

FRI-LCR-P-1-CT(R)-04

SYNTHESIS AND STUDY OF BARIUM TITANATE-BASED CERAMICS

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Ch. Assistant Prof. Fila Yovkova, Ph.D

Prof. Irena Markovska, PhD

Eng. Ruslan Karamdjov, PhD student

Department of Chemical Technology,

Faculty of Technical Science

Burgas State University “Prof. Dr. Assen Zlatarov”, Bulgaria

E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

E-mail: fila_03@abv.bg

E-mail: imarkovska@abv.bg

E-mail: ruslankaramdzhov@gmail.com

Abstract: Barium titanate (BaTiO_3) and its derivatives have become one of the most promising ceramic materials that meet a number of practical requirements. This work presents the synthesis of barium titanate ceramics by the solid-phase sintering method, with the introduction of graphene nanostructures (GnP) into the starting compositions in an amount of - 2 wt. %. The methods of X-ray structural analysis, Infrared spectroscopy, Scanning electron microscopy and Light microscopy were used to characterize the starting ceramic masses and the ceramics obtained from them. X-ray diffraction (XRD) proves the synthesis of ceramics with a BaTiO_3 main phase. The main functional groups in the composition of the obtained ceramic samples were identified by FT-IR analysis, and their morphology and structure were studied by SEM. The results obtained prove that the introduced nano-additive initiates the formation of a fine-grained and porous structure with a grain size of 0.5 to 1 μm . The surface of the titanate ceramics was examined by light microscopy and it was found that the samples with composition D0 have a relatively homogeneous and fine-grained surface. The barium titanate ceramics synthesized at 1300°C are characterized by a satisfactory density, close to the theoretical one - 5.51 g/cm³.

Keywords: Ceramics, Barium titanate, Graphene nanostructures, Solid state reaction technique.

ВЪВЕДЕНИЕ

Керамиката на основа титанов диоксид, титанати, цирконати и съединения с подобни свойства, формира клас техническа керамика, която намира приложение в радиотехниката, електрониката, ултразвуковата и др. техника, за получаването на кондензаторна и пиезокерамика. Много керамични материали, получени от титанати, цирконати и станати, характеризирани се с повишена, висока и свръхвисока диелектрична проникваемост, са предназначени за изработването на високочестотни и нискочестотни кондензатори с линейна (индуцирана) и нелинейна (спонтанна) поляризация (Герасимов, Е. и колектив, 2003).

С усъвършенстването на технологиите, нараства и търсенето на нови керамични материали с подобрени характеристики. Бариевият титанат (BaTiO_3) и производните на негова основа съединения, са се превърнали в едни от най-обещаващите керамични материали, които отговарят на редица практически изисквания. Значимостта на керамичните материали, получени от BaTiO_3 , е свързана с разнообразната гама от областите на приложението им. Бариевият титанат е един от най-изследваните фероелектрични безоловни керамични материали. Той има проста кристалографска структура и намира широко приложение в електронната и комуникационната техника (Pradhan, S. & Roy, G.S., 2013). В него диелектричните и фероелектричните свойства произтичат от ковалентната хибридизация между Ti и O йони (Sanna, S. et al., 2011). Поради уникалната си способност да свързва механични и електрически измествания, той се използва, като първия по рода си пиезоелектричен преобразувател, в качеството на сензори и изпълнителни механизми. Бариевият титанат е добре позната диелектрична керамика, която се използва широко за кондензатори. Поради тези многобройни, важни приложения, все повече изследвания са насочени към разработването на

керамични материали, свързани с BaTiO_3 , с ефикасна производителност чрез заместване на различни изовалентни и алиовалентни йони с различни състави.

