

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性

景奇 李晓娟

Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity

Jing Qi Li Xiao-Juan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 057701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181790

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无铅四方相钙钛矿短周期超晶格压电效应机理研究

Piezoelectric effect mechanism in lead-free tetragonal perovskite short-period superlattices

物理学报. 2018, 67(7): 77701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172710>

多孔未极化 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 铁电陶瓷单轴压缩力学响应与相变

Mechanical properties and phase transformation of porous unpoled  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics under uniaxial compression

物理学报. 2015, 64(13): 134601 <https://doi.org/10.7498/aps.64.134601>

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere

物理学报. 2017, 66(4): 48101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.048101>

银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究

Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite

物理学报. 2015, 64(13): 137104 <https://doi.org/10.7498/aps.64.137104>

银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究

Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite

物理学报. 2015, 64(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.137102>

铝阳极氧化的多孔结构抑制二次电子发射的研究

Suppressing second electron yield based on porous anodic alumina

物理学报. 2018, 67(3): 37902 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172243>

## 多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性\*

景奇 李晓娟†

(西安工业大学材料与化工学院, 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710021)

(2018年9月30日收到; 2018年12月18日收到修改稿)

在压电陶瓷中增加孔洞数量,可以有效改善陶瓷的静水压优值,提高其压电灵敏性.考虑到铅基压电陶瓷对环境 and 人体的危害,本文以糊精为造孔剂,采用传统固相烧结法制备无铅钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )多孔压电陶瓷.研究烧结温度(1250, 1280, 1300 °C)和糊精含量(5%, 10%, 15%)对 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷晶体结构、孔隙率以及孔形貌特征的影响,探索孔隙率与 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷介电、压电、声阻抗以及静水压优值等性能之间的相关性.结果表明:所有多孔陶瓷表现出三维贯通的开气孔,尺寸约为1—7  $\mu\text{m}$ .烧结温度强烈影响 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的孔隙率,加入10%低沸点的糊精时,1250 °C和1280 °C烧结均获得孔隙率高达58%的多孔 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷;然而1300 °C烧结,陶瓷孔隙率急速下降到13%.1250 °C烧结10%糊精含量的陶瓷表现出高的静水压优值(约 $8376 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ )和低的声阻抗(约2.84 MRayls (1 Rayl = 10 Pa·s/m)).与1250 °C相比,1280 °C烧结的陶瓷晶粒之间的结合力明显增强,有利于提高陶瓷的力学强度.这些优异的性能预示着多孔钛酸钡陶瓷在传感器和水听器领域有着潜在的应用前景.

**关键词:** 无铅压电陶瓷, 钛酸钡, 多孔结构, 静水压优值

**PACS:** 77.84.-s, 81.05.Je, 81.05.Rm

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181790

## 1 引言

多孔压电陶瓷是一种具有高孔隙率的新型陶瓷材料,相比于传统致密压电陶瓷具有许多优异的性能<sup>[1,2]</sup>.高容量的空气相使其具有良好的隔热性、隔音性,低的声阻抗和高的静水压优值也使多孔压电陶瓷在各类电子设备中具有广泛的应用前景,是制备水声换能器、超声换能器、传感器等设备的重要材料<sup>[3-5]</sup>.此外,多孔压电陶瓷的研究也有利于制备具有压电性能的多孔生物陶瓷材料,对于拓宽骨组织生物材料在临床医学上的应用也具有重要的意义<sup>[6]</sup>.目前有关多孔压电陶瓷的研究主要集中在铅基陶瓷<sup>[7-11]</sup>,但铅是一种对人体和环境危害极大的有毒重金属,铅基陶瓷在制备、使用和废弃时都会造成铅污染.因此,开发无铅多孔压电陶瓷就

成为如今多孔材料领域的研究热点<sup>[4,5,12-14]</sup>.

钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )是发现最早的一类无铅压电陶瓷,具有优异的介电、压电和铁电等性能<sup>[12-14]</sup>,广泛应用于多层陶瓷电容器(MLCC).传统 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷多以致密陶瓷出现在电子元器件中,对于多孔 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的研究相对较少<sup>[14,15]</sup>.Kim等<sup>[15]</sup>以马铃薯粉作为造孔剂,采用高能球磨法制备多孔 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷,最大孔隙率仅为25%.Li等<sup>[14]</sup>以高岭土为造孔剂,采用冷冻铸造成型工艺成功制备了高孔隙率(70%)的二维定向贯通的多孔 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷.然而,该方法的不足之处是成型制品的尺寸和形状受到限制,工艺复杂,成本高.添加造孔剂方法具有制备工艺简单、成本低廉、孔径大小和结构可调控等优势,非常适合大规模工业生产.以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为造孔剂,Tan和Li<sup>[16]</sup>合成了多孔 $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 陶瓷,孔隙率

\* 国家自然科学基金(批准号: 51602242, 51772235)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [lixiaojuan28@163.com](mailto:lixiaojuan28@163.com)

可达 43%.

