

**SUMMARY  
&  
CONCLUSIONS**

## SUMMARY & CONCLUSIONS

Barium titanate  $\text{BaTiO}_3$  (BT) and lead titanate  $\text{PbTiO}_3$  (PT) are ferroelectric ceramic materials with perovskite structure ( $\text{ABO}_3$ ). Barium titanate and lead titanate are very important for several industrial and academic points of view because of high permittivity, high dielectric constant, low dielectric loss, high breakdown voltage and excellent volumetric efficiency of the capacitance. These materials are mainly applied in multilayer ceramic capacitors (MLCCs), sensor and actuators, PTC thermistors, piezoelectric devices, IR detectors, dynamic random access memories (DRAM), capacitance in printed circuit boards (PCB) and non-volatile memories.

BT & PT have been successfully prepared using solid state and wet chemical methods. Powders with high homogeneity, uniform shape and narrow size distribution can be obtained using wet chemical methods which including sol-gel, co-precipitation, microemulsion, hydrothermal synthesis and organic acid precursors methods. Organic acid precursors method is the most intensely examined route for generation  $\text{BaTiO}_3$  from complex precursor. The advantages of organic acid precursor process are the low cost starting materials, fine microstructure, high performance, homogeneity, narrow particle size distribution and friendly environment. Hydrothermal method gives nanosized powders, chemical homogeneity of produced powders, high purity, reduction

of high temperature calcination stage and synthesis of lead titanate was in closed system that consider environmentally process.

The present study deals with synthesis of barium titanate and lead titanate nanopowders using organic acid precursor and hydrothermal methods using low cost starting materials. The factors affecting on the synthesis of powders were systematically studies and the optimum conditions were determined.

**The present thesis comprises three chapters.**

### **Chapter I**

The chapter involved introduction and literature survey on synthesis of barium titanate and lead titanate nanopowders by different synthesis methods. Moreover, the properties, characterization and applications of BT and PT were discussed.

### **Chapter II**

The chapter contained the procedure for synthesis of barium titanate and lead titanate by organic acid precursor and hydrothermal methods. Moreover, the materials, reagents, equipment and instrumentations used for synthesis and characterization were also involved.

### Chapter III

In this chapter, the results and discussion for preparation, properties and characterization of barium titanate and lead titanate nanopowders by organic acid precursor method and hydrothermal methods were discussed in details. The results obtained from these studies were summarized in the following:-

#### Preparation of Barium Titanate

##### **A. Organic Acid Precursor Method**

- 1- XRD patterns showed that tetragonal barium titanate BT phase is formed in presence of oxalic, tartaric and citric acid whereas the pure phase is absent for benzoic and acetic acids.
- 2- BT single phase nanopowders was formed using oxalic acid as a precursor by statistical design experimental at low oxalic acid mole ratio 0.5, low calcination temperature 800 °C and low calcination time 2.25 h. Moreover single phase of BT formed with an increase calcination time and temperature at oxalic acid mole ratio 1, 1.5. The average crystallite size of single-phase BT is 68.4 nm
- 3- Addition of  $Zr^{4+}$  ions at calcination temperature 1000 °C, calcination time 2h and oxalic acid mole ratio 0.5 showed that addition of different  $Zr^{4+}$  mole ratio led to formation of  $BaTiO_3$  and cubic barium zirconate  $BaZrO_3$  phases. Increasing the  $Zr^{4+}$  mole ratio decreased of barium titanate phase and increasing

the percentage barium zirconate phase. The dielectric constant was decreased by increasing  $Zr^{4+}$  ions.

- 4- Barium titanate nanopowders (66-75.4 nm) using citric and tartaric acids as a source of carboxylic acid at mole ratio 1.2, calcination time 2 h and calcination temperature using tartaric and citric were 900 and 1000 °C, respectively

### **B- Hydrothermal Method**

- 1- The XRD patterns showed that tetragonal BT phase was formed via hydrothermal method using statistical design experimental (Box-Behnken design). The factors affect on synthesis of BT were hydrothermal temperature, hydrothermal time and pH.
- 2- Well crystalline BT nanopowders were formed at hydrothermal time 12h, pH 13.5 and hydrothermal temperature 180 °C. Moreover, BT single phase was achieved at hydrothermal time up to 24 h, hydrothermal temperature 165 °C and pH 13.
- 3- The crystallite sizes of produced barium titanate were 85 nm.

## **Preparation of Lead Titanate**

### **A-Organic Acid Precursor Method**

1- XRD patterns showed that tetragonal lead titanate PT phase was formed using organic acid precursor method. The factors affecting on synthesis in presence of (oxalic, citric and tartaric) acids were acid mole ratio, calcination temperature and time were prepared

2- PT nanopowders (31nm) using oxalic acid as precursor at calcination temperature 600°C and calcination time 1.5 h.

3- Lead titanate nanopowders (11-12nm) were prepared using citric and tartaric acids at calcination temperature 600°C and calcination time 2 h.

4- Addition of  $Zr^{4+}$  ion using oxalic acid as a source of organic acid at calcination temperature 600 °C, calcination time 1.5 h was decreased the percentage of lead titanate phase and increasing the formation of lead zirconate phase. The dielectric constant was increased with increasing the  $Zr^{4+}$  ions content.