Във връзка с горе изложеното, целта на настоящата работа е получаване и изследване на керамични образци на основа бариев титанат, с включени графенови наноструктури.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Плътността, порьозността и микроструктурата на керамиката са тясно свързани с метода на получаване (Moulson, A.J. & Herbert, J.M., 2003). Чистотата на изходните реактиви, степента на смесване, температурата на калциниране и синтероване и тяхната продължителност, размерът на зърната, концентрацията на дефекти, порите, формата на зърната и др., в голяма степен влияят върху физичните свойства на синтезираните материали (Saravanan, R. & Phil, M., 2018). Следователно, по време на синтеза, различните фактори, упоменати по-горе, трябва добре да бъдат контролирани, за да се получат превъзходни материали за важни технически приложения.

Поликристалните твърди разтвори успешно могат да се синтезират с помощта на конвенционалната техника за твърдофазна реакция чрез смесване на два или повече реагента (Narayan, H. et al., 2009). Твърдите материали, обикновено не реагират при стайна температура, и следователно, за да се улесни реакцията, се обработват топлинно при по-високи температури (Rahamam, M.N., 2003). Високо чистите, финозърнести суровини са от съществено значение за повишаване скоростта на реакцията. Основните стъпки, необходими за реализиране на техниката за типична твърдофазна реакция/твърдофазно спичане, са: смесване, калциниране, предварително синтероване, топково смилане, пресоване/пелетизиране, окончателно синтероване (Moulson, A.J. & Herbert, J.M., 2003).

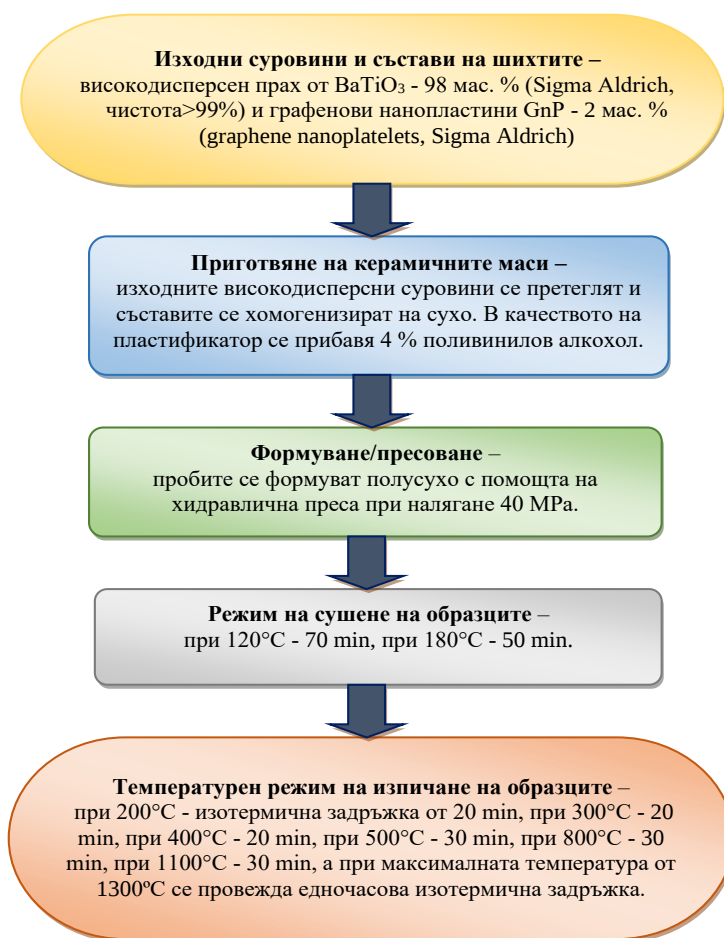
Стандартната техника за твърдофазна реакция се използва широко за получаване на титанати, поради следните предимства: подходяща е за едновременно получаване на различни състави, високата температура увеличава скоростта на дифузия, ограничава образуването на странични продукти, методът е екологичен, няма необходимост от обстойно пречистване за отстраняване на следи от примеси от разтворител, както при химичните методи, базирани на разтвор, и пресоването/пелетизирането подобрява контакта между кристалитите.

