

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 532.135

СИНТЕЗ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ
НА МОРФОЛОГИЮ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. К. В. Иванов^а, *, А. В. Носков^а, О. В. Алексеева^а, А. В. Агафонов^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 19.10.2020 г.

Методом жидкофазного синтеза в среде уксусной кислоты получен керамический порошок – предшественник $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Синтезированные образцы были прокалены при 200, 400, 600, 800 и 1100°C и исследованы физико-химическими методами анализа. Исследования показали, что увеличение температуры отжига приводит к изменениям гранулометрического состава порошка и количественных показателей пористости. Анализ диэлектрических спектров суспензий синтезированных материалов позволяет заключить, что высокотемпературный отжиг порошка ведет к уменьшению времени релаксации.

Ключевые слова: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, синтез, диэлектрические спектры, морфология, термическая обработка

DOI: 10.31857/S0044457X21040139

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекают керамические материалы со структурой перовскита в связи с возможностью их применения в высокочастотной электронике для производства конденсаторов, генераторов, фильтров [1]. К таким материалам относятся титанаты бария, стронция и кальция, однако для этих перовскитов характерно скачкообразное изменение диэлектрической проницаемости вблизи температуры Кюри, что существенно ограничивает возможности их практического применения.

Среди перовскитоподобных оксидов можно выделить титанат кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) и родственные ему материалы. Диэлектрическая проницаемость этого соединения мало изменяется в широком диапазоне температур вплоть до 600 К, что позволяет использовать ССТО для создания элементов микроэлектроники, а именно: в конденсаторах, СВЧ-устройствах, газовых сенсорах, электронных устройствах автомобиля, оперативно-запоминающих устройствах и т.д. [2, 3].

Разработка новых методов синтеза наноразмерного $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ представляет большой интерес в связи с возможностью уменьшения размеров элементов электроники, увеличения их эффективности и производительности. Наиболее распространенным методом синтеза ССТО, как и большинства перовскитов, является твердофаз-

ный вследствие своей простоты [4–8]. Однако наряду с титанатом кальция-меди при таком синтезе может образовываться оксид меди(II), заполняющий межзеренное пространство керамики и оказывающий влияние на функциональные свойства материала. Кроме того, время термической обработки исходных компонентов смеси занимает более 1 ч, что приводит к существенным энергетическим затратам при производстве ССТО [9].

В литературе имеется описание и других методов получения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, среди которых можно выделить жидкофазный синтез (в том числе золь-гель), синтез горения, соосаждения и др. [10–16]. Преимуществом жидкофазных методов синтеза по сравнению с твердофазным является более низкая температура процесса, а также возможность получения порошков с точной стехиометрией и однородным фазовым составом. В зависимости от используемой методики жидкофазного синтеза можно регулировать не только размеры частиц, но и их форму, удельную площадь поверхности и структуру пор. Авторами работы [17] золь-гель методом с последующим отжигом при 900°C в течение 2 ч был получен порошок ССТО с частицами размером <100 нм.

В обзоре [10] приводятся данные о влиянии условий получения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (температура отжига, продолжительность) и примесей на его диэлектрические свойства, а также продемонстрирована актуальность подобных исследований для

решения как фундаментальных, так и прикладных задач.

Настоящая работа является продолжением более раннего исследования [18], в котором методами рентгенофазового анализа, масс-спектропии, термического анализа, УФ- и ИК-спектроскопии была изучена термическая эволюция предшественника керамического порошка ССТО и его фотокаталитическая активность. Было установлено, что формирование фазы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ завершается к 1100°C .