### **B- Hydrothermal Method**

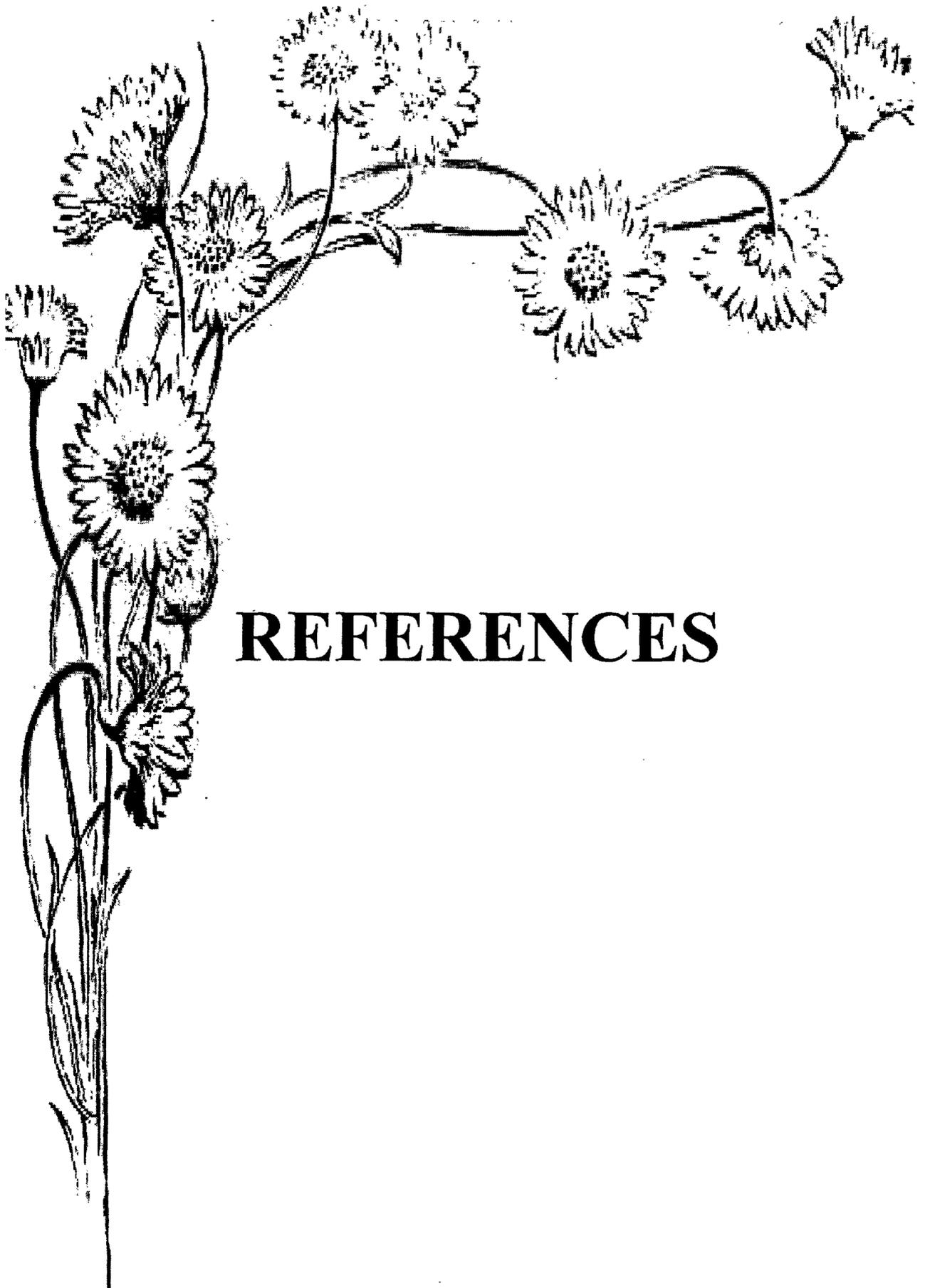
1- The XRD patterns showed that tetragonal PT phase was formed using hydrothermal method. The factors affect on synthesis of BT were hydrothermal temperature, hydrothermal time and pH.

2- The optimum conditions for preparation of PT nanopowders were pH 13, hydrothermal time 30h and hydrothermal temperature 200 °C.

3- The microstructure of PT is strongly dependent on the synthesis conditions.

4-The dielectric constant was 2153 KHz which decreased compared with organic acid precursor method

In conclusion, barium titanate and lead titanate nanopowders have been successfully synthesized by organic acids precursor and hydrothermal methods using low cost starting materials. Moreover, synthesis of high expensive materials, prices of 1 kg of barium titanate 112\$ and lead titanate to 200\$ can be attained using commercial routes (hydrothermal and organic acid precursor method). The obtained materials have high dielectric constant and they applied in several fields, namely, industries, medicine, aerospace and military applications.



## REFERENCES

---

---

**REFERENCES**

Abdel-Aal, E. A., Malekzadeh, S. M., Rashad, M. M., El-Midany, A. A., El-Shall, H.; *Powder Technology*, **171**, 63 (2007).

Abdel-Fattah, Y. R., Saeed, H. M., Gohar, Y. M., El-Baz, M. A.; *Process Biochemistry*, **40**, 1707 (2005).

Aburatani, H., Harada, S., Uchino, K., Furuta, A.; *Journal of Applied Physics*, **33**, 3091(1994).

Ahn, C. H., Rabe, K. M. and Triscone, J. M.; *Science*, **303**, 488 (2004).

Amin, A., Spears, M. A., Kulwicky, B. M.; *Journal of American Ceramic Society*, **66**,733 (1983).

Ananta, S. and Thomas, N.W.; *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 155 (1999).

Ananta, S., Brydson, R. and Thomas, N.W.; *Journal of European Ceramic Society*, **20**, 2315 (2000).

Anuradha, T. V., Ranganathan, S., Mimani, T., Patil, K. C.; *Scripta Materialia*, **44**, 2237 (2001).

Arya, P. R., Jha, P., Subbanna, G. N., Ganguli, A. K.; *Materials Research Bulletin*, **38**, 617 (2003).