糊精作为一种常用的造孔剂<sup>[17]</sup>, 在水中具有胶凝性, 在电子陶瓷成形工艺中作为保护剂, 可以提高坯料的可塑性、稳定性和生坯强度. 除了用作造孔剂外, 糊精在陶瓷粉料造粒和压片中还可用作黏结剂, 避免不必要的杂质的引入, 减小孔径分布变宽的可能性, 提高孔径结构与形貌的可调控性. 另外, 糊精还是一种绿色环保材料, 无毒性, 是食品工业中的基础原料之一. 对于添加造孔剂工艺而言, 孔隙率和陶瓷强度强烈依赖于造孔剂含量和煅烧温度, 孔隙分布的均匀性依赖于陶瓷粉料和坯体的制备工艺.

综上, 本文选择在 BaTiO<sub>3</sub> 中添加糊精作为致孔剂, 采用传统陶瓷固相烧结法制备了多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷. 研究糊精掺杂量和烧结温度等工艺对陶瓷晶体结构、孔隙率、气孔形貌特征的影响规律, 获得最佳制备工艺参数. 探索孔隙率对陶瓷介电、压电以及声阻抗和静水压优值的影响规律并分析其微观机理.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

本实验将 BaCO<sub>3</sub> (99%) 和 TiO<sub>2</sub> (99%) 粉末作为初始原料, 按化学计量比计算出各药品所需要的质量, 然后进行称量. 将称量好的原料放入球磨罐中, 以玛瑙球和酒精为介质球磨混合 8 h. 干燥后压制成柱状, 从常温以 3 °C/min 升高到 850 °C 预烧 2 h, 并随炉冷却. 预烧后的原料分别加入 5 wt.%, 10 wt.% 和 15 wt.% 的糊精作为致孔剂再次球磨 11 h, 将得到的粉体干燥过筛后直接压制成直径为 8 mm, 厚度为 1.2 mm 的圆片状坯体, 在 250 MPa 下冷等静压成型, 保压 1 min, 最后将圆片状坯体分别在 1250, 1280 和 1300 °C 下烧结, 保温 2 h 后随炉冷却至室温. 将陶瓷样品磨成 0.5 mm 厚度, 被银后在 550 °C 下保温 20 min 完成渗银. 之后样品在常温下的硅油中以 1—3 kV/mm 直流电场极化 20 min.

### 2.2 分析测试

将烧结后的样品研磨成粉体, 用布鲁克 D8 advance X 射线衍射仪 (XRD) 检测其晶体结构. 渗银前用阿基米德排水法测量样品的体积密度和

孔隙率, 用日立 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品断面的微观形貌. 使用 ZJ-6A 准静态测量仪测量陶瓷的压电应变常数 ( $d_{33}$ ), 用 Agilent 精密阻抗分析仪测试样品的电容 ( $C$ ) 和谐振-反谐振频率 ( $f_r, f_a$ ), 结合陶瓷样品尺寸和密度, 计算介电常数 ( $\epsilon_r$ ), 平面机电耦合系数 ( $k_p$ ) 以及弹性柔顺系数 ( $S_{11}^E$ ), 获得压电应变常数  $d_{31}$ , 利用下列公式计算陶瓷声阻抗 ( $Z$ ) 以及静水压优值 (HFOM):

$$Z = \rho D f_r, \quad (1)$$

$$\text{HFOM} = d_h \cdot g_h, \quad (2)$$

$$d_h = d_{33} + 2d_{31}, \quad (3)$$

$$g_h = d_h / \epsilon_r, \quad (4)$$

其中  $\rho$  为陶瓷密度,  $D$  为陶瓷直径,  $d_h$  为静水压压电系数,  $g_h$  为静水压电压系数.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的微观结构与孔隙率

图 1 为添加不同糊精含量的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷粉体的 XRD 衍射图. 通过与四方结构 BaTiO<sub>3</sub> 标准卡片 (PDF: 74-2491) 比对可以看出, 所有衍射峰与标准卡片完全符合, 表明糊精的添加并不影响 BaTiO<sub>3</sub> 的结构, 所有陶瓷均为四方钙钛矿结构 ( $P4mm$ ), 没有杂相出现. 随着糊精含量的增加, 陶瓷粉体的衍射峰没有发生偏移, 说明糊精的加入不会影响 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶格尺寸.

