



UDC 620.1:621.762.01

## THE CONSOLIDATION OF TITANIUM BARIUM NANOPOWDER SUSPENSIONS BY ELECTRIC FIELD ACTION

Maksym N. Zahornyi, Alexander G. Zhygotzky, Anna A. Ivanchuk, Saide O. Umerova,  
Anna K. Barshchevskaya, Oksana A. Korniienko

*Institute for Problems in Materials Science, Str. Krzhizhanovsky, 3, 03142 Kiev, Ukraine*

*Received 2019; accepted 30 April 2019; available online 20 December 2019*

### Abstract

The influence of BaTiO<sub>3</sub> nanopowder dispersion in a mixture of acetylacetone-ethanol on the physicochemical and surface properties of electrophoretic coatings have been investigated. From the above data it can be seen that increasing the content of acetylacetone in a suspension increases the intensity of electrophoretic deposition of ferroelectrics. In addition, this effect is manifested of mixture ethanol-acetylacetone (1:1). With a higher content of acetylacetone, the weight of coatings is slightly reduced.

Moreover, the investigation of the surface structure BaTiO<sub>3</sub> electrophoretic coatings showed that the profiles of their surfaces R<sub>a</sub> and R<sub>z</sub> increased with electric field to 100 V/cm. An increase in the duration of dispersion of a powder in a mixture of acetylacetone-ethanol is accompanied by a decrease in the roughness of the coating surface, especially at low values of the tension of electric field. Thus, homogeneous electrophoretic coatings can be formed by deliberately changing the conditions of formation and deposition of suspensions BaTiO<sub>3</sub> nanopowders.

It is first stated the sedimentation for 2 % suspensions of BaTiO<sub>3</sub> nanodispersed powder, depending on the time of milling dispersion. Together with the laser granulometry it was stated that exactly 48 hours of dispersion produce homogeneous and stable suspensions. The precipitation of a suspension in the region of 10–20 V/cm, BaTiO<sub>3</sub> coatings can be formed by roughness of R<sub>a</sub> 90–150 nm and R<sub>q</sub> 100–150 nm, respectively.

The results of the research will be used in the development of technology for the formation of multilayer capacitors.

*Keywords:* BaTiO<sub>3</sub>; EPD; nanopowder; coating; suspension; tensile; roughness.

## КОНСОЛІДАЦІЯ СУСПЕНЗІЙ НАНОПОРОШКІВ ТИТАНАТУ БАРІЯ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

Максим М. Загорний, Олександр Г. Жигоцький, Ганна А. Іванчук, Сайде О. Умерова,  
Ганна К. Барщевська, Оксана А. Корнієнко

*Інститут проблем матеріалознавства, вул. Кржижанівського, 3, 03142 Київ, Україна*

### Анотація

Досліджено вплив розміру частинок BaTiO<sub>3</sub>, тривалості диспергування в суміші ацетилацетон-етанол на фізико-хімічні та поверхневі властивості електрофоретичних покриттів. Показано, що в оптимальних умовах формування суспензій нанопорошку BaTiO<sub>3</sub> можна одержати електрофоретичні покриття товщиною 10 – 20 мкм, із шорсткістю R<sub>a</sub> 0.09–0.15 мкм.

*Ключові слова:* BaTiO<sub>3</sub>; ЕФО; нанопорошок; покриття; суспензія; напруженість; шорсткість.

## КОНСОЛІДАЦІЯ СУСПЕНЗІЙ НАНОПОРОШКОВ ТИТАНАТА БАРІЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Максим Н. Загорный, Александр Г. Жигоцкий, Анна А. Иванчук, Сайде О. Умерова,  
Анна К. Барщевская, Оксана А. Корниенко

*Институт проблем материаловедения, ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина*

### Аннотация

Исследовано влияние размера частиц BaTiO<sub>3</sub>, продолжительности диспергирования нанопорошка BaTiO<sub>3</sub> в смеси ацетилацетон-этанол на физико-химические и поверхностные свойства электрофоретических покрытий. Показано, что в оптимальных условиях формирования суспензий нанопорошков BaTiO<sub>3</sub> в полярной дисперсионной среде можно получить электрофоретические покрытия толщиной 10 – 20 мкм и с шероховатостью R<sub>a</sub> 0.09–0.15 мкм.

*Ключевые слова:* BaTiO<sub>3</sub>; ЕФО; нанопорошок; покрытия; суспензия; напряженность; шероховатость.

\*Corresponding author: Tel.: +380954074913; e-mail address: m.zahornyi@gmail.com

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081911

## Вступ

Електрофоретичне осадження (ЕФО) широко застосовується в керамічному виробництві завдяки таким перевагам, як швидкий і рівномірний темп зростання плівки, точна керованість складу та м'які умови реакції [1–5]. Для простої мети підвищення механічної надійності кераміку, яка містить  $ZrO_2$  [5; 6],  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  [7; 9; 13],  $BaTiO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $TiO_2/WO_3$  [8; 9; 11] та  $C/Au$  [14], створюють ЕФО шляхом зміни складу суспензій.

Титанат барію із спонтанною поляризацією характеризується унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей, завдяки чому вже знаходить використання в якості діелектричних шарів в конденсаторах, сонячних та ультразвукових перетворювачах енергії, тонкоплівкових елементах пам'яті [8; 10]. При цьому сфера використання  $BaTiO_3$  та його допованих модифікацій розширюватиметься із подальшим розвитком наукових і технологічних досліджень [12; 15; 16].

У процесі формування тонких діелектричних шарів сегнетоелектрика перспективним і ефективним методом є виготовлення суспензій, в яких частинки сегнетоелектрика перебуватимуть у високодисперсному стані у суміші із розчинниками та іншими компонентами спеціального призначення. Властивості сегнетоелектричних покриттів визначаються складом та умовами формування суспензій, способами їх нанесення на підкладку та кінцевою стадією виготовлення робочих елементів пристроїв [17].

До складу суспензії входять зазвичай органічні розчинники – спирти, кетони та, переважно, їх суміші [17–19]. Автори роботи [20] отримали суспензії  $BaTiO_3$  з концентрацією 5 мас. % у суміші метилетилкетон/етанол у співвідношенні 3:1 з полівінілбутиралем 0.05-2.0 об. %. Встановлено суттєвий вплив рН на реологічні властивості суспензій сегнетоелектрика.

