Thesis Title Development of Microwave-Assisted Hydrothermal Technique for the Preparation of Lead Zirconate and Lead Titanate Fine Powders

Author Ms. Saowalak Tapala

Degree Master of Science (Chemistry)

Thesis Advisory Committee Associate Professor Dr. Apinpus Rujiwatra

ABSTRACT

The microwave assisted hydrothermal technique has been developed for the preparation of lead zirconate ($PbZrO_3$, PZ) and lead titanate ($PbTiO_3$, PT) fine powders.

The PZ powders were synthesized from the reactions between $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ and different lead precursors, including $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, PbF_2, $PbCl_2$ and PbI_2 under microwave-hydrothermal conditions at 720-810 W for 3-5 hours. It was revealed that only $Pb(NO_3)_2$ could afford the formation of well crystallized PZ under the investigated conditions, and the microwave heating could abridge the reaction time providing the well crystallized powders. Phase purity and crystallinity of the synthesized powders were however acute to the subtle changes of the synthetic parameters, and the formation of lead oxide was inevitable. The obtained PZ exhibited nearly single-particle dispersion of the cubic particles of almost uniform size, which could be defined as the prime merits provided by the localized and instantaneous microwave dielectric heating.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

In the case of PT, the powders were prepared in aqueous solution of $Pb(NO_3)_2$ and TiO_2 using KOH as a mineralizer, which were varied in a concentration range of 4-8 *M*. The other synthetic parameters namely ultrasonic wave, microwave power, reaction time and precursor concentration were also studied. The effects and merits of microwave heating on the synthetic process and the obtained powder characteristics are demonstrated. These include a reduction in reaction temperature to 95(±5)°C, which is the temperature of the water bath; a reduction of tetragonal distortion; and an improved regularity of the crystal habit. These non-thermal effects may be accounted for by a rapid mass transport induced by microwave electric field. The aggregation of the primary particles was nonetheless apparent, which was different from the PZ case. The formation of the well crystallized PT powders was also more readily. According to XANES results, phase formation of the PT powders *via* the microwave dielectric heating evidently did not occurred through the formation of an amorphous PT, which was dissimilar to the conventional heating process.

The sintering experiments were also attempted on the chosen PT powders, using both single and double sintering schemes. The square block morphology of the derived PT particles was seemingly the drawback, resulting in poor densification of the sintered ceramics. The highest relative densities of *ca.* 90% were observed. The problem with lead volatilization and the formation of Ti-rich areas was apparently inevitable.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ไมโครเวฟเพื่อการเตรียมผงละเอียดเลดเซอร์โคเนตและผงละเอียดเลดไทเทเนต

ผู้เขียน นางสาวเสาวลักษณ์ ทะปะละ

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. อภินภัส รุจิวัตร์

บทคัดย่อ

คลื่นไมโครเวฟได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อการพัฒนาเทคนิคการเตรียมผงละเอียดภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ทั้งนี้เพื่อการเตรียมผงละเอียดเลดเซอร์โคเนต และผงละเอียดเลดไทเทเนต

ในการทดลองเตรียมผงละเอียดเลดเซอร์โคเนตจากปฏิกิริยาระหว่างเซอร์โคนิลไนเตรต และสารตั้งต้นตะกั่วชนิดต่างๆ ได้แก่ เลดไนเตรต เลดอะซีเตต เลดฟลูออไรด์ เลดคลอไรด์ และเลดไอโอไดด์ โดยใช้กำลังของคลื่นไมโครเวฟ 720-810 วัตต์ เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมงนั้น พบว่ามีเพียงเลดไนเตรตเท่านั้นที่สามารถทำให้เกิดพหุผลึกของเลดเซอร์โคเนตได้ โดยการใช้คลื่นไมโครเวฟสามารถลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดพหุผลึกที่สมบูรณ์ อย่างไรก็ตามความบริสุทธิ์ของเฟสและความเป็นผลึกของผงละเอียดที่เตรียมได้จะขึ้นอยู่กับสภาวะการทดลองเป็นอย่างมาก และการเกิดเลดออกไซด์เป็นสิ่งที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ ทั้งนี้ลักษณะผงละเอียดเลดเซอร์โคเนตที่เตรียมได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยอนุภาคทรงลูกบาศก์ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน และมีการกระจายเป็นอนุภาคเดี่ยวเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยลักษณะของการให้ความร้อนโดยใช้ไมโครเวฟที่มีลักษณะเป็นจุดความร้อน และเป็นการให้ความร้อนที่รวดเร็ว

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ในกรณีของผงละเอียดเลดไทเทเนตนั้น ได้ศึกษาการเตรียมจากสารละลายในน้ำของเลดไนเตรต และไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 4-8 โมลาร์ เป็นสารช่วยทำละลาย นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆในการสังเคราะห์ ได้แก่ คลื่นอัลตราโซนิค กำลังของไมโครเวฟ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น พบว่าการใช้ไมโครเวฟมีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์ และลักษณะของผงที่เตรียมได้ โดยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถูกทำให้ลดลงได้ถึง 95($\pm$5)$^{\circ}$C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่วัดจากอ่างควบคุมอุณหภูมิ นอกจากนี้แล้วค่าการบิดเบี้ยวจากความเป็นเตตระโกนอลยังมีค่าน้อยลง ลักษณะของผลึกมีความสม่ำเสมอมากขึ้น ข้อดีต่างๆเหล่านี้สามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการที่คลื่นไมโครเวฟสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวลอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคปฐมภูมิของเลดไทเทเนตยังคงปรากฏอย่างชัดเจนซึ่งแตกต่างจากกรณีของเลดเซอร์โคเนต นอกจากนี้การเกิดพหุผลึกที่ดีของเลดไทเทเนตยังเกิดได้ง่ายกว่ากรณีเลดเซอร์โคเนต และจากผลการทดลองดูดกลืนรังสีเอ็กซ์บริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนของไทเทเนียมอะตอม พบว่าการเกิดเฟสของเลดไทเทเนตเมื่อให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟไม่ทำให้เกิดเฟสอสัณฐานของเลดไทเทเนตซึ่งแตกต่างจากในกรณีของกระบวนการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม

สำหรับศึกษาการเผาผนึกของตัวอย่างผงละเอียดเลดไทเทเนตบางตัวอย่างทั้งแบบการเผาขั้นตอนเดียว และการเผาสองขั้นตอน พบว่าลักษณะสัณฐานของอนุภาคเลดไทเทเนตที่เป็นทรงสี่เหลี่ยมทำให้ค่าความหนาแน่นของเซรามิกส์ที่ได้ค่อนข้างต่ำ โดยความหนาแน่นสูงสุดมีค่าประมาณ 90% นอกจากนี้การระเหยของตะกั่ว และการเกิดขึ้นของบริเวณที่มีไทเทเนียมสูงยังคงเป็นปัญหาที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved