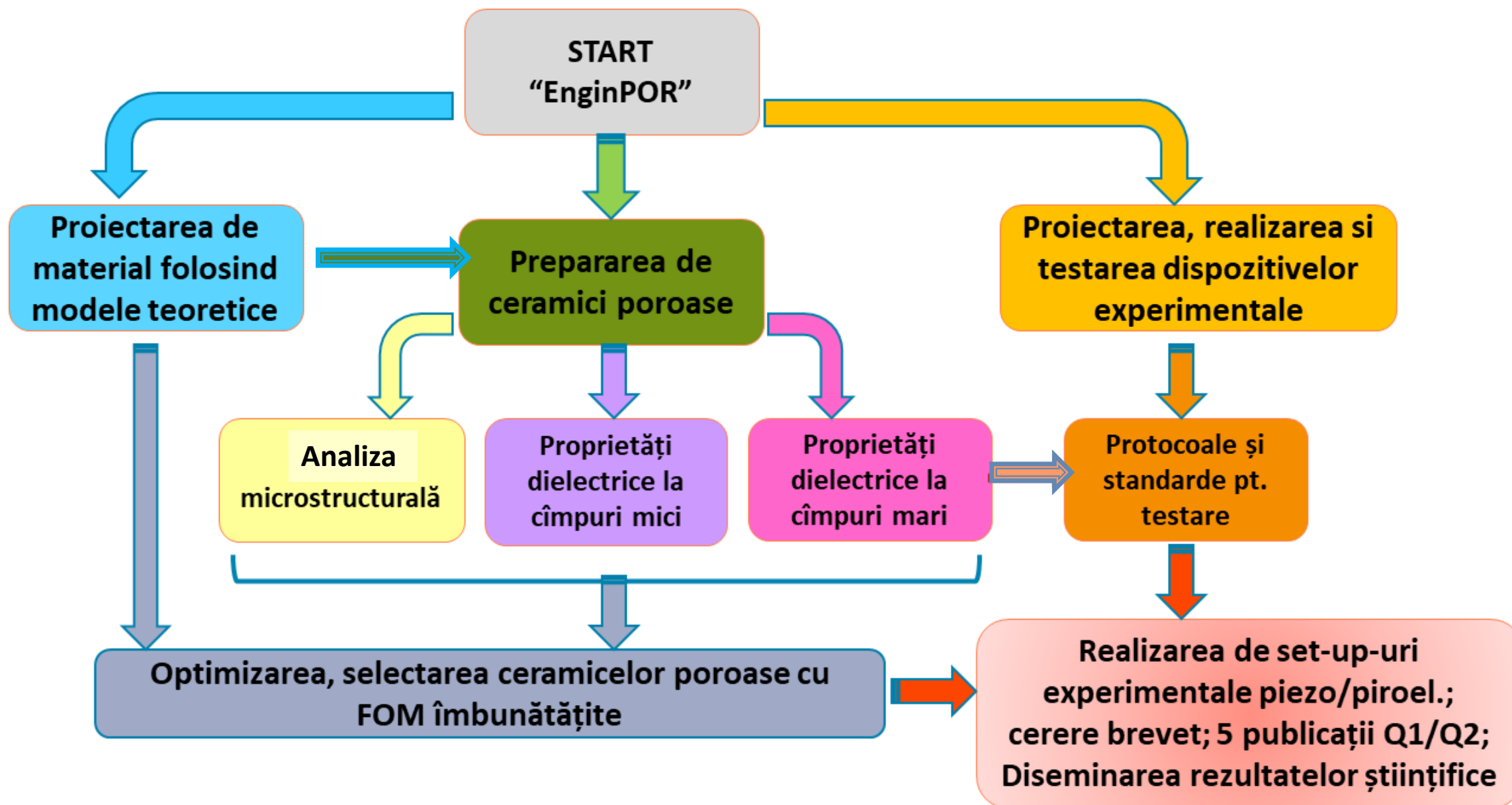
O3. Proiectare de dispozitive experimentale pentru testarea de ceramicilor poroase produse și optimizate (senzori piezo- și piroelectrici)

Proiectarea și producția de dispozitive experimentale care vor demonstra:

- (i) detecția și conversia impulsurilor termice și vibraționale și capacitatea de colectare a structurilor poroase propuse;
- (ii) beneficiile introducerea porozității în materialele feroelectrice în ceea ce privește îmbunătățirea FOM piezo /piroelectric.

Noutate la nivel național și internațional

Metodologia proiectului



O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice (FEM combinat cu teoria Landau-Ginzburg-Devonshire).

Noutate la nivel național și internațional:

- (i) înțelegerea relației dintre geometria porilor și caracteristicile polarizării în materialele feroelectricele poroase, impactul acestuia asupra proprietăților piezo / piroelectrice;
- (ii) simulări de microstructuri poroase cu cele mai bune proprietăți piezo/piroelectrice și FOM îmbunătățite.

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

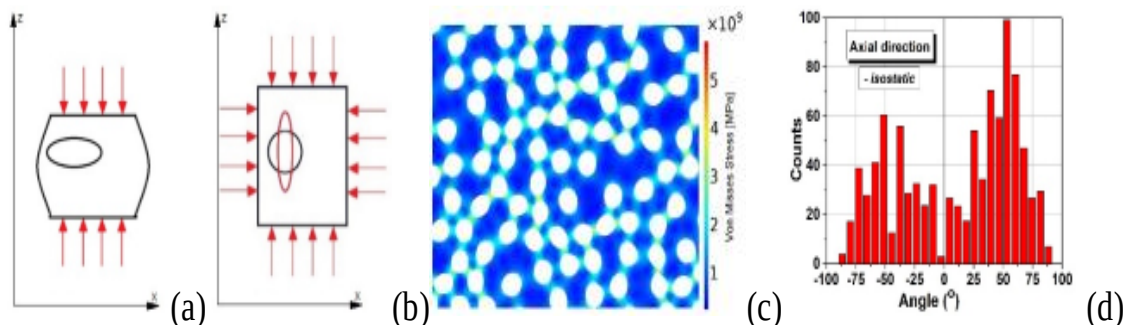
A1.2-A2.1-A3.1 Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric, piezo/piroelectric, $P(E)$ și tunabilitate pentru diferite forme ale porilor (activitate în 2021-2022-2023).

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

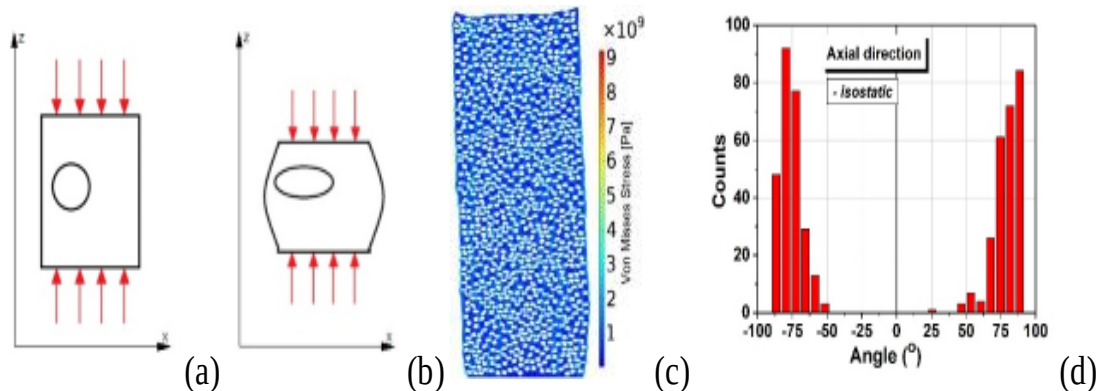
Act 2.3-A3.3 Validarea teoretică a proprietăților funcționale (proprietăți dielectrice, feroelectrice și a proprietăților piezo/piroelectrice) pentru microstructuri reale (activitate în 2022-2023).

O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice

- A fost realizat un model numeric 2D în secțiune longitudinală și transversală relativ la axa unui cilindru, 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.

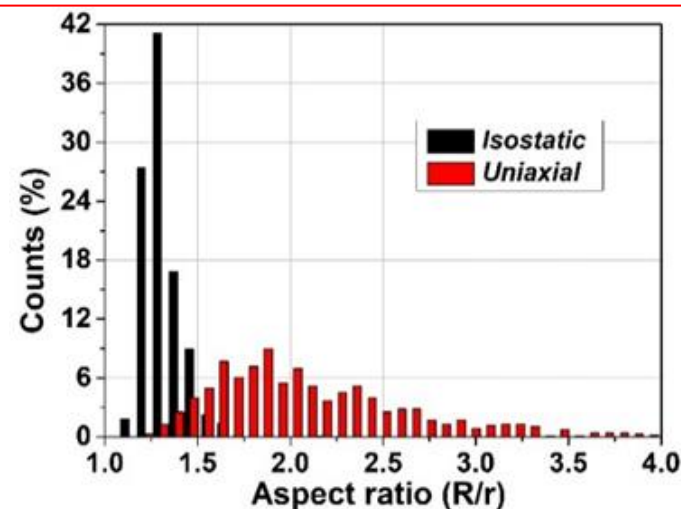


Schema presării izostatice: (a) presiunea aplicată inițial pe axa cilindrului, (b) după presarea izostatică și deformare, (c) structura deformată izostatic; (d) distribuție unghiulară a incluziunilor obținută în cazul presării izostatice



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

- ✓ Calculele 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).

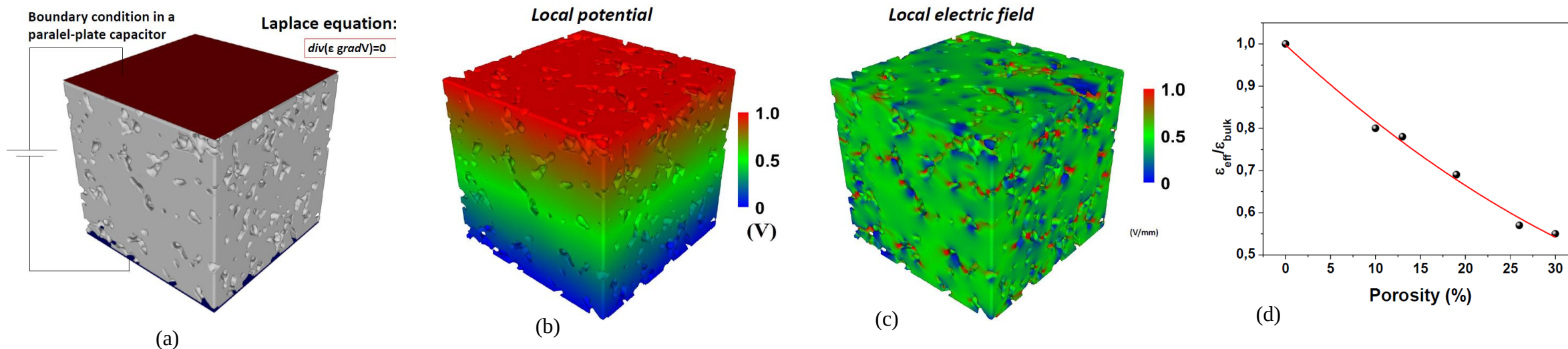


Distribuțiile comparative după factorul de formă R/r rezultate din simulări în cazul celor două tipuri de presare (izostatică și uniaxială).

- Rezultatele acestor simulări obținute în cadrul activităților de modelare au fost publicate în articolul **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);

O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice

- Studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului dielectric în microstructuri cu diferite grade de porozitate s-a realizat prin dezvoltarea unui model de element finit (FEM) 3D pentru a estima dependența permitivității în funcție de porozitate în ceramici feroelectrice.



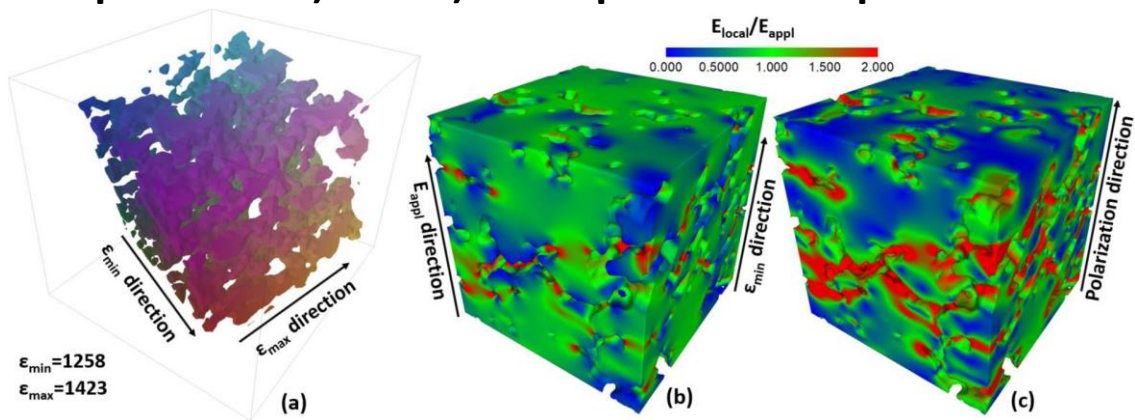
- (a) Microstructură cu 10% porozitate considerată în simulări, cu condiții la limită; (b),(c) Potențialul și câmpul local reprezentat în scala de culori; (d) Dependența de porozitate a permitivității efective

- ✓ Simulările de microstructuri realiste au arătat că o porozitate relativă a ceramicii de 10% duce la o scădere a permitivității față de cea a ceramicii dense la 80%, iar pentru o porozitate relativă de 30%, scăderea permitivității ajunge la 55% față de cea corespunzătoare materialului dens.