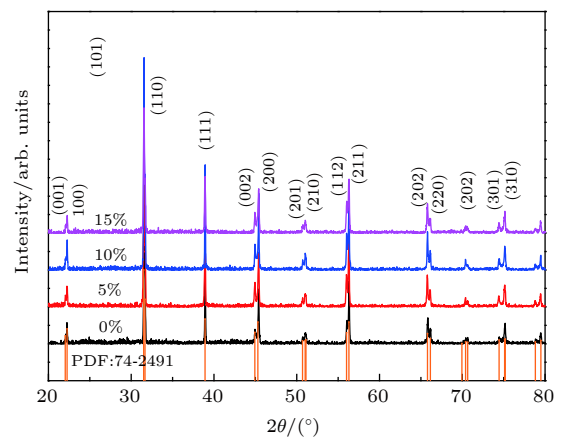


图 1 不同糊精含量的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷粉体的 XRD 图谱  
Fig. 1. XRD of BaTiO<sub>3</sub> ceramics powder with different dextrin content.

图 2 为不同烧结温度下, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷孔隙率及其相对密度随糊精含量变化的关系图. 从图中可

以看出在 1250, 1280 和 1300 °C 三种温度下, 随着烧结温度的提高, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的孔隙率降低而相对密度升高. 随着糊精含量的增加, 1250 °C 和 1280 °C 烧结陶瓷的孔隙率先减小后急剧增加并保持几乎不变或稍微下降的趋势, 相对密度变化趋势基本与之相反. 5% 糊精掺杂时, 孔隙率的下降可能归因于糊精受热膨胀, 使得 BaTiO<sub>3</sub> 反应温度下降, 促进烧结过程, 导致孔隙率下降<sup>[14]</sup>. 当掺杂糊精含量为 10% 时, 1250 °C 和 1280 °C 烧结陶瓷的孔隙率达到最大值, 约为 58%, 这一数值明显高于以前的报道 (约 18%—34%)<sup>[8,15–18]</sup>. 然而, 1300 °C 烧结陶瓷的孔隙率急剧下降到了 13%—18%, 表明烧结温度是影响陶瓷孔隙率及体积密度的重要因素.

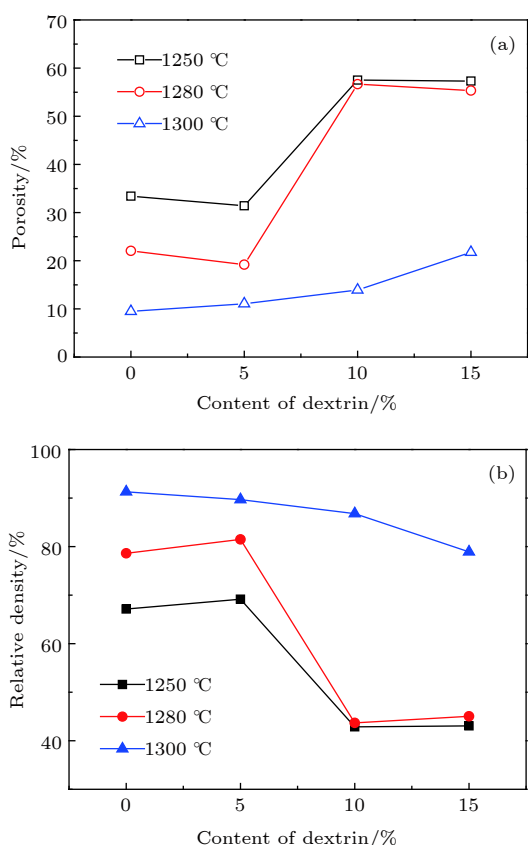


图 2 多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷孔隙率和体积密度随加入糊精量的变化曲线 (a) 孔隙率; (b) 相对密度

Fig. 2. Variation of porosity and density as a function of dextrin content in BaTiO<sub>3</sub> ceramics: (a) Porosity; (b) relative density.

由图 2 可知, 糊精添加量为 10% 时, 1250 °C 和 1280 °C 烧结的陶瓷具有高的孔隙率. 为了进一步了解陶瓷的孔隙结构与形貌, 图 3(a)—图 3(c) 分别展示了 1250, 1280 和 1300 °C 烧结温度下, 10%

糊精含量的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷断面的 SEM 照片. 其中图 3(a) 插图为 10000 倍放大时糊精的 SEM 照片, 可以看出, 添加的糊精为微米级, 尺寸在 2—10 μm 之间, 基本呈现类球形形状. 由图 3(a)—图 3(c) 可以看出, 随着烧结温度的升高, 陶瓷的孔隙率下降, 致密性提高 (见图 3(c)), 这与图 2 测试结果相一致. 对于图 3(a) 和图 3(b), 陶瓷表现出高的孔隙率, 气孔呈现三维贯通结构, 表明该陶瓷气孔为开气孔; 整个样品中气孔分布均匀, 孔隙尺寸范围分布较宽约 1—3 μm, 小于糊精尺寸, 这可能是由于烧结过程中陶瓷晶粒的长大.

