

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ МЕДИ С ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

С.Г. Пономарев, М.В. Корнюшин, А.В. Смирнов, В.В. Рыбальченко

ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет", пр. Вернадского, д. 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: psgpsg1@ya.ru, maksim.korn0312@ya.ru, smirnoff-andrey2009@ya.ru, vvr_01@mail.ru

В работе представлены результаты исследований пористых композитных материалов на основе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО), полученных по керамической технологии. Образцы керамики на основе ССТО демонстрируют очень высокие значения относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 10000$). Материал ССТО использовался и в качестве связующего, и в качестве наполнителя для получения керамических композитов с пористой проницаемой структурой. Для рассматриваемых образцов наблюдалось уменьшение в несколько раз величины диэлектрической проницаемости и увеличение удельного электрического сопротивления по сравнению с соответствующими параметрами керамики ССТО. Открытая пористость образцов керамики составила 30 – 54%, со средним размером сквозных пор от 10 мкм до 50 мкм, в зависимости от размера частиц наполнителя. Таким образом, полученные композиты проницаемы для жидкостей и газов, что позволяет использовать их для различных приложений, например, датчиков составов газов.

Ключевые слова: титанат кальция меди, композитные материалы, экстремально высокая диэлектрическая проницаемость, перовскиты, пористая проницаемая керамика

CERAMIC COMPOSITES OF THE CALCIUM COPPER TITANATE WITH GIANT DIELECTRIC PERMITTIVITY

S.G. Ponomarev, M.V. Korniyushin, A.V. Smirnov, V.V. Rybalchenko

MIREA–Russian Technological University, Vernadskogo pr. 78, Moscow, Russia, 119454

E-mail: psgpsg1@ya.ru, maksim.korn0312@ya.ru, smirnoff-andrey2009@ya.ru, vvr_01@mail.ru

The paper presents the results of studies of porous composite materials based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) obtained by ceramic technology. Samples of ceramics based on CCTO demonstrate very high values of relative permittivity ($\epsilon > 10000$). CCTO material was used both as a binder and as a filler for the production of ceramic composites with a porous permeable structure. For the samples under consideration, there was a several-fold decrease in the value of the dielectric constant and an increase in the electrical resistivity compared with the corresponding parameters of CCTO ceramics. The open porosity of ceramic samples was 30 – 54%, with an average through-pore size from 10 microns to 50 microns, depending on the size of filler particles. Thus, the obtained composites are permeable to liquids and gases, which allows them to be used for various applications, for example, sensors of gas compositions.

Key words: copper calcium titanate oxide, ceramic composites, giant dielectric permittivity, perovskites, porous permeable ceramics

Для цитирования:

Пономарев С.Г., Корнюшин М.В., Смирнов А.В., Рыбальченко В.В. Композиты на основе материалов семейства титаната кальция меди с экстремально высокой диэлектрической проницаемостью. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 8–11. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.2.

For citation:

Ponomarev S.G., Kornushin M.V., Smimov A.V., Rybalchenko V.V. Ceramic composites of the calcium copper titanate with giant dielectric permittivity. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 8–11. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.2.

ВВЕДЕНИЕ

В течении последних 20 лет отмечается бурный рост публикационной активности по исследованиям материалов семейства титаната кальция меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) [1–4]. Образцы керамики на основе таких материалов со структурой перовскита (ABO_3 , А – Са, Сu, В – Ti) демонстрируют очень высокие значения относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon > 10000$ при комнатной температуре. Кроме того, экстремальные значения ϵ сохраняются в широком диапазоне температур от -50 до $+200$ °С. Однако с увеличением частоты электромагнитного поля (более 100 кГц) значение ϵ падает на несколько порядков. Тем не менее, материалы данного семейства считаются весьма перспективными при разработке мощных накопителей электроэнергии (суперконденсаторы), объемных поглотителей паразитных электромагнитных полей, всевозможных преобразователей и датчиков [4–7].

Как правило, рассматривается применение этого материала в виде высокоплотной (открытая пористость менее 1%) керамики. Однако, на наш взгляд, пористые, проницаемые материалы на основе ССТО имеют значительные перспективы в инженерных приложениях. Проницаемые керамические материалы представляют собой композит, содержащий более двух компонентов: это газовая (жидкая) и несколько твердых компонентов (связки, наполнители). Материал ССТО может выступать и как наполнитель, и как связующее. Цель данной работы – это продемонстрировать возможность получения подобных керамических композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов при синтезе материала ССТО использовались следующие компоненты. Оксид титана (рутил) TiO_2 (ХЧ), карбонат кальция CaCO_3 (СЧ), оксид меди II CuO (ЧДА).

