A NOVEL ROUTE TO SYNTHESIS OF LEAD GLYCOLATE AND PEROVSKITE LEAD TITANATE, LEAD ZIRCONATE, AND LEAD ZIRCONATE TITANATE (PZT) VIA SOL-GEL PROCESS

Nuchnapa Tangboriboon

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2006

ISBN 974-9990-14-5

Thesis Title:	A Novel Route to Synthesis of Lead Glycolate and Perovskite Lead Titanate, Lead Zirconate, and Lead Zirconate Titanate (PZT) via Sol-Gel Process
By:	Nuchnapa Tangboriboon
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit Prof. Alexander M. Jameison Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemicai College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet ..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet. .....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Sujitra Wongkasemjit .....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

.....
(Prof. Alexander M. Jamieson)

Anuvat Sirivat .....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Ratana Rujiravanit .....
(Asst. Prof. Ratana Rujirawanit)

Supa Hannongbua .....
(Assoc. Prof. Supa Hannongbua)

ABSTRACT

4592003063: Polymer Science Program

Nuchnapa Tangboriboon: A Novel Route to Synthesis of Lead Glycolate and Perovskite Lead Titanate, Lead Zirconate, and Lead Zirconate Titanate (PZT) via Sol-Gel Process

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Prof. Alexander M. Jameison, and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, 160 pp.

ISBN 974-9990-14-5

Keywords: Phase Transformations / Sol-Gel Process / Dielectric Materials/ Perovskite Structures

The reaction of lead acetate trihydrate $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ and ethylene glycol, using triethylenetetramine (TETA) as a catalyst, provides, in one step, an access to a polymer-like precursor of lead glycolate [-$PbOCH_2CH_2O$-] via oxide one pot synthesis (OOPS). The lead glycolate precursor has superior electrical properties than lead acetate trihydrate, suggesting that the lead glycolate precursor can possibly be used as a starting material mixed with other precursors such as titanium glycolate and sodium tris (glycozirconate). The lead-titanium glycolates underwent the sol-gel transition through the formation of Pb-O-Ti bonds, for use as electronic-grade $PbTiO_3$. Perovskite lead zirconate was synthesized, using lead glycolate and sodium tris (glycozirconate) as the starting precursors. Moreover, the perovskite lead zirconate titanate was synthesized, using lead glycolate, sodium tris (glycozirconate), and titanium glycolate. The obtained molar ratio Pb:Zr:Ti of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$: $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ was 1:0.5:0.5. Our synthesized material appears to be a suitable candidate for producing electrical and semiconducting ceramics, viz. ferroelectric, anti-ferroelectric, and piezoelectric materials.

บทคัดย่อ

นุชนภา ตั้งบริบูรณ์ : นวัตกรรมของกระบวนการสังเคราะห์เลดไกลโคเลตและโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ของเลดไททาเนต เลดเซอร์โคเนต และ เลดเซอร์โคเนตไททาเนตผ่านกระบวนการโซล-เจล (A Novel Route to Synthesis of Lead Glycolate and Perovskite Lead Titanate, Lead Zirconate, and Lead Zirconate Titanate (PZT) via Sol-Gel Process) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, ศาสตราจารย์ ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมิสัน และ รองศาสตราจารย์. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 160 หน้า ISBN 974-9990-14-5

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเลดอะซีเตดไตรไฮเดรต และเอทิลีนไกลคอล โดยใช้สารไตรเอทิลีนเตตระมีนเป็นคะตะลีสต์เพื่อใช้ในการผลิตสารตั้งต้นโพลิเมอร์คือเลดไกลโคเลด [-PBOCH$_2$CH$_2$O-] ที่สำคัญชนิดหนึ่งต่อขบวนการนำไปใช้ในการสังเคราะห์ สารไดอิเลคตริกชนิดต่างๆ ได้แก่ สารเฟอร์โรไดอิเลคตริก สารแอนไทเฟอร์โรอิเลคตริก และสารเพียโซไดอิเลคตริก สารตั้งต้นสามารถสังเคราะห์ได้ จากจากสารประกอบออกไซด์เพียงขั้นตอนเดียวที่เรียกว่า Oxide One Pot Synthesis (OOPS) ทำให้ได้สารตั้งต้นเลดไกลโคเลดมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าเลดอะซีเตดไตรไฮเดรต นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ผสมกับสารตั้งต้นชนิดอื่นๆ เช่น ไททาเนียมไกลโคเลดและโซเดียมทรีสไกลโคเซอร์โคเนตสามารถสังเคราะห์เลดไททาเนตได้โดยผ่านกระบวนการโซล-เจลทรานสิชั่น ระหว่างเลดไกลโคเลดและไททาเนียมไกลโคเลด ทำให้ได้โครงสร้างพันธะเป็น Pb-O-Ti สำหรับใช้ในการผลิตวัสดุไดอิเลคตริกเลดไททาเนต งานวิจัยนี้สามารถเตรียมเพอรอพสไกต์เลดเซอร์โคเนตโดยการใช้ เลดไกลโคเลดและโซเดียมทรีสไกลโคเลดเซอร์โคเนตเป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการโซล-เจลเช่นเดียวกันนอกจากนี้เลดเซอร์โคเนตไททาเนตสามารถสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นเลดไกลโคเลด โซเดียมทรีสไกลโคเซอร์โคเนตและไททาเนียมไกลโคเลด ด้วยอัตราส่วนโมลระหว่าง Pb:Zr:Ti ของ $Pb(Zr_XTi_{1-X})O_3$: $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ คือ 1:0.5:0.5 สารสังเคราะห์ที่ผลิตได้สามารถนำไปใช้ในการผลิตวัสดุไดอิเลคตริกและวัสดุเซรามิกส์กึ่งตัวนำ ได้แก่ สารเฟอร์โรอิเลคตริก แอนติเฟอร์โรอิเลคตริก และเพียโซอิเลคตริก

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to express her appreciation to her advisors, Assoc.Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, and Prof. Alexander M. Jamieson, for their kind supports, recommendations, suggestions, opportunities to express her ideas, and a chance to learn how to solve the problems, arrange data, and write the papers.

The author would like to give her thankfulness to Assoc. Prof. Nantaya Yanumet, for providing useful recommendations, kindness, creative comments, and encouragement throughout the course of her work.

The author would like to thank all of dissertation committee for their kind advices.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who helped with typing various reports.

The author would like to express her sincere gratitude to Prof. Nontawat Junjareon, the Dean of Engineering Faculty, and her colleagues at Materials Engineering Department for supporting her Ph.D. study. Furthermore, the work would not be carried out successfully without financial supports from: the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB) Fund, Ratchadapisake Sompoch Fund, Chulalongkorn University and the Faculty of Engineering, Kasetsart University. Thanks are extended to the Department of Materials Engineering, the Chemical Engineering Department, and the Physics Department of Kasetsart University, for X-ray microscan, X-ray diffraction, and the electrical property measurements.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their friendly assistances, cheerfulness, creative suggestions, and encouragements. The author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love, constant inspiration and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VII

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

^{13}C NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
EA	Elemental Analysis
EG	Ethylene Glycol
FAB^{+}-MS	Fast Atomic Bombardment Mass Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
OOPS	Oxide One Pot Synthesis
SEM	Scanning Electron Microscope
SOL-GEL	Sol Gel Process
TETA	Triethylenetetramine
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
XRD	X-ray Diffraction Spectroscopy