- Rezultatele simularilor teoretice și validarea lor, comparația acestora cu date experimentale obținute pentru sistemul feroelectric BaTiO_3 au fost publicate în articolul **Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO_3 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)

O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice

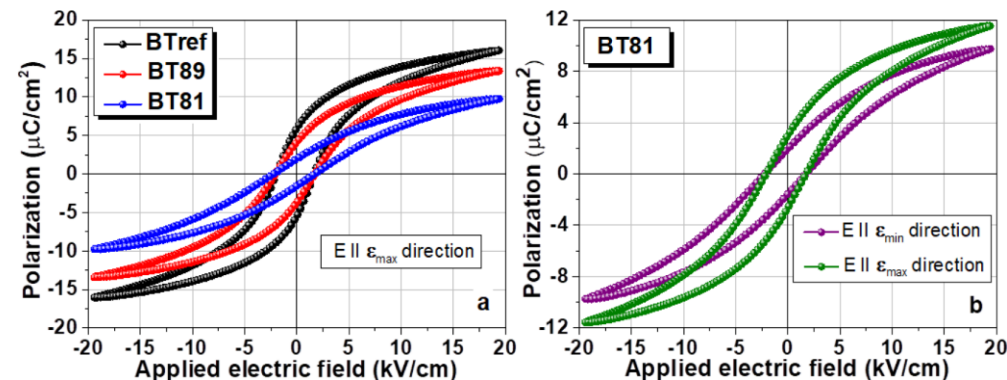
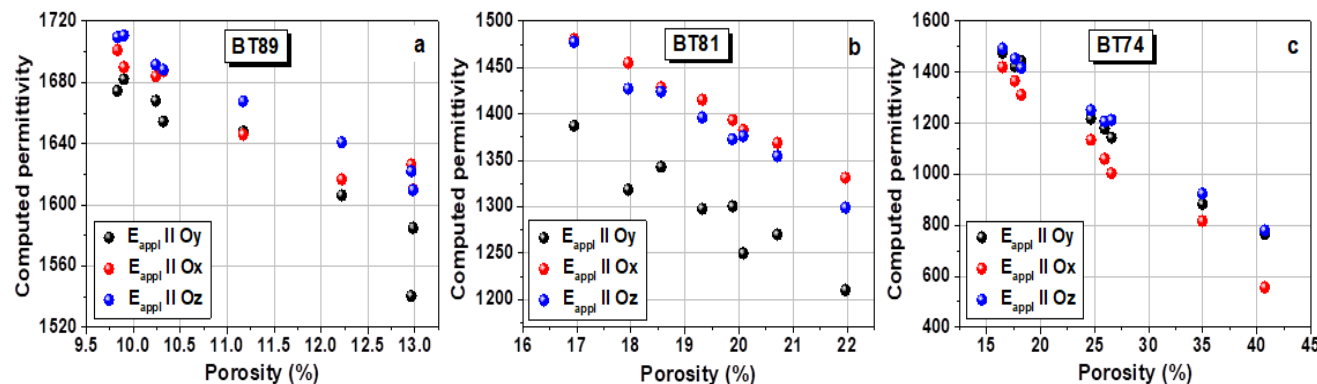
- Au fost realizate proceduri numerice specifice pentru a reconstrui microstructuri realiste cu rezoluție înaltă → microstructuri 3D folosite ca input în 3D – FEM pentru a determina distribuțiile de câmp și potențialul electric local în eșantioanele ceramice și pentru a evalua permitivitatea dielectrică efectivă și proprietățile de câmp înalt ca funcție de porozitate și direcția de aplicare a câmpului.



- studiul impactului distribuției de câmp electric asupra răspunsului feroelectric, $P(E)$, pe baza microstructurilor 3D generate, folosind modelul Preisach și FEM

A fost demonstrată utilitatea analizelor și simulărilor FEM ale proprietăților la diferite scări de lungime, în sisteme ceramice poroase, în completarea înțelegerii relației complexe dintre compoziție – microstructură – proprietăți locale/macroscopice.

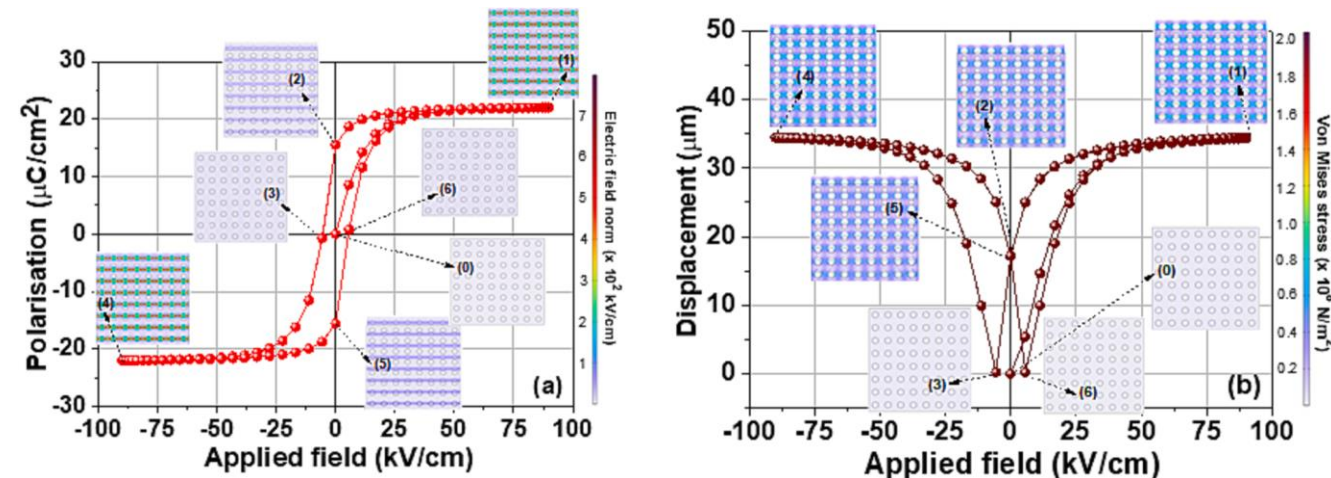
Permitivitățile efective calculate cu FEM în funcție de porozitate



- Rezultatele simularilor teoretice și validarea lor, au fost publicate în articolul **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)

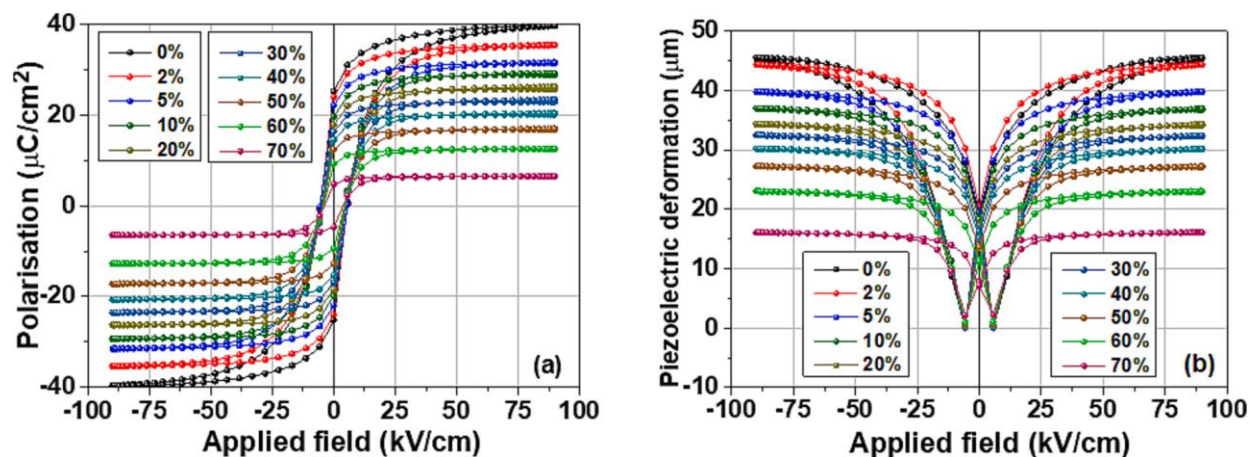
O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice

- Evoluția polarizației, 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).



✓ polarizația vs. câmp electric, deformațiilor mecanice vs. câmp dau o descriere realistă a influenței porozității asupra ciclurilor de histerzis, iar aceste rezultate au putut fi observate și comparate cu date experimentale pentru diferite sisteme feroelectrice care prezintă porozități variabile.

(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.

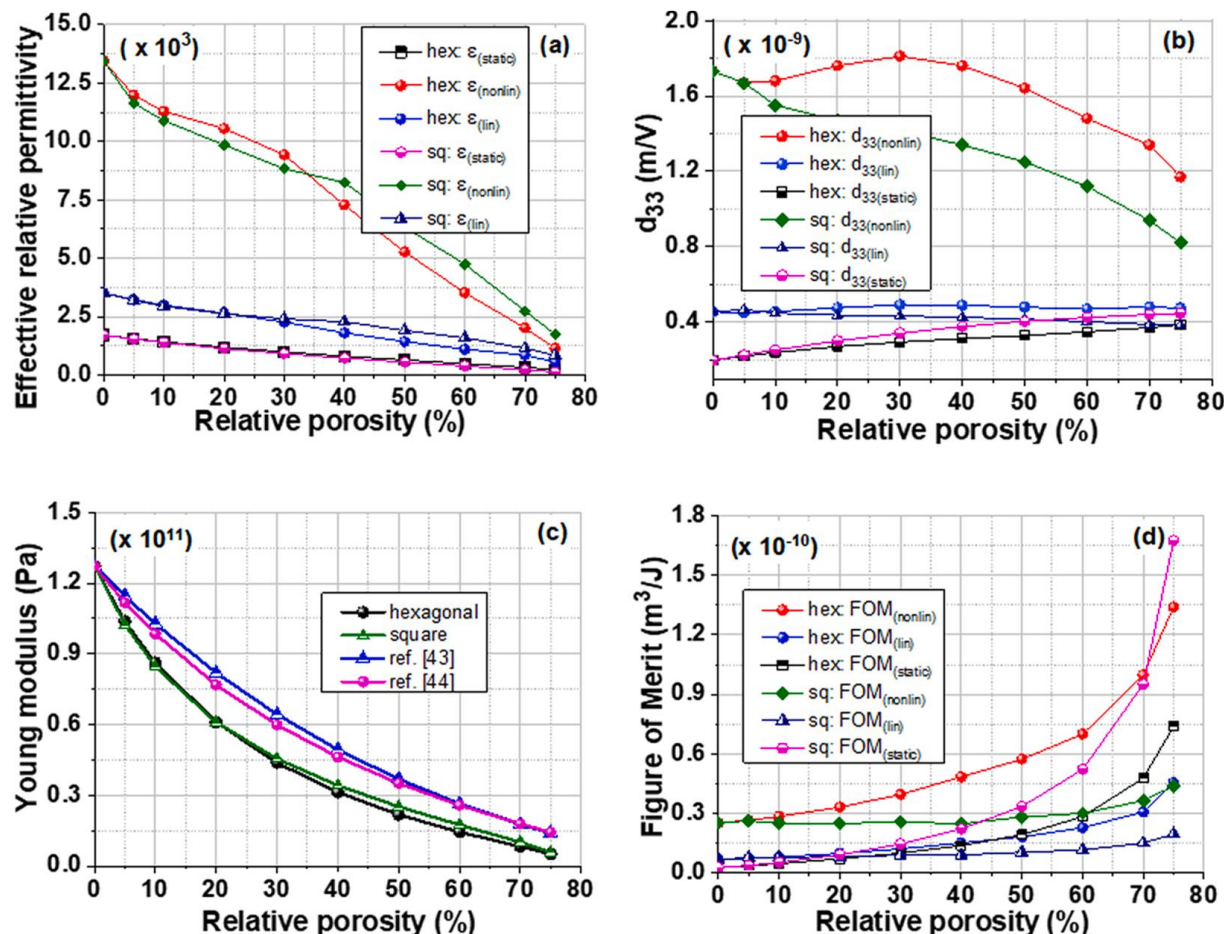


✓ într-o structură feroelectrică, o creștere a porozității conduce la o scădere a polarizației feroelectrice medii și a răspunsului deformării/piezoelectric într-o manieră neliniară, ca urmare a neomogenității câmpului electric și a stresului Von Mises precum și a reducerii cantității de fază piezoelectrică

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

O1. Proiectarea de material folosind modele teoretice

- Folosind FEM s-a realizat simularea de structuri ceramice piezo-/piroelectrice poroase pentru studiul evoluției porozității asupra permitivității efective, coeficientul piezoelectric d_{33} , modulul Young Y și figurii de merit (FOM) a răspunsului piezoelectric.



✓ Rezultatele simulărilor 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 s-a realizat prin publicarea în lucrarea **Modeling of hysteretic response of porous piezo/ferroelectric ceramics**, R. S. Stirbu and L. Mitoseriu, Computational Materials Science (2023) (ISI=3.3 Q2)

(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.

Livrabilele realizate prin activitățile de modelare teoretică A1.1, A1.2-A2.1-A3.1, A1.3-A2.2-A3.2 , A2.3-A3.3 :

- (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 BaTiO_3 ;
- (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 rezultat 4 articole ISI:

1. ***Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO_3 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 BaTiO_3 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)

O1. Proiectare de material folosind modele teoretice



O2. Dezvoltarea de ceramici poroase fără Pb cu FOM piezo-/piroelectrică îmbunătățită

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).

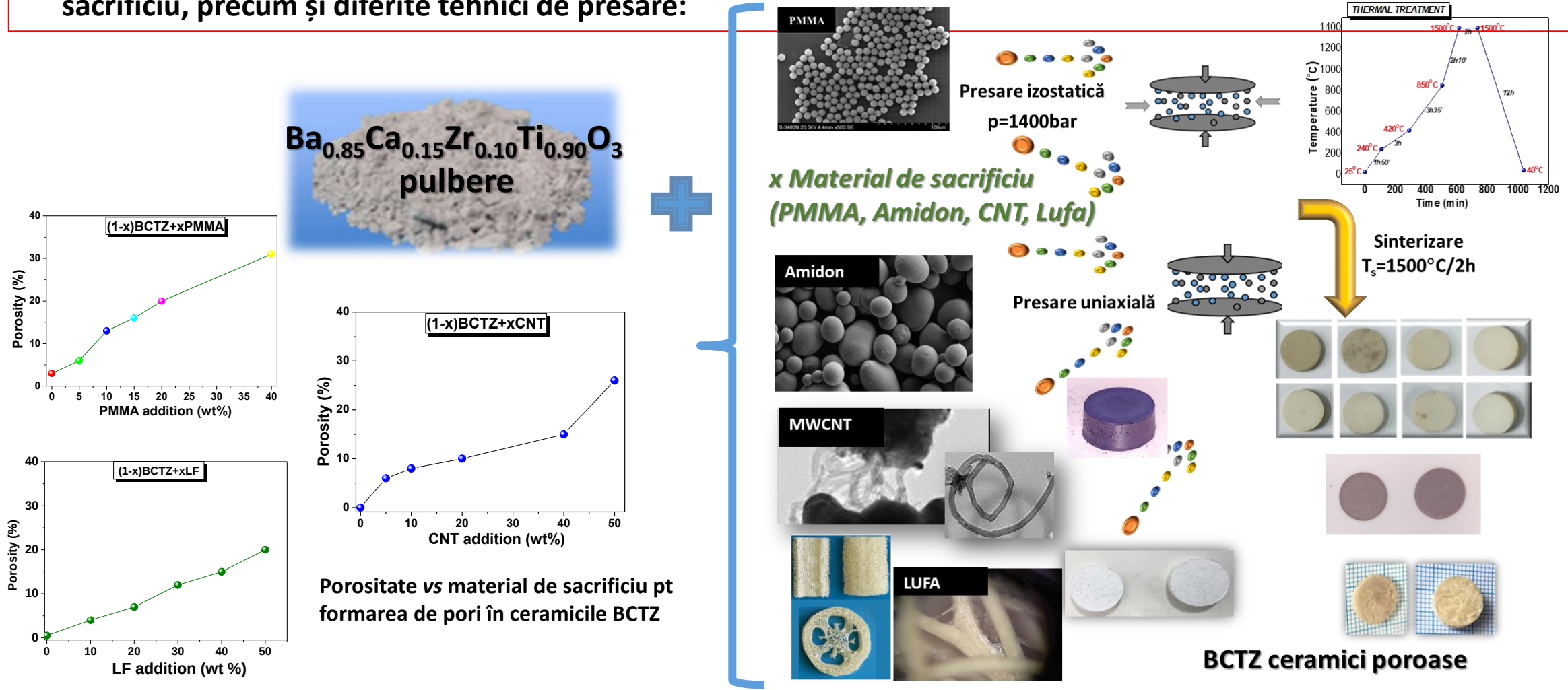
A1.5 - A2.4 - A3.4 Producerea de ceramici poroase fără Pb (cu diferite tipuri de conectivitate a porilor) (activitate în 2021-2022-2023).

Act 2.5 - Caracterizare microstructurală a ceramicilor poroase fără Pb; selecția structurilor cu răspuns piezo-/piroelectric 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).

O2. Producerea de ceramici poroase fără Pb (cu diferite tipuri de conectivitate a porilor)

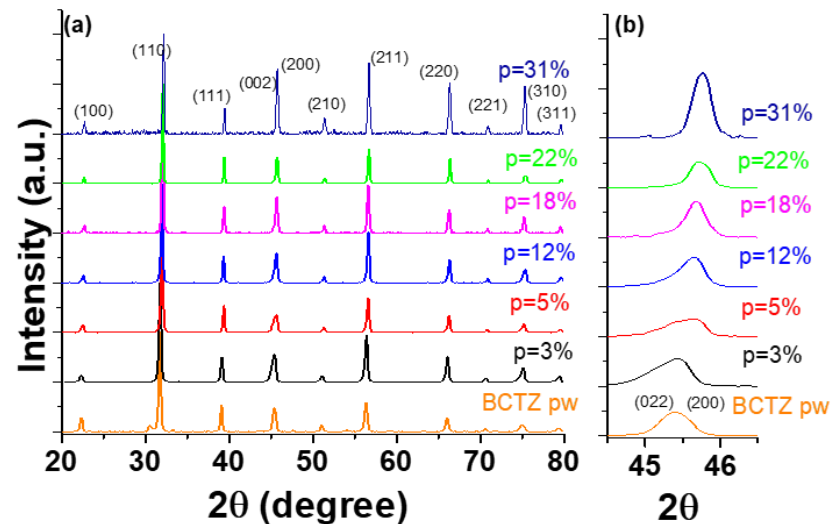
- Au fost produse ceramici de tip $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ cu diferite grade de porozitate folosind diferite materiale de sacrificiu, precum și diferite tehnici de presare:



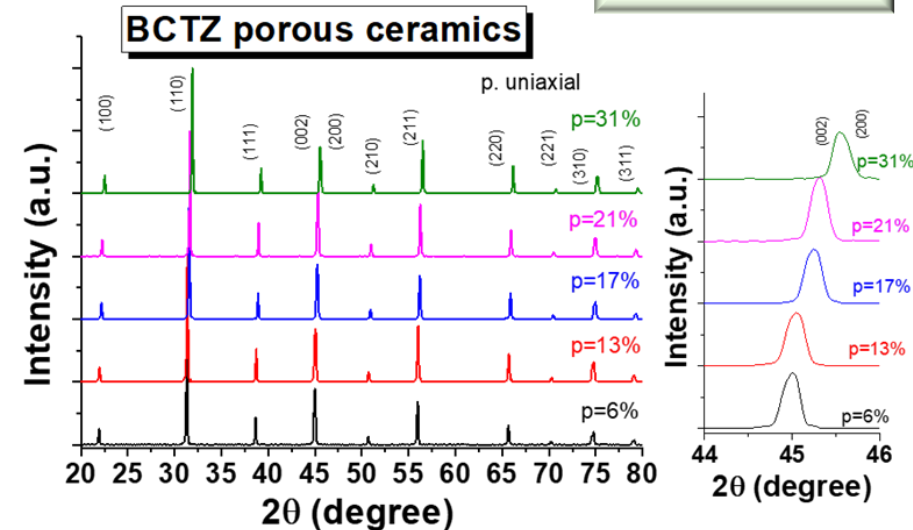
- Rezultatele acestor sinteze, optimizare și proprietățile funcționale ale ceramicilor produse au fost publicate într-o lucrare științifică **Optimization of processing steps for superior functional properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics**, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, V. A. Lukacs, N. Horchidan, F. Doroftei, R. Valois, M. Lheureux, M. H.e Chambrier and L. Mitoseriu, Materials 2022 15 (24), 8809 (ISI=3.4, Q2);

• Analiza structurală prin difracție de radiații X (XRD)

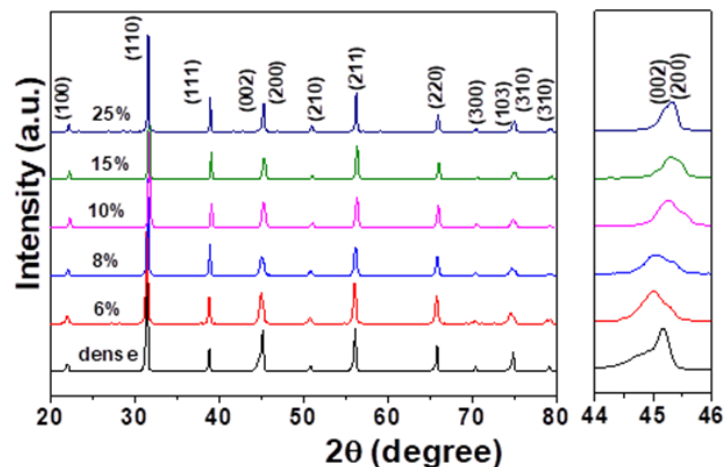
• Presat izostatic



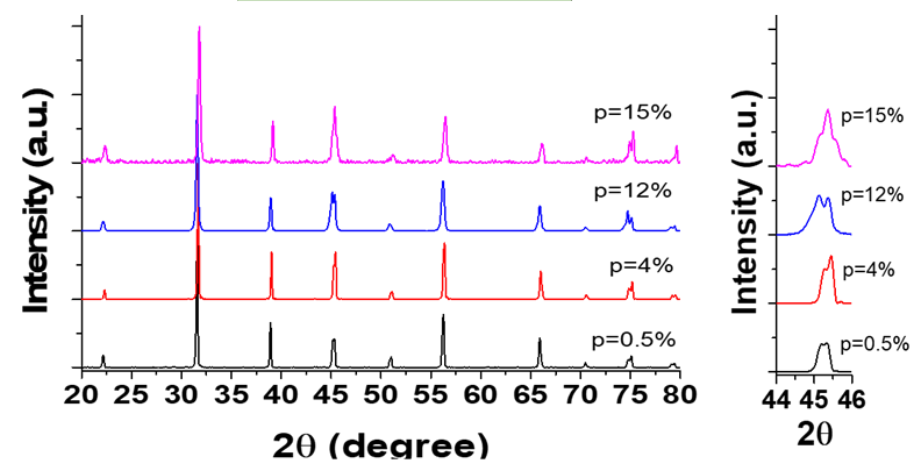
• Presat uniaxial



(1-x)BCTZ+xCNT



(1-x)BCTZ+xLF

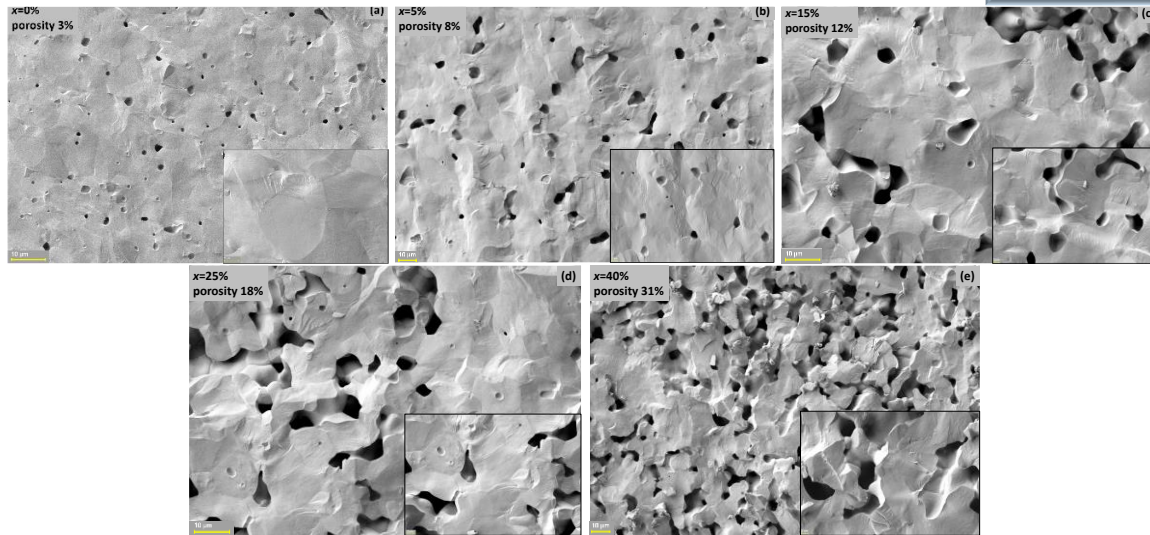


✓ Ceramici poroase BCTZ cu compoziție la MPB prezintă o suprapunere/amestec de faze

• Caracterizarea microstructurală a ceramicelor poroase fără Pb (SEM)

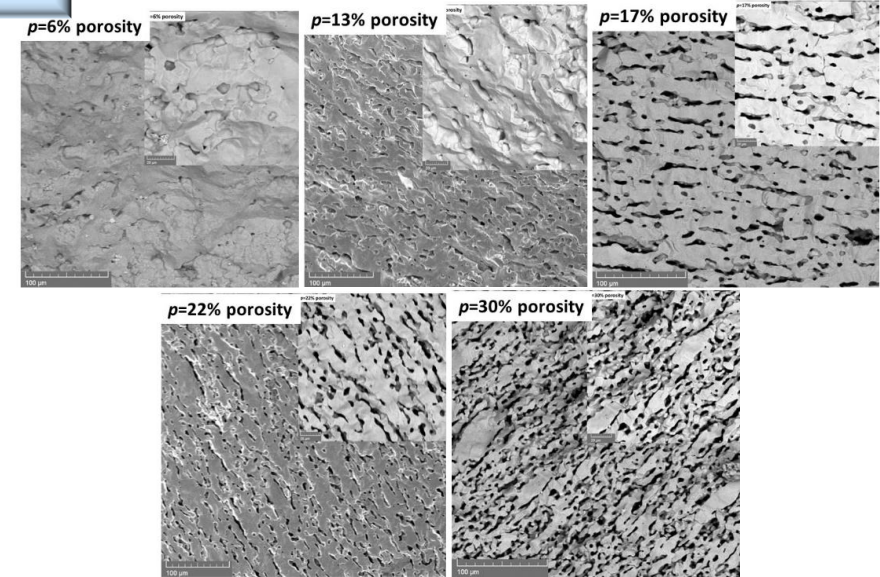
- microstructuri cu diferite grade de porozitate, cu geometrii de pori diferiți, de la forme sferice până la forme alungite, eliptice, și conectivitate microstructurală a fazei feroelectrice active de tip (0-3), (1-3) și chiar (2-2).

• Presat izostatic



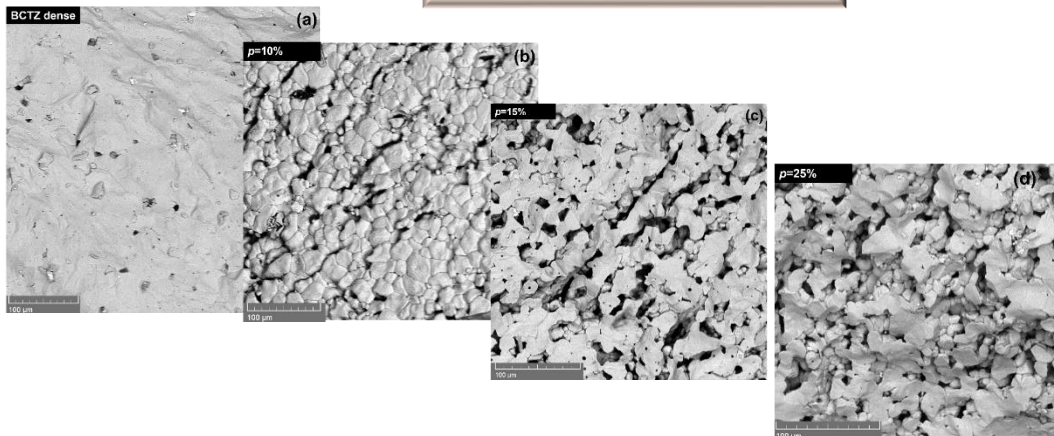
$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{PMMA}$

• Presat uniaxial

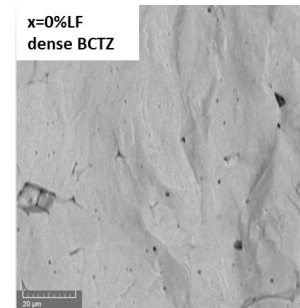


• Presat uniaxial

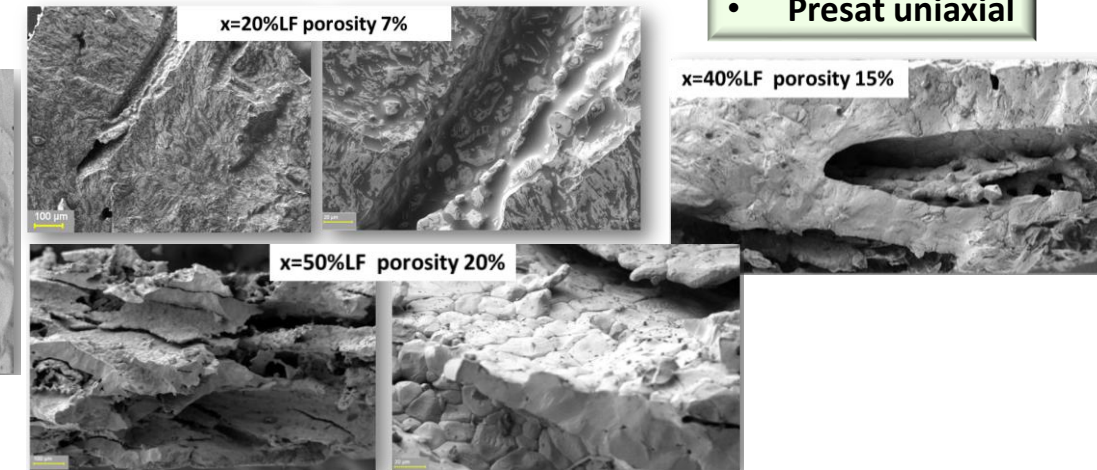
$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{CNT}$



$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{LF}$

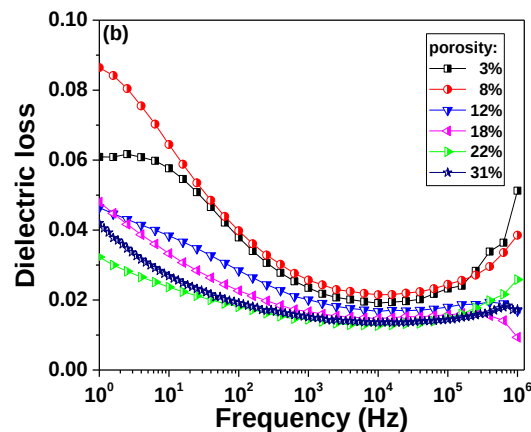
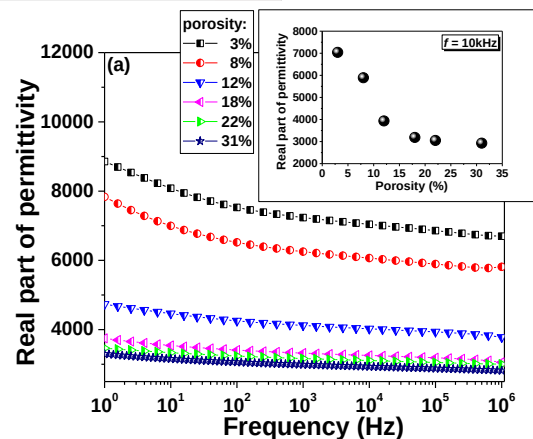


• Presat uniaxial

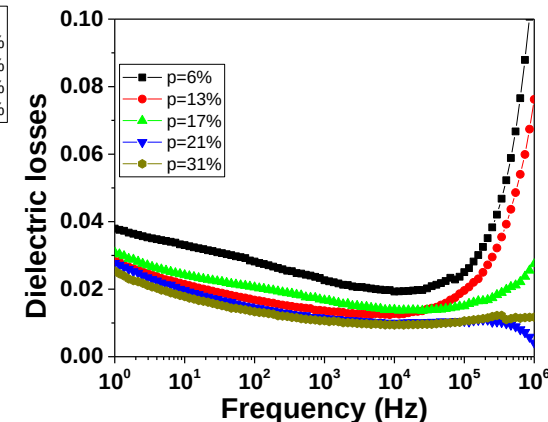
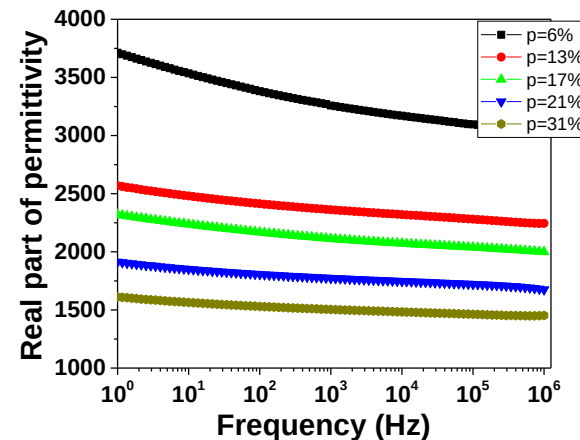


• Proprietățile dielectrice la câmpuri slabe la T_{cam} , $f=1\text{Hz}-1\text{MHz}$

• Presat izostatic



(1-x)BCTZ+xPMMA

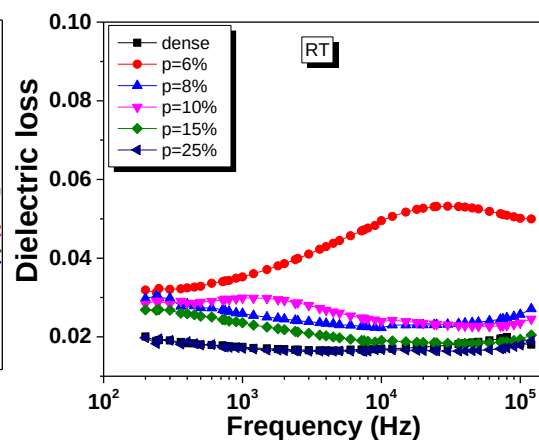
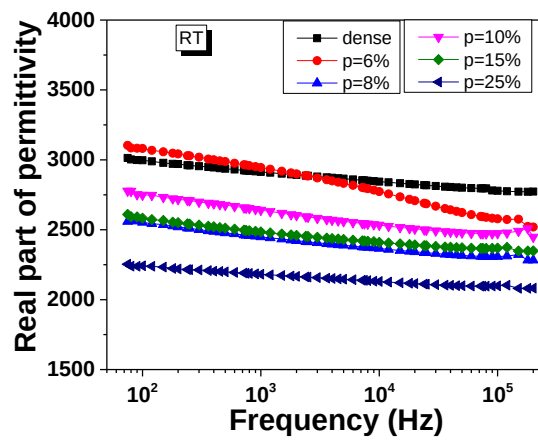


• Presat uniaxial

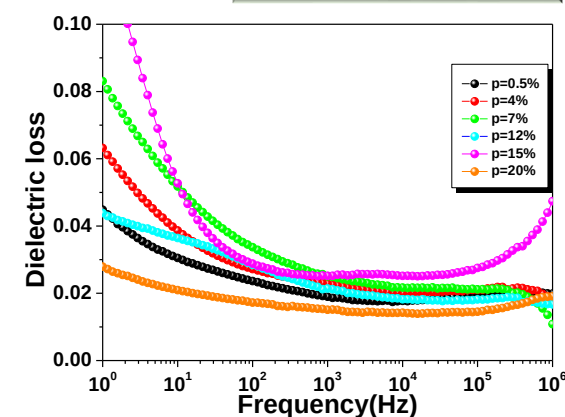
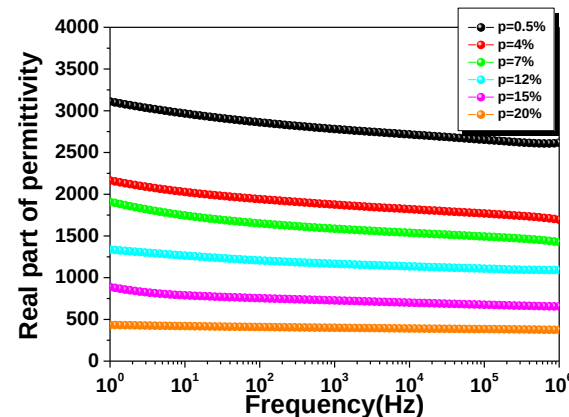
✓ odată cu creșterea gradului de porozitate are loc o scădere a permitivității dielectrice, ca urmare a diminuării fazei feroelectrice de BCTZ, însă o menținere a pierderilor dielectrice la valori mici ($< 2\%$), chiar și pentru o porozitate de 31% în volumul ceramicii feroelectrice BCTZ, indiferent de geometria porilor.

• Presat uniaxial

(1-x)BCTZ+xCNT



(1-x)BCTZ+xLF



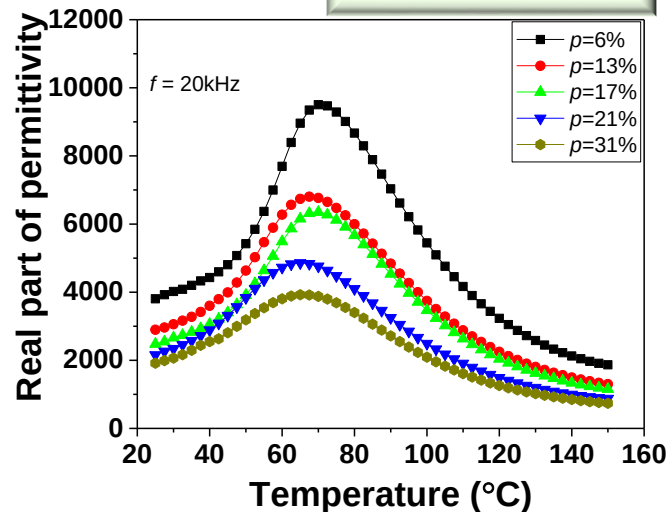
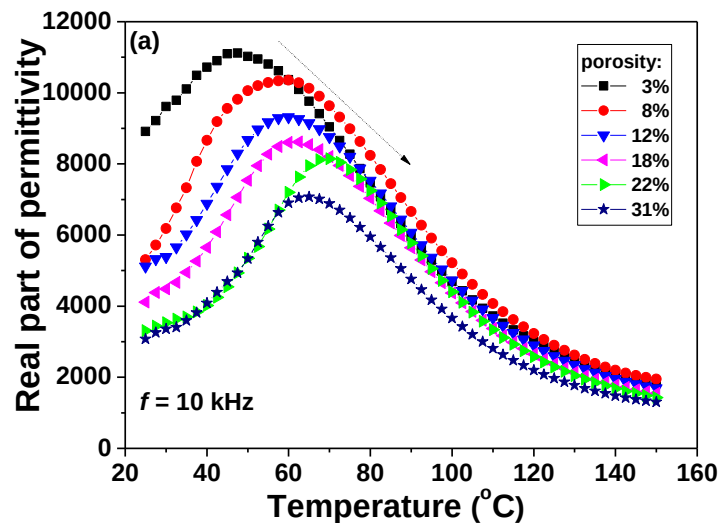
• Presat uniaxial

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

• Presat izostatic

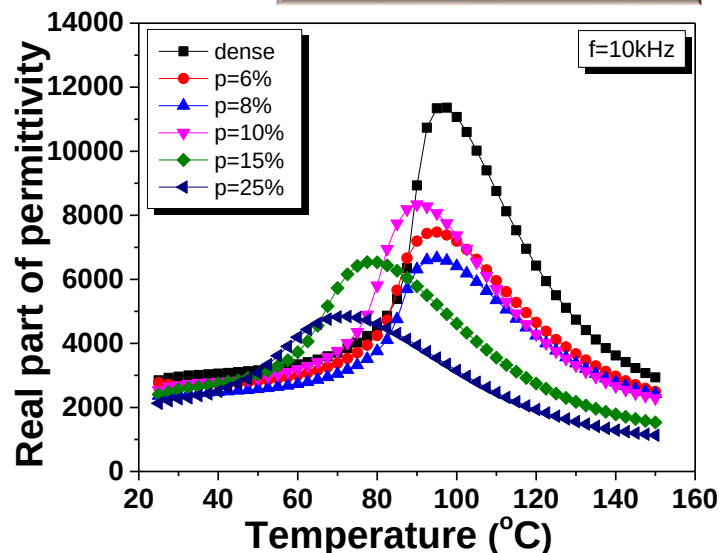
$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{PMMA}$

• Presat uniaxial



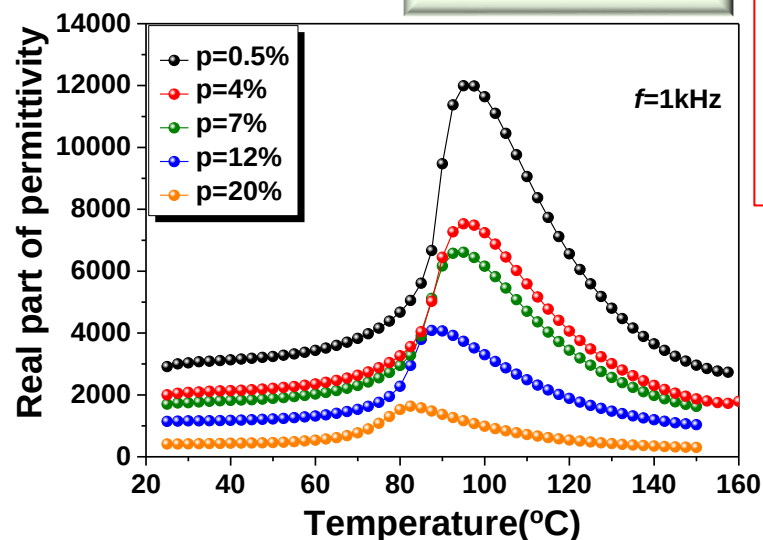
• Presat uniaxial

$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{CNT}$



$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{LF}$

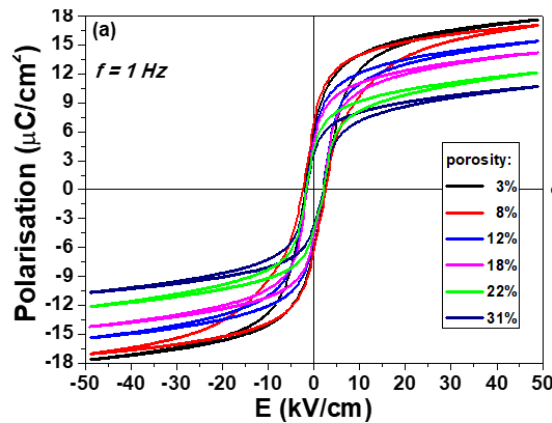
• Presat uniaxial



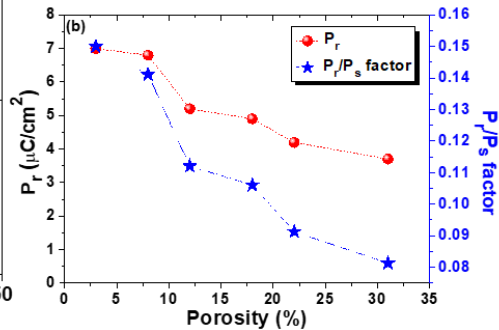
- ✓ ceramicele poroase BCTZ, prezintă o scădere a permitivității dielectrice și o deplasare a temperaturii Curie (T_C), la care are loc tranziția de fază de la feroelectric-paraelectric.
- ✓ Deplasarea T_C este explicată în termenii tensiunilor interne care au loc prin apariția porozității în ceramica BCTZ, precum și a posibilelor modificări structurale datorate ordinii cationilor de Ca și Ba, din sistem.