В представленной статье предшественник ССТО был синтезирован жидкофазным методом и продолжены исследования его физико-химических свойств в зависимости от температуры термообработки. В частности, были использованы методы динамического светорассеяния, сорбции-десорбции паров азота и диэлектрической спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез предшественника керамического порошка ССТО был проведен жидкофазным методом в среде уксусной кислоты. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (Sigma-Aldrich, США) в стехиометрическом соотношении $\text{CaO} : \text{CuO} : \text{TiO}_2 = 1 : 3 : 4$. На первом этапе синтеза были приготовлены водный раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в уксусной кислоте. Затем полученные растворы смешивали друг с другом и перемешивали в течение 1 ч при 85°C . К полученной однородной смеси по каплям приливали $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и также выдерживали в течение 1 ч при температуре 85°C и непрерывном перемешивании. Далее раствор выпаривали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы и полученный образец отжигали в воздушной среде при температурах 200, 400, 600, 800 и 1100°C .

Образцы термически обработанных порошков были исследованы с помощью ряда физико-химических методов.

Гранулометрический состав был определен с помощью лазерного дифракционного анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. С целью разрушения агломератов порошки предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне в среде изопропилового спирта в течение 1 ч.

Удельную поверхность и количественные характеристики пористой структуры отожженных образцов синтезированного порошка оценивали на основе анализа низкотемпературных (77 К) изотерм адсорбции-десорбции паров азота. Изотермы регистрировали с помощью высокоскоростного газового сорбционного анализатора QuantaChrome Nova 1200 (США).

Измерения диэлектрических характеристик 30%-ных суспензий полученных материалов проводили с помощью RCL-метра E7-20 (Беларусь) в интервале частот от 25 до 10^6 Гц в ячейке конденсаторного типа. Необходимые количества твердой фазы и силиконового масла ПМС-20 (компания ПЕНТА) тщательно растирали в агатовой ступке в течение 2 ч до получения однородной устойчивой суспензии. Использование в работе силиконового масла предполагает исследование его влияния на особенности поведения порошка предшественника ССТО в процессе термической обработки до $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на диэлектрические характеристики в жидкой фазе. Выбор силиконового масла (ПМС-20) обусловлен его высокими эксплуатационными характеристиками: широким рабочим температурным диапазоном (от -60 до $+200^\circ\text{C}$) и высоким значением пробойного напряжения (>7 кВ/мм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гранулометрический состав

На рис. 1 представлены кривые распределения частиц исследованного порошка по размерам в зависимости от температуры отжига. Видно, что практически все частицы имеют поперечный размер в интервале от 100 до 2000 нм. Для порошка, отожженного при температуре 100°C , кривая распределения имеет мономодальный характер с максимумом при 615 нм. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению доли более мелких частиц. Кроме того, в случае 600 и 800°C наблюдается бимодальный вид кривых распределения.

Пористая структура

Исследования пористости отожженных образцов предшественников $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, проведенные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, показали, что независимо от температуры отжига полученные изотермы относятся к IV типу согласно классификации IUPAC [19]. Наличие широкой петли гистерезиса (рис. 2) свидетельствует о микро- и мезопорах в структуре материала.

Для количественной оценки пористости исследуемых порошков полученные экспериментальные данные были проанализированы с использованием моделей Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ), Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН), Френкеля–Холси–Хилла (ФНН) [20–25]. Расчеты проводили с учетом площади поперечного сечения молекулы N_2 0.162 nm^2 , толщины монослоя N_2 0.354 nm и плотности жидкого азота 0.808 г/см^3 .

Значения текстурных параметров, определенные из анализа изотерм для образцов предше-

