

İğnesel Morfolojide NaNbO_3 Antiferroelektrik Kristallerinin Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonu

Yağız ÖZEREN¹, Ebru MENŞUR-ALKOY², Sedat ALKOY^{1,3}

¹Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Gebze, Kocaeli.

²Maltepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maltepe, İstanbul.

³ENS Piezoaygıtlar Ltd., Gebze, Kocaeli.

e-posta: yozeren@gyte.edu.tr; ebrualkoy@maltepe.edu.tr; sedal@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Son yıllarda, kurşun ve diğer zararlı maddelerin yasaklanması sebebiyle, yüksek piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler gösteren kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin geliştirilmesiyle ilgili büyük çaba harcanmaktadır. Yüksek piezoelektrik etki elde etmenin bir yolu da seramiklerin kristalografik bir dokuya sahip olacak şekilde üretilmesidir. Bu çalışmada dokulu kurşunsuz piezoelektrik üretiminde şablon parçacık olarak kullanılmak üzere nano boyutta sodyum niobate (NN) tozları, hidrotermal yöntem ile üretilmiş ve morfolojisi kontrol edilmiştir. Çalışmada temel amaç anisometrik morfoloji elde etmek olduğundan farklı sıcaklık, OH molaritesi, Nb molaritesi ve süre şartları denenmiş ve bunların morfolojiye etkisi araştırılmıştır. 120°C sıcaklıkta iğnesel morfoloji elde edilirken, 165°C ve 240°C sıcaklıkta ise kübik morfoloji elde edilmiştir. Artan süre ve Na molaritesi ile iğnesel morfolojinin devam ettiği ancak iğnelerin boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Sodyum Niobate;
Kurşunsuz; Hidrotermal

Synthesis of Needle Like NaNbO_3 Antiferroelectric Crystals by Hydrothermal Process and Structural Characterization

Abstract

In recent years, great efforts have been spent on to develop lead-free piezoelectric ceramics, which exhibits high piezoelectric and ferroelectric properties, due to the restrictions on the use of lead and other hazardous substances. One way to obtain high piezoelectric properties in ceramics is producing ceramics with oriented crystallographic texture. In this study, sodyum niobate (NN) powders were synthesized by hydrothermal process for the purpose of using them as template particles in textured lead free piezoelectric ceramics. Since the aim of this study is to obtain anisometric morphology different temperature, OH molarity, Nb molarity and period has been investigated. Needle-like morphology was obtained at 120°C, whereas particles with cubic morphology was obtained at 165°C and 240°C. Needle-like morphology was retained on but needles became larger with increasing time and Na molarity .

Key words

Sodyum Niobate;
Lead Free;
Hydrothermal

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kurşun zirkonat titanat (PZT) temelli piezoelektrik malzemeler mükemmel piezoelektrik özellikleriyle bilinir. Ancak PZT bileşenlerinden biri olan PbO zehirlidir ve bu zehirlilik yüksek sıcaklıklarda, özellikle kalsinasyon ve sinterleme sırasında daha da artar ve çevreye zarar verir. Son gelişmeler ışığında Avrupa Birliği, zararlı olan kurşun ve diğer ağır metalleri yasaklamayı planlamaktadır. Ancak PZT'nin yerini alabilecek uygun bir aday henüz yoktur, bu yüzden hala kullanılmaktadır. Bu geçici bir erteleme olabilir ancak kanun, araştırmacıları kurşunlu piezoelektrik malzemelerin

yerine konulabilecek kurşunsuz piezoelektrik malzemeler geliştirme konusunda teşvik etmiştir (Panda, 2009). Tek kristal malzemeler kristal eksenlerinden dolayı belirli yönlerde anisotropik özellikler gösterirler, ancak çok kristalli seramikler rastgele tane yönelmesinden dolayı düşük özellikler sergilerler. Tercihli tane yönelmesi, tek kristal seramik üretimine ihtiyaç duymaksızın çok kristalli seramiklerde seramiğin toplam performansını arttırır (Dursun ve Alkoy, 2010). Bu çalışmanın amacı, ileride yönlendirme çalışmasında kullanılmak üzere iğnesel morfolojide nanaboyutta

