



سنتز نانو پودر PZT به روش ژل احتراقی و بررسی مشخصات فیزیکی و مورفولوژیکی آن

بهرای^۱، ناصری^۲؛ صدقی^۱، آرمان^۱؛ شجاعی^۲، تقی^۲؛ دانشمند^۱، سیدحمید^۱

^۱دانشگاه فنی و مهندسی گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه. بلوار شهید بهشتی بلوار شهید فهمیدن

^۲گروه هوافضا، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

naserbahrami2015@gmail.com

چکیده

در این تحقیق نانو پودر تیتانات زیرکونات سرب، PZT، به روش ژل احتراقی سنتز شد. برای تهیه سل مورد نظر از ایزوپروپوکساید تیتانیوم، نیترات سرب و نیترات زیرکونیوم بعنوان مواد اولیه استفاده شد. از آنالیز FT-IR برای شناسایی پیوندهای مختلف و از XRD برای تشخیص فازها و همچنین برای بررسی مورفولوژی آن از آنالیز دستگامی FESEM استفاده شد. اثر پارامتر نوع دما مورد بررسی قرار گرفت. با این بررسی‌ها نتایج زیر حاصل شد: سوخت گلايسین، نتایج بهتری اعم از ریزدانه‌گی پودرها (حدود ۱۵ نانومتر)، با تشکیل دو فاز با هم در مرز مرفوتروپیک با ساختار پروسکایت و عدم تشکیل فاز اضافی پروکلر در تمامی نسبت‌های مقیاس استیوکیومتری و غیر استیوکیومتری حاصل شده است. همچنین با استفاده از نتایج XRD و SEM مشخص شد که با افزایش دما از میزان فاز اضافی پروکلر کاسته شده و اندازه کریستالیت‌ها افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: ژل احتراقی، PZT، پروسکایت.

Synthesis of PZT Nanopowder by Gel-Combustion Method and Characterize Of Its Morphological and physical Properties.

N. Bahrami^{۱*}, A. Sedghi^۱, T. Shojaee^۲, H. Daneshmand^۱

^۱Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Saveh

^۲Aerospace Faculty, University of Imam Hussain (AS), Tehran, Iran

naserbahrami2015@gmail.com

Abstract

In this research Nano powder of lead zirconate titanate (PZT) were synthesised by gel combustion method. For considerable sol preparation were used titanium isopropoxide, zirconium nitrate and lead nitrate as precursor materials. From FTIR analysis for recognition of various bonds and from XRD for phases distinction and also for investigation of its morphology were used from FESEM systematic analysis. Effect of parameter temperature have been investigated in stoichiometry scale and non stoichiometry. With this investigations were obtained following results: glaysin fuel, improvement results have been obtained concerning all from fine grained of powders (about 15 nm), by forming two phases together in morphotropic boundary with perovskite structure and not forming pyrochlor additional phase in all of the relations of stoichiometry scale and non stoichiometry. Also by used of XRD & SEM results become characterized that by temperature increasing was decreased from amount of pyrochlor additional phase and was increased size of grains.

Keywords : Gel combustion, PZT, perovskite

واکنش پیداست به ازای یک مول PZT به یک مول نیترات سرب 0.52 مول نیترات زیرکونیل هیدراته و 0.48 مول Ti ایزو نیاز است. در این تحقیق از اسید سیتريك به طور همزمان بعنوان عامل پلیمرساز و کمپلکس ساز و از اسید نیتريك به عنوان پایدارکننده استفاده شده است. تحت شرایط همزدن دائم و دمای 65°C تا 70°C محلول‌های اولیه به محلول پایه اضافه شد. ابتدا محلول‌های سرب و زیرکونیم و در آخر محلول تیتانیوم به صورت قطره قطره اضافه می‌شود برای تهیه سل باید PH محصول را به 7 که حالت خنثی است رساند. جهت تهیه ژل، برای تجزیه تمامی آب موجود در سل PZT در دمای 85°C در حین همزدن دائم حرارت داده شد تا ژل حاصل گردد. سپس پودر سیاه رنگ PZT از واکنش گرمازای ناشی از سوختن ژل بخاطر ریختن اسید نیتريك روی آن بدست می‌آید. در این مرحله پودرهای سیاه رنگ پس از آسیاب شدن توسط هاون دستی تحت محدوده گرمایی مناسب قرار می‌گیرند تا گروه‌های آلی باقی مانده از محیط خارج شوند پودر حاصل بعد از تکلیس زرد رنگ است. دمای کلسینه کردن پودرها 550°C و 650°C می‌باشد. از آنالیز FT-IR جهت بررسی روند تشکیل پودر PZT از روش ژل احتراقی استفاده شد. از آنالیز پراش اشعه ایکس XRD و FESEM جهت بررسی مورفولوژی پودر PZT استفاده شد.