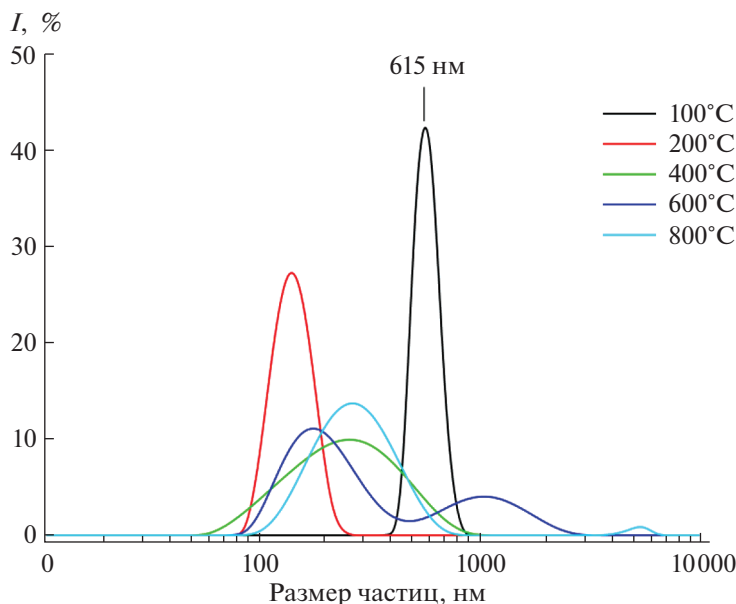


Рис. 1. Распределение частиц порошка по размерам в зависимости от температуры отжига.

стенников $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, отожженных при 200, 400, 600, 800 и 1100°C, представлены в табл. 1. Это следующие параметры:

$S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВН}}$ — значения общей площади поверхности, рассчитанные с использованием моделей ВЕТ и ВН соответственно;

V_T — общий объем пор, определяемый как объем жидкого азота, соответствующий его количеству, адсорбированному при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$;

D_{av} — средний диаметр пор;

$D_{\text{проб}}$ — наиболее вероятный диаметр пор, соответствующий максимуму распределения пор по размерам.

Как видно из табл. 1, для образцов, отожженных при 400°C, объем порового пространства более чем в 10 раз превосходит соответствующее значение для образцов, отожженных при 200°C. Этот результат согласуется с данными термического анализа и масс-спектрометрии, представленными ранее в работе [19], из которых следует, что нагрев синтезированного порошка до 320°C сопровождается удалением воды, ацетатных групп и ацетона. Поэтому можно предположить, что благодаря этому удалению освобождается значительный объем порового пространства, доступный для азота.

Удельная поверхность отожженных образцов была определена с использованием моделей ВЕТ и ВН. Как видно из табл. 1, с увеличением температуры отжига выше 400°C значения $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВН}}$ уменьшаются. Также можно видеть некоторое различие в полученных значениях. Эта разница,

по-видимому, связана с тем, что модели ВЕТ и ВН основаны на разных предположениях. Например, модель ВН основана на теории Кельвина о заполнении цилиндрических пор, тогда как в теории ВЕТ это допущение отсутствует.

На рис. 3 приведены диаграммы, характеризующие распределение пор по размерам. Они отражают доли (в процентах) общего порового пространства (V_1 и V_2), соответствующие малым (<11 нм в диаметре) и большим (>11 нм) порам. Видно, что почти для всех отожженных образцов (за исключением 800°C) большая часть азота адсорбирована в порах диаметром <11 нм. При этом

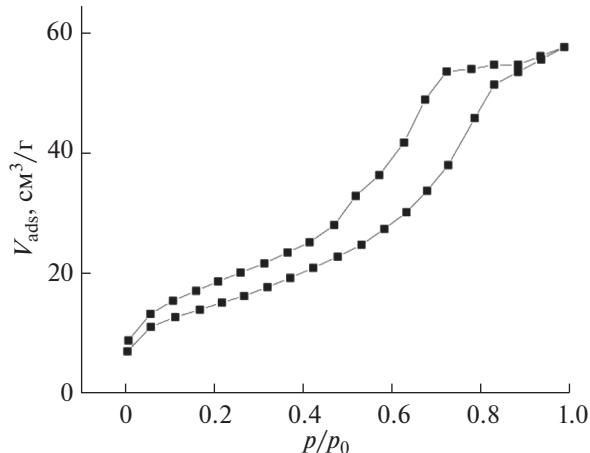


Рис. 2. Изотерма сорбции–десорбции азота на предшественнике $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, отожженном при 600°C.