- Barsoum, M. W.; " Fundamentals of Ceramics ", 2<sup>nd</sup> ed., IOP Ltd, New York (2003).
- Bauger, A., Mutin, J. C. and Niepce, J. C.; Journal of Materials Science, **18**, 304 (1983).
- Beck, H. P., Eiser, W. and Haberkorn, R.; Journal of European Ceramic Society, **21**,687 (2001).
- Begg, B. D., Vance, E. R. and Nowotny, J.; Journal of American Ceramic Society, **77**, 3186 (1994).
- Bersani, D., Lottici, P. P., Montenero, A., Pigani, S., Gnappi, G.; Journal of Materials Science, **31**, 3153 (1996).
- Bonanos, N., Knight, K. S. and Ellis, B.; Solid State Ionics, **79**, 161 (1995).
- Braithwaite, N. and Weaver, G.; " Electronic Materials ", 2<sup>nd</sup> ed., The Open University, London (2000).
- Brinker, C. J. and Scherer, G. W.; " Sol-gel science: The physics and chemistry of sol -gel processing ", Academic Press, New York (1990).
- Chatterjee, S. and Maiti, H. S.; Material Chemistry and Physics, **67**, 294 (2001).
- Chen, X., Fan, H. and Liu, L.; Journal of Crystal Growth, **284**,434 (2005).

- Chiang, Y. - M., Dunbar, B. D. P. III, and Kingery, W. D.; " Physical Ceramics- Principles for Ceramic Science and Engineering ", Academic Press, New York (1997).
- Cho, S. B., Sridhar, V. and Adair, J. H.; Journal of American Ceramic Society, **79**, 88 (1996).
- Cho, S-B., Noh, J- S., Lencka, M. M., Riman, R. E.; Journal of the European Ceramic Society, **23**, 2323 (2003).
- Cho, W. S. and Hamada, E.; Journal of Alloys and Compounds, **226**, 118 (1998).
- Chu, M. S. H. and Rae, A. M.; Bulletin of American Ceramic Society, **74**, 69 (1995).
- Cross, L. E.; "Ferroelectric Ceramics-Tutorial Reviews, Theory, Processing and Applications", Monte Verità, Zurich (1993).
- Cross, L. E.; Ferroelectrics, **151**, 305 (1994).
- Cross, L. E.; Journal of American Ceramic Society, **63**, 586 (1984).
- Dawson, W. J.; Bulletin of American Ceramic Society, **67**, 1673 (1988).
- Deri, M.; " Ferroelectric Ceramics ", Academic Press, New York, (1969).

- Devaraju, N. G., Lee, B. I. and Kim, E. S.; *Microelectronic Engineering*, **83**, 71 (2005).
- Duran, P., Capel, F., Tartaj, J., Gutierrez, D., Moure, C.; *Solid State Ionics*, **141**, 529 (2001).
- Dutta, P. K. and Gregg, J. R.; *Chemistry of Materials*, **4**, 843 (1992).
- Eng, L. M., Güntherodt, H.-J., Rosenman, G., Skliar, A., Oron, M., Katz, M., Eger, D.; *Journal of Applied Physics*, **83**, 5973 (1998).
- Fong, D. D., Stephenson, G. B., Streiffer, S. K., Eastman, J. A., Auciello, O., Fuoss, P. H., Thompson, C.; *Science*, **304**, 1650 (2004).
- Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A, Maiti, H. S.; *Materials Letters*, **61**, 538 (2007).
- Gotor, F. J., Pérez-Maqueda, L. A. and Criado, J. M.; *Journal of European Ceramic Society*, **23**, 505 (2003).
- Guiffard, B. and Troccaz, M.; *Materials Research Bulletin*, **33**, 759 (1998).
- Guo, L., Luo, H., Gao, J., Yang, J.; *Materials Letters*, **60**, 3011 (2006).
- Heartling, G. H.; *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 797 (1999).

Hench, L. L. and West, J. K.; " Principles of Electronic Ceramics ", Oxford University Press, New York (1990).

Henning, D. F. K., Jansen, R., Reynen, P. J. L.; Journal of American Ceramic Society, **70**, 23 (1987).

Hirasawa, M., Kajiyoshi, K. and Yanagisawa, K.; Journal of American Ceramic Society, **88**, 1415 (2005).

Hwu, J.-M. , Yu, W.-H., Yang, W.-C., Chen, Y.-W., Chou, Y.-Y.; Materials Research Bulletin, **40**, 1662 (2005).

Im, I. H., Chung, H. S., Paik, D. S., Park, C.Y., Park, J. J., Bae, S. G.; Journal of the European Ceramic Society, **20**, 1011 (2000).

Jackson, J. D.; " Classical Electrodynamics ", 3<sup>rd</sup> ed., Academic Press, New York (1998).

Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe, H.; " Piezoelectric Ceramics ", Academic Press, New York (1971).

Jha, P., Arya, P. R. and Ganguli, A. K.; Materials Chemistry and Physics, **82**,355 (2003).

Jona, F. and Shirane, G.; " Ferroelectric Crystals ", Pergamon Press, New York, (1993).

Joshi, V. A., Yoon, S., Baik, S. and Lee, J. S.; Journal of Physical Chemistry B, **110**, 12249 (2006).

- Junquera, J. and Ghosez, P.; *Nature*, **422**, 506 (2003).
- Kasap, S. O.; "Principles of Electronic Materials and Devices ", 2<sup>nd</sup> ed., McGraw –Hill, New York (2002).
- Khedr, M. H., Bahgat, M., Radwan, M., Abdelmaksoud, H. S.; *Journal of Materials Processing Technology*, **190**, 153 (2007).
- Khedr, M. H., Farghali, A. A., Abdel-khalek, A. A.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **78**, 1 (2006).
- Khollam, Y. B., Deshpande, A. S., Potdar, H. S., Deshpande, S. B., Date, S. K., Patil, A. J.; *Material Letters*, **55**, 175 (2002)
- Kim, S. G., Lee, M. H., Noh, T. Y., Lee, C.; *Journal of Materials Science*, **31**, 3643 (1996).
- Kim, S., Jun, M-c. and Hwang, S-c.; *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 289 (1999).
- Lan, L., Montenero, A., Gnappi, G., Dradi, E.; *Journal of Material Research*, **30**, 3137 (1995).
- Lee , K. K. , Kang, Y. C. , Jung, K. Y. , Kim, J. H.; *Journal of Alloys and Compounds* , **395** ,280 (2005).
- Lee, S. K., Park, T. J., Choi, G. J., Koo, K. K., Kim, S.W.; *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 742 (2003).
- Lencka, M. M. and Riman, R. E.; *Chemistry of Materials*, **151**,159 (1994).