نتایج و بحث

نمودار مربوط به الگوی پراش نمونه PZT سنتز شده با سوخت اسید سیتريك در دمای کلسینه 550°C با نسبت استیوکیومتری $1:1$ می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در

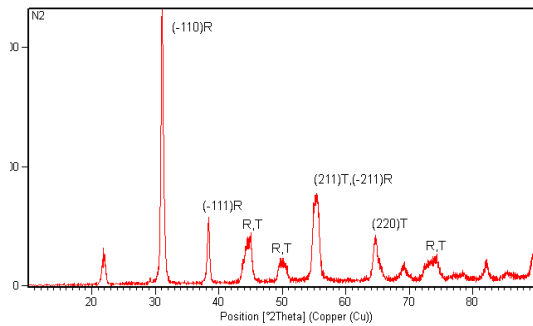
سرامیک پیزوالکتریک زیرکونات تیتانات سرب یا PZT یکی از جالب توجه ترین ترکیبات فروالکتریک می‌باشد. استفاده از سرامیک PZT در ساخت ترانس دیوسرها، ژنراتورها، فیلترهای نوری، محرک‌ها [1-2]، مبدل‌های مکانیکی-الکتریکی و سایل و ورزشی به سرعت افزایش یافت. ترکیب $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ بالاترین خواص را از خود نشان می‌دهد [3]. این نکته قابل توجه است که بیشترین سرامیک‌های پیزوالکتریک تجاری در دسترس (مانند باریم تیتانات و PZT) شبیه به ساختار پروسکایت با فرمول CaTiO_3 دارند [4]. مراحل ساخت سرامیک PZT شامل آماده‌سازی مواد اولیه، مخلوط سازی بروش خشک یا تر، کلسیناسیون، عمل زینترینگ در دمای حدود 1200°C و بدست آوردن سرامیک سخت و شکننده PZT و در نهایت شکل دهی سرامیک به اشکال مختلف می‌باشد. روش‌های جدید ساخت سرامیک PZT شامل روش‌های هیدروترمال [5]، مخلوط اکسیدها، فعال سازی مکانیکی و فرآیند ژل احتراقی می‌باشد.

مواد و روش تحقیق

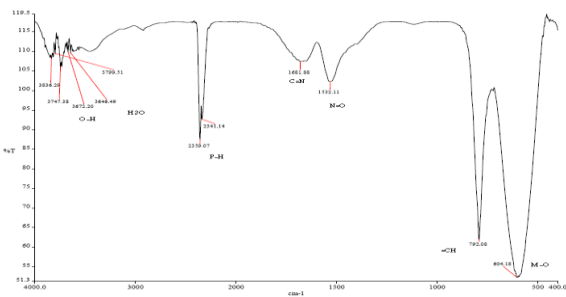
در این تحقیق برای سنتز نانو پودر PZT از روش ژل احتراقی استفاده شده است که مشخصات مواد مورد استفاده عبارتند از: نیترات سرب 100% $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ، نیترات زیرکونیم 100% $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]$ ، ایزوپروپوکساید تیتانیوم 75% $[\text{Ti}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_4]$ ، اسید نیتريك 85% آب-اکسیژنه 30% ، اسید سیتريك 100% ، گلایسین 100% ، اوره 100% و هیدروکسید آمونیوم. همانطور که از فرمول شیمیایی

علوم و فناوری نانو

در دمای کلسینه 550°C با نسبت استیوکیومتری (نسبت سوخت به مواد اولیه) ۱ به ۲ می باشد که نشان دهند وجود پیوند M-O (M میتواند Zr, Pb, Ti باشد) بافرکانس ارتعاشی 604 cm^{-1} می باشد. ارتعاش های ظاهر شده در محدوده 3600 تا 3800 مربوط به رطوبت KBr مصرفی می باشد. ارتعاش های ظاهر شده در $2339, 2341$ مربوط به ناخالصی های KBr مصرفی می باشد. همچنین ارتعاش های ظاهر شده در $1681, 1532, 792$ به ترتیب مربوط به پیوند های $\text{CH}=\text{N}=\text{O}, \text{C}=\text{N}$ می باشد.