NaNbO₃ parçacıkları üretmektir. Tek boyutlu nanoyapılar üretmek için şablon destekli yöntemler (anodik alüminyum oksit (AAO), iz açılmış polimer) veya şablon desteksiz yöntemler (hidrotermal sentez, ergimiş tuz sentezi, termoliz) tercih edilmektedir (Rorvik, 2011). Bu çalışmada hidrotermal yöntem; yöntemin düşük sıcaklıkta çalışması, ince boyutlu oksitler üretilebilmesi ve toplu üretime uygun olması, ayrıca düşük enerji tüketimi, ucuz olması ve doğa kirliliği yaratmaması sebepleriyle tercih edilmiştir (Bai et al., 2011). Hidrotermal yöntem pek çok farklı nanomalzemenin sentezi için kullanılmıştır. İğnesel NaNbO₃ (NN) parçacıklarının literatürde pek çok farklı sıcaklık ve derişimlerde üretildiği rapor edilmiştir (Song ve Ma, 2010; Ke et al., 2008; Jung et al., 2011).

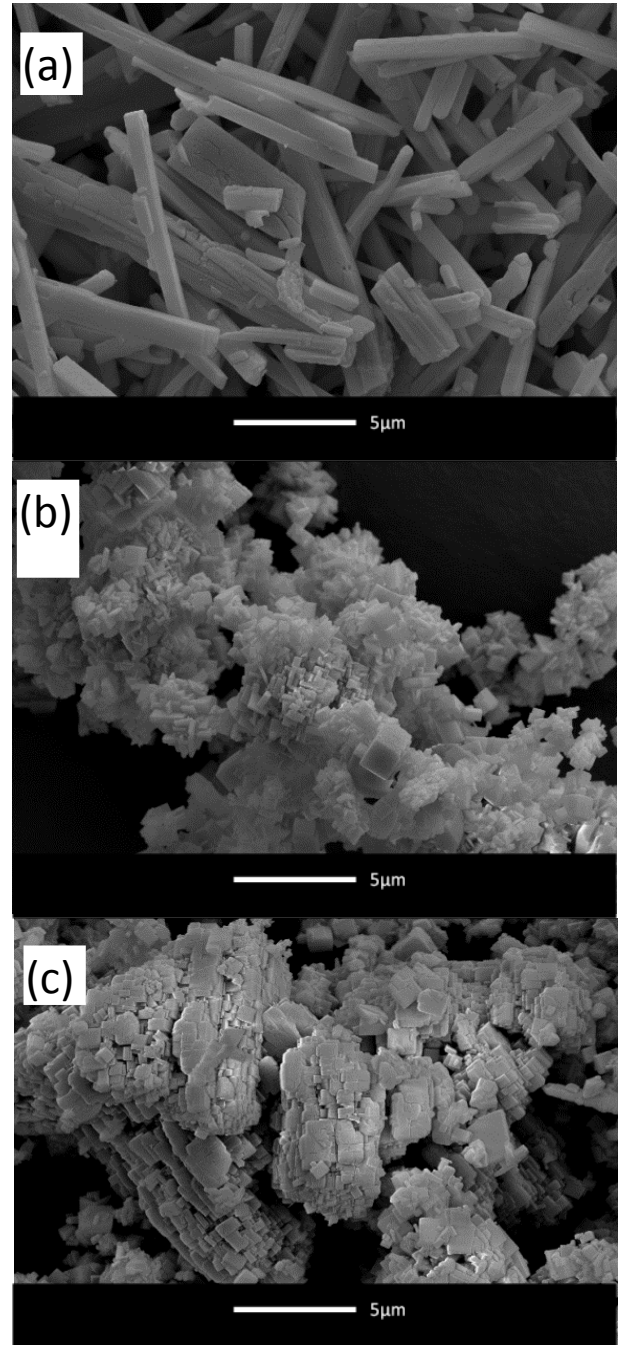
2. Materyal ve Metot

İğnesel ve kübik NaNbO₃ tozları hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. NaOH pelletleri (%97; Merck) yeterli miktarda tartılarak saf su içerisinde çözdürülmüştür. Ardından Nb₂O₅ tozu (%99,5; Alfa Aesar) eklenerek 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak tozun solüsyon içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözelti teflon kaplı 300 ml paslanmaz çelik kaba aktarılmış ve hidrotermal şartlar uygulanmıştır (Parr Instruments, Model No: 4561, Kontrol Ünitesi 4842). Elde edilen tozlar