В роботі [21] було сформовано керамічні плівки товщиною 10–70 мкм із суспензій  $BaTiO_3$ , в склад яких входила суміш розчинників етанол/ацетилацетон.

Наноструктуровані плівки  $BaTiO_3$  були отримані із суспензій на основі нанопорошку з розміром частинок 10 нм в суміші 2-метоксіетанол/ацетилацетон [22]. Багатошарові керамічні покриття  $BaTiO_3$  були

одержані із суспензій, які містили сегнетоелектрик із розміром частинок 900 нм і суміш розчинників етанол/ацетон у співвідношенні 2:1.

Колоїдно-хімічні процеси консолідації суспензії суттєво відрізнятимуться у залежності від способу нанесення – ракельного, трафаретного або електрофоретичного осадження (ЕФО) [1–11]. Останній спосіб консолідації суспензій під дією електричного поля надає можливість керувати технологічним шляхом зміни напруженості електричного поля властивостями осаджуваних покриттів. При формуванні структури і властивостей електрофоретичних покриттів суттєву роль відіграє розчинник у якості активного компоненту суспензії [8; 21; 23] з точки зору як взаємодії з частинками дисперсної фази, так і з електричним полем.

У роботі [21] автори осаджують товсті покриття з мікропорошку  $BaTiO_3$  (розмір частинок складає 1 мкм) при великій напруженості електричного поля 400 В/см. Умови формування суспензій в суміші ацетилацетон/етанол не вказані. Невідомі розмір і морфологія частинок  $BaTiO_3$  у сформованих суспензіях. Не показано, як впливають умови формування, склад суспензій на кінцеву шорсткість покриттів. Концентрація суспензій 7–10 мас. %. У роботі увага направлена на визначення діелектричних характеристик покриттів.

Li Wen Chu та ін. формували суспензії  $BaTiO_3$  із суміші 1-метокси-2-пропанол/етанол [26]. Слід зауважити, автори не досліджували умови формування суспензій із нанопорошку  $BaTiO_3$ , вплив тривалості диспергування на ЕФО в області напруженостей електричного поля 10–100 В/см та шорсткість покриттів.

У наведених публікаціях [8; 23–27] не приділена увага агрегативній стійкості суспензій нанопорошку  $BaTiO_3$  до і після процесу їх електрофоретичного осадження в залежності від часу диспергування суспензій у сумішах розчинників, їх в'язкості. Стійкість суспензії є необхідною умовою її застосування у методі ЕФО в області напруженостей поля (10–100 В/см), хоча і в суспензіях може мати місце агрегація окремих частинок, за рахунок чого середній розмір частинок, присутніх в суспензії, відрізнятиметься від розміру частинок нанопорошку  $BaTiO_3$ . Актуальним питанням є шорсткість поверхні покриттів на основі суспензій, сформованих з нанопорошку  $BaTiO_3$ .

Мета роботи полягає у дослідженні впливу природи порошку  $\text{BaTiO}_3$  і дисперсійного середовища на процес консолідації суспензій під дією електричного поля.

### Матеріали і методика експерименту

Об'єктом досліджень були: нанопорошок  $\text{BaTiO}_3$ -I, одержаний в ІІМ НАНУ ім. І. М. Францевича методом неізотермічного синтезу з титанілоксалату барія згідно з методикою [25], комерційний порошок  $\text{BaTiO}_3$ -II "Ferro Incorporation". Для виготовлення суспензій були використані органічні розчинники: етанол (ДСТУ 4221-2003), ацетилацетон (Merk).

2 % суспензії порошоків  $\text{BaTiO}_3$  формували у тefлоновому барабані ємністю 120 см<sup>3</sup> шляхом диспергування у розчиннику за допомогою млина зі швидкістю 240 об/хв.

Процес осадження проводили в інтервалі напруженостей електричного поля від 10 до 100 В/см, при температурі (t) 18 °С на сталевих електродах з робочою площею 4 см<sup>2</sup>. Відстань між електродами складала 1 см.

Площу питомої поверхні вихідних порошоків  $\text{BaTiO}_3$  визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на установці ASAP2000M. Значення для  $\text{BaTiO}_3$ -I,  $\text{BaTiO}_3$ -II склали 21.5 і 7.5 м<sup>2</sup>/г відповідно.

Гранулометричний аналіз  $\text{BaTiO}_3$  у суспензіях проводили з використанням лазерного гранулометра Zetosizer 1000 фірми «Malvern».

Реологічні властивості суспензій порошоків  $\text{BaTiO}_3$  проводили на ротаційному реометрі «Reotest RN4.1» фірми Medingen в діапазоні швидкостей зсуву 10–1000 с<sup>-1</sup> при зазорі між коаксіальними циліндрами 1 мм і температурі 20 °С.

Для визначення агрегативної стійкості використовували 2 % суспензії. Для цього брали циліндр діаметром 50 мм, в який заливається суспензія об'ємом 80 мл. Стійкість суспензії визначали у відібраних 5 мл суспензії на 50 % висоти стовпа суспензій у циліндрі.

Швидкість осадження суспензій  $\omega_{oc}$ , критерій Рейнольдса  $R_e$  [28] розраховували за рівнянням Стокса для частинок  $\text{BaTiO}_3$  сфероподібної форми в залежності від часу диспергування у млині. Характеристики суспензій наведені у таблиці 1. Густина частинок  $\text{BaTiO}_3$ -I і суспензій складала 6.02 і 1.3–4.9 г/см<sup>3</sup>.

Дослідження морфології частинок  $\text{BaTiO}_3$  у суспензіях проводили на просвітлюючому електронному мікроскопі (JEOL-JEM1400).

Дослідження мікроструктури поверхні покриттів  $\text{BaTiO}_3$  проводились за допомогою оптичного мікроскопу „Bresser” і скануючого електронного мікроскопу JSM-6450.

Процес осадження покриттів визначали шляхом вимірювання їх маси гравіметричним методом, а товщини – мікрометром MP-25 з ціною поділки 1 мкм.

Параметри шорсткості поверхні  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_d$  визначали на профілометрі моделі 283 і оптичним безконтактним інтерференційним 3D-профілографом «Мікрон-альфа».

### Результати експерименту та їх обговорення

Частинки порошку  $\text{BaTiO}_3$ -II мають компакту сфероподібну форму із розміром частинок 430–450 нм, порівняно з монодисперсними частинками  $\text{BaTiO}_3$ -I із розміром 10–30 нм (рис. 1а). Слід зауважити, що автори в роботі [26] формували суспензії з нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$  із площею питомої поверхні 15 м<sup>2</sup>/г.