Получаването на образците от бариевотитанатна керамика с включени графенови наноструктури в количество - 2 мас. % е реализирано по метода на твърдофазно спичане с предимно дифузионен характер. Блок-схемата, която проследява различните етапи, участващи в приложения подход - твърдофазно спичане, е представена на Фиг. 1.

За охарактеризиране на изходните прахове и получената от тях бариевотитанатна керамика са използвани основно методите на Рентгенопраховия анализ, Инфрачервената спектроскопия, Сканиращата електронна микроскопия и Светлинната микроскопия.

Инфрачервена спектроскопия. FT-IR - изследванията са извършени на инфрачервен спектрофотометър Tensor 27 Fourier FT-IR (Bruker, Германия) в интервала $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ с разделителна способност 1 cm^{-1} . Измерванията са извършени при стайна температура. Пробата (0,3 mg) е таблетирена с KBr (100 mg) при налягане от 2 - 4 atm.

Рентгенопрахов анализ. Измерването на рентгеновата прахова дифракционна картина е извършено с помощта на автоматизирана рентгенова дифракционна система с компютърно управление D500 Siemens (Германия) при следния режим: 40 kV, 30 mA, монохроматично медно лъчение.



Фиг. 1 Блок - схема на получаване на бариевотитанатна керамика с включени графенови наноструктури по метода на твърдофазно спичане

Сканираща електронна микроскопия. СЕМ анализът на получените керамични материали е извършен на сканиращ електронен микроскоп Tabletop SEM HIROX SH-4000M, 30x - 60000x, SE&BSE детектор, напрежение 5 kV - 30 kV, резолюция 15 nm. Пробите за анализ, предварително са опроводени със злато.

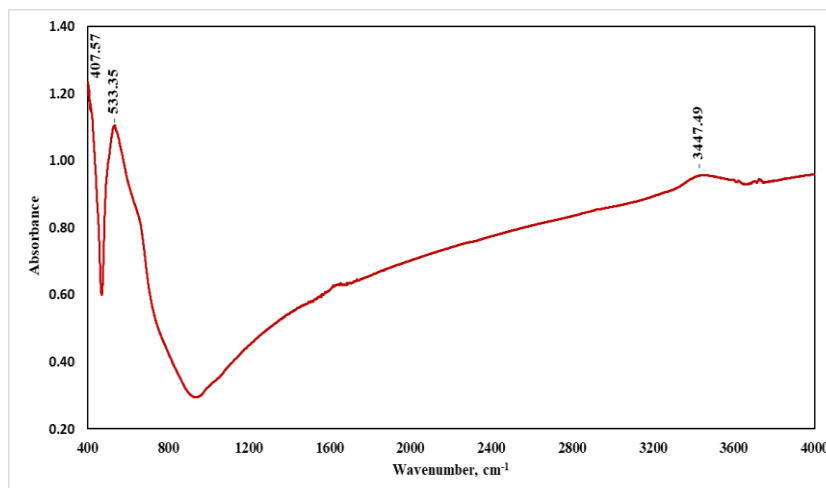
Светлинна микроскопия. Микроскопските изследвания са извършени с микроскоп SteREO Discovery V8 - апохроматична стереотелескопна система с диаметър на монтировката 76 mm, с увеличение 8:1.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Изходните шихти и спечените керамични образци са изследвани посредством инфрачервена спектроскопия. Анализирани са и са разчетени получените ИЧ спектри, установени са основните функционални групи в състава на образците с включени 2 мас. % GnP. Резултатите от ИЧЕ анализа за състав D0 са интерпретирани и представени таблично - Табл. 1 и графично - Фиг. 2. В спектрите на изследваните проби при $\sim 3447.49 \text{ cm}^{-1}$ се появяват пикове, характерни за връзката C-H, които свидетелстват за наличието на въглеродсъдържащи структури. Най-вероятно при високотемпературното изпичане част от специално въведените графенови наноструктури се разлагат, вследствие на което могат да придадат известна порестост на получената керамика.