Таблица 1. Количественные характеристики пористости отожженных образцов предшественников CaCu₃Ti₄O₁₂

Параметр	Температура отжига, °С				
	200	400	600	800	1100
$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	4.283	83.669	54.074	35.234	2.078
$S_{\text{ВН}}$, м ² /г	3.628	70.903	61.914	20.746	2.266
V_T , см ³ /г	0.008	0.110	0.090	0.077	0.003
$D_{\text{ав}}$, нм	7.162	5.305	6.633	8.697	6.174
$D_{\text{поб}}$, нм	3.984	3.571	4.016	3.144	4.012

Таблица 2. Значения фрактальной размерности поверхности предшественника ССТО в зависимости от температуры отжига, найденные методом ФНН

Температура отжига, °С	d_f	
	адсорбция	десорбция
200	2.637	2.713
400	2.661	2.695
600	2.645	2.659
800	2.623	2.627

средний размер пор принимает значения в интервале от 5.3 до 8.7 нм.

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что в процессе термической обработки предшественника ССТО наблюдается нелинейное изменение размеров пор. Для пор диаметром <11 нм эти изменения обусловлены

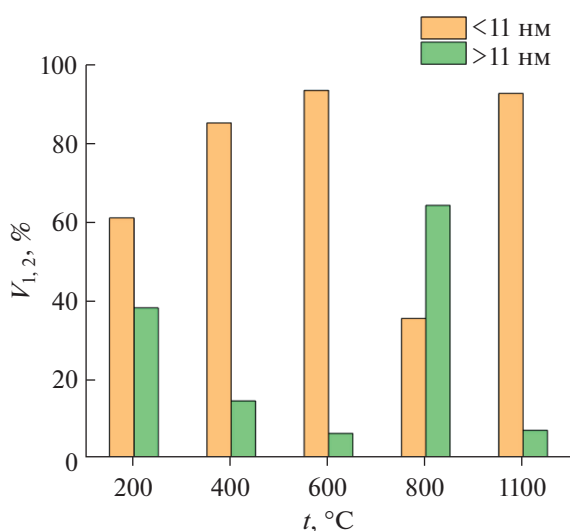


Рис. 3. Распределение порового пространства в зависимости от размеров пор при различных температурах отжига синтезированного порошка.

протеканием ряда физико-химических процессов, а именно удалением физически и химически связанной воды при температурах 100–250°С, а также избытка уксусной кислоты и продуктов термической деструкции органических включений исходных компонентов при нагревании до 600°С. Уменьшение доли таких пор (V_1) при 800°С связано, по-видимому, с процессами спекания. Дальнейшее увеличение порового пространства, образованного этими порами, при 1100°С, скорее всего, вызвано фазовыми изменениями, происходящими в материале, в результате которых полностью заканчивается формирование ССТО.

Для больших пор (диаметром >11 нм) с ростом температуры также наблюдается неоднородное изменение. До 600°С происходит уменьшение порового пространства вследствие процессов спекания. Однако при 800°С наблюдается обратный эффект, связанный, по-видимому, с удалением при этой температуре карбонатных групп, образующихся вследствие взаимодействия образца с CO₂ из окружающей среды. Соответственно, дальнейший отжиг при 1100°С вновь приводит к спеканию с последующим уменьшением доли больших пор (V_2).

Количественная оценка неоднородности исследованных материалов была выполнена с использованием фрактальной модели ФНН [24, 25], а именно – данные низкотемпературной адсорбции-десорбции паров N₂ были использованы для определения фрактальной размерности поверхности пористого материала d_f .

Согласно [24], метод ФНН позволяет рассчитать значение фрактальной размерности поверхности адсорбента с учетом эффектов поверхностного натяжения адсорбата, когда поверхностное натяжение жидкость/газ (капиллярная сила) стремится к уменьшению площади поверхности раздела. Для этого случая аналитическое выражение изотермы ФНН имеет вид:

$$\frac{V_{\text{ads}}}{V_m} \approx \left[RT \lg \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^{d_f - 3}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; V_{ads} – объем адсорбированного газа; V_m – объем, необходимый для образования одного монослоя. Из формулы (1) следует, что значение d_f можно рассчитать по наклону

графика $\lg(V_{\text{ads}})$ vs $\lg \left(\lg \left(\frac{p_0}{p} \right) \right)$. В табл. 2 приведены значения фрактальной размерности, найденные таким способом для адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм.

