

INVESTIGATION OF ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF BARIUM TITANATE (BaTiO₃)

Assistant Fila Yovkova, PhD

Department of Chemical Tehnology
Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria
e-mail: fila_03@abv.bg

Prof. Irena Markovska, PhD

Department of Chemical Tehnology
Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria
e-mail: imarkovska@btu.bg

Assos. Prof. Dimitar Rusev, PhD

Department Electronic and Electrotechnic
Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria
e-mail: drr.rusev@gmail.com

Dimitar Georgiev, PhD student

Department of Chemical Tehnology
Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria
e-mail: postadg@abv.bg

***Abstract:** A technology for synthesis of barium titanate ceramics with high dielectric constant is proposed. In present work a sol-gel method was used for BaTiO₃ synthesis. Different mixtures have been studied and the technological regimes for obtaining a quality ceramic structure with high dielectric constant have been optimized. This ceramics could find application in the development of dielectrics for supercapacitors.*

***Keywords:** Barium titanate, dielectric, supercapacitors*

ВЪВЕДЕНИЕ

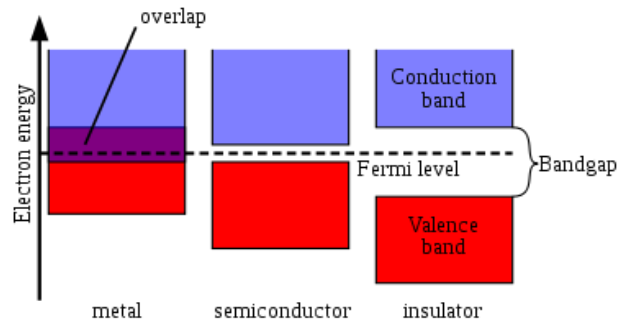
Основната цел на настоящата работа е да се разработи технология за синтезиране на бариевотитанатна керамика с висока диелектрична проникваемост, която да намери приложение в разработването на диелектрици за суперкондензатори.

Диелектричните материали, използвани при разработката на кондензатори, се характеризират със свойството си да се поляризират и в тях е възможно съществуването на електростатично поле (Korsakov V. G., Sychev M. M., & Myakin S.V., 2008). Електронната проводимост на тези материали е изразена слабо, понеже валентните електрони са силно привлечени от ядрото.

Основните им характеристики се описват от „зонната теория“ (The energy band theory). Тази теория разделя материалите на проводници, полупроводници и диелектрици (Bunde A. & Kantelhardt J. W., 2005). Според нея електроните в атома заемат строго определени енергетични нива. При взаимодействие с други атоми от веществото, близките по енергии електрони образуват енергетични зони. Валентната зона е разположена близко до ядрата на атомите, където свободните електрони са неподвижни. Проводимата зона е тази, при която е възможно движението на електроните вследствие на въздействието на външно поле. Ширината на празното пространство, наречено още свободна зона, разположено между валентната и проводимата зона в твърдофазните тела, определя вида на материала (фиг.1).

Свободната зона, енергетично ограничава прехода на електрони от валентната, към проводимата зона. Следователно, ширината на лентата е основен фактор, определящ електрическата проводимост на твърдото вещество. Веществата с широка свободна зона са обикновено изолатори, онези които са с по тесни ивици са полупроводници, докато

проводниците имат или много малки празнини или нямат такива, защото валентните и проводимите зони се припокриват.

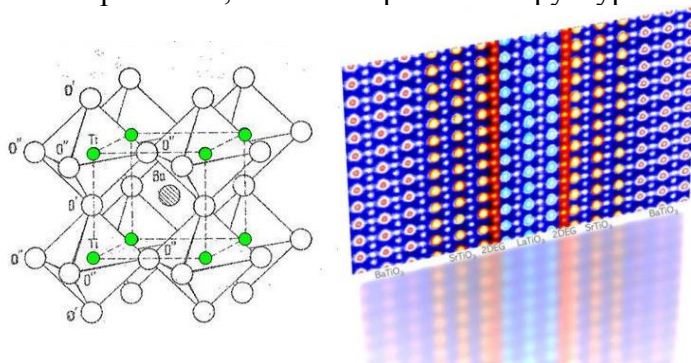


Фиг.1 Разпределение на валентна, проводима и свободна зона при проводници, полупроводници и диелектрици (https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap).