NaOH çözeltisinin uzaklaştırılması amacıyla pek çok defa distile su ile yıkanmıştır ve filtrelenmiştir. Filtrelenen tozlar 75°C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen bu öncül iğnesel tozlara daha sonra 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Tüm tozlar SEM (Philips XL30, FEI, Hillsboro, RO) ve XRD (Rigaku, DMAX 2200, Japan) ile karakterize edilmiştir. Öncül tozlara 5°-70° arası, ısıl işlem uygulanan tozlara 20°-70° arası XRD yapılmıştır. Isıl işlem uygulanan tozlar TEM ve SAED karakterizasyonları (Tecnai G2 F20 S-TWIN) 200 kV çalışma şartlarında yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

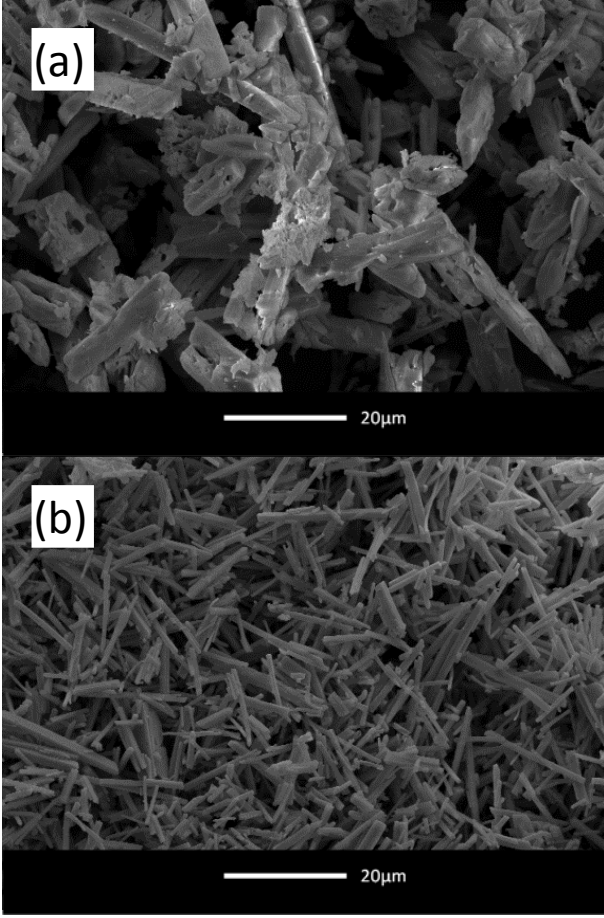
İğnesel morfolojide NN sentezlemek için denenen değişkenler sıcaklık, NaOH derişimi, Nb₂O₅ derişimi

ve süredir. İlk denenen parametre sıcaklık olmuştur. 0,2 M Nb₂O₅ tozları 10 M NaOH çözeltisi içerisinde 3 saat tepkimeye sokulmuştur. Şekil 1'de görüldüğü üzere 120°C sıcaklıkta iğnesel morfoloji elde edilirken, 165°C ve 210°C sıcaklıklarda kübik morfoloji oluşmuştur. 165°C ve 210°C sıcaklıklarda kübik morfolojiye sahip agregalar elde edilmesi üzerine 120°C sıcaklığa odaklanılmıştır. Daha sonra sıcaklık 120°C olmak üzere NaOH derişimi incelenmiştir.



Şekil 1. 3 saat boyunca (a) 120°C (b) 165°C (c) 210°C sıcaklıklardaki tepkimesi sonucu elde edilen parçacıklara

ait SEM görüntüleri.