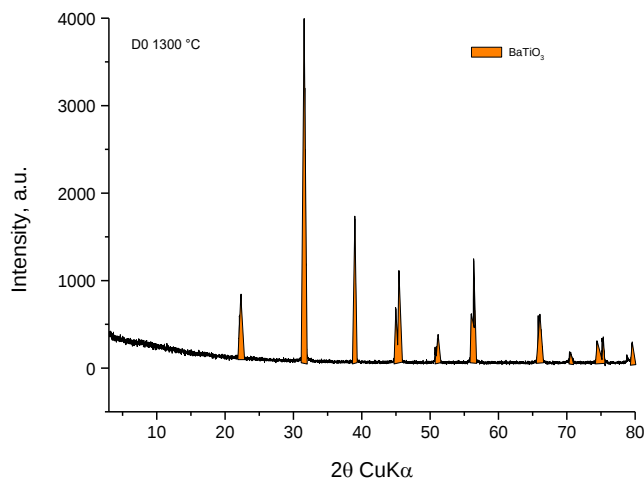
Таблица 1 Ивици на поглъщане и функционални групи в състава на спечените керамични образци, с включени 2 мас. % графенови наноструктури

Вълнови числа, cm^{-1}	Образци със състав D0, спечени при 1300°C	Връзка
	3447.49	C-H
	533.34	Ba-Ti-O
	407.57	Ti-O



Фиг. 2 FT-IR спектър на спечен при 1300°C образец на основа бариев титанат със състав D0

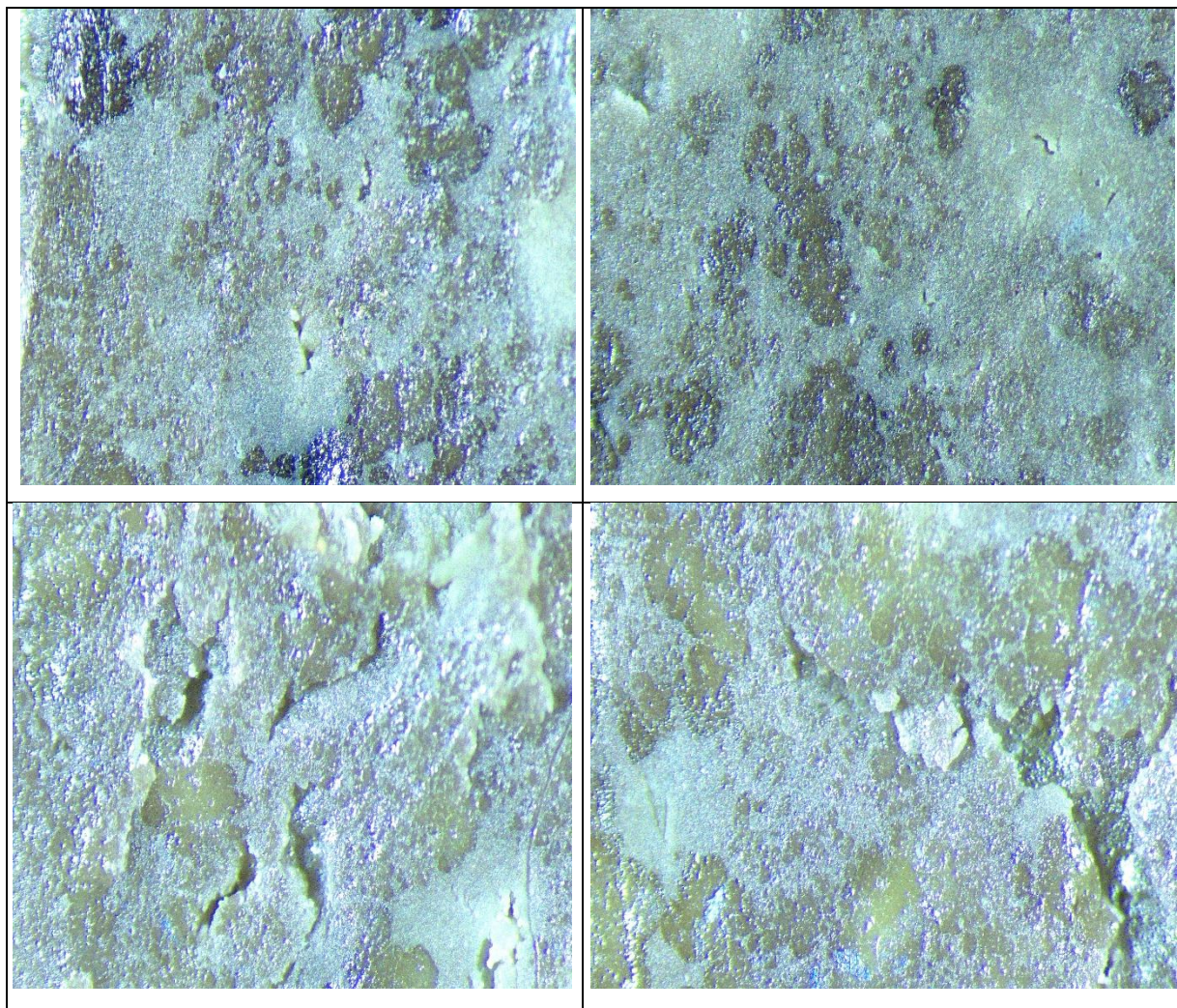
РСА доказва синтез на бариевотитанатна керамика с основна фаза BaTiO_3 (Фиг. 3). Присъствието ѝ бе доказано и от FT-IR анализа.