- Lencka, M. M. and Riman, R. E.; *Chemistry of Materials*, **5**, 61 (1993).
- Loez-Quintela, M .A.; *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 137 (2003).
- López, M. C. B., Fournalaris, G., Rand, B., Riley, F. L.; *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 1777 (1999).
- Lu, S.W., Lee, B. I., Wang, Z. L., Samuels, W. D.; *Journal of Crystal Growth*, **219**, 269 (2000).
- Malghe, Y. S., Gurjar, A. V. and Dharwadkar, S. R.; *Bulletin of Materials Science*, **27**, 217 (2004).
- Matsuda, H., Kuwabara, M., Yamada, K-i, Shimooka, H., Takahashi, S.; *Journal of American Ceramic Society*, **81**, 3010 (1998).
- Megaw, H. D.; " *Ferroelectricity in Crystals* ", Methuen Press, London (1957).
- Mitchell, R. H.; " *Perovskite-Modern and ancient* ", Almaz Press, Ontario, Canada (2002).
- Mostaghaci, H. and Brook, R. J.; *Journal of Materials Science*, **21**, 3575 (1986).

- Moulson, A. J. and Herbert, J. M.; " Electroceramics: Materials, Properties, Applications " 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall, New York (1992).
- Neelakanta, P. S.; " Hand book of Electromagnetic Materials ", CRC Press, Florida (1995).
- Newnham, R. E.; " Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure ", Oxford University Press, New York (2005).
- Noma, T., Wada, S., Yano, M., Suzuki, T.; Journal of Applied Physics, **80**, 5223 (1996).
- Nye, J. F.; " Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices ", Clarendon Press, Oxford (1985).
- Pan, Q., Jia, J., Huang, K., He, D.; Materials Letters, **61**, 1210 (2007).
- Paris, E. C., Leite, E. R., Longo, E., Varela, J. A.; Materials Letters, **37**, 1(1998).
- Park, S- E., Wada, S., Cross, L. E. and Shrout, T. R.; Journal of Applied Physics, **86**, 2746 (1999).
- Philip, M. and Bolten, B.," Technology of Engineering Materials ", Butterworth –Heinemann, New York (2002).
- Phule, P. P. and Risbud, S. H.; Journal of Materials Science, **25**, 1169(1990).

Pillai, V., Kumar, P., Hou, M. J., Ayyub, P., Shah, D. O.; *Advanced in Colloid and Interface Science*, **55**, 241 (1995).

Pinceloup, P., Courtois, C., Vicens, J., Leriche, A., Thierry, B.; *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 973 (1999).

Pontes, F. M. , Rangel, J. H. G. , Leite, E. R. , Longo , E. , Varela, J. A. , Araújo, E. B. , Eiras, J. A. ; *Thin Solid Films* , **366** , 232 (2000).

Potdar, H. S., Deshpande, S. B., Deshpande, A. S., Khollam, Y. B., Patil, A. J., Pradhan, S. D., Date, S. K.; *International Journal of Inorganic Materials*, **3**,613 (2001).

Potdar, H. S., Deshpande, S. B. and Date, S. K.; *Journal of American Ceramic Society*, **79**, 2795 (1996).

Potdar, H. S., Deshpande, S. B. and Date, S. K.; *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 121 (1999).

Poth, J., Haberkon, R. and Beck, H. P.; *Journal of European Ceramic Society*, **20**, 707 (2000).

Purcell, E. M.; " Backmatter in *Electricity and Magnetism* ", 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York (1985).

Qi, L., Lee, B. I., Badheka, P., Yoon, D-H., Samuels, W. D., Exarhos, G. J.; *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 3553 (2004).

- Rittenmyer, K. M. and Ting, R. Y.; *Ferroelectrics*, **110**, 171 (1990).
- Robertson, C. R.; " *Fundamental Electrical & Electronic Principles* ", 2<sup>nd</sup> ed., Newnes, London, England (2001).
- Rujiwatra, A., Jongphiphan, J. and Ananta, S.; *Materials Letters*, **59**, 1871 (2005).
- Rujiwatra, A., Thammajak, N., Sarakonse, T., Wongmaneerung, R., Ananta, S.; *Journal of Crystal Growth*, **289**, 224 (2006).
- Shi, E. W., Xia, C. T., Zhang, W. E., Wang, B. G., Feng, C. D.; *Journal of American Ceramic Society*, **80**, 1567 (1997).
- Simon - Seveyrat, L., Hajjaji, A., Emziane, Y., Guiffard, B., Guyomar, D.; *Ceramics International*, **33**, 35 (2007).
- Smith, A. T.; *Environmental Pollution*, **102**, 205 (1998).
- Solymar, L. and Walsh, D.; " *Electrical Properties of Materials* ", 7<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, New York (2004)
- Stankus, V. and Dudonis, J.; *Materials Science and Engineering*, **B 109**, 178 (2004).
- Stojanvic, B. D., Simoes, A. Z., Paiva-Santos, C. O., Jovalekic, C., Mitic, V.V., Varela, J. A.; *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 1985 (2005).
- Su, B., Ponton, C. B., Button, T.W.; *Journal of European Ceramic Society*, **21**, 1539 (2001).