Следователно, диелектриците се отличават със силни връзки между положителните и отрицателните заряди в структурата си. Вследствие на това, електроните и йоните в тях, не могат свободно да се преместват под действие на приложено външно електрическо поле. Но това е структура със сложна електронна система и в нея протичат различни процеси, които предизвикват поляризация. Това е процес на изместване на електрическите заряди в диелектрика под действие на приложено външно напрежение. С тази поляризация е свързана една от най-важните характеристики на диелектрика – относителната диелектрична проницаемост ϵ_r . Тя показва отношението между електрическото поле в диелектрика и това във вакуума и дава възможност да се оцени интензивността на процесите на поляризация и качеството на диелектрика.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

Поляризацията на диелектрика се определя от сумарното действие на различни механизми, но за разработване на диелектрици за суперкондензатори е доказано (https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap), че най-голям интерес представляват материалите характеризиращи се с т.н. самопроизволна (спонтанна) поляризация. Тази поляризация е характерна за сегнетокерамичните материали, чиято структура се разделя на области (домейни), имащи спонтанни диполни моменти при отсъствие на външно електрическо поле, при това сумарният диполен момент е равен на „нула“. Тези домейни могат да съществуват, както в кристална, така и в керамична структура.



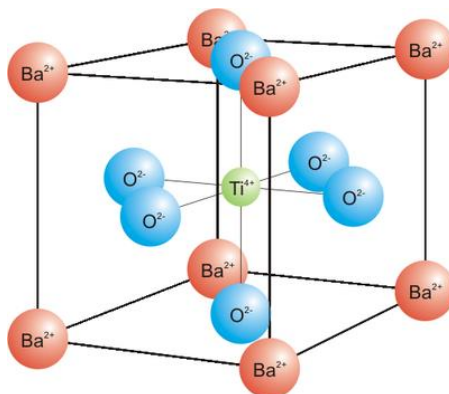
Фиг. 2 Структура на сегнетокерамичните материали (https://www.youtube.com/watch?v=G9v4tzzOECM&feature=emb_logo).

Прилагането на външно електрическо поле обаче, ориентира диполните моменти и предизвиква много силна поляризация. Тя обаче зависи от структурата и материала на диелектрика и има нелинейна зависимост по отношение на приложеното напрежение. Температурата също оказва влияние на диелектричната проницаемост и спонтанната поляризация се иницира при определени стойности и изчезва при по-високи температури от

т.н. „температура на Кюри“. При тези температури в сегнетокерамиката се наблюдават фазови преходи от втори род, т.е. изменя се типа на кристалната решетка.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Изхождайки от тези предпоставки, с оглед реализиране на основната цел на настоящата работа, за направата на сегнетокерамичен диелектрик беше синтезиран прах и впоследствие на негова основа керамика от бариев титанат (фиг. 3).



Фиг. 3 Структура на бариев титанат

(httpsru.hwnanomaterial.comuploadfile201907115cabc7e49e7a36908f2e89f04b730241_small.png).

За получаването на керамика от бариев титанат се използва зол-гел метода и бяха проведени експерименти с №2 състава на пробите: проба №1 и проба №2. При Проба №1 се използват като изходни суровини 0,25М разтвор на BaCl_2 и 0,25М разтвор на TiCl_3 . При Проба №2 се използват като изходни суровини 0,50М BaCl_2 и 0,50М разтвор на TiCl_3 . Първоначално се получава виолетово оцветяване (фиг. 4), а след разбъркване за още 15 мин. и добавяне на тънка струйка на разтвор от оксалова киселина се получава колоиден разтвор (фиг. 5).



