

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

**ЦІЛЬОВА ПРОГРАМА
НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ**



***“Нові функціональні речовини
і матеріали хімічного
виробництва”***

НАУКОВА ЗВІТНА СЕСІЯ



Тези доповідей учасників та програма

**13 грудня 2018 року
Київ**

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

***ЦІЛЬОВА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
НАН УКРАЇНИ***

***“Нові функціональні речовини і матеріали
хімічного виробництва”***

НАУКОВА ЗВІТНА СЕСІЯ

Програма та тези доповідей учасників

13 грудня 2018

**Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
проспект Науки 31**

КИЇВ

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТОРНИХ МАТЕРІАЛІВ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ

В'юнов О.І., Решитько Б.А., Янчевський О.З., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Для створення багатошарових конденсаторів в схемах придушення пульсацій, поділу постійної і змінної складових електричного сигналу, інтегруючих ланцюгах необхідні конденсаторні матеріали з гігантською діелектричною проникністю ($\epsilon > 10^4$) [1]. Такі конденсатори розробляються на основі сегнетоелектриків з фазовим переходом, зміщеним в область кімнатних температур, що і забезпечує високі значення ϵ . Проте вони характеризуються низькою температурною стабільністю і високими діелектричними втратами [2]. Значний науковий інтерес викликають оксидні матеріали, що містять перехідні елементи, зокрема, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSNO) і $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). В цих сполуках сегнетоелектричний перехід заблокований ян-теллеровською деформацією кисневих поліедрів навколо катіонів Ni та Cu відповідно, з утворенням шарів з високою електричною провідністю та ізоляційних шарів, що зумовлює високу ϵ [3, 4]. Для кераміки важливу роль також грають процеси на границях зерен. Властивості вказаних матеріалів (зокрема, діелектричні втрати - $\text{tg } \square$) можна покращити за рахунок введення домішок та проведення заміщень в підгратках кристалічної структури, які впливають на процеси утворення кераміки.

Метою даної роботи було дослідження впливу процесів утворення CCTO та LSNO з домішками оксидів B, Si, Mo, Mn, Al, Ca, Mg, Ti при синтезі методом твердофазних реакцій на електрофізичні властивості одержаної кераміки.

Як вихідні реагенти використовували La_2O_3 (о.с.ч.), NiO (х.ч.), SrCO_3 (ч.д.а.) CaCO_3 (ч.д.а.), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ч.д.а.), TiO_2 (ч.д.а.). Досліджували вплив склоутворюючих домішок - B_2O_3 , SiO_2 , скла - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - CaO - MgO – (ASTCM) та домішок 3d металів - MoO_3 , MnSO_4 . Встановлено, що при термообробці LSNO починає формуватися при 800 °C, але стає однофазним лише при 1180 °C. Проміжною є фаза $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$, з співвідношенням $\text{Sr}/\text{Ni} > 1$, що може бути обумовлене малою активністю NiO. Кераміка LSNO, отримана при 1380 °C/2 год, мала розміри зерен ~5 мкм, відносну густину 93-96%, характеризувалася напівпровідниковою поведінкою у температурному діапазоні 25–300 °C і високою провідністю зерна ($\sim 10^{-2}$ См·см) (рис. 1). Початкове зростання провідності при заміщенні La на Sr (криві 1, 2) може бути зумовлене частковим окисленням Ni^{2+} до Ni^{3+} із скороченням довжини зв'язків Ni-O(2)/(Ni-O(1)) елементарної комірки, а подальше насичення провідності (криві 2, 3) – з утворенням вакансій кисню. Введення 5 мас. % B_2O_3 , 5% мас. SiO_2 , 10 мас.% ASTCM, 0.4 мас.% Mn, 5% мас. MoO_3 дозволяє знизити провідність в ~ 2 рази. Синтезовані зразки LSNO можуть бути використані як катодні матеріали в твердооксидних паливних елементах [5].

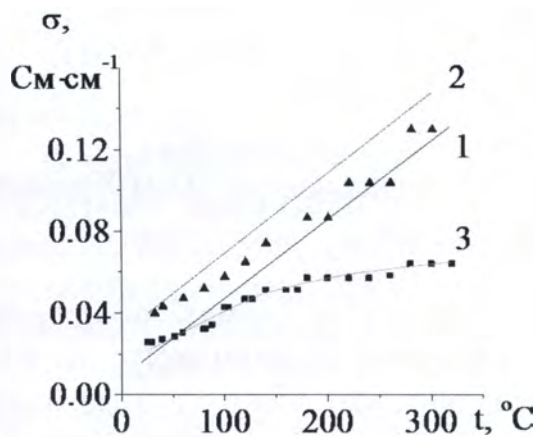


Рис. 1. Електрична провідність кераміки системи $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$: $x=0$ (1), $x=0.2$ (2), $x=0.3$ (3): $T_{\text{спік.}} = 1380^\circ\text{C}/2$ год