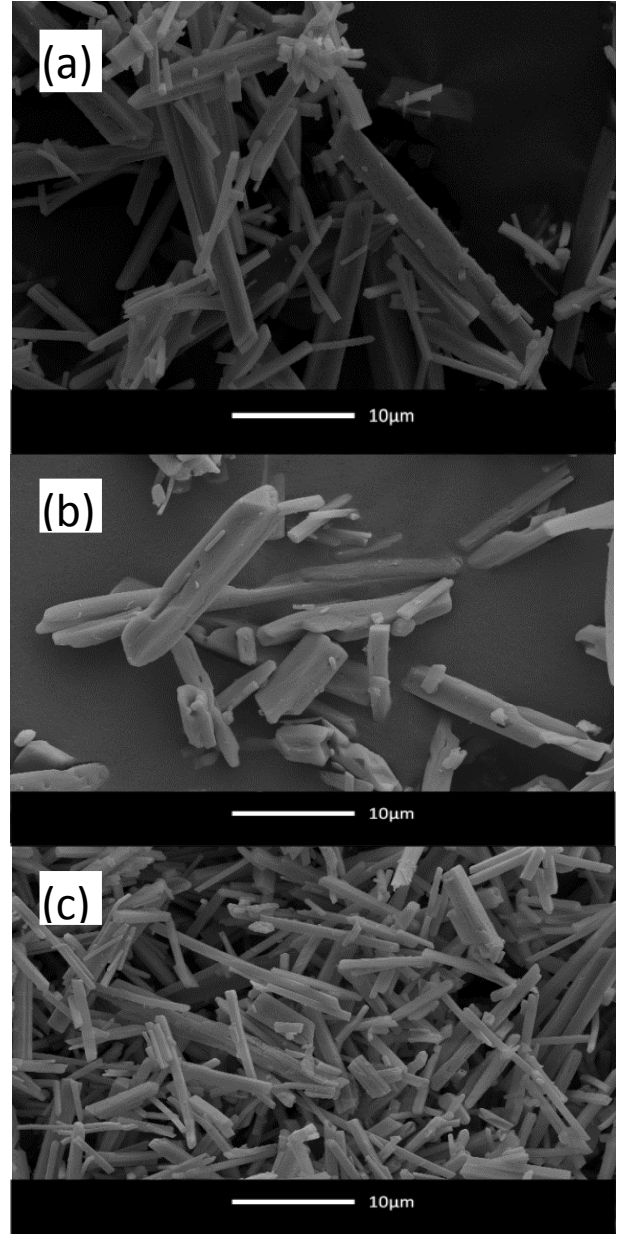


Şekil 2. Farklı derişimlerde NaOH içeren ve 0,2M Nb₂O₅ içeren çözeltinin hidrotermal koşullarda 3 saat boyunca 120°C sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilen parçacıkların SEM görüntüleri (a) 10M NaOH ve (b) 7,5M NaOH.

NaOH derişimi azaltılarak morfolojisi incelenen NN tozları Şekil 2’de görülmektedir. Şekilden de açıkça görülebileceği üzere azalan NaOH derişimi çubukların boyutlarında büyümeye sebep olmuş ve boy/en oranında düşüşe yol açmıştır.

Yönlendirme çalışmalarında şablon tozların boy/en oranı kritik öneme sahiptir ve bu sebeple bu oranın düşük olması istenmemektedir (Duran ve ark, 2004). 120°C ve 10M NaOH derişiminde farklı Nb₂O₅ 3derişimleri denenmiş ve bu numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 3 te gösterilmiştir. Artan Nb₂O₅ derişimiyle boy/en oranının arttığı ve homojenliğin sağlandığı görülmektedir. 0,2 M Nb₂O₅ derişiminde en homojen tozlar elde edilmiştir. Son olarak ideal şartlar altında hidrotermal sentez süresinin morfolojiye etkisi

incelenmiştir.