- Tarade, K. M., Singhal, R. S., Jayram, R. V., Pandit, A. B.; *Journal of Food Engineering*, **76**, 440 (2006).
- Tartaj, J., Fernandez, J. F. and Villafuerte-Castrejon, F.; *Materials Research Bulletin*, **36**, 479 (2001).
- Tripathy, S. K, Sahoo, T., Mohapatra, M., Ananta, S. Das, R. P.; *Materials Letters*, **59** 3543 (2005).
- Uchino, K.; " *Ferroelectric Devices* ", Institute of Physics Press, New York (2000).
- Udomporn, A. and Ananta, S.; *Current Applied Physics*, **4**, 186 (2004).
- Urek, S. and Drofenik, M.; *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 279 (1998).
- Venigalla, S.; *American Ceramic Society Bulletin*, **6**, 45(1999).
- Vinothini, V., Singh, P. and Balasubramanian, M.; *Ceramics International*, **32**, 99 (2006).
- Viviani, M., Buscaglia, M.T., Testino, A., Buscaglia, V., Bowen, P., Nanni, P.; *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1383 (2003).
- Wang, L., Liu, L., Xue, D., Kang, H., Liu, C.; *Journal of Alloys and Compounds*, **440**, 78 (2007).

- Wang, J., Fang, J., Ng, S-C., Gan, L-M., Chew, C- H., Wang, X., Shen, Z.; *Journal of American Ceramic Society*, **82**,873 (1999).
- Wells, P. N. T. " Biomedical ultrasonic ", Academic Press, London (1977).
- Wongmaneerung, R., Yimnirun, R., Ananta, S.; *Materials Letters*, **60**, 1447 (2006).
- Wu, M., Long, J., Wang, G., Huang, A., Luo, Y., Feng, S., Xu, R.; *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 3254 (1999).
- Xia, C. T., Shi, E. W., Zhong, W. Z., Guo, J. K.; *Journal of Crystal Growth*, **166**, 961 (1996).
- Xu, H. and Gao, L.; *Journal of American Ceramic Society*, **86**, 203 (2003).
- Xu, H., Gao, L. and Guo, J. ; *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1163 (2002).
- Xu, M., Lu, Y-n., Liu, Y-f., Shi, S-z. , Qian, T-s. , Lu, D-y.; *Powder Technology*, **161**, 185 (2006).
- Xu, Y.; " Ferroelectric Materials and their Applications ", Amsterdam: North- Holland, New York (1991).
- Yao, X. and Li, Y. X.; *Sensors and Actuators A*, **35**, 255 (1993).
- Yoo, Y. S., Kang, M. K., Han, J. H., Kim, D.Y.; *Journal of European Ceramic Society*, **17**, 1725 (1997).

# PUBLICATIONS

1- Application of Statistical Design to Optimize the Preparation of Barium Titanate Nanopowders via Oxalate Precursor Method, Journal of Eurasian Chemico-Technological, 9,113 (2007).

*M.M. Rashad, R.S. Mohammed, A.A.El-Midany, A. T. Kandil and I. A. Ibrahim*

2- Synthesis and characterization of lead titanate nanopowders by organic acid precursor, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10, 1026 (2008).

*M.M. Rashad, R.S. Mohammed, M.M.Hessien, I. A. Ibrahim and A. T. Kandil*

3- US-Egypt Workshop on Nanostructure Materials and Nanotechnology [November 11-15, 2005] Alexandria, Egypt

\* Synthesis and Microstructure of Barium Titanate Nanopowders by Organic Acid Precursors

*M.M. Rashad, R.S. Mohammed, A.T. Kandi and I.A. Ibrahim,*

4- Eg-MRS (The Egyptian Materials Research Society) [September 10-14, 2006] Alexandria, Egypt]

\* Application of Statistical design to optimize the Synthesis of Barium titanate Nanopowders by Hydrothermal Method

*M.M. Rashad, R.S. Mohammed, A.El. Midany, A.T. Kandi and I.A. Ibrahim*

5- ICCE- 15 (International Community for Composites Engineering) [July 15-21, 2007] Haikou, Hainan Island, China.

\* Effect of Effect of Synthesis Conditions on the Preparation of Barium Titanate Nanopowders via Oxalate Precursor Method.

*Ahmed Ibrahim, M.M. Rashad, R.S. Mohammed, A. A. El-Midany, A.T. Kandil*

6- JAPMED, 5 (Fifth Japanese – Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Super conducting and Nano Materials) [September 16-19, 2007] Larnaca- Cyprus

\* Synthesis and characterization of lead titanate nanopowders by organic acid precursor

*M.M. Rashad, R.S. Mohammed, M.M., Hessien, I.A., Ibrahim, A.T. Kandil*

7- JUMRS-ICAM 2007 (International Union Materials Research Society) [October 8-13, 2007] Bangalore, India