为了进一步比较 1250 °C 和 1280 °C 烧结后 10% 糊精含量的陶瓷晶粒尺寸以及晶粒之间的结合情况. 图 4(a) 和图 4(b) 分别给出了 1250 °C 和 1280 °C 烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷放大 20000 倍的 SEM 照片. 从图中可以看出, 1250 °C 烧结的陶瓷平均晶粒尺寸 (< 1 μm) 小于 1280 °C 烧结的平均晶粒尺寸 (约 1.5 μm). 除此之外, 1250 °C 烧结的陶瓷晶粒之间结合不紧密, 晶粒与晶粒之间没有出现明显的烧结收缩颈, 暗示晶粒之间结合力较弱, 这种结构不利于陶瓷机械强度的提高. 然而, 1280 °C 烧结的陶瓷晶粒之间结合紧密, 表现出明显的、成熟的烧结收缩颈. 烧结颈的形成有利于搭建类似于石拱桥的骨架结构, 这种结构有利于提高多孔陶瓷的力学强度, 提高后续加工的可操作性.

### 3.2 电学性能

图 5(a) 和图 5(b) 分别为 1250 °C 和 1280 °C 烧结时多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在 20 °C 常温极化和 120 °C 高温极化工艺下压电应变常数  $d_{33}$  随糊精添加量的变化曲线. 由图可知多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $d_{33}$  随着糊精添加量的增大逐渐降低, 这一规律与多孔 PZT 陶瓷完全一致<sup>[18,19]</sup>. 由压电方程可知, 压电应变常数  $d_{33}$  反映的是应力作用下电位移的变化或者电场作用下应变的变化. 无论是电位移还是应变都与材料的极化以及畴壁迁移密不可分. 对于多孔压电陶瓷, 由于气孔的存在, 势必在其周围产生内应力钉扎畴壁的迁移, 阻碍材料的极化, 气孔率越高对畴壁的钉扎越显著, 则压电应变常数  $d_{33}$  下降越明显<sup>[18]</sup>. 比较不同温度的极化工艺可以看出, 多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在 120 °C 高温极化时的压电应变常数  $d_{33}$  均比 20 °C 常温极化时的大, 这说明高温极化工艺有利于减弱内应力对畴壁的钉扎, 促使畴壁

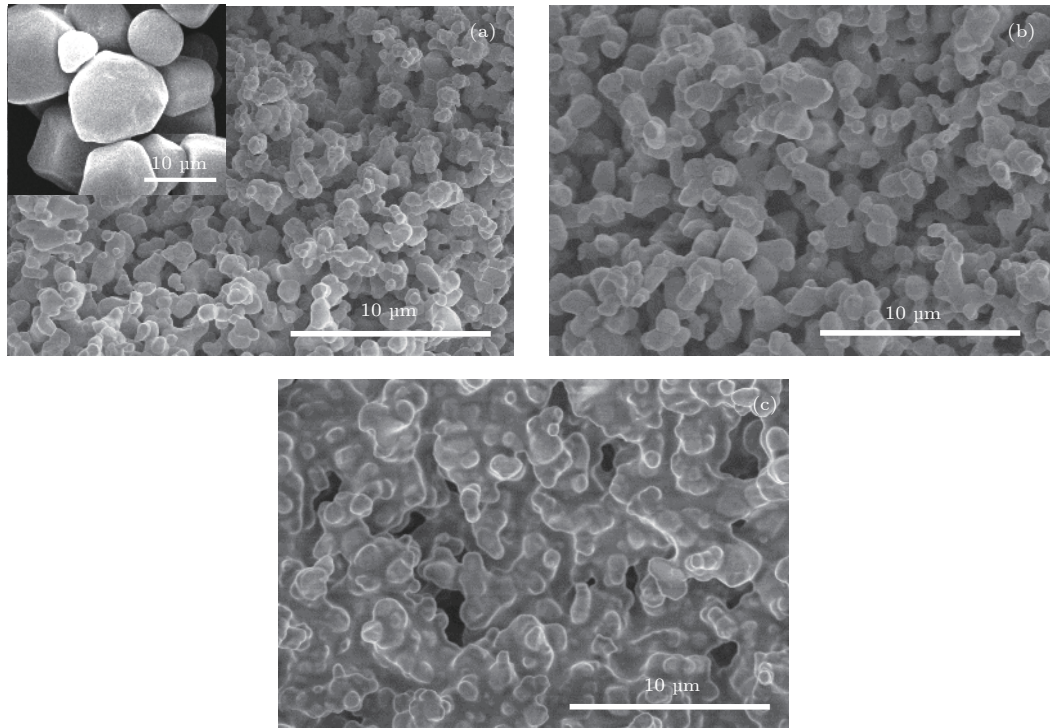


图 3 不同烧结温度下糊精添加量为 10% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 SEM 图 (a) 1250 °C; (b) 1280 °C; (c) 1300 °C; 图 (a) 插图为糊精的 SEM 照片

Fig. 3. SEM photos of 10% dextrin-doped porous BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at different temperature: (a) 1250 °C; (b) 1280 °C; (c) 1300 °C. The inset of Fig. (a) is the SEM of dextrin.