Оскільки в порошках титанату барію з високою дисперсністю завжди присутні агломерати, особливо у порошках із площею питомої поверхні 21–22 м<sup>2</sup>/г, то проведено диспергування суспензій  $\text{BaTiO}_3$ -I у шаровому млині на протязі 0.5–72 годин з використанням суміші розчинників ацетилацетон/етанол (рис. 2; 3). Встановлено, що суттєве зменшення агломератів  $\text{BaTiO}_3$ -I відбувається вже після 24 годин диспергування. Максимальний ефект зменшення агломератів спостерігається для 48 годин диспергування у млині. Суспензії з нанопорошку однорідні, з вузьким мономодальним розподілом з низькою швидкістю (або «при повільному осадженні», повільної та швидкої швидкості немає) осадження і дуже маленькими значеннями  $R_e$  ( $R_e < 2$ ). За результатами у табл. 1 показаний вплив часу диспергування на характеристики утворених суспензій.

Table 1

Characteristics of  $\text{BaTiO}_3$ -I suspensions

Таблиця 1

Характеристики суспензій $\text{BaTiO}_3$ -I					
t, h	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	d, nm	$\eta$ , mPa·s	$\omega$ 10 <sup>8</sup> , m/s	$R_e$ ·10 <sup>9</sup>
10	3.8	200	1	4.8	36
24	4.3	170	2	1.35	4.9
48	4.9	140	8	0.15	0.13

Notice: \*  $\eta$  suspensions determined by rheometer on shear rates of  $10 \text{ s}^{-1}$ . Due to parameters of  $\rho$ ,  $d$  the parameters of  $\omega$ ,  $R_e$  calculated by methodic of [28].

Примітка: \* $\eta$  суспензій визначали реометром при швидкості зсуву  $10 \text{ s}^{-1}$ . Завдяки параметрам  $\rho$ ,  $d$  параметри  $\omega$ ,  $R_e$  обчислювали за методикою [28].

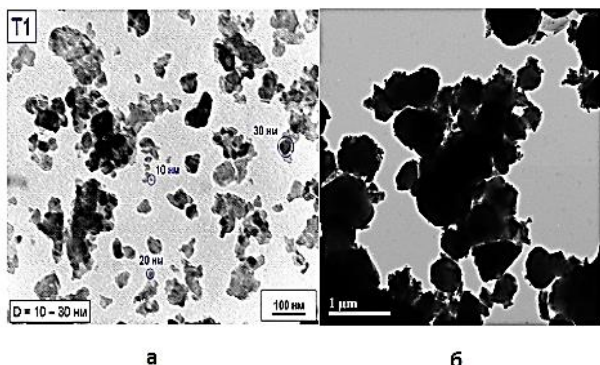


Fig. 1. SEM images of nanoparticles BaTiO<sub>3</sub>-I (a) and BaTiO<sub>3</sub>-II (b).

Рис. 1. СЕМ зображення частинок BaTiO<sub>3</sub>-I (а) та BaTiO<sub>3</sub>-II (б).

Отже, обробка суспензії у млині сприяє переходу протонів із розчинника на поверхню частинок сегнетоелектрика, що може підвищити електропровідність і дзета-потенціал частинок у суспензії, які сприяють процесу ЕФО. В суміші ацетилацетон/етанол

осадження частинок відбувається повільно і формується дуже щільний осад. Пояснюється це тим, що поверхневі шари перешкоджають агрегації частинок; ковзаючи один по одному, тобто спостерігається утворення упаковки, близької до щільної. Крім того, за довідниковими даними діелектричні сталі етанолу й ацетилацетона при температурі  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  – 24.55 і 25.7, а їх в'язкості – 1.089 і 1.093 мПа·с відповідно.

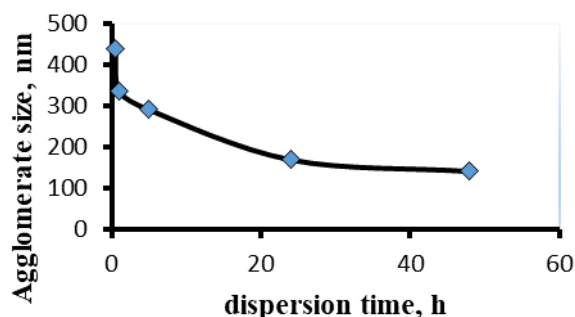
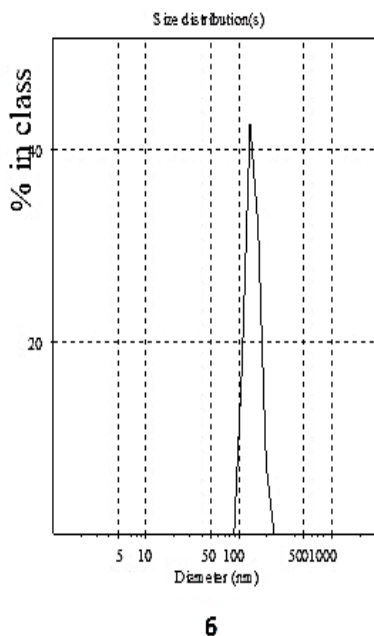


Fig. 2. BaTiO<sub>3</sub>-I agglomerates size dependence of the time suspensions dispersion in the mill.

Рис. 2. Залежність розміру агломератів BaTiO<sub>3</sub>-I від часу диспергування суспензій у млині.



Size(nm)	intensity	Volume	Number
11.9	0.0	0.0	0.0
14.6	0.0	0.0	0.0
17.8	0.0	0.0	0.0
21.7	0.0	0.0	0.0
26.5	0.0	0.0	0.0
32.4	0.0	0.0	0.0
39.6	0.0	0.0	0.0
48.3	0.0	0.0	0.0
59.0	0.0	0.0	0.0
72.1	0.0	0.0	0.0
88.1	0.0	0.0	0.0
107.7	0.0	14.3	17.7
131.6	46.2	39.3	42.7
160.7	54.8	36.7	32.3
196.3	0.0	10.7	7.3
239.8	0.0	0.0	0.0
293.0	0.0	0.0	0.0
367.9	0.0	0.0	0.0
437.3	0.0	0.0	0.0
534.2	0.0	0.0	0.0
662.6	0.0	0.0	0.0
797.3	0.0	0.0	0.0
974.1	0.0	0.0	0.0
1190.0	0.0	0.0	0.0

Peak Analysis by intensity			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	147.5	56.3

Peak Analysis by volume			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	145.5	70.8

Peak Analysis by number			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	141.5	65.1

Fig. 3. Analysis of BaTiO<sub>3</sub>-I suspension fractions dispersed in the mill, h: (a) 24; (b) 48.

