

**SYNTHESIS OF LEAD ZIRCONATE TITANATE (PZT) VIA THE SOL-GEL
PROCESS OF TITANIUM / ZIRCONIUM / LEAD GLYCOLATE AND LEAD
ACETATE TRIHYDRATE**



Mr. Kittikhun Pakdeewanishsukho

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9651-54-5

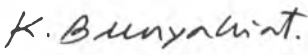
Thesis Title: Synthesis of Lead Zirconate Titanate (PZT) via the Sol-Gel Process of Titanium / Zirconium / Lead Glycolate and Lead Acetate Trihydrate

By: Mr. Kittikhun Pakdeewanishsukho

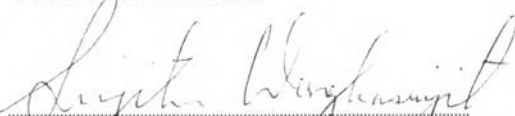
Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Alexander M. Jamieson

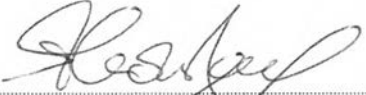
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science


.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat) College Director

Thesis Committee:


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


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


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


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

ABSTRACT

4572008063: POLYMER SCIENCE

Kittikhun Pakdeewanishsukho : Synthesis of Lead Zirconate Titanate (PZT) via the Sol-Gel Process of Titanium / Zirconium / Lead Glycolate and Lead acetate Trihydrate.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Prof. Alexander M. Jamieson.

Keywords: Lead Zirconate Titanate, Lead Glycolate, Lead acetate Trihydrate, Zirconium Glycolate, Titanium Glycolate, Microwave Technique and Sol-Gel Process.

Lead Zirconate Titanate (PZT) powder was prepared from metal glycolate of Pb, Zr and Ti having the composition of the morphotropic phase boundary (Zr:Ti = 52:48) via either sol-gel processing or microwave technique, using a mixture of 2.5 M of nitric acid (HNO₃) and 2.5 M of sodium hydroxide (NaOH) as solvent to obtain pH = 3. The best condition to obtain PZT gel for the conventional heating was at 50°C for 5-6 h. XRD patterns show perovskite content of PZT after calcination of PZT precursor in a range of 600°-1100°C for 1.5 h, and pure perovskite PZT when calcined higher than 800°C. For microwave heating, pure perovskite PZT was resulted when heating the mixture of lead/zirconium/titanium glycolate at 150 °C for 5-25 h followed by calcination at 700°-1300°C. XRD patterns show higher intensity, higher crystallinity and higher perovskite phase formation than the conventional heating. Interestingly, the structure of PZT from both conventional and microwave heating was the tetragonal perovskite structure, if the commercial lead acetate trihydrate was used to replace lead glycolate, the structure of synthesized PZT was the rhombohedral perovskite structure.

บทคัดย่อ

กิตติคุณ ภักดีวิชสุโข: การสังเคราะห์สารเลดเซอร์โคเนตไททานเนตโดยผ่านกระบวนการโซลเจลของไททานเนียม/เซอร์โคเนียม/เลด ไกลโคเลตและเลดอะซิเตดไตรไฮเดรต (Synthesis of Lead Zirconate Titanate (PZT) via the Sol-Gel Process of Titanium/Zirconium/ Lead Glycolate and Lead Acetate Trihydrate) อ. ที่ปรึกษา: ศ. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมมิตัน, รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 60 หน้า ISBN 974-9651-54-5

การเตรียมสารเลดเซอร์โคเนตไททานเนตในรูปของผงโดยผ่านกระบวนการโซลเจล ใช้สารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้นเองและมีความเสถียร ได้แก่ เลดไกลโคเลต ไททานเนียมไกลโคเลต และเซอร์โคเนียมไกลโคเลต ในอัตราส่วนของไททานเนียมต่อเซอร์โคเนียมเท่ากับ 52 ต่อ 48 ตัวทำละลายที่ใช้คือ ตัวทำละลายผสมระหว่างกรดไนตริกและด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยกำหนดความเป็นกรดเป็นด่างของตัวทำละลายผสมเท่ากับ 3