Как видно из табл. 2, наблюдается уменьшение фрактальной размерности по мере увеличения

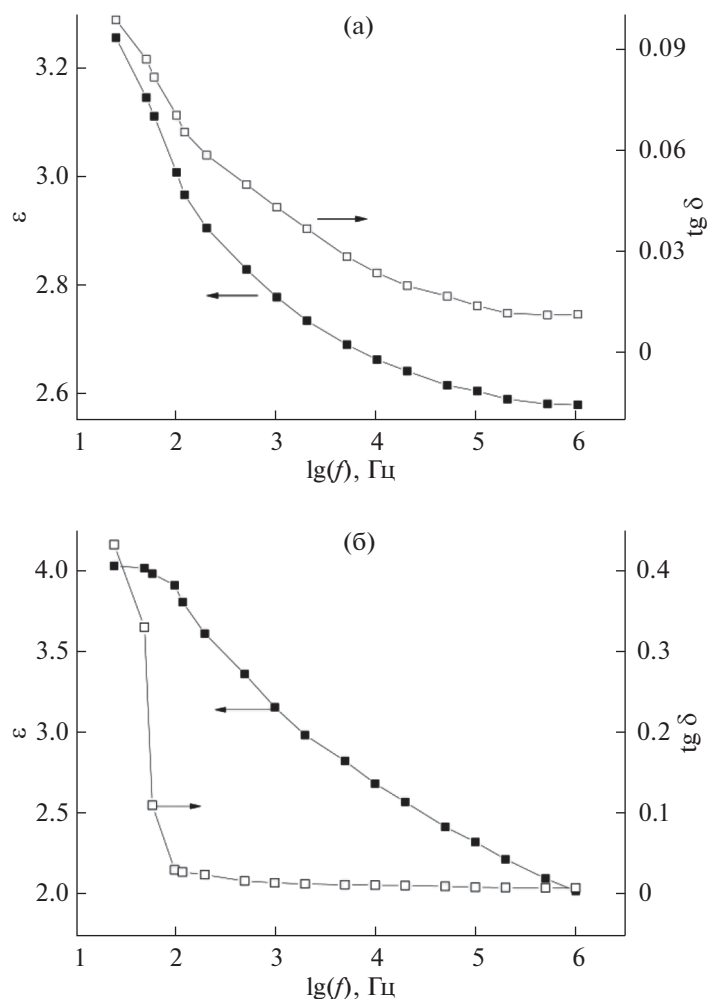


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для суспензий синтезированных порошков: без термообработки (а); отожженных при 1100°C (б).

температуры отжига начиная с 400°C. Это свидетельствует о снижении степени развитости поверхности и согласуется с установленными методами ВЕТ и ВЈН тенденциями снижения удельной поверхности и порового пространства.

Диэлектрические измерения

В настоящей работе было изучено влияние термообработки на частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь суспензий синтезированных порошков в силиконовом масле. Полученные результаты представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, в частотном интервале 25–10⁶ Гц наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости. При этом значения tg δ не превышают 0.1 для необработанного порошка (рис. 4а). В случае высокой температуры отжига (1100°C) значения

tg δ не превышают 0.03 при частотах в интервале 100–10⁶ Гц (рис. 4б).

В соответствии с теорией Дебая, аналитическая зависимость диэлектрической проницаемости от циклической частоты переменного тока ($\omega = 2\pi f$) имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где ε_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость (при $\omega \rightarrow 0$); ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость (при $\omega \rightarrow \infty$); τ – время релаксации, т.е. время, необходимое для перехода системы из неравновесного состояния в равновесное.

В настоящей работе уравнение (2) было использовано для математической обработки полученных экспериментальных зависимостей диэлектрической проницаемости от частоты, что позволило рассчитать время релаксации исследо-

ванных суспензий синтезированных порошков. Было установлено, что отжиг порошка ведет к уменьшению времени релаксации: если в случае необработанного порошка значение τ составляет 3.1×10^{-4} с, то для отожженного при 1100°C – $\tau = 3.5 \times 10^{-5}$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что полученный в процессе жидкофазного синтеза предшественник керамического порошка ССТО претерпевает значительные изменения при термической обработке. В частности, наблюдаются изменения гранулометрического состава порошка, количественных характеристик пористой структуры, параметров диэлектрической релаксации. По-видимому, выявленная термическая эволюция связана с формированием фазы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, завершающимся, по данным РФА, к 1100°C .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-370015-р-центр-а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raia A.K., Mandala K.D., Kumar D. et al. // J. Mater. Chem. Phys. 2010. V. 122. № 1. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.037>
2. Liu P., Lai Y., Zeng Y. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 650. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.247>
3. Homes C.C., Vogt T., Shapiro et al. // J. Science. 2001. V. 293. № 5530. P. 673. <https://doi.org/10.1126/science.1061655>
4. Wang B., Pu Y.P., Wua H.D. et al. // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 1. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.127>
5. Tang Z., Huang Y., Wu K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 1569. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.018>
6. Schmidt R., Stennett M.C., Hyatt N.C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 3313. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.040>
7. Almeida-Didry S.D., Merad S., Autret-Lambert C. et al. // Solid State Sci. 2020. V. 109. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106431>
8. Almeida-Didry S.D., Autret C., Honstetter C. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 61. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.07.010>
9. Sekushin N.A., Zhuk N.A., Koksharova L.A. et al. // Lett. Mater. V. 9. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-5-10>
10. Ahmadipour M., Ain M.F., Ahmad Z.A. // J. Nano-Micro Lett. 2016. V. 8. № 4. P. 291. <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1>
11. Yuan W.X., Hark S.K., Mei W.N. et al. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 5. P. 117. <https://doi.org/10.1149/1.3353040>
12. Hua W.M., Fu Z., Li W.Q. et al. // J. Cent. South Univ. 2012. V. 19. № 12. P. 3385. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1418-2>
13. Banerjee N., Krupanidhi S.B. // Curr. Nanosci. 2010. V. 6. № 4. P. 432. <https://doi.org/10.2174/157341310791658955>
14. Kim K.M., Kim S.J., Lee J.H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 13. P. 3991. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.081>
15. Agafonov A.V., Ivanov K.V., Davydova O.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1025. [Агафонов А.В., Иванов К.В., Давыдова О.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1087.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611070035>
16. Zhao J., Liu J., Ma G. // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 1221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052>
17. Zhao J., Liu J., Ma G. // J. Ceram. Int. 2012. V. 38. № 2. P. 1221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052>
18. Ivanov K.V., Alekseeva O.V., Agafonov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1338. [Иванов К.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1338.] <https://doi.org/10.31857/s0044457x20100098> <https://doi.org/10.1134/S0036023620100095>
19. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 603. <https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
20. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
21. Sing K.S.W. // Adv. Coll. Interf. Sci. 1998. V. 76–77. P. 3. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(98\)00038-4](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(98)00038-4)
22. Aligizaki K.K. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing Interpretation and Requirements (Modern Concrete Technology). N.Y.: Taylor & Francis, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781482271959>
23. Panella V., Krim J. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1994. V. 87. P. 91. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(08\)63068-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(08)63068-2)
24. Pomoni P.J., Tsaous E.T. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 9986. <https://doi.org/10.1021/la901121c>
25. Sandoval-Díaz L.-E., Aragon-Quiroz J.-A., Ruíz-Cardona Y.-S. et al. // Microporous and mesoporous materials. 2017. V. 237. P. 260. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.030>