Оценка качества проведения синтеза материалов проводилась по результатам рентгенофазового анализа. Для этого использовался рентгеновский порошковый дифрактометр RowDIX600 (LINEV ADANI, Беларусь, излучение $\text{CuK}\alpha_1$, шаг съемки $0,02^\circ$, напряжение/ток на трубке – 40 кВ / 15 мА) с применением программных комплексов Crystallographica Search-match, Xrdserverfp, база

данных ICDD PDF2. Для определения гранулометрических характеристик порошков использовался лазерный анализатор частиц Fritch Analysette22 NanoTec plus. Поровое пространство рассматриваемых композитов исследовалось методом капиллярной порометрии на установке LEP–100А (PMI США). Открытая пористость $\Pi_{\text{отк}}$ и кажущаяся плотность ρ_k , определялись методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда). Для измерения диэлектрических характеристик использовались измеритель LCR GWINSTЕК 78110Gi и гигаометр Fluke 1507.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве работ по материалам ССТО рассматривается твердофазный метод синтеза из порошков оксидов и карбонатов [2] согласно уравнению



Общая схема синтеза материала семейства ССТО состоит в следующем. Исходные порошковые компоненты смешиваются в соответствии со стехиометрическим составом. Смеси порошков (шихта) подвергаются измельчению и механоактивации в течение нескольких часов. Далее с помощью гидравлического пресса из шихты формируют гранулы объемом несколько кубических сантиметров. Гранулированную шихту выдерживают при температуре $900 - 950$ °С в течении 10 – 15 ч. Остывшие гранулы измельчают до требуемой дисперсности. Полученный порошковый материал используется для изготовления образцов керамики, необходимых для последующих исследований. В данной работе мы использовали аналогичную схему синтеза материала ССТО.

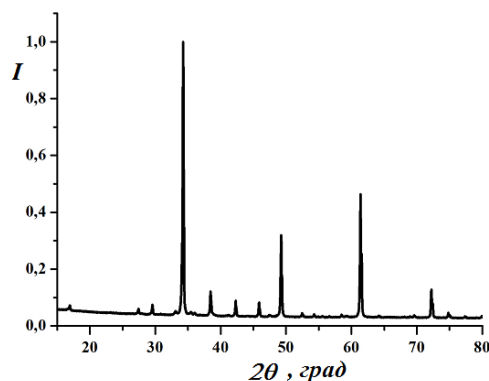


Рис. 1. Дифрактограмма образца материала 0-ССТО

В результате выполнения описанной выше процедуры был получен материал, обозначенный нами как «0-ССТО». На рис. 1 представлена диффрактограмма этого материала. В этом образце практически отсутствует аморфная фаза, кристаллическая часть представлена одной фазой $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (карточка № 000-75-2188 ICDD PDF2).

Синтезированный материал использовался для изготовления нескольких видов образцов композитов, получаемых по керамической технологии. В состав двухкомпонентной шихты для формования образцов входило 9 масс. % связующего и 91% наполнителя. Средние размеры ($d_{50} = 10$ мкм, 100 мкм) частиц порошков – наполнителей на один – два порядка превосходят размер частиц порошков, выступающих в роле связующего ($d_{50} = 1,2$ мкм). В качестве связующего использовался материал 0-ССТО или порошок боросиликатного стекла. В качестве наполнителя использовались порошки электрокорунда, титанат бария ($d_{50} = 10$ мкм) и гранулы из спеченного материала 0-ССТО ($d_{50} = 100$ мкм). В одном случае материал 0-ССТО являлся наполнителем в другом связующим.

Общая схема изготовления образцов состояла в следующем. Два порошка смешивались в нужном соотношении, добавлялся 5% водный раствор поливинилового спирта (временное технологическое связующее). Из полученной шихты методом вибро прессования [8] (частота 50 Гц, амплитуда 60 мкм, прижимное давление до 0,1 МПа) формировались заготовки диаметром 18 мм, толщиной 2 – 3 мм. Обжиг проводился при температуре $T_{\text{сп}}$ от 650 °С до 1150 °С в течении 1 ч. В таблице 1 указаны параметры образцов керамических композитов различного состава. Состав №1 – керамика из материала 0-ССТО, №2 – гранулы 0-ССТО/0-ССТО (наполнитель/связующее), №3 – гранулы 0-ССТО/стекло, №4 – корунд/0-ССТО, №5 – титанат бария/0-ССТО; D – средний размер пор, R – удельное электрическое сопротивление на постоянном токе, относительная диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась на частоте 1 кГц.