Фиг. 4 Разтвор на BaCl_2 и TiCl_3 Фиг. 5 Колоиден разтвор

Следва утаяване за около 10 мин., филтруване и промиване с дестилирана вода. Остава виненочервена утайка. Суши се при 105°C за 30 мин. Получава се суха керемиденочервена утайка. Изпича се при 850°C за два часа. Получава се фин бял прах от BaTiO_3 (фиг. 6).



Фиг. 6 Изходен прах от бариев титанат.

Извършена е инфрачервена спектроскопия на синтезираните прахове от BaTiO_3 . На фигура 7 (a,b) са представени резултатите за двете проби.



Фиг. 7 (a, b) FT-IR спектри на изходен прах от BaTiO_3 : а) състав №1; б) състав №2

Резултатите от ИЧ- спектроскопия показват наличие на отчетливи пикове и при двете проби, появяващи се съответно при около $537,04$, $1427,24 \text{ cm}^{-1}$ (Фиг. 7a) и при $533,20$, $1421,46 \text{ cm}^{-1}$ (Фиг. 7b). Тези области на поглъщане са характерни за връзките Ba-Ti-O в BaTiO_3 . Ивиците на поглъщане при $3461,99$, $3481,49 \text{ cm}^{-1}$ се отнасят до деформационните колебания на връзките в молекулата на водата. Ивиците при $692,56$ и $692,76 \text{ cm}^{-1}$ могат да бъдат отнесени към областта на поглъщане на връзката Ti-O . Трептенията в областта около 400 и 440 cm^{-1} също могат да бъдат отнесени към връзката Ti-O .

Получаване на бариевотитанатна керамика

Приготвени са общо 6 проби, по 3 проби от състав №1 и състав №2. За приготвяне на всяка проба се претеглят по 5 g BaTiO_3 , които се стриват добре в хапан. Прибавя се 5% воден разтвор на пластификатор от ПВА. Пресува се на хидравлична преса. Сушат се в сушилни първо при 120°C за 1 h , след това при 180°C за 1 h . Пробите са изпечени при следния режим: $200^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$, $300^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$, $400^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$, $500^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$, $700^\circ\text{C} - 60 \text{ min}$, $900^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$, $1000^\circ\text{C} - 60 \text{ min}$. Получава се бяла на цвят керамика с висока диелектрична проницаемост (фиг. 8).



Фиг. 8 Образец от бариевотитанатна керамика

На така приготвените проби, беше извършено измерване на относителната диелектрична проницаемост ϵ_r , с цел оценка и оптимизиране на състава и технологичния режим.

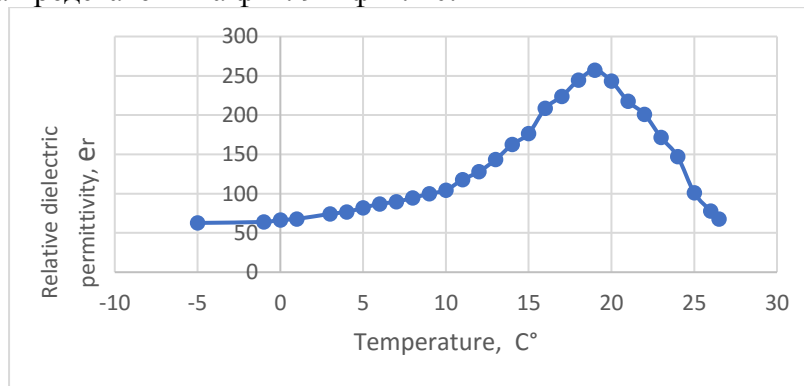
За целта, образеца се разполага между метални плочи с площ $S = 0.0007065 \text{ m}^2$ и на така получият се плосък кондензатор, беше измерен капацитетът при различни температури.