งานวิจัยนี้ ได้ศึกษาผลของการให้ความร้อนต่อการเกิดผลิตภัณฑ์เลดเซอร์โคเนตไททานเนต ซึ่งมีอยู่ 2 วิธีคือ การให้ความร้อนแบบธรรมดาและแบบไมโครเวฟ จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการให้ความร้อนในแบบธรรมาคือ ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 5-6 ชั่วโมงตามด้วยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600-1100°C จากผลของ XRD พบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างเพรอฟสไกต์ซึ่งจะให้โครงสร้างที่สมบูรณ์ต่อเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800°C ขึ้นไป แต่ต้องไม่สูงกว่า 1100°C เพราะจะสูญเสียเลดออกไซด์มาก ทำให้มีผลต่อการเกิดโครงสร้างเพรอฟสไกต์ได้

สำหรับการให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟพบว่า เวลาที่ให้ความร้อนและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา มีผลต่อโครงสร้างเพรอฟสไกต์เช่นกัน สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโดยวิธีนี้คือ ต้องให้ความร้อนเป็นเวลา 10 ชั่วโมงขึ้นไป และเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800-1300°C จึงจะได้โครงสร้างเพรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์ จากผลของ XRD พบว่า วิธีนี้จะให้ความเป็นผลึกที่ดีกว่า มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า และเกิดโครงสร้างเพรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์มากกว่าวิธีแรก

แต่อย่างไรก็ตาม ทั้ง 2 วิธีให้โครงสร้างเลดเซอร์โคเนตไททานเนตในรูปของเตตระโกนอล เพรอฟสไกต์ ในกรณีที่ใช้สารตั้งต้นเลดอะซิเตดไตรไฮเดรตแทนเลดไกลโคเลต โดยผ่านกระบวนการโซลเจล ให้ความร้อนแบบธรรมดา และใช้สภาวะทุกอย่างเช่นเดียวกับวิธีข้างต้นพบว่า โครงสร้างที่ได้เป็นแบบชนิดรอมโบฮีดรอลเพรอฟสไกต์

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

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

First of all, the author is deeply indebted to Prof. Alexander M. Jamieson, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit thesis advisors, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of his work.

The author would like to thank Prof. Somchai Osuwan and Dr. Sirirat Jitkanka for kind advice and for being on the thesis committee.

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

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

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	PAGE
I INTRODUCTION	1
1.1 Background	1
1.2 Sol-Gel Process	2
1.3 Objective	4
II LITERATURE SURVEY	6
III EXPERIMENTAL	10
3.1 Materials	10
3.2 Experimental Instruments	10
3.3 Precursor Preparation	10
3.3.1 Titanium Glycolate or Glycotitanate	10
3.3.2 Zirconium Glycolate or Sodium Tris(glycozirconate)	11
3.3.3 Lead Glycolate	11
3.4 Lead Zirconate Titanate (PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$) Preparation	12

CHAPTER	PAGE
3.4.1 Preparation of PZT via the Sol-Gel Process	12
3.4.2 Preparation of PZT via the Sol-Gel Process with Microwave Technique	13
IV RESULTS AND DISCUSSION	15
4.1 Characterization of Titanium Glycolate Precursor	15
4.2 Characterization of Zirconium Glycolate Precursor	16
4.3 Characterization of Lead Glycolate Precursor	17
4.4 Optimal Condition of the PZT Gel Formation	19
4.5 Characterization of PZT Gel Formation as a Function of Time during the Sol-Gel Process	22
4.6 Characterization of Uncalcined PZT Powder from the Sol-Gel Process	23
4.7 Characterization of Calcined PZT Powder Obtained by Sol-Gel Process	26
4.8 Characterization of Uncalcined PZT via the Sol-Gel Process and Microwave Technique	30
4.9 Characterization of Calcined PZT via the Sol-Gel Process and Microwave Technique	33
4.10 Characterization of Calcined PZT via the Sol-Gel Process using Lead Acetate in place Lead Glycolate precursor	41
V CONCLUSIONS	44
REFERENCES	45
APPENDICES	48
CURRICULUM VITAE	61