Рис. 3. Аналіз фракцій суспензій BaTiO<sub>3</sub>-I, диспергованих у млині, год: (а) 24; (б) 48.

Криві на рис. 4 показують суттєвий вплив концентрації порошку BaTiO<sub>3</sub>-I у суміші

розчинників на характер течії і в'язкість суспензії. Для швидкості зсуву  $10 \text{ s}^{-1}$  в області

концентрацій сегнетоелектрика 0–5 % спостерігається ньютонівська ділянка (в'язкість практично не змінюється). Руйнування структури з подальшим збільшенням в'язкості відбувається в області концентрацій 10–30 %. Для швидкості зсуву

1000 с<sup>-1</sup> незалежно від концентрації BaTiO<sub>3</sub> структура суспензії руйнується повністю. Саме суспензії із ньютонівським характером течії (8–10 мПа·с, 10с<sup>-1</sup>) в області концентрацій сегнетоелектрика 1–2 мас. % було обрано для їх ЕФО.

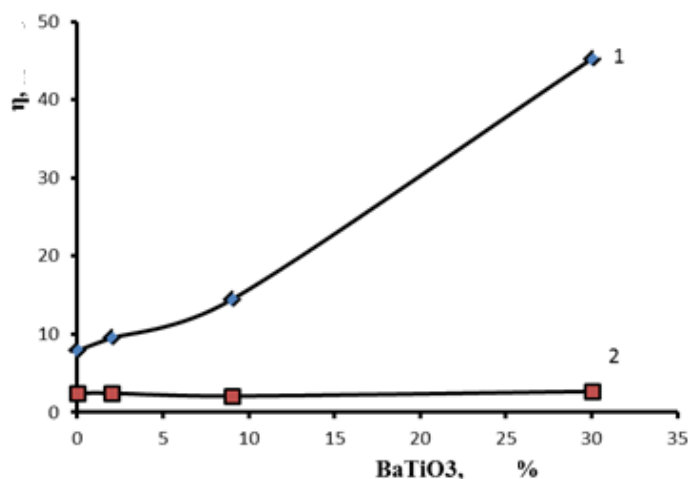


Fig. 4. Suspensions viscosity (mPa s) dependence of BaTiO<sub>3</sub> concentration (wt. %) with shear rates, s<sup>-1</sup>: 1-10; 2-1000. Suspensions were formed during 48 h in the mixture of acetylacetone/ethanol (1:1).

Рис. 4. Залежність в'язкості суспензій у суміші ацетилацетон/етанол (1:1) від концентрації BaTiO<sub>3</sub> для швидкостей зсуву, с<sup>-1</sup>: 1-10; 2-1000 (48 годин у млині).

Внесення до системи незначної кількості порошку BaTiO<sub>3</sub> супроводжується зменшенням незв'язаної частки (ацетилацетону) внаслідок утворення адсорбційних сольватних оболонок на високорозвиненій поверхні нанопорошку титанату барію. У зв'язку зі зменшенням кількості вільних гідроксильних груп може відбуватися нівелювання флуктуаційних зчеплень та, як наслідок, виродження здатності структури до релаксації прикладеного зсувного напруження. При подальшому збільшенні концентрації BaTiO<sub>3</sub> відбувається зростання питомого ефективного об'єму дисперсної фази з одночасним розширенням сольватних адсорбційних шарів. Слід відмітити мінімальні значення в'язкості для суспензій BaTiO<sub>3</sub> в роботі [27] з використанням н-бутанолу в якості органічного середовища в області малих концентрацій сегнетоелектрика.

У початковий момент часу всі частинки BaTiO<sub>3</sub>-I знаходяться в зваженому стані і рівномірно розподілені по всьому об'єму

рідини. У цей момент маса осаджених частинок дорівнює нулю (рис. 5). З плином часу частинки осідають, і верхній шар рідини звільняється від них. Через певний час всі частинки осідають, і маса осаджених частинок постійна. Хід седиментаційної кривої плавний для суспензії, диспергованої протягом 48 годин (рис. 5, крива 2). Склад фракції за кількістю та об'ємом практично однаковий (рис. 3б). В той же час для суспензій, диспергованих протягом 24 годин, характерна наявність кількох фракцій. Отже, суспензії BaTiO<sub>3</sub>-I, дисперговані протягом 48 годин, більш однорідні.

Електроосадження суспензій нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>-I супроводжується збільшенням їх маси із зростанням тривалості процесу при різних значеннях E (рис. 6). Причому після 60 хв швидкість збільшення маси покриттів дещо сповільнюється, а товщина електрофоретичних покриттів збільшується з 5 до 18 мкм. Це обумовлено ростом товщини покриттів у зв'язку зі зменшенням щільності.

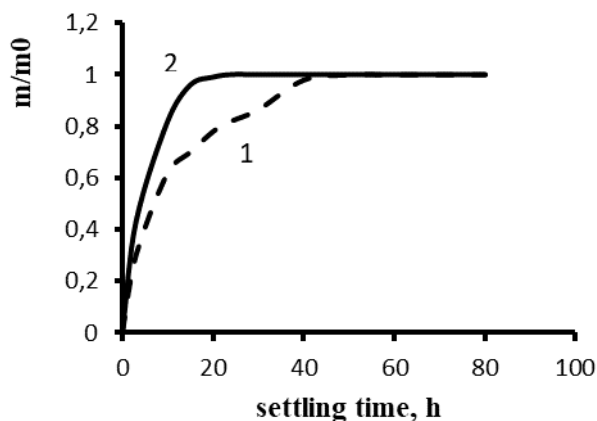


Fig. 5. Curves sedimentation for BaTiO<sub>3</sub>-I particles in suspensions of acetylacetone/ethanol (1:1) dispersed in mill, h: (1) 24; (2) 48.

Рис. 5. Криві седиментації частинок BaTiO<sub>3</sub>-I у суспензіях ацетилацетон/етанол (1:1), диспергованих у млині, год: (1) 24; (2) 48.