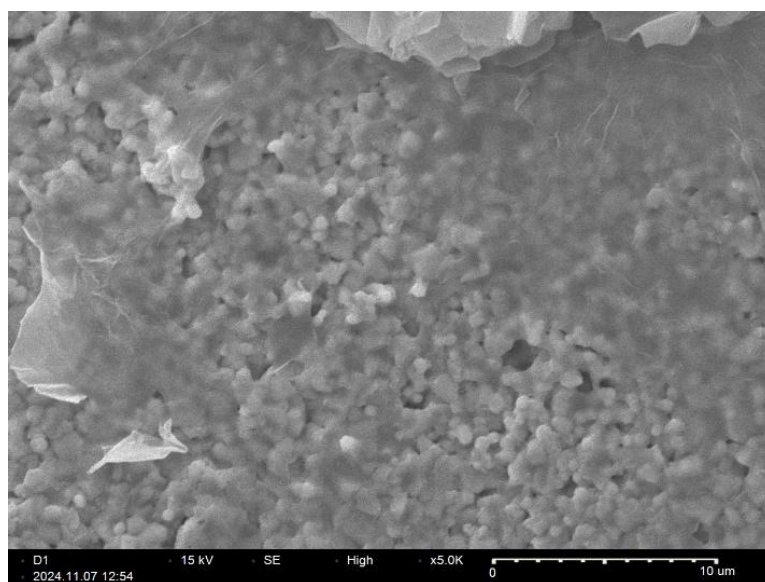
Фиг. 3 Рентгенова дифракционна картина на прахова проба от образец със състав D0

Повърхността на синтезираните керамични образци с нанодобавка от 2 мас. % графен GnP е изследвана посредством Светлинна микроскопия. Фотографиите от Фиг. 4 свидетелстват за сравнително хомогенна и финозърнеста повърхност. На места се наблюдават формирани открити пори. Очевидно с повишаване на температурата част от въглеродсъдържащия материал изгаря и в резултат на това се формира известна порестост в керамиката.

СЕМ анализа на получените керамични образци свидетелства за финозърнеста и пореста микроструктура с размер на зърната от 0,5 до 1 μm . Електронограма на титанатната керамика с добавени 2 мас. % графенови нанопластинки GnP при приложено увеличение $\times 5.0\text{K}$, е представена на Фиг. 5.