За определяне на относителната диелектрична проницаемост ϵ_r се използва зависимостта:

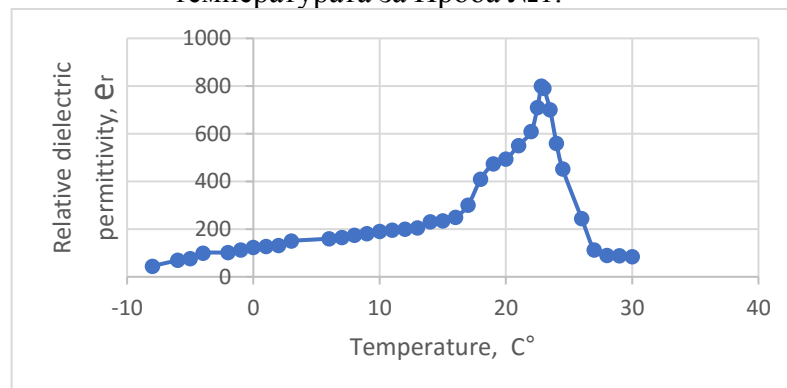
$$\epsilon_r = \frac{C \cdot h}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (2)$$

където: C – капацитет на кондензатора, F ; ϵ_0 – диелектрична проницаемост на вакуума, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; h – дебелина на образеца, m; S – сечение на плочите на кондензатора, m^2 .

Резултатите са представени на фиг. 9 и фиг. 10.



Фиг. 9 Зависимост на относителната диелектричната проницаемост ϵ_r от температурата за Проба №1.



Фиг. 10 Зависимост на относителната диелектричната проницаемост ϵ_r от температурата за Проба №2.

Анализът на фигурите показва, че имаме ясно изразена, със силен пик, поляризация на диелектрика в областта на температурите около 20 – 25 $^{\circ}\text{C}$. Отчитайки и факта, че

относителната диелектрична проникваемост ϵ_r , показва отношението между електрическото поле в диелектрика и това във вакуума и дава възможност да се оцени интензивността на процесите на поляризация и качеството на диелектрика. Може да се каже, че в тези области, кондензатора показва суперкапацитивни възможности.

От друга страна при Проба №2 (фиг. 10) имаме около три пъти по-високи стойности на поляризация на диелектрика. Това показва, че с увеличаване на съдържанието на BaCl_2 и TiCl_3 в сместа се увеличава процентното съдържание на бариевия титанат в керамика, което е предпоставка за по-добри капацитивни качества на кондензатора.

ИЗВОДИ

В резултат на извършените изследвания, може да се направят следните заключения:

- Предложена е технология за синтезиране на бариевотитанатна керамика с висока диелектрична проникваемост при използване на зол-гел метода за синтез на изходния бариевотитанатен прах.

- Като изходни суровини са използвани в единия случай 0,25M разтвор на BaCl_2 и 0,25M разтвор на TiCl_3 , а при вторите състави - 0,50 M BaCl_2 и 0,50M разтвор на TiCl_3 . Доказано е, че от по-концентрирани изходни разтвори на BaCl_2 и TiCl_3 се синтезира керамика с по-висока диелектрична проникваемост.

- Керамиката може да намери приложение в разработването на диелектрици за суперкондензатори.

Благодарност

Тази статия е благодарение на финансовата подкрепа на МОН при изпълнение на Национална научна програма Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита – Е плюс, одобрена с решение на МС# 577 / 17.08.2018".

REFERENCES

Bunde A. & Kantelhardt J. W. (2005). Diffusion and Conduction in Percolation Systems – Theory and Application. Chapter from book diffusion in Condensed Matter. Methods, Materials, Models, 895-914.

Korsakov V. G., Sychev M. M., Myakin S.V. (2008). *Physical chemistry of a solid. Petersburg State University. University of Railways.*

https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap

https://www.youtube.com/watch?v=G9v4tzzOECM&feature=emb_logo

https://www.hwnanomaterial.com/uploadfile201907115cab7e49e7a36908f2e89f04b730241_small.png