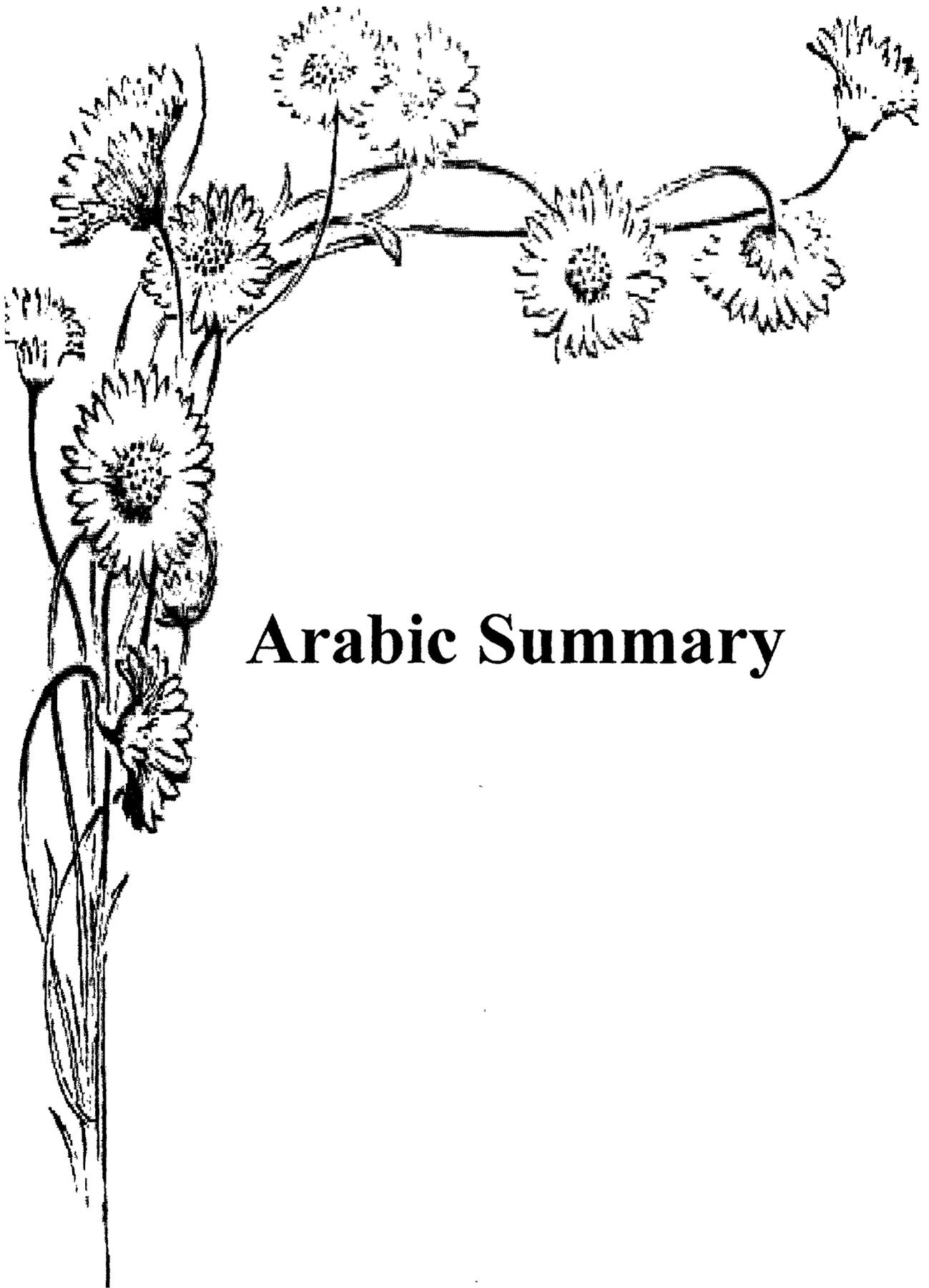
\* Hydrothermal Method of Lead Titanate Nanopowders

*M.M. Rashad, R.S. Mohammed, M.M. Hessien, I.A. Ibrahim, A.T. Kandil*

8- ASME 2<sup>nd</sup> Multifunctional Nanocomposites & Nanomaterials [January 11-13, 2008] Sharm El Sheikh, Egypt.

\* Synthesis and Characterization of lead titanate Nanpowders by Organic Acid Precursor

*Mohamed Rashad, Rasha Mohammed, Mahmoud Hessien, Abdel-Hakim Kandil.*



# Arabic Summary



كلية العلوم  
قسم الكيمياء

تحضير وتقييم تيتانيت الباريوم وتيتانيت الرصاص في احجام  
متناهية في الصغر باستخدام الطريقة الكيميائية الرطبة

رسالة مقدمة من

الدارسة / رشا السيد محمد

بكالوريوس العلوم في الكيمياء (٢٠٠٣)

جيد جدا - جامعة حلوان

للحصول علي

درجة الماجستير في العلوم (الكيمياء)

(٢٠٠٨)

تحضير وتقييم تيتانيت الباريوم وتيتانيت الرصاص فى احجام  
متناهيه فى الصغر باستخدام الطريقة الكيمائية الرطبة

رسالة مقدمة من

الدارسة / رشا السيد محمد

بكالوريوس العلوم فى الكيمياء (٢٠٠٣)

جيد جدا - جامعة حلوان

للحصول على

درجة الماجستير فى العلوم (الكيمياء)

(٢٠٠٨)

تحت إشراف :

أستاذ الكيمياء الغير عضوية والنوية -  
كلية العلوم - جامعة حلوان

الأستاذ الدكتور / عبد الحكيم قنديل

نائب رئيس مركز بحوث وتطوير الفلزات

الأستاذ الدكتور / إبراهيم احمد ابراهيم

جامعة حلوان  
كلية العلوم – قسم الكيمياء

## شكر وتقدير

أتوجه بخالص الشكر إلى الأساتذة الأفاضل الذين  
أشرفوا على الرسالة وهم:

الأستاذ الدكتور/ عبد الحكيم قنديل

أستاذ الكيمياء الغير عضوية والنووية – كلية العلوم – جامعة حلوان

الأستاذ الدكتور/ إبراهيم أحمد إبراهيم

نائب رئيس مركز بحوث وتطوير الفلزات

إهداء

إلى والائتي الحسية

## المستخلص

تحضير وتقييم تيتانيت الباريوم وتيتانيت الرصاص في أحجام متناهية الصغر باستخدام الطريقة الكيميائية الرطبة