Фиг. 4 Фотографии на повърхността на синтезираните керамични материали



Фиг. 5 Микрофотография от СЕМ на керамични образци на основа бариев титанат, синтезирани при 1300°C със състав D0

На синтезираните образците от бариевотитанатна керамика с включени графенови нанопластинки (състав D0) са определени някои физикомеханични показатели, като: водопогълщаемост ($ВП = 0.37 \%$), привидна плътност ($\rho_{пр} = 5.51 \text{ g/cm}^3$) и привидна (открита)

порестост ($P_{\text{пр}} = 2.04 \%$). По литературни данни плътността на BaTiO_3 е $5.3 - 5.8 \text{ g/cm}^3$ (Gerasimov, E., et al., 2003). Получените резултати показват, че с въвеждането на минимално количество графен в изходните състави и последващото твърдофазно спичане, синтезираната от нас бариевотитанатна керамика е със задоволителна плътност, близка до теоретичната, притежава минимална водопоглъщаемост и известна открита порестост. Следователно, графеновите структури, въведени дори и в малко количество играят ролята на порообразовател за керамиката. Изказаното твърдение се потвърждава и от поместените по-горе резултати от проведените анализи посредством Инфрачервена спектроскопия, Сканираща електронна микроскопия и Светлинната микроскопия.

ИЗВОДИ

По метода на твърдофазно спичане са синтезирани керамични образци на основа бариев титанат. Същите са получени при въвеждане на минимално количество - 2 мас. % на графенови наноструктури в изходните състави. За охарактеризиране на изходните керамични маси и получената от тях титанатна керамика са използвани методите на Рентгеноструктурния анализ, Инфрачервената спектроскопия, Сканиращата електронна микроскопия и Светлинната микроскопия. РСА доказва синтез на керамика с основна фаза BaTiO_3 . С помощта на ИЧС са установени основните функционални групи в състава на получените керамични образци, а морфологията и строежа им са изследвани посредством СЕМ. Резултатите от анализа доказват, че въведената нано-добавка инициира получаването на финозърнеста и пореста структура с размер на зърната от 0,5 до 1 μm . Повърхността на титанатната керамиката е изследвана чрез светлинна микроскопия и е установено, че образците със състав D0 са със сравнително хомогенна и финозърнеста повърхност. Определени са и основните физикохимични показатели. Синтезираната при 1300°C бариевотитанатна керамика се характеризира със задоволителна плътност, близка до теоретичната - $5,51 \text{ g/cm}^3$. Получените от нас керамични образци ще бъдат изследвани, с оглед приложението им за кондензаторни елементи.

Благодарности: Авторите изказват своята благодарност към Научноизследователския институт към Бургаски държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ (Договор №НИХ-498/2024) за оказаната финансова подкрепа при реализирането на настоящото изследване

REFERENCES

- Gerasimov, E., et al., 2003. Technology of ceramic wares and materials. Sofia: Sarasvati Publishing House (**Оригинално заглавие:** Герасимов, Е., и колектив, 2003. *Технология на керамичните изделия и материали. София: ИК „Сарасвати“.*)
- Pradhan, S. & Roy, G.S. (2013). Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO_3 - A Pervoskite, *Researcher*, 5, 63-67.
- Sanna, S., Thierfelder, C., Wippermann, S., Sinha, T.P. & Schmidt, W.G. (2011). Barium titanate ground- and excited-state properties from first-principles calculations, *Phys. Rev B.*, 83, 054112.
- Moulson, A.J. & Herbert, J.M. (2003), *Electroceramics: materials, properties and applications*, 2nd edition, Wiley, New York.
- Saravanan, R. & Phil, M. (2018), *Titanate Based Ceramic Dielectric Materials*, Published by Materials Research Forum LLC, Millersville, PA 17551, USA.
- Narayan, H., Alemu, H., Macheli, L., Thakurdesai, M., & Rao, G. (2009), *Nanotechnology*, 20 (25), 255601.
- Rahaman, M.N., 2003. *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York.