• Proprietățile feroelectrice – efectul porozității asupra polarizației la câmpuri mari

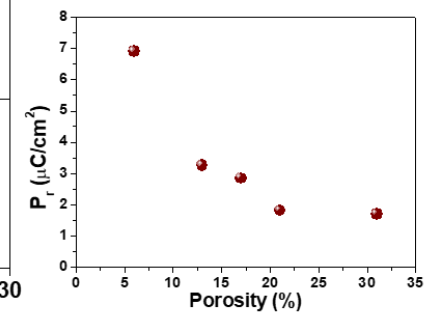
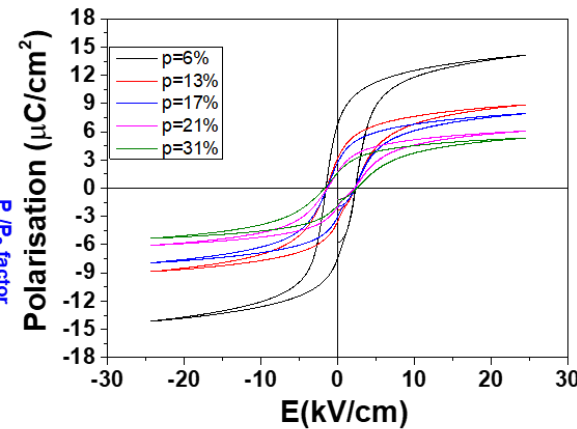
• Presat izostatic



(1-x)BCTZ+xPMMA

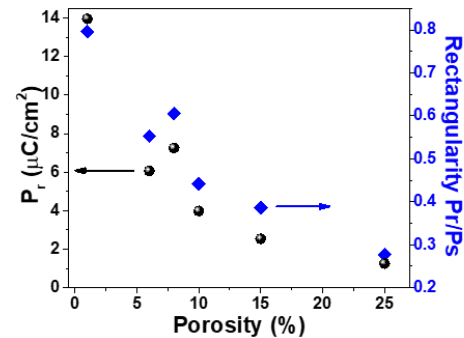
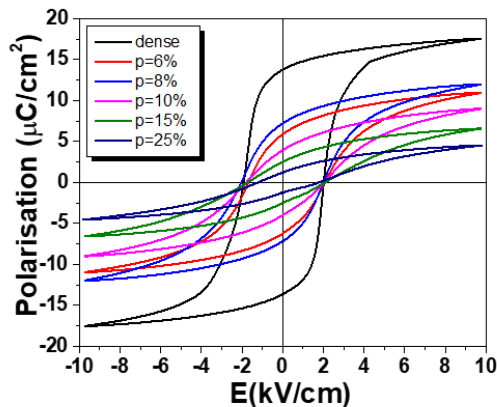


• Presat uniaxial



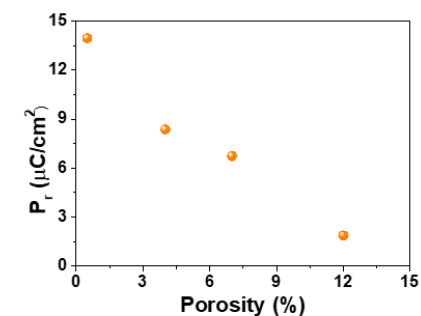
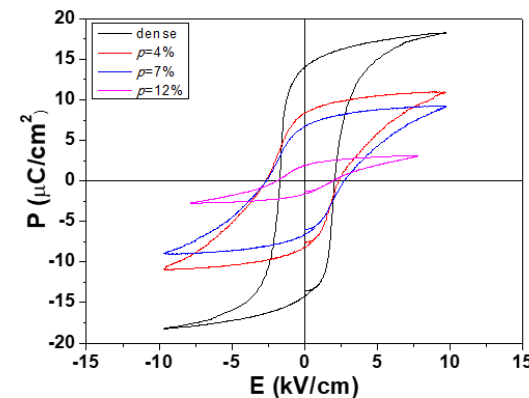
• Presat uniaxial

(1-x)BCTZ+xCNT



(1-x)BCTZ+xLF

• Presat uniaxial



- ✓ Ceramicele preparate prezintă o scădere a polarizației remanente și o diminuare a rectangularității ciclului de histerezis odată cu creșterea gradului de porozitate.
- ✓ Polarizația 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.

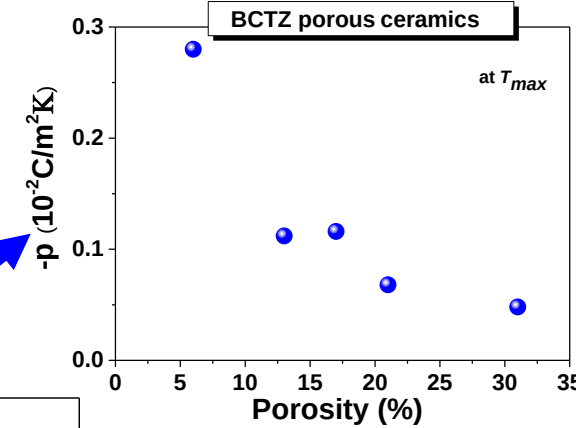
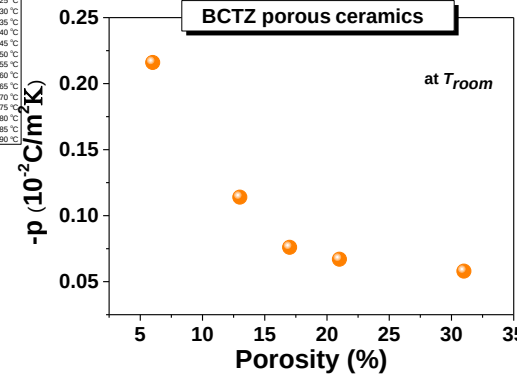
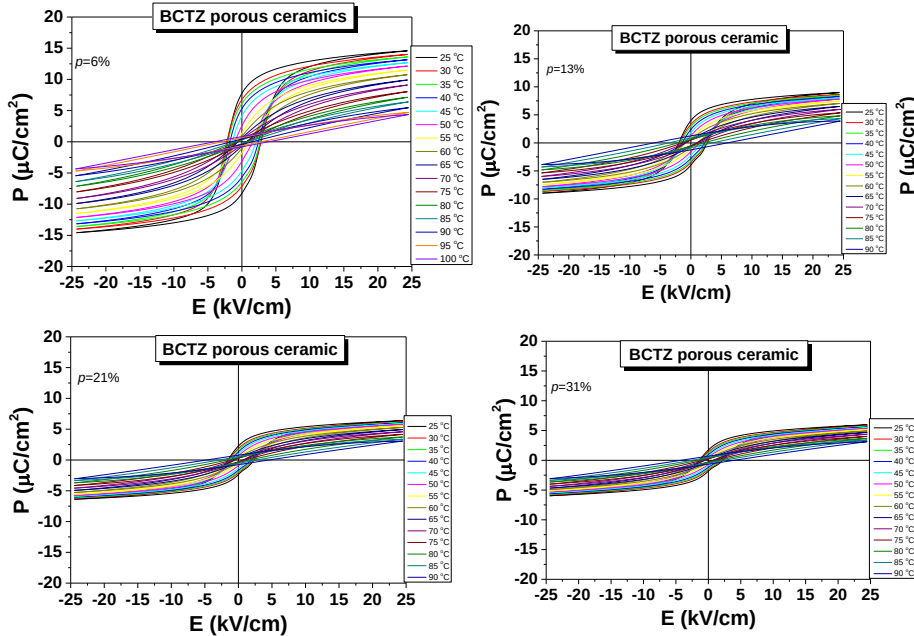
Proprietăți feroelectrice– răspunsul piroelectric

Presat uniaxial

(1-x)BCTZ+xPMMA

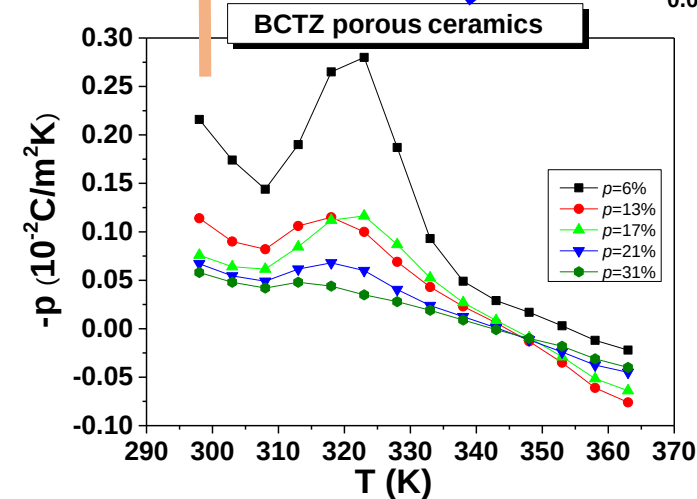
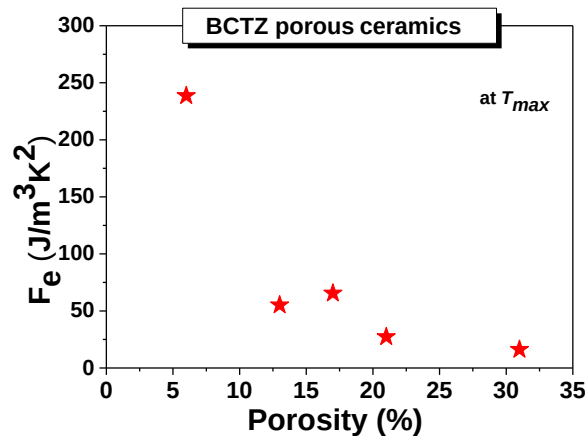
- coeficientul piroelectric

$$p = \frac{\partial P}{\partial t}$$



FOM (F_e) a coeficientului piroelectric

$$F_e = p^2 / \epsilon_0 \epsilon$$



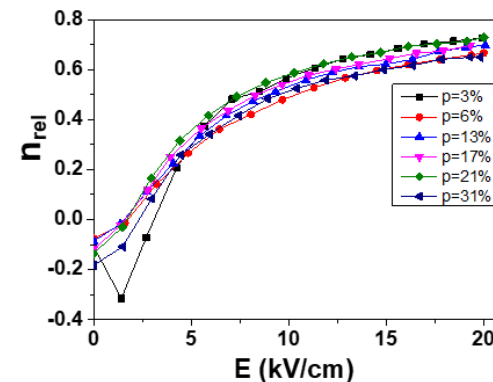
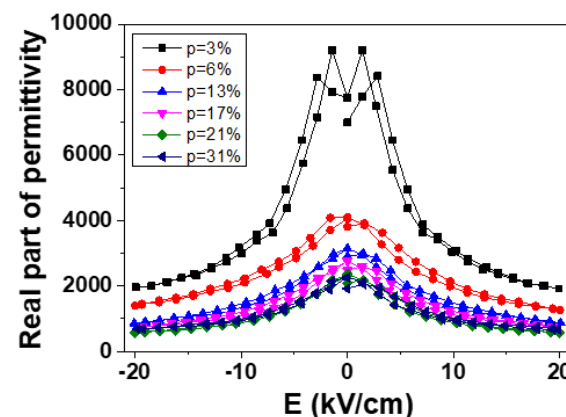
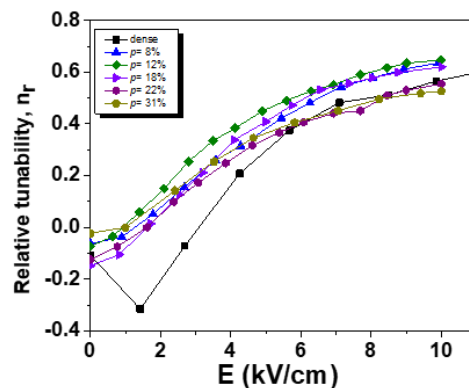
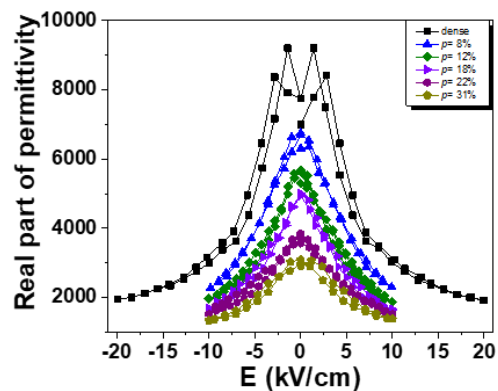
✓ pentru o valoare a temperaturii de 50°C, coeficientul piroelectric prezintă un maxim corespunzător temperaturii Curie al sistemului BCTZ.