للحصول علي درجة الماجستير في العلوم  
من

رشا السيد محمد - كلية العلوم - جامعة حلوان

في هذه الرسالة تم تحضير تيتانيت الباريوم والرصاص في أحجام نانومترية باستخدام طريقتي الأحماض الكربوكسيلية والهيدروحرارية باستخدام مواد تجارية مما يجعل للدراسة بعد اقتصادي. وقد تمت دراسة العوامل المؤثرة علي تكون الطور النقي من تيتانيت الباريوم وتيتانيت الرصاص مثل نوع الحمض الكربوكسيلي وزمن الكلسنة ودرجة الحرارة والنسبة الجزيئية للمواد بالنسبة لطريقة الأحماض الكربوكسيلية ودرجة الحرارة وزمن التفاعل والأس الهيدروجيني بالنسبة للطريقة الهيدروحرارية وذلك للتوصل الي الظروف المثالية للتحضير وكانت الظروف المثالية لتحضير تيتانيت الباريوم باستخدام حمض الاوكساليك كمصدر للأحماض الكربوكسيلية عند درجة حرارة الكلسنة ٨٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢,٢٥ ساعة والنسبة المولية لحمض الاوكساليك ٠,٥ و الحجم الحبيبي ٦٨,٤ نانومتر بينما كانت الظروف المثالية باستخدام كل من حمض السيتريك والطرطريك كانت الظروف المثالية هي درجة حرارة ١٠٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة لكل منهم ٢ ساعة و النسبة المولية لحمض السيتريك والطرطريك ١,٢ وبتراوح الحجم الحبيبي لتيتانيت الباريوم باستخدام حمض السيتريك والطرطريك ٦٦ & ٧٥ نانومتر. بينما كانت الظروف المثالية لتحضير تيتانيت الباريوم بالطريقة الهيدروحرارية هي عند درجة حرارة ١٦٥ درجة مئوية وزمن الوقت ٢٤ ساعة و الرقم الهيدروجيني ١٣ وكان الحجم الحبيبي ٨٥ نانومتر.

بالنسبة لتيتانيت الرصاص كانت الظروف المثالية للتحضير بطريقة الأحماض الكربوكسيلية باستخدام حمض الاوكساليك عند درجة حرارة الكلسنة ٦٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ١,٥ ساعة بينما باستخدام حمض السيتريك والطرطريك عند درجة حرارة الكلسنة ٦٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢ ساعة ويتراوح الحجم الحبيبي ما بين ١١-٣١ نانومتر. وباستخدام الطريقة الهيدروحرارية كانت الظروف المثالية هي عند درجة حرارة ٢٠٠ درجة مئوية وزمن الوقت ٣٠ ساعة والرقم الهيدروجيني ١٣ الحجم الحبيبي لتيتانيت الرصاص ١,٥ نانومتر .

## الكلمات الدالة:

تيتانيت البار يوم، تيتانيت الرصاص، المواد النانومترية ، التحضير ، التقييم، التصميم الإحصائي، طريقة الأحماض الكربوكسيلية، الهيدروحرارية، المواد الكهربية الضغطية.



## الملخص العربي

## الملخص العربي

يمثل إنتاج كل من المواد الكهربية الضغطية مثل تيتانيت الباريوم والرصاص من الأهمية نظرا لاستخدامها في العديد من التطبيقات الصناعية الهامة مثل الأجهزة الحساسة والبصريات الالكترونية ومحولات الطاقة وكاشف الأشعة تحت الحمراء والمكثفات السيراميكية متعددة الطبقات والترموستات عالية الحرارة والميكروويف وفي صناعة الأحبار والموجات فوق الصوتية وأجهزة المحمول والتليفزيون والأجهزة الطبية وأجهزة الطباعة وغيرها. تتعدد طرق تحضير تيتانيت الباريوم والرصاص وتشمل الطريقة الصلبة والطرق الكيميائية الرطبة والتي تتضمن كل من تقنيات الترسيب والوصول جيل والأحماض الكربوكسيلية والهيدروحرارية.

الطريقة الصلبة فتحتاج الي درجة حرارة عالية ووقت طويل وتكون حجم الحبيبات كبير و الطور المتكون غير نقي أما الطريقة الكيميائية الرطبة فنتج بودرة متجانسة ونقية وفي أحجام نانوية وتهدف الرسالة الي تحضير كل من تيتانيت الباريوم والرصاص في أحجام نانوية مع كفاءة عالية في الخواص العزلية باستخدام طريقتي متراكب الأحماض الكربوكسيلية والهيدروحرارية باستخدام مواد رخيصة وتجارية متاحة مما يجعل للدراسة بعد اقتصادي هام.

وتنقسم الرسالة الي ثلاث فصول رئيسية :-

الفصل الأول :- يتضمن الدراسات التي تمت محليا وعالميا عن طرق تحضير تيتانيت الباريوم والرصاص وخواصها وتطبيقاتها المتعددة في الصناعة .

الفصل الثاني :- يشتمل علي الجزء العملي في الرسالة

الفصل الثالث :- ويتضمن النتائج التي تم التوصل إليها وينقسم الي :-

## أولا تحضير تيتانيت الباريوم

١- طريقة الأحماض الكربوكسيلية وذلك بدراسة نوع الأحماض الكربوكسيلية مثل ( حمض الاوكساليك والسيتريك والطرطريك والخليك والبنزويك ) و درجة حرارة الكلسنة ووقت الكلسنة وتأثير النسبة الجزيئية للحمض العضوي وقد تم إجراء التجارب باستخدام الدراسات الإحصائية للحصول علي الظروف المثالية لتحضير بودة نانوية من تيتانيت الباريوم ولتقليل عدد التجارب المستخدمة و قد تم استخدام الأجهزة التالية مثل حيود الأشعة السينية والماسح الالكتروني والنافذ والأشعة تحت الحمراء وجهاز المعاوقة الكهربائية .

وقد تم الحصول علي الطور الفيزيائي من تيتانيت الباريوم باستخدام أحماض الاوكساليك والطرطريك والسيتريك كأحماض كربوكسيلية بينما لم يتكون طور نقي من تيتانيت الباريوم باستخدام أحماض البنزويك والاسيتيك كأحماض كربوكسيلية .