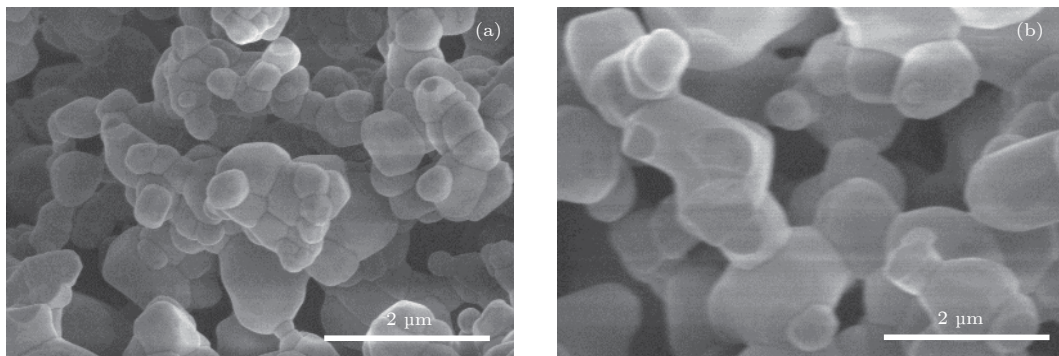


图 4 不同烧结温度下糊精添加量为 10% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷放大的 SEM 图 (a) 1250 °C; (b) 1280 °C

Fig. 4. Enlarged SEM photos of 10% dextrin-doped porous BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at different temperature: (a) 1250 °C; (b) 1280 °C.

的迁移和旋转,使极化效率提高.比较图 5(a) 和图 5(b) 发现,相同糊精含量,1280 °C 烧结的多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷比 1250 °C 烧结的陶瓷具有更高的压电应变常数  $d_{33}$ ,这一点与 Xu 和 Wang<sup>[20]</sup> 的结论不一致.我们认为压电常数的增加可能与晶粒尺寸有关.曾涛等<sup>[18]</sup> 研究发现,多孔 PZT 陶瓷的晶粒尺寸越大则其压电系数越大.由图 3 和图 4 可知,相同糊精含量,相同孔隙率,1280 °C 烧结的陶瓷具有更大的晶粒尺寸,这可能是导致其压电常数增加的原因.

图 6 为不同糊精添加量下 1250 °C 和 1280 °C 烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在频率为 1 kHz 时的介电常数和谐振法测试的平面机电耦合系数变化图.从图中可以看出,随着糊精添加量的增加, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数呈现降低的趋势,而平面机电耦合系数先降低后升高随后保持稳定或稍有降低,糊精添加量为 10% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷具有较好的  $k_p$  值.在糊精添加量超过 10% 时,介电常数降低速度变缓,这可能是由于孔隙率变化不大(见图 2).1280 °C 烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电常数和平面机电耦合系

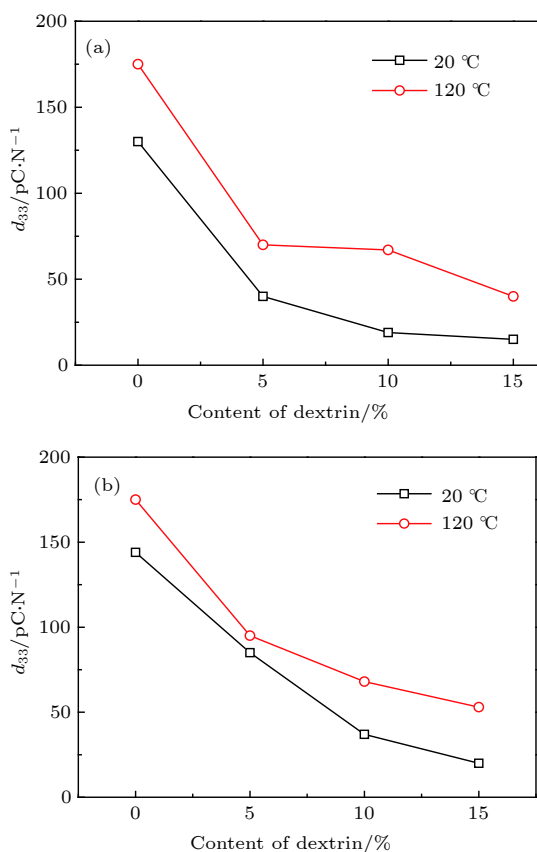


图 5 不同烧结温度下  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷压电应变常数  $d_{33}$  与糊精含量的关系 (a)  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $1280\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 5. Dependence of  $d_{33}$  on dextrin content in porous  $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered at different temperature: (a)  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $1280\text{ }^\circ\text{C}$ .

数均高于  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 这可能与  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的陶瓷晶粒尺寸更大有关. 依据 Okazaki 和 Nagata [21] 提出的空间电荷理论, 当压电陶瓷极化时, 外加电场对电畴产生的力与对空间电荷产生的作用力方向相反, 从而阻碍了畴壁的旋转, 降低了极化效率与机械应变. 当晶粒尺寸增大时, 空间电荷层减小, 畴壁旋转容易, 极化率与机械应变提高, 介电常数和机电耦合系数增大.

图 7 为  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷声阻抗 ( $Z$ ) 随糊精添加量的变化曲线图. 由图可见, 多孔  $\text{BaTiO}_3$  的声阻抗在添加 5% 糊精时先增大, 之后迅速降低, 这可能与孔隙率有关. 由图 2 可知,  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷, 当添加 5% 糊精时, 陶瓷的孔隙率有下降趋势, 孔隙率的下降导致声阻抗升高. 从图 7 可以看到, 在糊精添加量为 10% 时,  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的陶瓷样品的声阻抗最低, 约为  $2.84\text{ MRayls}$  ( $1\text{ Rayl} = 10\text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m}$ ), 这一数值与水 (生物体的声阻抗 (约

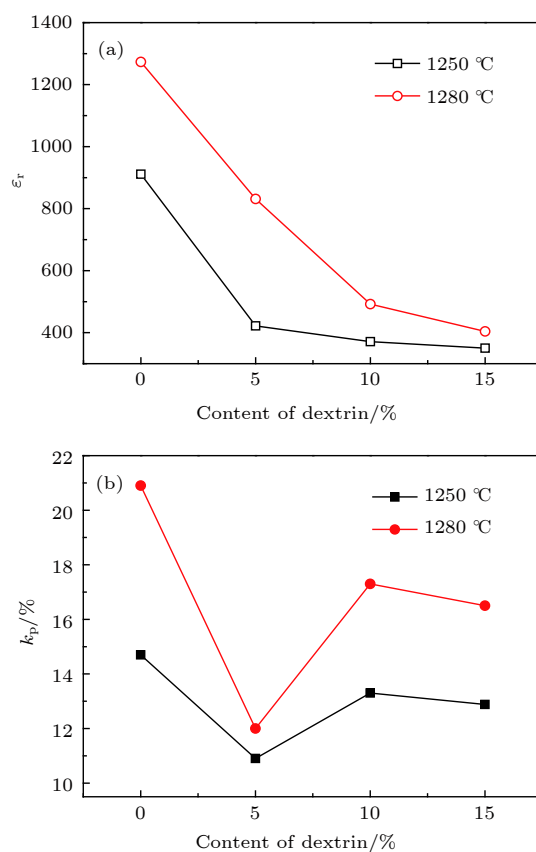


图 6  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 和平面机电耦合系数 ( $k_p$ ) 随糊精添加量的变化关系 (a) 介电常数; (b) 平面机电耦合系数

Fig. 6. Dependence of  $\epsilon_r$  and  $k_p$  on dextrin content in porous  $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered at  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1280\text{ }^\circ\text{C}$ : (a)  $\epsilon_r$ ; (b)  $k_p$ .

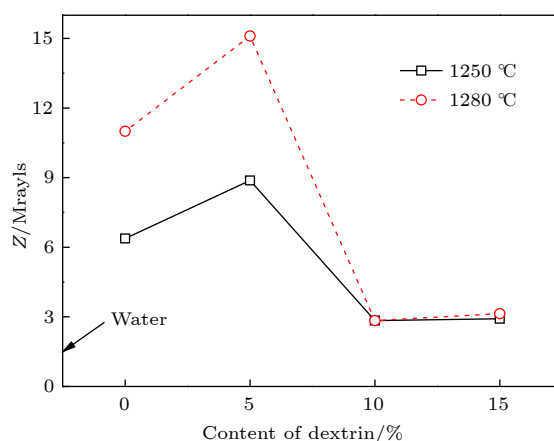


图 7  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的多孔  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷声阻抗 ( $Z$ ) 随糊精添加量的变化曲线

Fig. 7. Dependence of acoustic impedance on dextrin content in porous  $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered at  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1280\text{ }^\circ\text{C}$ .

