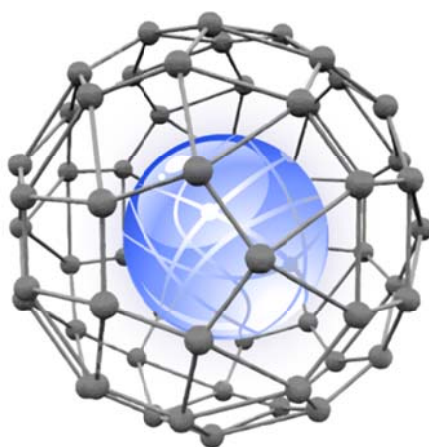


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 2



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

УДК УДК: 621.794:541.67

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Сычев Максим Максимович, д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: msychov@yahoo.com

Мякин Сергей Владимирович, канд. хим. наук, доцент Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Фролкина Ксения Андреевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: froлкиna_ksenya@mail.ru

Актуальность работы: обусловлена тем, что полимерно-неорганические композиты находят широкое применение в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя. Среди современных полимерных материалов выделяют цианэтиловые эфиры поливинилового спирта (ЦЭПС). Композиты на основе наполнителя титаната бария и полимерной матрицы (ЦЭПС) в настоящее время применяют в электрорлюминесцентных источниках света.

Цель работы заключалась в изучении возможности улучшения характеристик диэлектрических материалов за счет модифицирования поверхностного слоя наполнителя BaTiO₃ оксидами Si, Ta, Mg, шунгитом для улучшения его совместимости с полимерной матрицей.

Методы исследования: РЭМ, рН-метрия, метод адсорбции индикаторов.

Результаты. Получены композиты на основе ЦЭПС с использованием модифицированных образцов BaTiO₃. Сопоставление диэлектрических характеристик композитов с кислотно-основными и структурными свойствами системы BaTiO₃-наполнитель показало, что образец BaTiO₃-SiO₂ содержит основные центры Льюиса и Бренстеда, имеет развитую поверхность и обладает, что очень важно, высокой диэлектрической проницаемостью. Образец BaTiO₃-ШУ с высокой диэлектрической проницаемостью обладает небольшой толщиной пленки и содержит основные центры, способные активно взаимодействовать с кислотными функциональными группами ЦЭПС.

Ключевые слова: титана бария, композит, диэлектрическая проницаемость, кислотные и основные центры.

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE SURFACE OF BARIUM TITANAT MODIFIED WITH OXIDES AND CARBON NANOPARTICLES

Tamara S. Minakova, Ph.D., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Maxim M. Sychov, D.Sc., Head of Department, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: msychov@yahoo.com

Sergey V. Myakin, Ph.D., Associate Professor, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Kseniya A Frolkina, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: froлкиna_ksenya@mail.ru

Relevance of the work is determined by the fact that polymer-inorganic composites find a wide use in different spheres of technique due to the combination of polymer properties with those of functional loading agent. Cyanethyl esters of

polyvinyl alcohol (СЕРVA) are distinguished among modern polymer materials. Composites on the basis of Barium titanate and polymer matrix (СЕРVA) are used now in electroluminescent light sources.

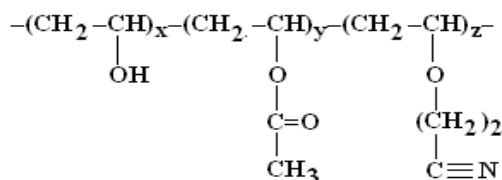
The main aim of the study is to investigate the possibility of dielectric materials characteristic improvement due to the modification of loading agent of BaTiO₃ surface layer with the help of Si, Ta, Mg oxides, shungite for the improvement of its combination with a polymer matrix.

The methods used in the study: SEM, pH-metry, method of indicators adsorption.

The results. Composites on the basis of СЕРVA were obtained with the help of modified samples of BaTiO₃. The comparison of dielectric properties of composites with acidic-basic and structural properties of the system BaTiO₃ – loading agent showed that the sample of BaTiO₃–SiO₂ contained Lewis and Broensted basic centers, possessed a developed surface and a high dielectric capacity. The sample of BaTiO₃–Shungite with a high dielectric capacity had a film of low thickness and contained basic centers which were able to react actively with acidic functional groups of СЕРVA.

Key words: barium titanate, composite, dielectric capacity, acidic, basic centers.

Полимерно-неорганические композиты находят широкое применение в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя. Среди современных полимерных материалов выделяют цианэтиловые эфиры поливинилового спирта (ЦЭПС) [1].



Они обладают наивысшими среди современных полимеров значениями диэлектрической проницаемости за счет высокого содержания полярных нитрильных (C≡N), карбонильных (C=O) и гидроксильных (OH) групп. Доступным и распространенным неорганическим материалом с очень высокой диэлектрической проницаемостью (ε ~ 1500–4500) является титанат бария (BaTiO₃) [2].

Композиты на основе наполнителя титаната бария и полимерной матрицы (ЦЭПС) в настоящее время применяют в электролюминесцентных источниках света. В данной работе изучена возможность улучшения характеристик диэлектрических материалов за счет модифицирования поверхностного слоя наполнителя и улучшения его совместимости с полимерной матрицей.