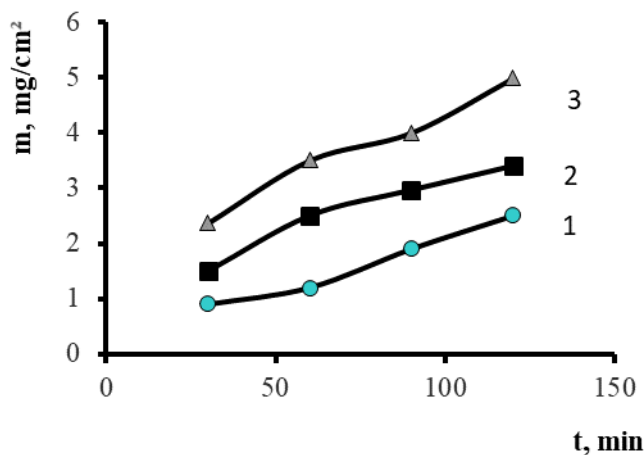


Fig. 6. Electrophoretic coatings BaTiO<sub>3</sub>-I weight dependence of time deposition and tension electric field, V/cm: 1-20; 2-50; 3-100.

Рис. 6. Залежність маси електрофоретичних покриттів BaTiO<sub>3</sub>-I від тривалості процесу осадження і напруженості електричного поля, В/см: 1-20; 2-50; 3-100.

Оскільки дисперсійне середовище впливає на фізико-хімічні властивості суспензій сегнетоелектрика, було досліджено вплив розчинників різної природи на процес електрофоретичного осадження BaTiO<sub>3</sub>. В'язкість розчинника може також впливати на швидкість і ефективність електрофоретичного осадження нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>.

Вплив хімічного кількісного складу етанол-ацетилацетон на процес осадження порошку BaTiO<sub>3</sub>-II наведено на рис. 8. При більшому вмісті ацетилацетону маса покриттів дещо зменшується. Слід відзначити, що

електроосадження нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>-I із суспензій в суміші ацетилацетон-етанол (1:1) при напруженості поля від 20 до 50 В/см маса і товщина електрофоретичних покриттів становить 2.6 та 5.1 мг/см<sup>2</sup>, а товщина – 6 та 15 мкм відповідно.

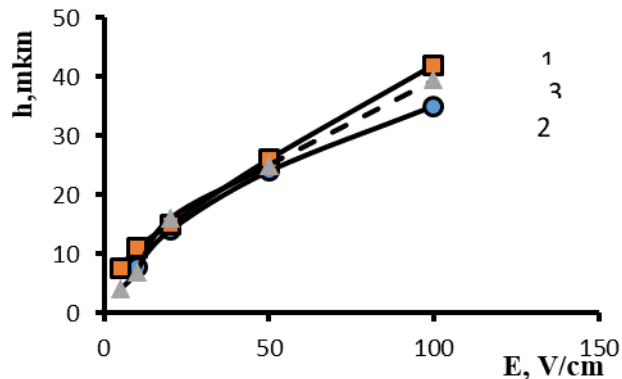


Fig. 7. Electrophoretic coatings BaTiO<sub>3</sub>-I thickness dependence of tension electric field. Suspensions were dispersed in the mill, h: 1-24; 2-48; 3-72.

Рис. 7. Залежність від напруженості електричного поля товщини електрофоретичних покриттів BaTiO<sub>3</sub>-I які дисперговані у млині, год: 1 - 24; 2 - 48; 3 - 72.

Ці результати можуть свідчити про досить складний механізм взаємодії комплексного органічного розчинника з поверхнею частинок BaTiO<sub>3</sub> і формування електричного заряду на ній.

Можливо, саме при співвідношенні ацетилацетон-етанол 1:1 досягається мінімальний ступінь асоціації молекул етанолу і максимальний ступінь протонізації частинок BaTiO<sub>3</sub>, що сприяє їх ефективному електроосадженню на підкладці. Оскільки на ЕФО суспензій позитивно впливає саме диспергування частинок BaTiO<sub>3</sub> у млині, то у подальших дослідженнях при створенні суспензій в суміші ацетилацетон-етанол було проведено диспергування протягом 48 і 72 годин. При цьому встановлено зменшення товщини покриттів при 48 год диспергування (рис. 8).

Так, маса покриттів при збільшенні напруженості електричного поля з 10 до 100 В/см і тривалості осадження суспензій після диспергування впродовж 72 год суттєво зростає: з 1.4 до 9.8 мг/см<sup>2</sup> і 12.9 мг/см<sup>2</sup> і, меншою мірою, зростає товщина покриття відповідно від 9.32 до 36 мкм.

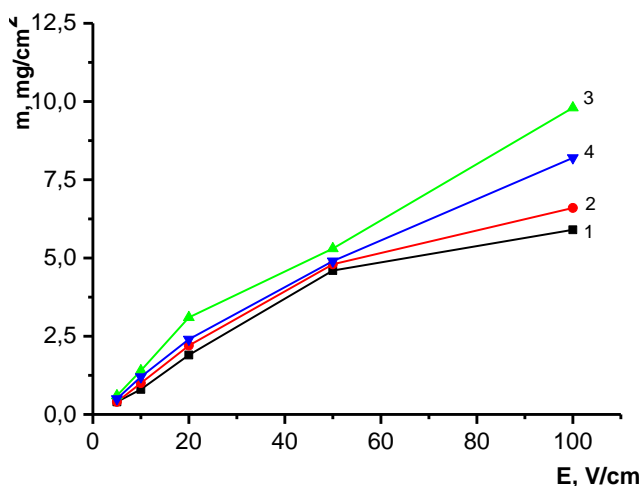


Fig. 8. Electrophoretic coatings BaTiO<sub>3</sub>-II weights dependence of tension electric field and the ratio of acetylacetone/ethanol: 1-1:0; 2-2:1; 3-1:1; 4 -1:2.

Рис. 8. Залежність маси електрофоретичних покриттів BaTiO<sub>3</sub>-II від напруженості електричного поля і співвідношення етанол/ацетилацетон: 1-1:0; 2-2:1; 3-1:1; 4 -1:2.