• Proprietățile neliniare la câmpuri mari- tunabilitatea

• Isostatic pressed

$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{PMMA}$

• Uniaxial pressed

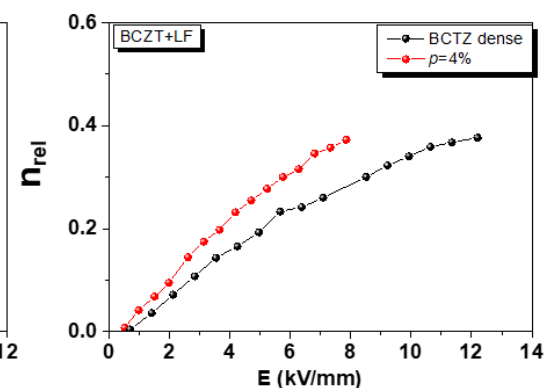
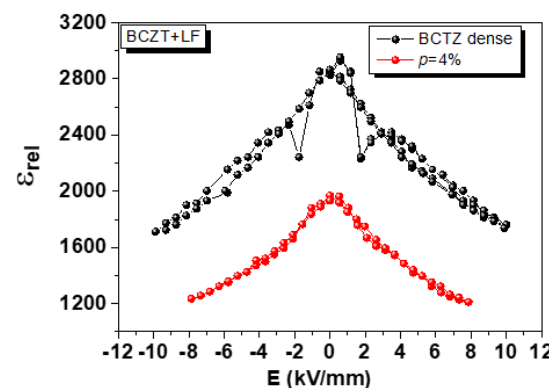
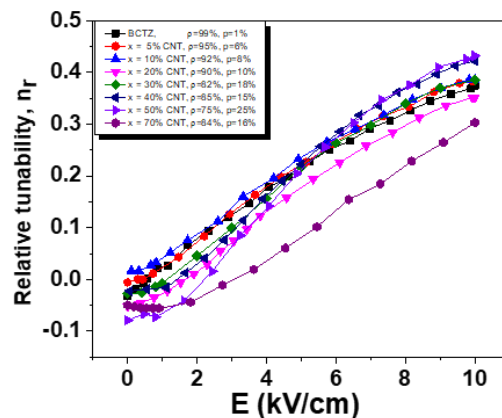
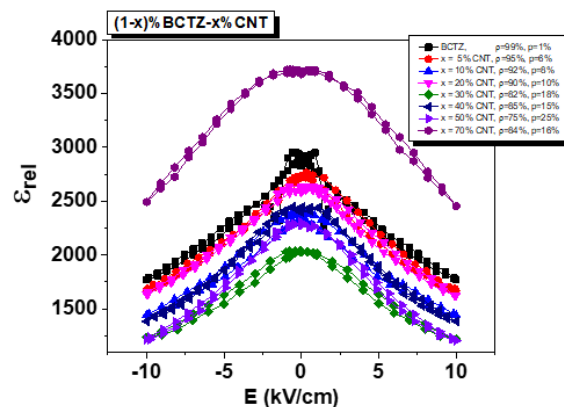


• Uniaxial pressed

$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{CNT}$

$(1-x)\text{BCTZ}+x\text{LF}$

• Uniaxial pressed

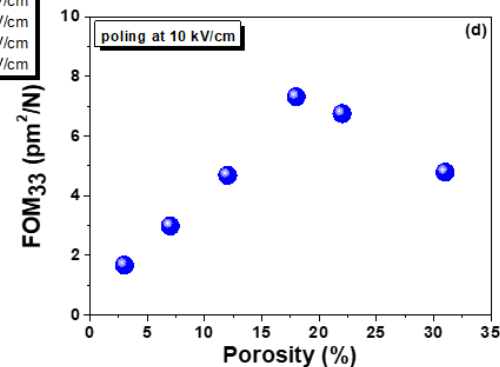
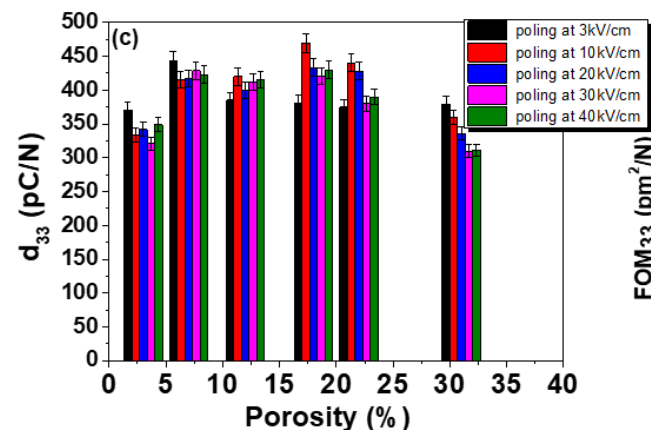
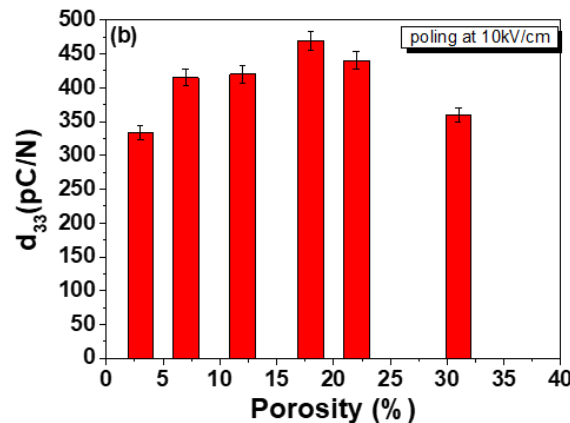
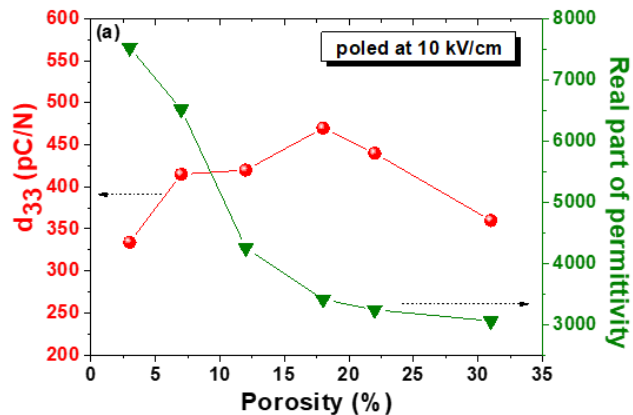


✓ Există un optim de porozitate 12% pentru care tunabilitatea relativă este mai mare decât în ceramica BCTZ densă.

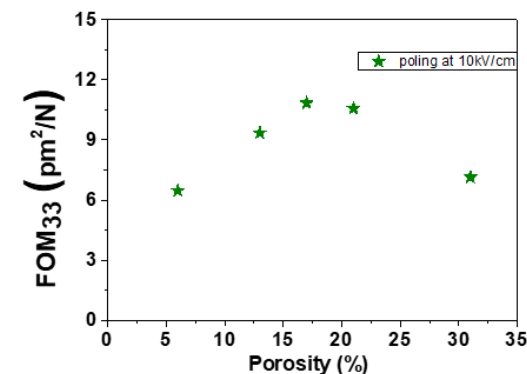
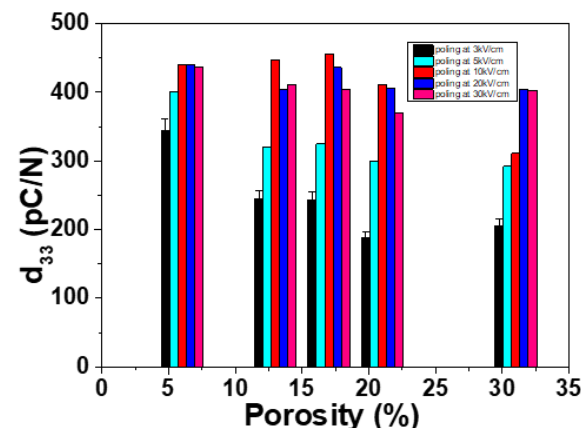
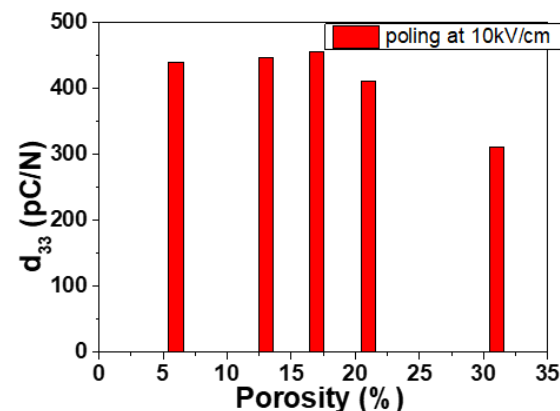
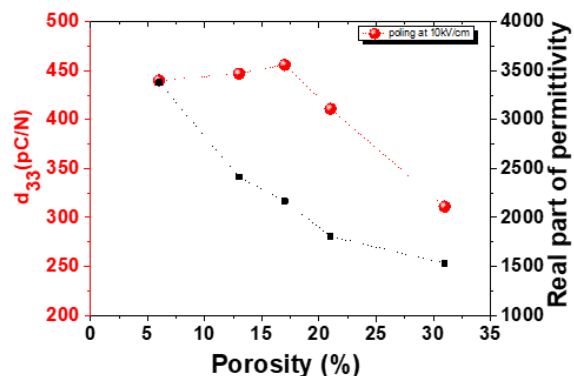
• Coeficientul piezoelectric și Figura de Merit (FOM) a răspunsului piezoelectric

(1-x)BCTZ+xPMMA

• Presare izostatică



• Presare uniaxială



➤ Coeficientul piezoelectric d_{33} crește, în timp ce permitivitatea scade odată cu creșterea porozității – cerințe necesare pentru materiale cu FOM îmbunătățită

- **Figura de merit** de colectare a energiei piezoelectrice (FoM_{ij}) estimează capacitatea materialelor BCTZ pentru aplicații de colectare a energiei → FOM_{33} crește odată cu creșterea porozității până la atingerea valorii maxime de 18%.

• Strain vs. câmp electric (E) – răspunsul piezoelectric invers

• Presare uniaxială

(1-x)BCTZ+xPMMA

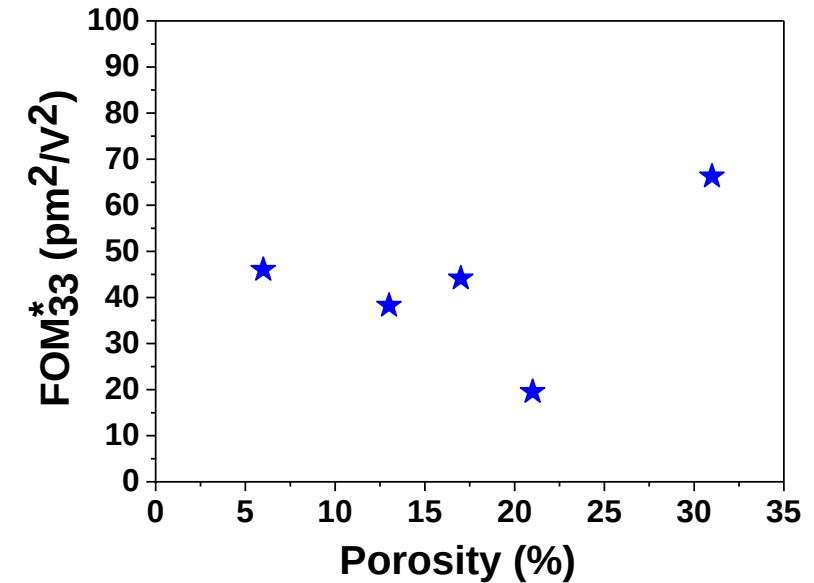
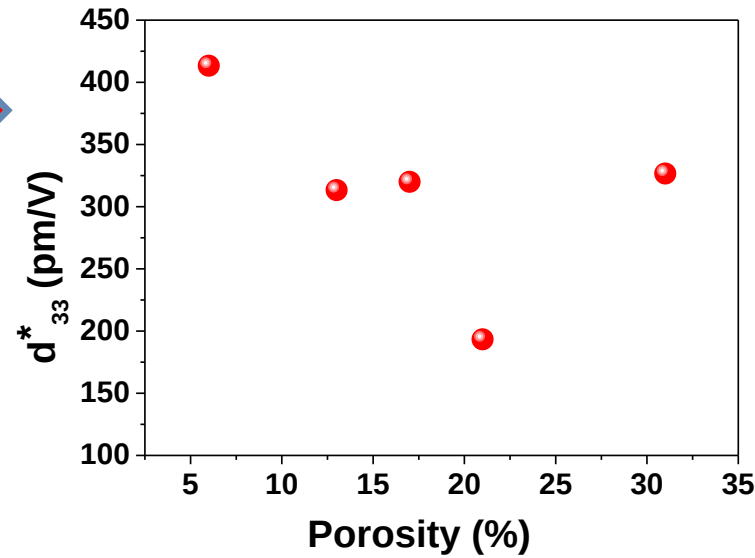
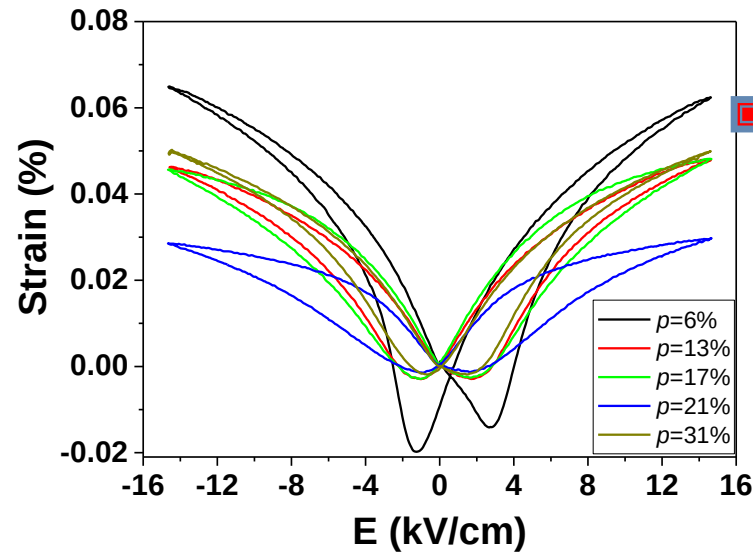
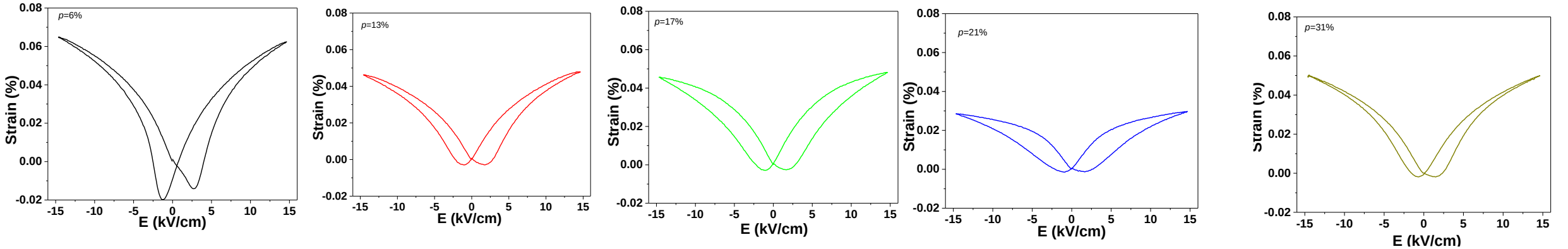