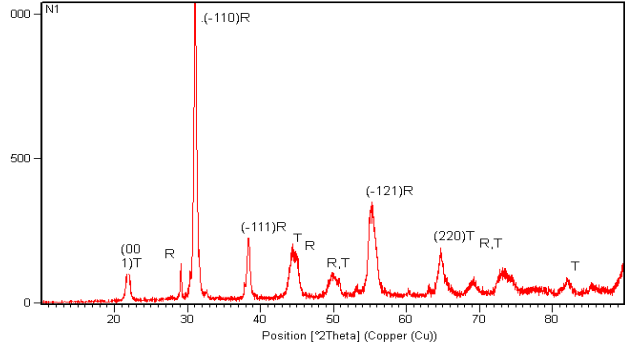
نمودار ۲: الگوی پراش C_{1650}



نمودار ۳: طیف FT-IR C_{1650}

نمودار ۴ طیف بدست آمده از FT-IR برای نمونه PZT سنتز شده با سوخت اسید سیتريك در دمای کلسینه 650°C با نسبت استیوکیومتری ۱ به ۲ می باشد که نشان دهند وجود پیوند M-O (M میتواند Zr, Pb, Ti باشد) بافرکانس ارتعاشی 592 cm^{-1} می باشد. ارتعاش های ظاهر شده در محدوده

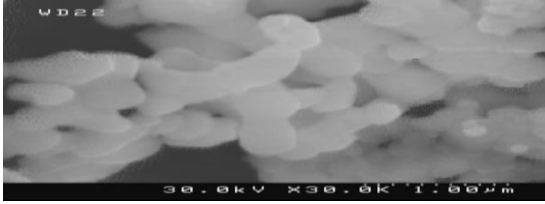
زوایای $65, 31, 38, 44, 55, 21$ معرف ترکیب PZT خالص می باشد همانطور که در نمودار نیز مشخص شده است زاویه 21 معرف فاز تترآگونال (T) باصفحه کریستالی (۰۰۱)، زاویه 31 معرف فاز رهمبهدرال (R) باصفحه کریستالی (۱۱۰)، زاویه 38 معرف فاز رهمبهدرال باصفحه (۱۱۱)، زاویه 55 معرف فاز رهمبهدرال باصفحه (۱۲۱) و زاویه 65 معرف فاز تترآگونال باصفحه (۲۲۰) می باشد. زاویه $50, 44, 50$ و 74 دارای دو فاز تترآگونال و رهمبهدرال با هم هستند که دو شاخه شدن پیک هاینز به همین دلیل می باشد.



نمودار ۱: الگوی پراش C_{0550}

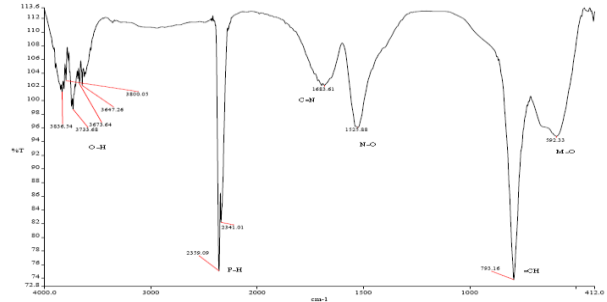
نمودار ۲ مربوط به الگوی پراش نمونه PZT سنتز شده با سوخت اسید سیتريك در دمای کلسینه 650°C با نسبت استیوکیومتری ۱ به ۲ می باشد. پیک های ظاهر شده در زوایای $65, 31, 38, 44, 55, 21$ معرف ترکیب PZT خالص می باشد همانطور که در نمودار نیز مشخص شده است زاویه 31 معرف فاز رهمبهدرال (R) باصفحه کریستالی (۱۱۰)، زاویه 38 معرف فاز رهمبهدرال باصفحه (۱۱۱)، زاویه 55 معرف فاز رهمبهدرال باصفحه (۱۲۱) و فاز تترآگونال باصفحه (۲۲۰) می باشد. زاویه $50, 44, 50$ دارای دو فاز تترآگونال و رهمبهدرال با هم هستند که دو شاخه شدن پیک هاینز به همین دلیل می باشد. نمودار ۳ طیف بدست آمده از FT-IR برای نمونه PZT سنتز شده با سوخت اسید سیتريك