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні покриттів (рис. 9) показали, що у етанолі структура поверхні неоднорідна, розмір частинок або агрегатів і пор – від 0.5 до 2 мкм. В суміші етанол-ацетилацетон формується покриття більш однорідне, з суттєво меншою кількістю пор. Слід відзначити, що у суміші етанол-ацетилацетон якісні покриття одержують в області менших напруженостей електричного поля. Дослідження поверхневої структури отриманих електрофоретичних покриттів BaTiO<sub>3</sub>-II показало, що параметри шорсткості їх поверхні R<sub>a</sub> і R<sub>z</sub> зростають при збільшенні E до 100 В/см (табл. 2). Збільшення тривалості диспергування порошку у суміші ацетилацетон-етанол супроводжується зменшенням шорсткості поверхні покриттів, особливо при низьких значеннях електричного поля.

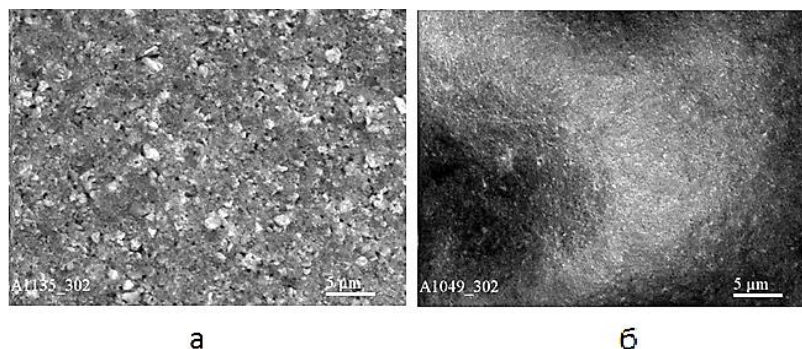


Fig. 9. SEM images of electrophoretic coatings BaTiO<sub>3</sub>-I which formed at 20 V/cm using solvents: a – ethanol; b – acetylacetone-ethanol (1:1).

Рис. 9. SEM зображення мікроструктури електрофоретичних покриттів BaTiO<sub>3</sub>-I при напруженості поля 20 В/см в розчинниках: а – етанол; б – ацетилацетон-етанол (1:1).

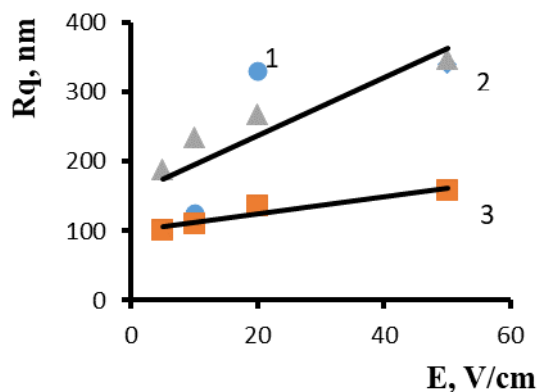
Table 2  
The roughness (R<sub>a</sub>, R<sub>z</sub>) of electrophoretic coatings BaTiO<sub>3</sub>-II formed from suspensions at the time treatment during 24-72 год using time deposition of 60 s

Таблиця 2  
Шорсткість (R<sub>a</sub>, R<sub>z</sub>) електрофоретичних покриттів BaTiO<sub>3</sub>-II, отриманих із суспензій при диспергуванні протягом 24-72 год і тривалості осадження 60 с

E, V/cm	Duration dispersion, h					
	24		48		72	
	R <sub>a</sub> , nm	R <sub>z</sub> , nm	R <sub>a</sub> , nm	R <sub>z</sub> , nm	R <sub>a</sub> , nm	R <sub>z</sub> , nm
10	102	283	90	244	143	223
20	239	453	117	290	141	311
50	255	463	129	282	180	220
100	441	735	151	227	277	501

Лінійна апроксимація R<sub>q</sub>=f(E) краще реалізується для часу обробки суспензії BaTiO<sub>3</sub>-I 48 годин (рис. 10). В області малих напруженостей поля R<sub>q</sub> найменша, що пов'язано з товщиною покриттів.

Таким чином, спостерігається кореляція між показниками якості поверхні електрофоретичних покриттів сегнетоелектрика і умовами формування та електроосадження суспензій нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>.



**Fig. 10.** The parameter of roughness  $R_q$  EPD coatings  $BaTiO_3$ -I dependence of tension electric field ( $t_{depos}=60$  c). The treatment of 2 %  $BaTiO_3$ -I suspension was carried out in mixture of acetylacetone-ethanol (1:1), год.: (1) 24; (2) 72; (3) 48.

**Рис. 10.** Залежність параметру шорсткості  $R_q$  ЕФО покриттів  $BaTiO_3$ -I від напруженості електричного поля ( $t_{oc}=60$  с). Обробка 2 % суспензії  $BaTiO_3$ -I в суміші ацетилацетон-етанол (1:1), год.: (1) 24; (2) 72; (3) 48.

Досліджуючи колоїдно-хімічні властивості нанодисперсного порошку титанату барію у середовищах різної природи і характер взаємодії порошку з рідиною, можна отримати цінну інформацію про хімію поверхні нанопорошку  $BaTiO_3$ , тобто зробити висновки про можливі способи модифікації наночастинок для отримання стійких суспензій для технологій формування багатшарових конденсаторів.

### Висновки

Досліджено вплив розміру частинок  $BaTiO_3$ , складу суміші ацетилацетон-етанол, напруженості електричного поля на мікроструктуру та шорсткість осаджених електрофоретичних покриттів.

Вперше показана седиментаційна стійкість 2 %-их суспензій нанодисперсного порошку  $BaTiO_3$ -I в залежності від часу диспергування у млині. Встановлено, що саме при 48 годинах диспергування утворюються однорідні та стабільні суспензії із швидкістю осадження  $0.15 \cdot 10^{-8}$  м/с.

Вперше встановлено, що при осадженні суспензій в області 10–20 В/см можна формувати покриття  $BaTiO_3$  шорсткістю  $R_a$  90–150 нм і  $R_q$  100–150 нм відповідно.

Результати проведених досліджень можуть бути використані при розробці технології формування багатшарових конденсаторів.

Автори висловлюють особливу подяку Лобунець Т.Ф., д.т.н., проф. Рагулі А.В.