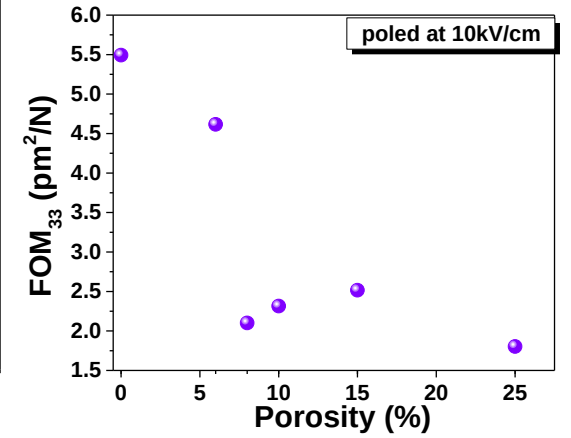
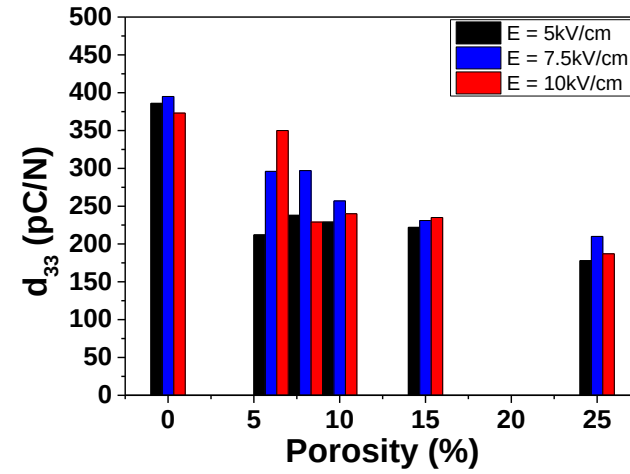
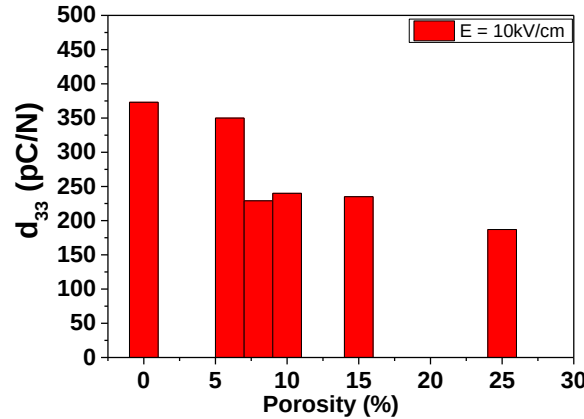
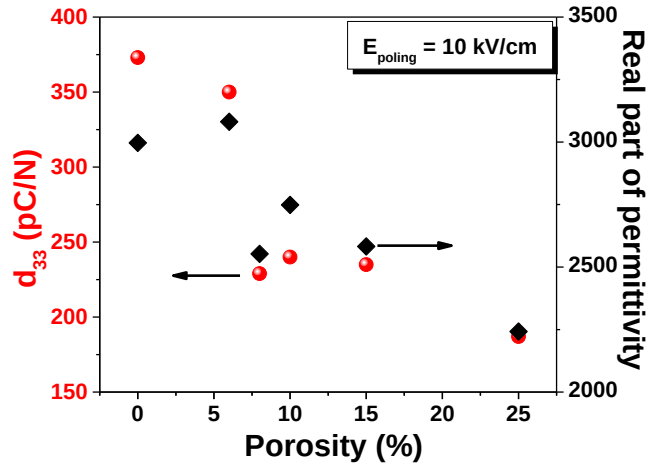
Figura de merit a răspunsului piezoelectric

$$FOM_{ij} = d_{ij}^2 / \epsilon_{33}^T$$

• Răspunsul piezoelectric și Figura de Merit (FOM)

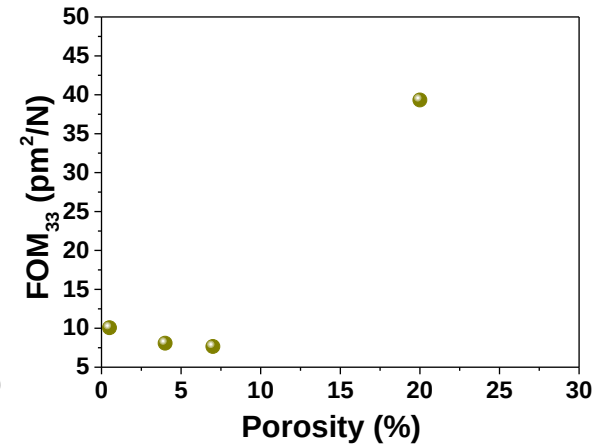
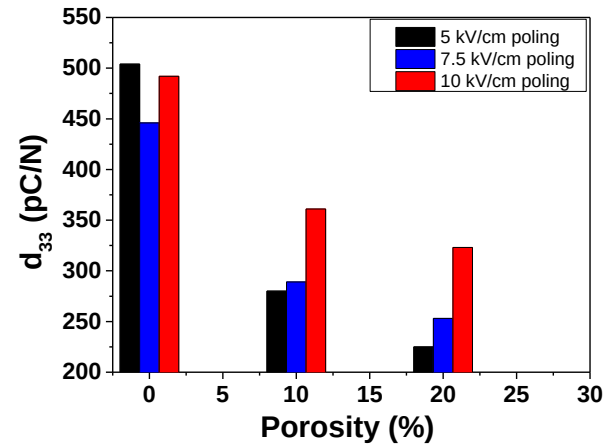
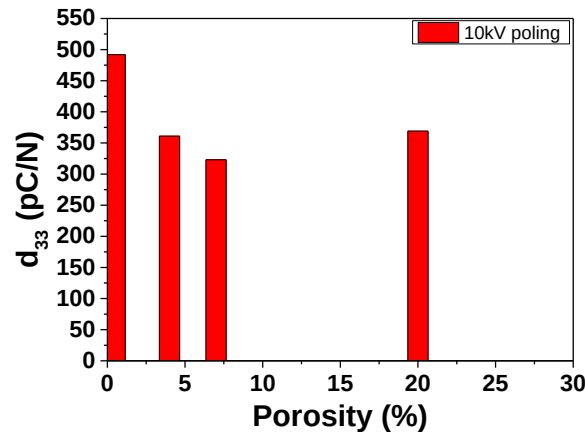
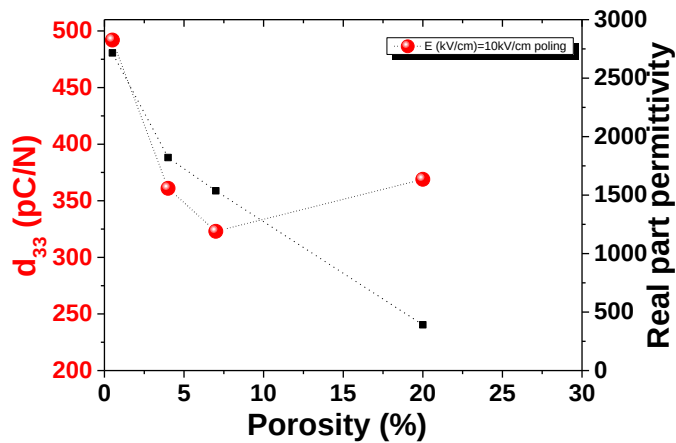
• Presare uniaxială

(1-x)BCTZ+xCNT



• Presare uniaxială

(1-x)BCTZ+xLF



Livrabilele realizate în cadrul O2 a activităților de proiectare, producere și investigare a efectului porozității asupra proprietăților funcționale (dielectrice, feroelectrice, neliniare, piezoelectrice și piroelectrice):

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 necesară pentru selectarea materialului poros pentru aplicații piezoelectrice;**
- (ii) studiul efectului porozității asupra proprietăților feroelectrice măsurate la câmpuri electrice mari ($E \cong 50 \text{ kV/cm}$) 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 valorii coeficientului piezoelectric 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 (BaTiO_3 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

O1. Design de material folosind modele teoretice



***O2. Dezvoltarea de ceramici poroase fără Pb
cu FOM piezo-/piroelectrică îmbunătățite***



***O3. Proiectare de dispozitive experimentale pentru
testarea de ceramicilor poroase produse și optimizate
(senzori piezo- și piroelectrici)***

03. Proiectare de dispozitive experimentale pentru testarea de ceramicilor poroase produse și optimizate (senzori piezo- și piroelectrici)

Proiectarea și producția de dispozitive experimentale care vor demonstra:

- (i) detecția și conversia impulsurilor termice și vibraționale și capacitatea de colectare a structurilor poroase propuse;
- (ii) beneficiile introducerea porozității în materialele feroelectrice în ceea ce privește îmbunătățirea FOM piezo /piroelectric.

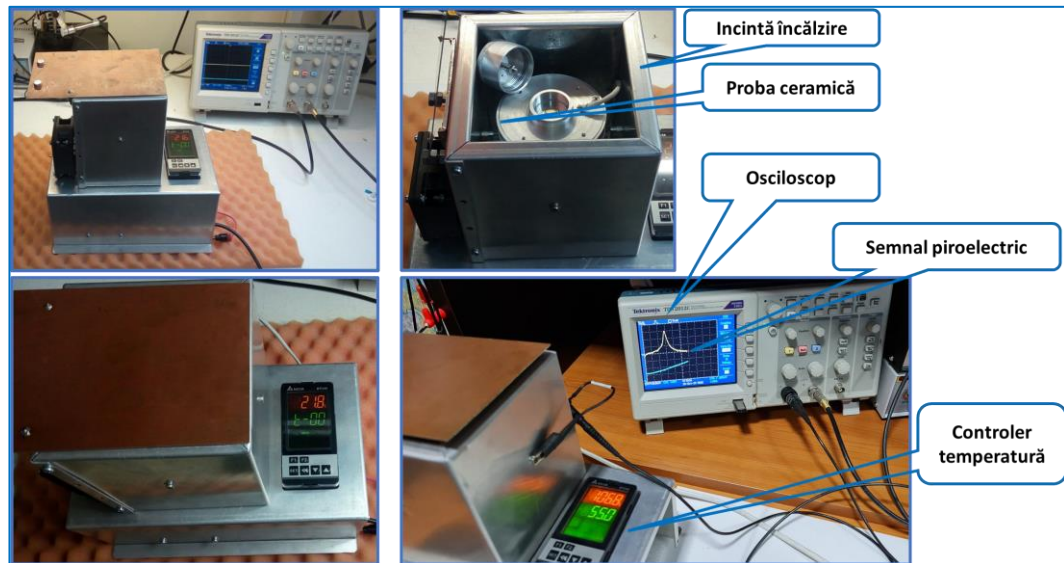
Noutate la nivel național și internațional

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

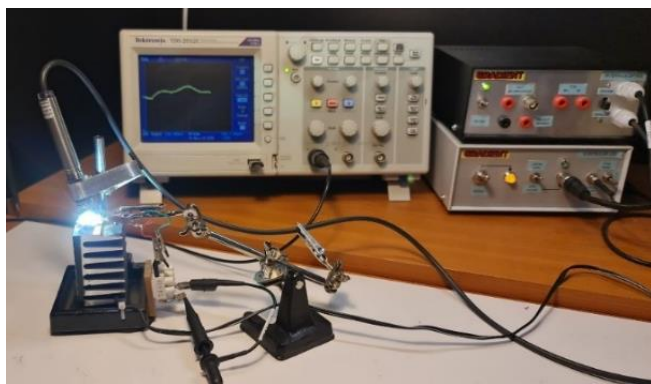
Act 2.7 - Testarea dispozitivului experimental cu diferite tipuri de semnal input, folosind diferite ceramici poroase piezoelectrice pentru integrarea acestora ca senzori în dispozitive pentru colectare de energie.

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

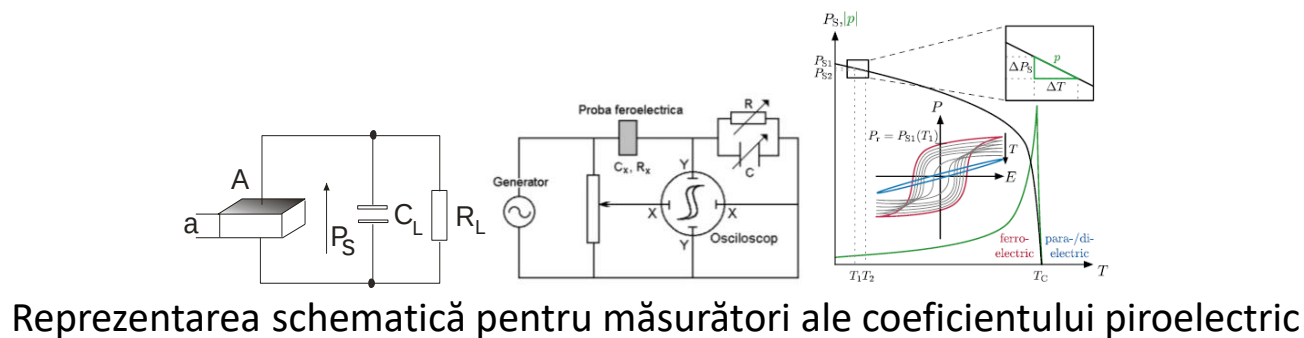
O3. Dispozitive experimentale pentru detecția, conversia și măsurarea impulsurilor termice



Set-up experimental pentru determinarea curenților piroelectrici și calcularea coeficientului piroelectric în ceramici dense și cu diferite grade de porozitate.