$1.5\text{ MRayls}$ , 见图中箭头) 已经十分接近, 这使其在水声换能器和医用声学换能器中具有很大的应

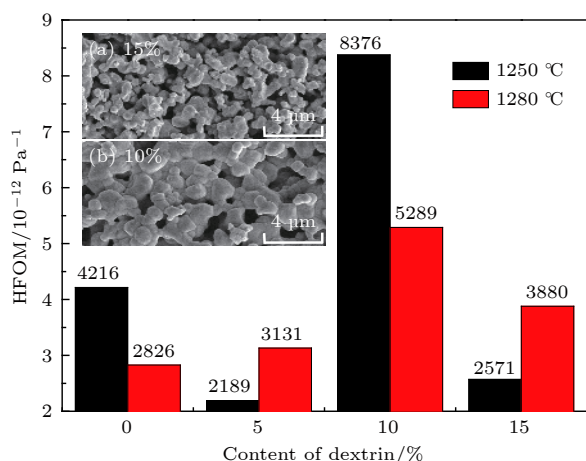


图 8 多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷静水压优值 (HFOM) 随糊精添加量的变化柱状图, 插图为 1280 °C 烧结不同糊精添加量陶瓷的 SEM 图 (a)15%; (b)10%

Fig. 8. Hydrostatic figure of merit of porous BaTiO<sub>3</sub> ceramics as a function of dextrin content, the SEM photos of 1280 °C sintered ceramics with different dextrin content in the inset: (a) 15%; (b) 10%.

用潜力。

图 8 为 1250 °C 和 1280 °C 烧结的多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在不同糊精添加量下静水压优值的变化柱状图。由图可见, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的静水压优值在糊精添加量为 10% 时具有极大值, 其中糊精添加量为 5% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷由于孔隙率不高,  $d_{31}$  较大且为负值, 且  $d_{33}$  下降明显, 由公式  $d_h = d_{33} + 2d_{31}$  可知其静水压电系数  $d_h$  较低, 而静水压优值与  $d_h$  成正比, 见 (2) 式, 因此其静水压优值不高。糊精添加量为 15% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷孔隙率高, 与糊精添加量为 10% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷相比, 其晶粒明显细化 (见图 8 插图), 使  $d_{33}$  下降剧烈, 达到最低值, 因而静水压优值也不高。1250 °C 烧结后 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的静水压优值在糊精添加量为 10% 时达到最大值  $8376 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ , 该数值比目前报道的含铅多压电陶瓷还高<sup>[8,18]</sup>, 表明该陶瓷具有更高的压电灵敏性, 在传感器和水听器领域有着潜在的应用前景。

## 4 结 论

采用传统固相烧结法成功制备了高孔隙率无铅多孔 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 探索烧结温度和糊精掺杂量对陶瓷孔隙率、孔的形貌特征的影响规律, 从而获得了最佳制备工艺参数; 分析了孔隙率、晶粒尺寸与陶瓷电学性能和声学性能之间的相关性, 得到如

下结论。

1) 糊精的加入增大了样品的孔隙率, 然而过高的烧结温度却显著减小孔隙率。当添加 10% 糊精, 1250 °C 和 1280 °C 烧结时, 获得了孔隙率高达 58% 的三维贯通型开气孔 BaTiO<sub>3</sub> 压电陶瓷。

2) 孔隙率的增加降低了陶瓷的压电应变常数和介电常数, 但提高了陶瓷的静水压优值, 降低了声阻抗。1250 °C 烧结 10% 糊精添加量的 BaTiO<sub>3</sub> 压电陶瓷具有最低的声阻抗 (2.84 Mrayls) 与最高的静水压优值 ( $8376 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ )。

3) 相比于 1250 °C 烧结的 10% 糊精的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 1280 °C 烧结的陶瓷在保持良好的声学性能的基础上 (声阻抗  $Z = 2.84 \text{ Mrayls}$ , 静水压优值  $\text{HFOM} = 5289 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ ), 具有更加成熟的烧结颈, 表明其良好的机械性能。