### Бібліографічні посилання

- [1] Boccaccini A. R. Special Issue: Electrophoretic deposition of ceramics / A. R. Boccaccini, B. Ferrari, J. H. Dickerson, C. & Galassi // J. Europ. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – P. 263.
- [2] Kuscer D. Patterning of lead-zirconate-titanate thick-film structures by electrophoretic deposition from ethanol-based dispersions / D. Kuscer, S. M. Bernardo, M. S. Zarnik, B. & Malič // J. Europ. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – P. 291–297.
- [3] Farrokhi-Rad M. Effect of Dispersants on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite Coatings / M. Farrokhi-Rad // J. Amer. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 99. – P. 2947–2955.
- [4] Bakhshandeh S. Electrophoretic deposition: a versatile tool against biomaterial associated infections / S. Bakhshandeh, S. & Amin Yavari // J. Mater. Chem. – 2018. – Vol. 6. – P. 1128–1148.
- [5] Barajas J. Influence of process parameters on the electrophoretic deposition of zirconia nanoparticle coatings / J. Barajas, L. Lozano, J. Grimaldos, V. Güiza, S. & Blanco // Journal of Physics: Conference Series – 2018. – Vol. 1119, 012015.
- [6] Ahmadi M. Suspension characterization and electrophoretic deposition of Ytria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy / M. Ahmadi, H. & Aghajani // Ceram. Internat. – 2017. – Vol. 43. – P.7321–7328.
- [7] Karbowniczek J. Electrophoretic deposition of organic/inorganic composite coatings containing ZnO nanoparticles exhibiting antibacterial properties / J. Karbowniczek, L. Cordero-Arias, S. Virtanen, S. K. Misra, E. Valsami-Jones, L. Tuchscher, A. R. Boccaccini // Mater. Sci. Engineer: C. – 2017. – Vol. 77. – P. 780–789.
- [8] Rahmati S. Synthesis and in vitro evaluation of electrodeposited barium titanate coating on Ti6Al4V / S. Ramati, M.B. Basiriani, M. Rafienia, J. Yaghini, K. Raeisi // J. Med. Signals Sens. – 2016. – Vol.6. – P. 106 – 111.
- [9] Liu Y. Universal dispersing agent for electrophoretic deposition of inorganic materials with improved adsorption, triggered by chelating monomers / Y. Liu, D. Luo, M. S. Ata, T. Zhang, C. J. Wallar, I. & Zhitomirsky // J. Colloid. Inter. Sci. – 2016. – Vol. 462. – P. 1–8.
- [10] Özen M. Texturing of hydrothermally synthesized  $BaTiO_3$  in a strong magnetic field by slip casting / M. Özen, M. Mertens, F. Snijkers, G. Tendeloo, V. P. & Cool // Ceram. Internat. – 2016. – Vol. 42. – P. 5382–5390.
- [11] Liepina I. Structure and Photocatalytic Properties of  $TiO_2$ - $WO_3$  Composites Prepared by Electrophoretic Deposition / I. Liepina, G. Bajars, M. Rublans, J. Kieperis, A. Lūsis, E. & Pentjuss // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – 77, 012039.
- [12] Zagorny M. Barium titanate nanoparticles self-organization from PBV-ethanol suspensions / M. Zagorny, A. Zhygotsky, A. Ivanchuk, O. Kuzma, A. Pozniy // J. Chem. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol.2. – P. 547–555.
- [13] Shamimul Haque Choudhury Md. Performance analysis of electrophoretically deposited ZnO-based dye-sensitized solar cells prepared using compression at elevated temperature along with postannealing / Md. Shamimul



- Haque Choudhury, K. Naoki, S. Tetsuo // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 55, 01AA16.
- [14] Semaltianos N.G. Electrophoretic deposition on graphene of Au nanoparticles generated by laser ablation of a bulk Au target in water/ N. G. Semaltianos, E. Hendry, H. Chang, M. L. Wears // *Laser Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 12, 046201.
- [15] Рагуля А. В. Консолидированные наноструктурные материалы/ А.В. Рагуля, В.В. Скороход. – К.: Наукова думка, 2007. – 374 с.
- [16] Ротенберг Б. А. Керамические конденсаторные диэлектрики / Б. А. Ротенберг. – СПб.: ОАО НИИ Тириконд, 2000. – 216 с.
- [17] Sa'adati H. How preparation of suspensions affects the electrophoretic phenomenon/ H. Sa'adati, B. Raissi, R. Riahifar, M.S. Yaghmaee // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2016. – Vol. 36. – P. 299–305.
- [18] Mikeska K. P. Non aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting/ K. P. Mikeska, W. R. Cannon // *Coll. Surfaces.* – 1988. – Vol. 29. – P. 305–321.
- [19] Tseng W.J. Effects of polyvinylbutyral on the rheological properties of BaTiO<sub>3</sub> powder in ethanol-isopropanol mixtures/ W.J. Tseng, C.L. Lin // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol. 17. – P. 223–228.
- [20] Yoon Ho Kim. Nonaqueous suspension properties of high purity submicron barium titanate powders/ Ho Y. Kim // *J. Korean Ceram. Soc.* – 1986. – Vol. 23. – P. 42–46.
- [21] Nagai M. Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties / M. Nagai, K. Yamashita, T. Umegaki, Y. Takuma // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76. – P. 253–255.
- [22] Omid Khanali. Effect of non-aqueous solvents on deposition properties in electrophoretic deposition process of yttria stabilized zirconia nanopowders/ Omid Khanali, Masoud Rajabi, Saeid Baghshahi // *J. Ceram. Proces. Res.* – 2017. – Vol. 18. – P. 735–742.
- [23] Fukada Y. Electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials / Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky // *J. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 787–801.
- [24] Zagorny M. N. Fabrication of titanate barium films by electrophoretic deposition technique / M.N. Zagorny, V. Pidsosonnyi, A. Ivanchuk, A. Zhygotsky, A. Ragulya // *J. Chem. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 8. – P. 254 – 259.
- [25] Ragulya A. V. Non-isometric sintering of barium titanate nanopowders of different origination/ A. V. Ragulya, A. V. Polotay // *Ferroelectr.* – 2001. – Vol. 254. – P. 41–45.
- [26] Wen Chu Li. Dispersion of nanosized BaTiO<sub>3</sub> powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC/ Li Wen Chu, K.N. Prakash, M.T. Tsai, N. Lin // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 28. – P. 1205 – 1212.
- [27] Кирпаль Р. О. Особливості структурно-реологічної поведінки керамічного чорнила на основі нанорозмірного порошку ВаТіО<sub>3</sub>/ Р. О. Кирпаль, А. В. Рагуля // *Наноструктурное материаловедение.* – 2013. – С. 39–49.
- [28] Коньгин С. Б. Процессы седиментации в дисперсных системах: метод. указ. / С. Б. Коньгин, С. В. Иваняков. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. – 22 с.
- ## References
- [1] Boccaccini, A. R., Ferrari, B., Dickerson, J. H., & Galassi, C. (2016). Special Issue: Electrophoretic deposition of ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 36(2), 263. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.026>
- [2] Kuscer, D., Bernardo, M. S., Zarnik, M. S., & Malič, B. (2016). Patterning of lead-zirconate-titanate thick-film structures by electrophoretic deposition from ethanol-based dispersions. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 36(2), 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.033>
- [3] Farrokhi-Rad, M. (2016). Effect of Dispersants on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite Coatings. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 99(9), 2947–2955. <https://doi.org/10.1111/jace.14338>
- [4] Bakhshandeh, S., & Amin Yavari, S. (2018). Electrophoretic deposition: a versatile tool against biomaterial associated infections. *J. Mater. Chem. B*, 6(8), 1128–1148. <https://doi.org/10.1039/c7tb02445b>
- [5] Barajas, J., Lozano, L., Grimaldos, J., Güiza, V., & Blanco, S. (2018). Influence of process parameters on the electrophoretic deposition of zirconia nanoparticle coatings. *J. Phys.: Confer. Series*, 1119, 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012015>
- [6] Ahmadi, M., & Aghajani, H. (2017). Suspension characterization and electrophoretic deposition of Yttria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy. *Ceramics International*, 43(9), 7321–7328. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.035>
- [7] Karbowniczek, J., Cordero-Arias, L., Virtanen, S., Misra, S. K., Valsami-Jones, E., Tuchscher, L., Boccaccini, A. R. (2017). Electrophoretic deposition of organic/inorganic composite coatings containing ZnO nanoparticles exhibiting antibacterial properties. *Mater. Sci. Engineer.: C*, 77, 780–789. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.180>
- [8] Rahmati, S., Basiriani, M.B., Rafienia, M., Yaghini, J., Raesi, J. (2016). Synthesis and in vitro evaluation of electrodeposited barium titanate coating on Ti6Al4V. *J. Med. Signals Sens*, 6, 106 – 111.
- [9] Liu, Y., Luo, D., Ata, M. S., Zhang, T., Wallar, C. J., & Zhitomirsky, I. (2016). Universal dispersing agent for electrophoretic deposition of inorganic materials with improved adsorption, triggered by chelating monomers. *J. Colloid Interf. Sci.*, 462, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.053>
- [10] Özen, M., Mertens, M., Snijkers, F., Tendeloo, G. V., & Cool, P. (2016). Texturing of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> in a strong magnetic field by slip casting. *Ceram. Internat*, 42(4), 5382–5390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.073>
- [11] Liepina, I., Bajars, G., Rublans, M., Kleperis, J., Lusia, A., & Pentjuss, E. (2015). Structure and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Composites Prepared by Electrophoretic Deposition. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 77, 012039. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/77/1/012039>
- [12] Zagorny, M., Zhygotsky, A., Ivanchuk, A., Kuzma, O., Pozniy, A. (2015). Barium titanate nanoparticles self-