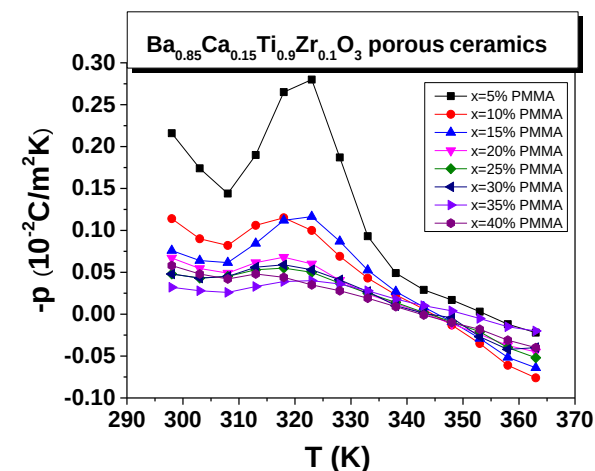
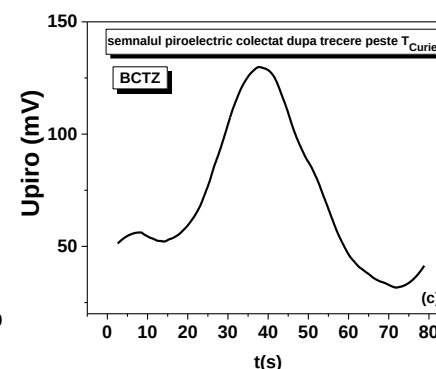
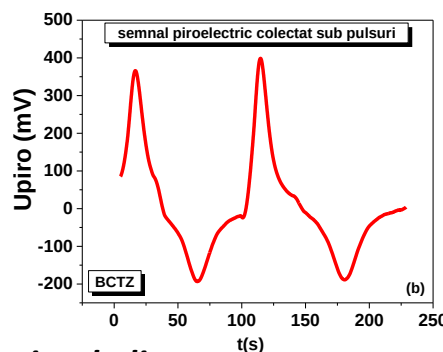
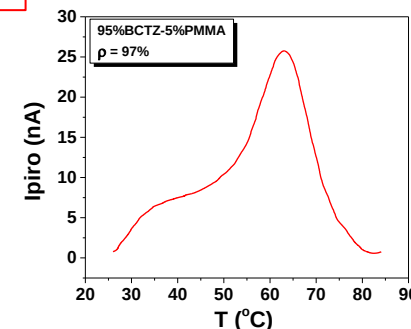
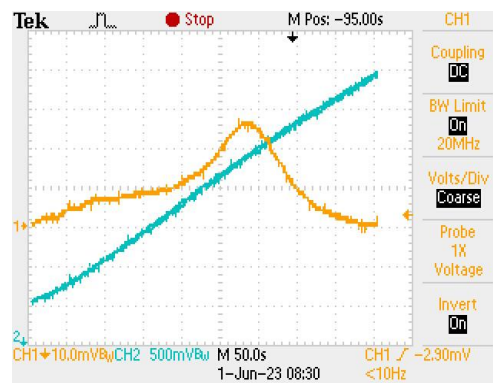


Set-up experimental pentru măsurarea curenților piroelectrice dedicat colectării semnalului electric generat de ceramicile BCTZ piroelectrice încălzite cu LED de putere.



$$p = \frac{\partial P}{\partial T}$$

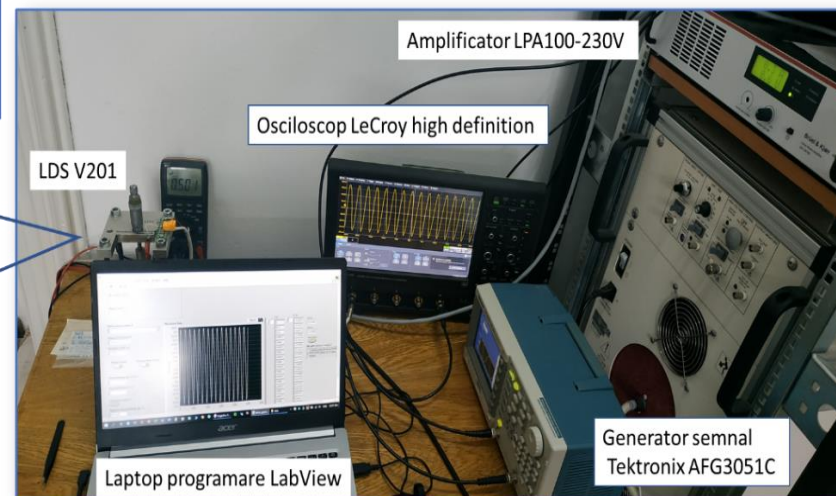
- coeficientul piroelectric



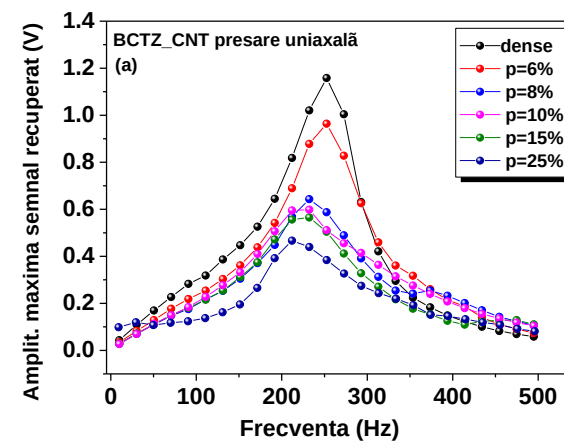
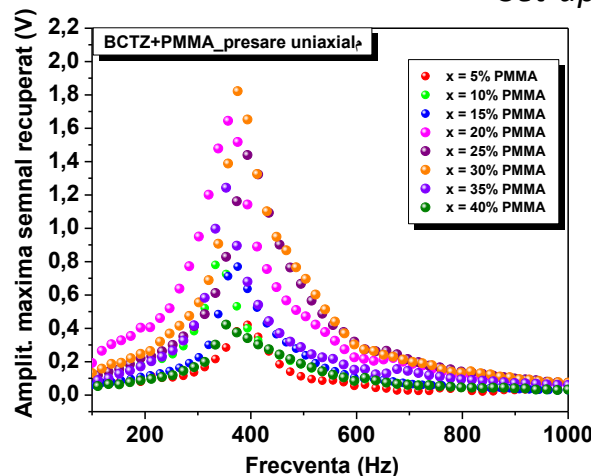
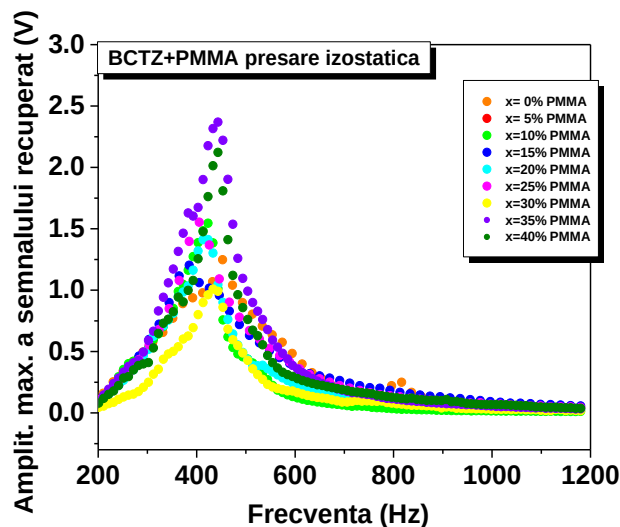
O3. 1. Set-up experimental pentru colectarea de energie folosind stimuli de vibrație mecanică, pentru diferite frecvențe

✓ 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.

Dispozitiv experimental de testare realizat în cadrul proiectului de cercetare pe baza sistemului de vibrație LDS V201 (producator Brüel & Kjær)

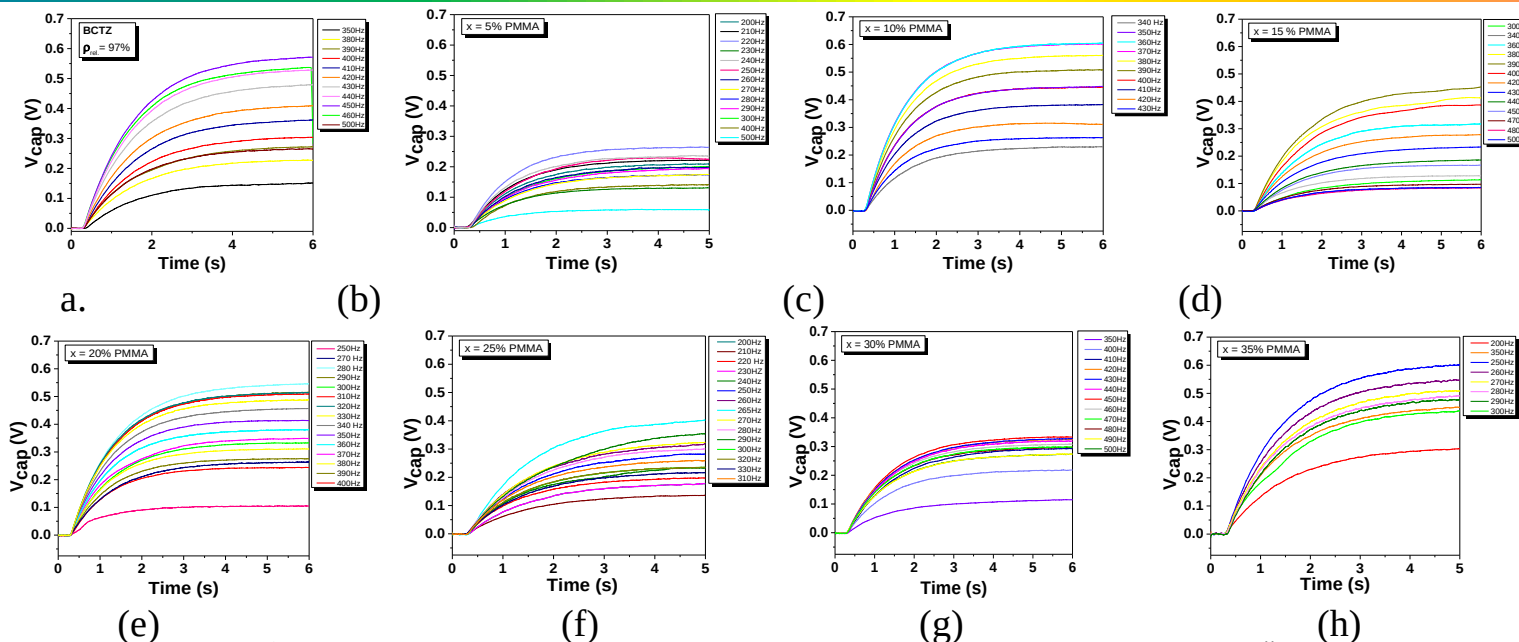
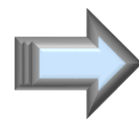


Set-up experimental



Valorile amplitudinii maxime a semnalului înregistrat în funcție de frecvență pentru ceramicile BCTZ poroase obținute prin adăugare ca material de sacrificiu: PMMA - presate izostatic; PMMA - presate uniaxial și CNT- presate uniaxial.

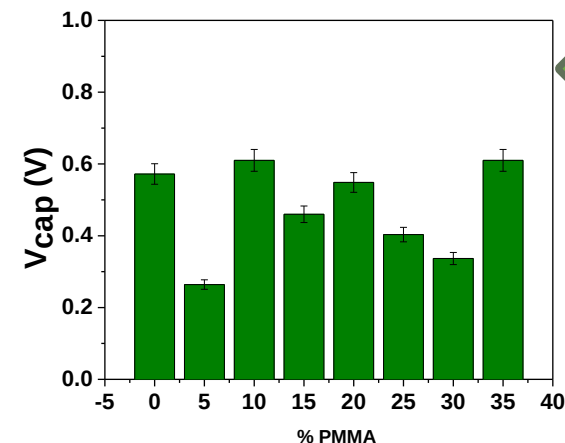
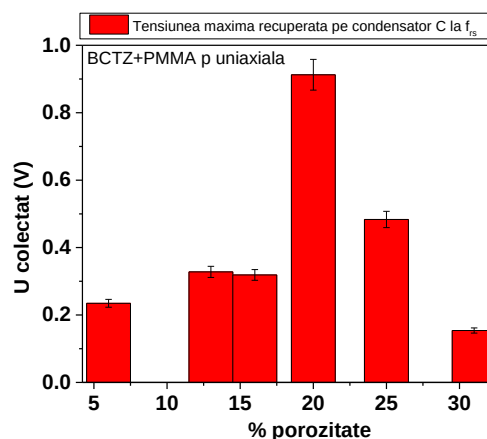
O3. 2. Set-up experimental pentru colectarea de energie folosind stimuli de vibrație mecanică, pentru diferite frecvențe



Valoarea tensiunii de încărcare condensator C pentru ceramici BCTZ obținute prin presare izostatică cu diferite adiții 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).

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.

- ✓ o încărcare foarte rapidă (2s) a condensatorului ceea ce permite o eficiență crescută a sistemului realizat pentru colectare de energie;
- ✓ recuperare maximă în jurul valorii de 0.6 V (izostatic)/0.9 V (uniaxial) pentru adițiile de 10%- 35% PMMA și domeniul de frecvențe (200-400)Hz.



- **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 de energie 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;
- (iii) Protocol de măsurare și de colectare a energie 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 activității A1.6, A2.7 și A3.8 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.

Diseminare, management, coordonare

✓ 8 ISI papers

1. **Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO_3 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. **Optimization of processing steps for superior functional properties of $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 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 BaTiO_3 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)
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 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 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 SrTiO_3 - BaZrTiO_3 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:

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



Diseminare, management, coordonare

✓ pagina web a proiectului: <https://www.uaic.ro/enginpor/>

✓ Participări la **11 conferințe internaționale și 6 conferințe/workshop naționale** cu 29 prezentări din care 2 ca invitat, 19 orale și 8 poster

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

Achiziții de echipamente:

- *Liofilizator* – sistem pentru extragerea apei din pulberi;
- *Mașină de sitat* pulberi;
- *Sistem de vibrație* – într-un domeniu larg de frecvențe,
- *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 manuală* – pentru presarea de pulberi;
- *Reactivi chimici*;
- *Calculatoare performante*.



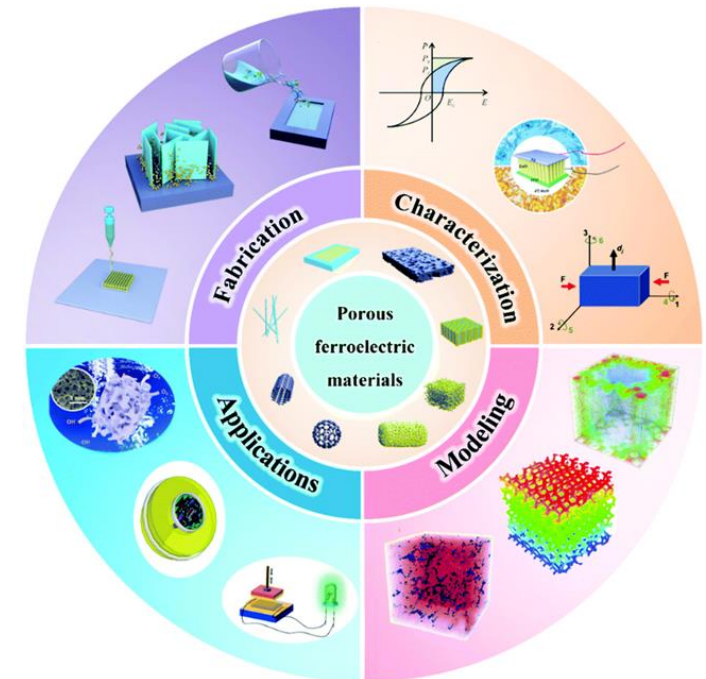
Toate activitățile prevăzute în planul de realizare al proiectului PN-III-P4-ID-PCE-2020-1988 au fost realizate cu succes.

Concluzii

- Au fost produse ceramici poroase fără Pb cu diferite geometrii ale porilor, care prezintă coeficient piezoelectric și Figura de merit FOM_{33} îmbunătățite.



- ✓ Proiectarea și fabricarea materialelor feroelectrice poroase fără Pb a demonstrat că un anumit nivel de porozitate poate fi benefic răspunsului piezoelectric.
- ✓ Ceramicile poroase pot fi utilizate ca senzori în dispozitive pentru aplicații de colectare a energiei electrice.



• M. Yan, et al., Energy Environ. Sci., (2021) 14, 6158