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE	
3.1	Variation of nitric acid and sodium hydroxide solution ratio	13
4.1	Variation of pH, concentration and temperature for the gel formation	20
4.2	Variation of volume ratio of 2.5 M nitric acid / 2.5 M sodium hydroxide and temperature at pH 3 for the gel formation	21
4.3	M-O-C vibrations of uncalcined PZT	24
4.4	M-O vibrations of calcined PZT	27
4.5	Surface area of calcined PZT by the sol-gel process	28
4.6	Relative intensity of XRD peaks of calcined PZT by the sol-gel process	28
4.7	Composition of calcined PZT by the sol-gel process	30
4.7	Surface area of calcined PZT at 900 °C for 1.5 h via the sol-gel process for various times in microwave	35
4.8	Relative intensity and % perovskite content of PZT heated by microwave followed by calcined at 900 C for 1.5 h	37
4.9	d_{hkl} PZT (0.52:0.48) via the sol-gel process and microwave technique at 150 °C for 25 h, calcined at 900 °C for 1.5 h comparision between tetragonal and rhombohedral structure	38
4.10	Relative intensity and % perovskite content of PZT heated by microwave at 150 °C for 10 h followed by calcination at various temperatures	40
4.11	Composition of PZT via the sol-gel process and microwave technique at 150 c for 10 h , various calcination temperature	40
4.12	Composition of PZT via the sol-gel process and microwave technique at 150 c for 10 h, various calcination temperatures	41
4.14	d_{hkl} of PZT (0.52:0.48) obtained via the sol-gel process, using lead acetate trihydrate precursor and calcined at 900 °C for 1.5 h	43

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 The PZT cubic perovskite structure	1
1.2 The phase diagram of PZT	2
4.1 TGA/DTG of Ti precursor	15
4.2 Infra-red spectrum of Ti precursor	16
4.3 TGA/DTG of Zr precursor	17
4.4 Infra-red spectrum of Zr precursor	17
4.5 TGA/DTG of Pb precursor	18
4.6 Infra-red spectra of lead glycolate and lead acetate trihydrate	19
4.7 FTIR spectra of the PZT gel obtained at (a) 10-30 min, (b) 1-2 h, (c) 3-4 h, (d) 5-6 h and (e) 8-10 h gel time	23
4.8 FTIR of uncalcined PZT by the sol-gel Process	24
4.9 TGA/DTG of uncalcined PZT by the sol-gel process	25
4.10 SEM of uncalcined PZT by the sol-gel process	26
4.11 FTIR of the PZT powder calcined at 800 °C for 1.5 h	26
4.12 SEM morphology of calcined PZT by the sol-gel process	27
4.13 XRD pattern of PZT calcined for 1.5 h at (a) 600°, (b) 700°, (c) 800°, (d) 900° and 1100°C	29
4.14 FTIR spectrum of uncalcined PZT by the sol-gel process and microwave technique	31
4.15 TGA/DTG of uncalcined PZT by the sol-gel process and microwave technique	32
4.16 SEM micrograph of uncalcined PZT powder after heated with microwave	33
4.17 FTIR spectrum of calcined PZT via the sol-gel process and microwave technique	33
4.18 SEM micrograph of calcined PZT powder at 900 °C for 1.5 h by the sol-gel process and microwave technique	34

FIGURE	PAGE
4.19 XRD pattern of heating PZT by microwave for (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20 and (e) 25 h followed by calcinations at 900°C for 1.5 h	36
4.20 XRD pattern of PZT via the sol-gel process and microwave technique for 10 h and calcined at 700-1300 °C	39
4.21 XRD pattern of PZT obtained via the sol-gel process, using lead acetate trihydrate precursor and calcined at 800-900°C	42