Таблица 1

Характеристики образцов композитов

№	$T_{\text{сп}}$, °С	$R \cdot 10^{-5}$, Ом·м	ϵ	P_0 , %	ρ_k , г/см ³	D, мкм
1	1100	0,3	32300	0,6	4,66	--
2	1100	14	6540	35	2,32	50
3	750	35	170	33	2,50	40
4	1150	212	150	40	2,44	12
5	1100	15	300	54	2,64	10

Образцы ССТО-100% из чистого материала ССТО спекаются до плотного состояния (91% от теоретического значения плотности), и для них значение относительной диэлектрической проницаемости ϵ достигает экстремального значения 32300, что соответствует результатам, полученным другими исследователями [1, 2]. Остальные образцы композитов обладают значительной открытой пористостью до 54%. Это является следствием выбора состава шихты условий спекания. Во всех случаях один из компонентов смеси (наполнитель) образует жесткий каркас композита, элементы которого соединяются за счет спекания другого компонента (связующее). Конечно, ϵ таких материалов значительно меньше, чем для керамики из ССТО, однако для всех образцов композитов наблюдается уменьшение удельного веса и увеличение удельного электрического сопротивления R.

Поровое пространство композитов представляет собой сеть сквозных каналов щелевого вида, образованных частицами наполнителя. В этом случае размер таких каналов определяется гранулометрическими характеристиками используемых порошков наполнителя.

ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты исследований композитных материалов на основе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО), полученных по керамической технологии. Материал ССТО использовался и в качестве связующего, и в качестве наполнителя для получения пористой проницаемой керамики. Для рассматриваемых образцов наблюдалось уменьшение диэлектрической проницаемости в 5 – 100 раз и увеличение удельного электрического сопротивления по сравнению с соответствующими параметрами керамики ССТО. Открытая пористость образцов композитов составила 33 – 54%, со средним размером сквозных пор от 10 до 50 мкм. Таким образом, полученные композиты проницаемы для жидкостей и газов, что позволяет использовать их для различных приложений, например, датчиков составов газов.

Работа выполнена в рамках учета индикаторов по проектам, финансируемым из гос. бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)». FSFZ-2022-0003. Использовалось оборудование ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Мини-

стерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689 с привлечением оборудования ЦКП «Научно-технологические технологии в машиностроении» Московского Политеха.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A., Sleight A.W. Journal of Solid State Chemistry. 2000. V. 151. N 2. P. 323–325. DOI: 10.1006/jssc.2000.8703.
2. Schmidt R., Stennett M.C., Hyatt N.C., Pokorny J., Prado-Gonjal J., Li M., Sinclair D.C. J. Eur. Ceram.Soc. 2012. V. 32(12). P. 3313–3323.
3. Gecil E.T., Raja Annamalai A., Bonnisa M.T. Nanomaterials. 2022. V. 12. 3181. DOI: 10.3390/nano12183181.
4. Swatsitang E., Prompa K., Putjuso T. J. Alloy. Compd. 2019. V. 789. P. 231–239. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.08.072.
5. Yu J., Ran R., Zhong Y., Zhou W., Ni M., Shao Z. Energy Environ. Mater. 2020. V. 3(2). P. 121–145.
6. Boontum A., Phokharatkul D., Hodak J.H., Wisitsoraat A., Hodak S.K. Sens. Actuators B. 2018. V. 260. P. 877–887. DOI: 10.1016/j.snb.2018.01.090.
7. Grace I.S., Aslinjensipriy A., Reena R.S., Deepapriya S., Rodney J.D., Das S. J., Raj C.J. J. Mater Sci: Mater Electron. 2022. V. 33. P. 15992–16028. DOI: 10.1007/s10854-022-08511-3.
8. Ponomarev S.G., Smirnov A.V., Reznichenko A.V., Vasin A.A., Tarasovskii V.P., Shlyapin A.D., Solov'ev I.S. Glass and Ceramics. 2020. V. 76. N 9/10. P. 346–350. DOI: 10.1007/s10717-020-00197-5.

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 03.11.2023

Received 05.06.2023
Accepted 03.11.2023