سیتريك در دمای کلسینه 650°C با نسبت استیوکیومتری (نسبت سوخت به مواد اولیه) ۱ به ۱ باشد که در شکل ۲ آورده شده است. مشاهده می شود که پودر حاصله متخلخل بوده و ذرات به صورت آگلومره و همچنین توزیع ذرات به صورت یکنواخت می باشد.



شکل ۲ تصویر FESEM 650°C

۳۶۰۰ تا ۳۸۰۰ مربوط به رطوبت KBr مصرفی می باشد. ارتعاش های ظاهر شدن در $2339, 2341$ مربوط به ناخالصی های KBr مصرفی می باشد. همچنین ارتعاش های ظاهر شدن در $1633, 1525, 792$ به ترتیب مربوط به پیوند های $\text{CH}=\text{N}=\text{O}, \text{C}-\text{N}$ می باشد.



نودار ۴: طیف FT-IR 650°C

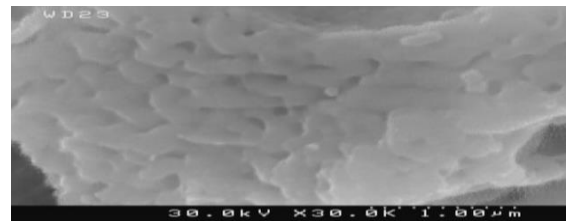
نتیجه گیری

پس از بررسی خواص فیزیکی و مورفولوژیکی نانو پودر PZT تولید شده به روش ژل احتراقی نتایج زیر بدست آمد: در سوخت گلايسين فاز اضافي پير و کلر کمتری مشاهده شد همچنین با افزایش دما از 550°C به 650°C درجه مشاهده می گردد. با توجه به نتایج XRD و SEM افزایش دما در تمامی سوخت ها در تمام نسبت ها در دو مقیاس استیوکیومتری و غیر استیوکیومتری باعث افزایش اندازه دانه می گردد.

تصویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی. FESEM مربوط به نمونه PZT سنتز شده با سوخت اسید سیتريك در دمای کلسینه 550°C با نسبت استیوکیومتری ۱ به ۱ باشد که در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می شود که پودر حاصله متخلخل بوده و حالت پفکی دارد و ذرات به صورت آگلومره و بهم چسبیده هستند و همچنین توزیع ذرات به صورت یکنواخت می باشد. اندازه متوسط ذرات 550°C ، $18/5$ نانومتر و 650°C ، $25/1$ نانومتر می باشد.

مراجع

- [۱] Kai Cai, Juntao Xia, Longtu Li, Zhilun Gui, "Analysis of Electrical Properties of PZT by a BP Artificial Neural Network, Computational" *Materials of Science* ۳۴ (۲۰۰۵) ۱۶۶-۱۷۲
- [۲] Chua B.W, Lu L, Lai M.O and Wong G.H.L, "Investigation of Complex Additives on the Microstructure of Alloys and Compounds" ۳۸۶(۲۰۰۵)۳۰۳-۳۱۰
- [۳] Moulson A.J, Herbert J.M, "Electroceramics: Material, Property, Application", John & Wiley Sons Inc, (۲۰۰۳)
- [۴] پورشهني ائتر پيزوالکتریک و کاربردهای آن " پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد ماهشهر
- [۵] He Z., Ma J., Zhang R. "Investigation on the Microstructure and Ferroelectric Properties of Porous PZT ceramics" *Ceramics International* ۳۰(۲۰۰۴)۱۳۵۳-۱۳۵۶



شکل ۱: تصویر FESEM 550°C

تصویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی. FESEM مربوط به نمونه PZT سنتز شده با سوخت اسید