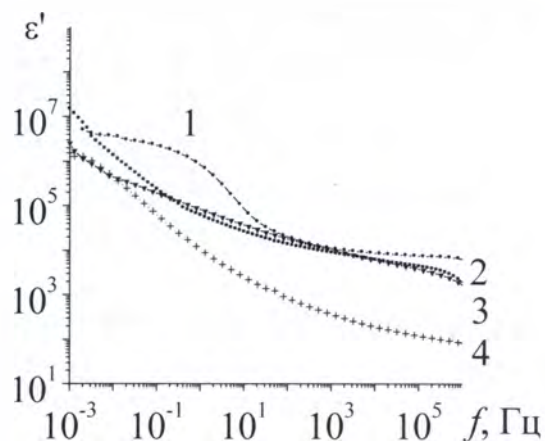


Рис. 2. Діелектрична проникність кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ без домішок (1) та з домішками 0,005 мол. B_2O_3 (2), 0,005 мол. SiO_2 (3), 0,005 мол. MoO_3 (4): $T_{\text{спік.}} = 1150^\circ\text{C}/2$ год.

При утворенні ССТО шляхом твердофазних реакцій зафіксовано формування стійкої проміжної фази пірохлору ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$). Для запобігання утворенню фази пірохлору запропоновано використовувати попередньо синтезовані сполуки CaTiO_3 , CuTiO_3 і проводити синтез при $T \leq 800^\circ\text{C}$. Синтезовані однофазні зразки при температурах $1150^\circ\text{C}/2$ год (ССТО) мали розміри зерен ~ 15 мкм. Відносна густина кераміки ССТО становила 90%. ССТО без домішок та з домішками B_2O_3 , SiO_2 , MoO_3 характеризується колосальною діелектричною проникністю ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^4$) в широкому діапазоні частот $50 - 100$ кГц (рис. 2). Вплив домішок на залежність $\epsilon(f)$ має різний характер, зокрема, на частоті 10 кГц при введенні $0,5$ мол.% B_2O_3 ефективна діелектрична проникність (ϵ') для ССТО зростає з 8700 до 12300 , а діелектричні втрати ($\text{tg } \delta$) - знижуються від $0,31$ до $0,16$. Опираючись на отримані дані можна зробити висновок, що перспективним для подальших досліджень є ССТО з домішкою B_2O_3 , яка покращує характеристики за рахунок утворення легкоплавкої фази.

Отже, визначено оптимальні умови утворення сполук складних оксидних систем зі структурою перовскиту ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) та структурою типу K_2NiF_4 , де перовскитні шари чергуються з двома шарами $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}$ ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\square}$). Проведено дослідження впливу на електрофізичні властивості зразків досліджуваних систем домішок різних типів. Синтезовані зразки можуть використовуватися як конденсаторні (ССТО) та катодні матеріали (LSNO).

Література:

- [1] Supriya D. M., Rajani M. R., Phani A. R., Naveen C. S., Ravishankar R. Materials Today: Proceedings. – 2017. – Т. 4, №. 11. – С. 12021-12025.
- [2] V'yunov O., Reshytko B., Belous A., Kovalenko L. Applied Nanoscience. – 2018. – P. 1-7.
- [3] Shinomori S., Kawasaki M., Tokura Y. Appl. Phys. Lett. – 2002. – Т. 80, №. 4. – С. 574-576.
- [4] Subramanian M. A., Li D., Duan N., Reisner B. A., Sleight A. W. J. Solid State Chem. – 2000. – V.151, №. 2. – P. 323-325.
- [5] Zhou Y., Lu Z., Xu S., Xu D., Wei B. Int J Hydrogen Energy. – 2016. – V.41, №46. – P.21497-21502.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Програма та тези доповідей учасників

“Нові функціональні речовини і матеріали
хімічного виробництва ”

13 грудня 2018 м. Київ, Україна

Формат А4

Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman

Наклад 100 прим.

Замовлення № 1128-625

Підписано до друку 30.11.2018р.

Виготовлено в друкарні

ТОВ «Видавничий дім «АртЕк»

04050, м. Київ, вул.. Мельникова, буд. 63

Тел.. 067 440 11 37

artek.press@ukr.net

www.artek.press

www.book-on-demand.com.ua

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції –
серія № ДК №4779 від 15.10.14р.

АртЕк
видавничий дім
1 9 9 1