- organization from PBV-ethanol suspensions. *J. Chem. Eng. Chem. Res*, 2, 547-555.
- [13] Shamimul Haque Choudhury, Md., Naoki, K., Tetsuo, S. (2016). Performance analysis of electrophoretically deposited ZnO-based dye-sensitized solar cells prepared using compression at elevated temperature along with postannealing. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 01AA16 <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA16>
- [14] Semaltianos, N. G., Hendry, E., Chang, H., Wears, M. L. (2015). Electrophoretic deposition on graphene of Au nanoparticles generated by laser ablation of a bulk Au target in water. *Laser Phys. Lett.*, 12, 046201 <https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/4/046201>
- [15] Ragulya, A.V., Skorokhod V.V. (2007). [*Consolidated Nanostructured Materials*]. Kyiv, Naukova dumka (in Russian).
- [16] Rotenberg, B.A. (2000). [*Ceramic capacitor dielectrics*]. Tiricond (in Russian).
- [17] Sa'adati, H., Raissi, B., Riahifar, R., Yaghmaee, M.S. (2016). How preparation of suspensions affects the electrophoretic phenomenon. *J. Europ. Ceram. Soc*, 36, 299-305.
- [18] Mikeska, K.P., Cannon, W.R. (1988). Non aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting. *Coll. Surfaces*, 29, 305-321.
- [19] Tseng, W.J., Lin, C.L. (2002). Effects of polyvinyl butyral on the rheological properties of BaTiO<sub>3</sub> powder in ethanol-isopropanol mixtures. *Mater. Lett*, 17, 223-228.
- [20] Yoon Ho, Kim. (1986). Nonaqueous suspension properties of high purity submicron barium titanate powders. *J. Korean Ceram. Soc*, 23, 42-46.
- [21] Nagai, M., Yamashita, K., Umegaki, T., Takuma Y. (1993). Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties. *J. Amer. Ceram. Soc*, 76, 253-255.
- [22] Omid, K., Masoud, R., Saeid, B. (2017). Effect of non-aqueous solvents on deposition properties in electrophoretic deposition process of yttria stabilized zirconia nanopowders. *J. Ceram. Proces. Res*, 18, 735 - 742.
- [23] Fukada, Y., Nagarajan, N., Mekky, W. (2004). Electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials. *J. Mater. Sci*, 39, 787-801.
- [24] Zagorny, M.N., Pidsosonnyi, V., Ivanchuk, A., Zhygotsky, A. (2014). Fabrication of titanate barium films by electrophoretic deposition. *J. Chem. Chem. Eng*, 8, 254 - 259.
- [25] Ragulya, A.V., Polotay A.V. (2001). Non-isometric sintering of barium titanate nanopowders of different origination. *Ferroelectr*, 254, 41-45.
- [26] Wen Chu, Li., Prakash, K.N., Tsai, M.T., Lin, N. (2008). Dispersion of nanosized BaTiO<sub>3</sub> powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC. *J. Europ. Ceram. Soc*, 28, 1205 - 1212.
- [27] Kirpal, R.O., Ragulya, A.V. (2013). Peculiarities of structural and rheological behavior of ceramic inks based on nanosized powder BaTiO<sub>3</sub>. *Nanostruct. Mater.*, 1-3, 39-49.
- [28] Konygin, S.B., Ivanyakov, S.V. (2009). [*Sedimentation processes in disperse systems*]. Samara, Tech. University (in Russian).