وتم تحديد الظروف المثالية للحصول علي تيتانيت الباريوم في صورة نقية

أ- باستخدام حمض الاوكساليك عند درجة حرارة الكلسنة ٨٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢,٢٥ ساعة والنسبة المولية لحمض الاوكساليك ٠,٥ و الحجم الحبيبي لتيتانيت الباريوم ٦٨,٤ نانومتر.

ب- باستخدام حمض السيتريك عند درجة حرارة الكلسنة ١٠٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢ ساعة والنسبة المولية لحمض السيتريك ١,٢ والحجم الحبيبي لتيتانيت الباريوم ٦٦ نانومتر .

ج- باستخدام حمض الطرطريك عند درجة حرارة الكلسنة ٩٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢ ساعة والنسبة المولية لحمض الطرطريك ١,٢ و الحجم الحبيبي لتيتانيت الباريوم ٧٥ نانومتر .

ء- ثم عند إضافة ايونات الزركونيوم أثناء تحضير تيتانيت الباريوم باستخدام حمض الاوكساليك بنسب مولية مختلفة لتيتانيوم : الزركونيوم عند درجة حرارة الكلسنة ١٠٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢ ساعة والنسبة المولية لحمض الاوكساليك ٠,٥ تم الحصول علي خليط من تيتانيت الباريوم وزركونات الباريوم بنسبة مختلفة ومع زيادة نسبة ايونات الزركونيوم يتم زيادة نسبة زركونات الباريوم وتقل الخواص العزلية .

٢- طريقة الهيدروحرارية وقد تم استخدام الدراسات الإحصائية للحصول علي الظروف المثالية وذلك بدراسة درجة الحرارة وتأثير زمن الوقت والرقم الهيدروجيني . وكانت الظروف المثالية للحصول علي تيتانيت الباريوم باستخدام الطريقة الهيدروحرارية في صورة نقية عند درجة حرارة ١٢ ساعة عند درجة حرارة ١٨٠ درجة مئوية والرقم الهيدروجيني ١٣,٥ أما بزيادة الوقت الي ٢٤ ساعة فيتكون تيتانيت الباريوم عند درجة حرارة ١٦٥ و الرقم الهيدروجيني ١٣ و الحجم الحبيبي لتيتانيت الباريوم ٨٥ نانومتر .

## ثانيا تحضير تيتانيت الرصاص

١- طريقة الأحماض الكربوكسيلية ويتم تحضير تيتانيت الرصاص في أحجام متناهية الصغر باستخدام الأحماض الكربوكسيلية وذلك بدراسة نوع الأحماض الكربوكسيلية مثل حمض الاوكساليك والسيترريك والطرطريك و درجة حرارة الكلسنة ووقت الكلسنة وقد تم الحصول علي الطور الفيزيائي من تيتانيت الرصاص باستخدام أحماض الاوكساليك والطرطريك والسيترريك .

وقد تم تحديد الظروف المثالية للحصول علي تيتانيت الرصاص في صورة نقية

أ- باستخدام حمض الاوكساليك عند درجة حرارة الكلسنة ٦٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ١,٥ ساعة

ب- باستخدام حمض السيترريك والطرطريك عند درجة حرارة الكلسنة ٦٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ٢ ساعة

ج- يتراوح حجم تيتانيت الرصاص باستخدام الأحماض الكربوكسيلية ما بين ١١-٢١ نانومتر .

د - بإضافة ايونات الزركونيوم أثناء تحضير تيتانيت الرصاص بنسب مولية مختلفة لتيتانيوم: الزركونيوم عند درجة حرارة الكلسنة ٦٠٠ درجة مئوية وزمن الكلسنة ١,٥ ساعة تم الحصول علي خليط من تيتانيت الرصاص وزركونات الرصاص بنسبة مختلفة ومع زيادة نسبة ايونات الزركونيوم يتم زيادة نسبة زركونات الرصاص وتزيد الخواص العزلية .

٢- الطريقة الهيدروحرارية وقد تم تحضير تيتانيت الرصاص في أحجام متناهية الصغر باستخدام طريقة الهيدروحرارية وذلك بدراسة درجة الحرارة وتأثير الوقت والرقم الهيدروجيني.

وكانت الظروف المثالية للحصول علي تيتانيت الرصاص في صورة نقية عند درجة حرارة ٢٠٠ درجة مئوية والوقت ٣٠ ساعة والرقم الهيدروجيني ١٣ والحجم الحبيبي ١١,٥ نانومتر .

مما تقدم يمكن استنتاج امكانية الحصول علي تيتانيت الباريوم وتيتانيت الرصاص في احجام نانوية من مواد رخيصة نسبيا حيث استخدام في الدراسة ثاني اكسيد التيتانيوم التجاري كمصدر للتيتانيوم واملاح الباريوم والرصاص الغير عضوية كمصادر للباريوم والرصاص غلي الترتيب باستخدام طريقة الاحماض الكربوكسيلية مما يجعل للدراسة بعد إقتصادي وصناعي هام وقد تم استخدام طريقتي متراكب الاحماض الكربوكسيلية والهيدروحرارية للتحضير حيث ان هاتين الطريقتين هما الطرق التجارية المطبقة لتحضير هذه المواد علي المستوي الصناعي في العالم ومن المعروف ان الاسعار العالمية لكل من تيتانيت الباريوم وتيتانيت الرصاص ١١٢ & ٢٠٠ دولار للكيلو علي التوالي . وأثبتت الدراسة ان المواد المحضرة لها ثابت عزل عالي مقارنة بالابحاث السابقة مما يسمح باستخدامها في عديد من المجالات الصناعية وبصفة خاصة الصناعات الالكترونية والطبية والحربية والفضاء وغيرها.