Объектами исследования являлись образцы, BaTiO₃–SiO₂ (золь-гель методом – гидролизом тетраэтоксисилана), BaTiO₃–SiO₂ с добавкой полиионена (олигомерной соли четвертичного аммония), BaTiO₃–SiO₂ с добавкой гиперразветвленного полимера, BaTiO₃–Ta₂O₅ (золь-гель методом – гидролизом TaCl₅) BaTiO₃–ШУ с разными концентрациями в дисперсии и соотношениями BaTiO₃:ШУ [3], BaTiO₃–MgO и BaTiO₃–MgO–MgF₂.

Анализ микрофотографий (РЭМ) поверхности образцов показал, что введение оксида кремния приводит к получению однородной мелкозернистой структуры материала с равномерным модифицированием поверхности. В системе присутствуют частицы микронного размера. При модифицировании титаната бария углеродными частицами были получены равномерно распределенные частицы размером 300–500 нм. Действие малых количеств (≤ 1 масс. %) органических добавок полиионена (ПИ) дает сильно развитую поверхность с мелким рельефом.

Определение структурных характеристик удельной поверхности модифицированных образцов показало, что удельная поверхность исходного титаната бария составляет 1,8 м²/г, с покрытием MgO = 1,3 м²/г, а с покрытием MgO–MgF₂ = 9,4 м²/г. Средний размер пор у исходного образца соответствует мелким мезопорам, а у образца модифицированного соединениями магния – средним мезопорам. Обращает на себя внимание высокая удельная поверхность образца модифицированного SiO₂ (S_{уд.} = 188 м²/г).

Состояние поверхности исходного и модифицированных образцов определяли, используя рН-метрический метод [4, 5]. Вода производит минимальное изменение в состоянии образца в первый момент контакта. Поэтому изменение рН раствора за это время должно в максимальном приближении отразить реальную ситуацию на его исходной поверхности. Для исходного образца и титаната бария полученного при отжиге наблюдается резкое подщелачивание в начальный момент времени. Далее, ход кривых характеризуется незначительным изменением кислотности суспензии. Показано, что способ модифицирования образца оказывает влияние на характер кислотности поверхности. Наиболее основными свойствами обладает исходный образец (9,16). Значения $pH_{инс}$ других образцов изменяются в пределах 6,75–8,0. Исследование кислотноосновных свойств системы $BaTiO_3$ –ШУ во времени не показывает резкого изменения кислотности суспензии, за исключением кинетической кривой 3, которая уходит в сильно основную область.

Индикаторным методом [5] были определены количества адсорбированного индикатора о-нитроанилина на поверхности образцов $BaTiO_3$, модифицированных различными добавками. На поверхности образца $BaTiO_3$ –ШУ преобладают основные центры Бренстеда. Диэлектрическая проницаемость композитов возрастает с увеличением содержания брэнстедовских нейтральных (pK_a 7,3) и основных (pK_a 12,8) центров на поверхности наполнителя.

На основании серии рН-метрических исследований показано, что $BaTiO_3$ – MgO ($pH_{инс} = 10,45$) проявляет сильно основные свойства, а образец $BaTiO_3$ – MgO – MgF_2 обладает очень кислыми свойствами ($pH_{инс} = 3,42$).

Сравнение результатов исследования кислотно-основных свойств образцов титаната бария исходного и различно модифицированных с данными диэлектрической проницаемости их композитов показало, что диэлектрическая проницаемость композитов может быть повышена за счет модифицирования поверхности титаната бария слоем SiO_2 , обеспечивающего поверхность $BaTiO_3$ гидроксильными группами основного характера, способными к взаимодействию с кислотными гидроксильными группами полимера ЦЭПС.

Список литературы

1. Barber P. Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. / P.Barber, S.Balasubramanian, Y.Anguchamy, S.Gong, A.Wibowo, H.Gao, H.Ploehn, H.Loye // Materials. 2009. Vol. 2. P. 1697–1733.
2. Prasad K. Prasad. Effective permittivity of random composite media: A comparative study. // Physica. 2007. Vol. 396. P. 132–137.
3. Kolovangina E. S., Sheiko N. B., Mjakin S. V., Rodionov A.G., Shilova O. A., Panova T. I., Sychov M. M. // International seminar «Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology», Hamamatsu, Japan, November 25–28. 2011. P. 49.
4. Шангина Н. Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: дисс. ... докт. тех. наук. СПб, 1998. 387 с.
5. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореферат дисс. ... докт. хим. наук. СПб., 1995. 20 с.

References

1. Barber P. Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. / P.Barber, S.Balasubramanian, Y.Anguchamy, S.Gong, A.Wibowo, H.Gao, H.Ploehn, H.Loye // Materials. 2009. Vol. 2. P. 1697–1733.
2. Prasad K. Effective permittivity of random composite media: A comparative study. // Physica. 2007. Vol. 396. P. 132–137.
3. Kolovangina E. S., Sheiko N. B., Mjakin S. V., Rodionov A.G., Shilova O. A., Panova T. I., Sychov M. M. // International seminar «Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology», Hamamatsu, Japan, November 25–28. 2011. P. 49.
4. Shangina N. N. Prognostirovanie fiziko-mehaničeskikh harakteristik betonov s uchetom donorno-akceptornykh svojstv poverhnosti napolnitelej i zapolnitelej: diss. ... dokt. teh. nauk. SPb, 1998. 387 s.
5. Nechiporenko A.P. Donorno-akceptornye svojstva poverhnosti oksidov i hal'kogenidov: avtoref. diss ... dokt. him. nauk. SPb., 1995. 20 s.