## 参考文献

- [1] Deville S 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 155
- [2] Zhu X L, Su X Y 2000 *Chin. Ceram.* **36** 36 (in Chinese) [朱小龙, 苏雪筠 2000 *中国陶瓷* **36** 36]
- [3] Guo R, Wang C A, Yang A K 2011 *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** 605
- [4] Ryosuke B, Tomoaki K, Tadashi F 2016 *J. Chin. Ceram. Soc.* **3** 9
- [5] Zhu S, Cao L, Xiong Z, Lu C, Gao Z 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 2251
- [6] Quan C L, Lou S H, Liu B, Chen Y X, Zhang L C, Tang P F 2017 *J. PLA Med. Coll.* **38** 430 (in Chinese) [全宸良, 娄盛涵, 刘勃, 陈宇翔, 张里程, 唐佩福 2017 *解放军医学院学报* **38** 430]
- [7] Zhang Y, Roscow J, Xie M, Bowen C 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 4203
- [8] Jiang Z X, Xin M Z, Shen H T, Liu Y S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 134601 (in Chinese) [蒋招绣, 辛铭之, 申海艇, 刘雨生 2015 *物理学报* **64** 134601]
- [9] Liu W 2014 *Ph. D. Dissertation* (Shanxi: North University) (in Chinese) [刘炜 2014 博士学位论文(山西: 中北大学)]
- [10] Eichhorn F, Stenzel A, Weisenseel B, Travitzky N, Kakimoto K I 2017 *Mater. Lett.* **206** 158
- [11] Xu T, Wang C A 2016 *Mater. Des.* **91** 242
- [12] Roscow J I, Lewis R W C, Taylor J, Bowen C R 2017 *Acta Mater.* **128** 207
- [13] Liu B L, Chen L J, Shao C S, Zhang F Q, Zhou K C, Cao J, Zhang D 2016 *Mater. Sci. Eng., C* **61** 8
- [14] Li P, Pu Y, Dong Z, Gao P 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 459
- [15] Kim J G, Ha J G, Lim T W, Park K 2006 *Mater. Lett.* **60** 1505
- [16] Tan J, Li Z R 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 5092
- [17] Tang T 2009 *M.S. Thesis* (Hubei: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [汤婷 2009 硕士学位论文(湖北: 华中科技大学)]
- [18] Zeng T, Dong X L, Mao C L, Liang R H, Yang H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3073 (in Chinese) [曾涛, 董显林, 毛朝梁, 梁瑞虹, 杨洪 2006 *物理学报* **55** 3073]
- [19] Nie H C, Wang Y L, He H L, Wang G S, Dong X L 2018 *J.*

# Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity\*

Jing Qi Li Xiao-Juan<sup>†</sup>

(Shaanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, School of Materials and Chemical Engineering,

Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

( Received 30 September 2018; revised manuscript received 18 December 2018 )

## Abstract

Porous piezoelectric ceramic shows some advantages, such as high hydrostatic figure of merit, low acoustic impedance, and excellent piezoelectric sensitivity, compared with its compact counterpart. These merits make it used widely in various electronic devices, such as underwater acoustic transducer, ultrasonic transducer, and sensor. Currently, the researches of porous piezoelectric ceramics mainly focus on the Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramic, which is harmful to environment and human health. In this paper, the lead-free porous barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) ceramic doped with dextrin is prepared by using the conventional solid-state method. The effects of sintered temperature and dextrin content on the structure, porosity, and morphology of the pores are studied experimentally and theoretically. Also, the relationship between porosity and dielectric, piezoelectricity, electro-mechanical coupling factor, acoustic impedance, and hydrostatic figure of merit are explored. The X-ray diffraction pattern shows that the lattice constants of ceramic are not affected by dextrin. The BaTiO<sub>3</sub> ceramic demonstrates single perovskite structure with P4mm space group. The SEM micrograph reveals that the porous ceramic has three-dimensional open pores with the size of 1–7 μm. Sintering temperature plays a key role in porosity in the BaTiO<sub>3</sub> ceramic. The porosity of ceramic gradually declines with sintered temperature increasing from 1250 to 1300 °C. The max porosity of up to 58% is obtained in 10% dextrin-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic sintered at 1250 °C. The porosity of 5% dextrin-doped ceramic is smaller than that of the undoped one when the sintering temperature is 1250 °C or 1280 °C, indicating that a small amount of dextrin is beneficial to the densification of BaTiO<sub>3</sub> ceramic. Both the dielectric and piezoelectric property gradually decrease with dextrin content increasing. For the BaTiO<sub>3</sub> ceramic, high sintering temperature contributes to better dielectric and piezoelectric property than low temperature. Here, the ceramic with 10% of dextrin sintered at 1250 °C exhibits the highest hydrostatic figure of merit ( $8376 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ ) and the lowest acoustic impedance ( $\sim 2.84 \text{ Mrayls}$ ). The binding force between grains is also obviously enhanced in the ceramic sintered at 1280 °C, which is very helpful for their mechanical strength improvement. The excellent properties of the BaTiO<sub>3</sub> ceramic doped with dextrin indicate its potential applications in sensor and hydrophone.

**Keywords:** lead-free piezoelectric ceramics, barium titanate, porous structure, hydrostatic figure of merit

**PACS:** 77.84.-s, 81.05.Je, 81.05.Rm

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181790

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602242, 51772235).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lixiaojuan28@163.com](mailto:lixiaojuan28@163.com)