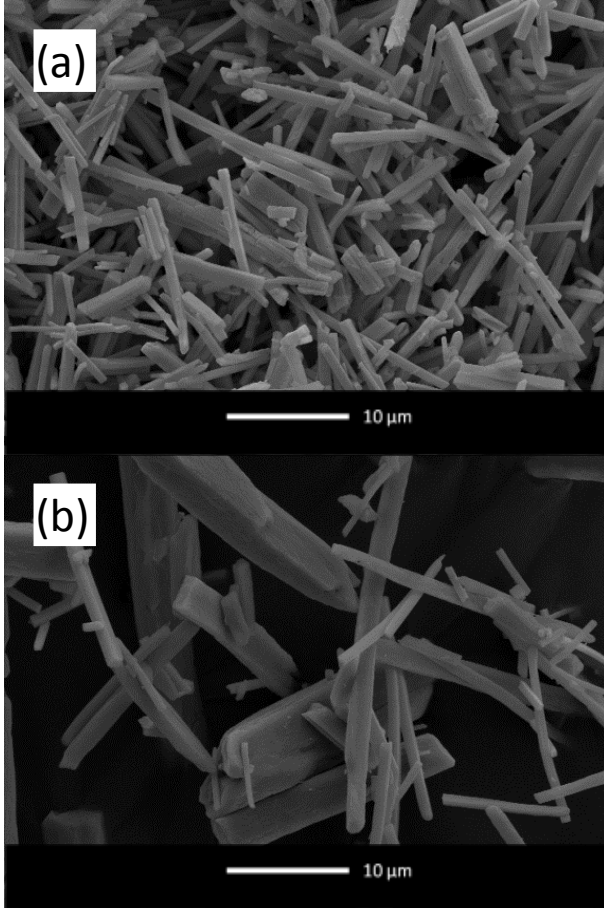


Şekil 3. Farklı derişimlerde Nb₂O₅ içeren ve 10 M NaOH çözeltisi içerisinde hidrotermal koşullarda 3 saat boyunca 120 °C sıcaklıkta tepkimeye uğrayan parçacıkların SEM görüntüleri (a) 0,05M Nb₂O₅ (b)0,1 M Nb₂O₅ (c) 0,2 M Nb₂O₅.

10M NaOH + 0,2 M Nb₂O₅ çözeltisi 120°C sıcaklıkta 3 saat ve 6 saat süreyle tepkimeye sokulmuş ve sonuçlar Şekil 4 te verilmiştir. Artan süreye bağlı olarak parçacık boyutları büyümüş ve boy/en oranı azalmıştır. Mikroyapısı belirlenen iğnesel parçacıkların XRD yoluyla faz analizleri yapılmıştır.

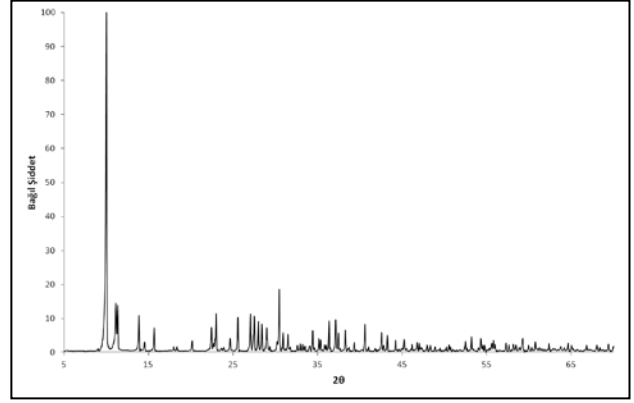
İğnesel yapıdaki bu hidrüllü bileşiğin asıl istenen NaNbO₃ fazına dönüştürülmesi ve yönlendirme

çalışmasında kullanılabilir hale getirilmesi için 400°C de 1 saat süreyle ısıtılmasına tabi tutulması gerekmektedir. Bu ısıtılma işlemi sonucu elde edilen tozlara ait XRD deseni Şekil 6 da gösterilmiştir. Elde edilen pikler, tozların hidrörlü fazdan tamamen perovskite NaNbO₃ yapısına dönüştüğünü göstermektedir ve bu desen geçmiş zamanda yapılan çalışmalarla örtüşmektedir (JCPDS No. 82-0606, Song ve Ma, (2011)).

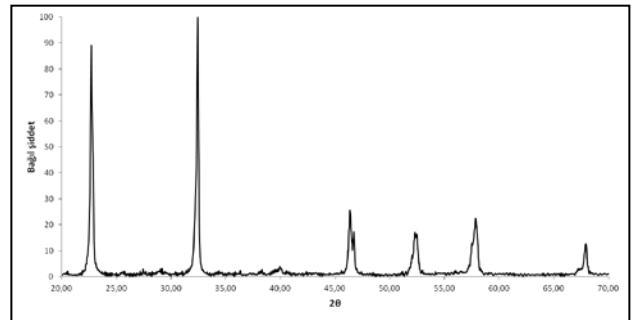


Şekil 4. 10 M NaOH + 0,2 M Nb₂O₅ içeren çözeltinin hidrotermal koşullarda farklı sürelerde 120°C sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilen parçacıkların SEM görüntüleri (a) 3 saat (b) 6 saat.

Şekil'5 te sentezlenen tozların başka ısıtılma işlemi görmeden önceki yapısı verilmiştir. Bai et al. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada da desteklediği üzere, XRD desenindeki piklerin analizi sonucu üretilen tozların yapısının Na₈Nb₆O₁₉.13H₂O fazına ait olduğu saptanmıştır.



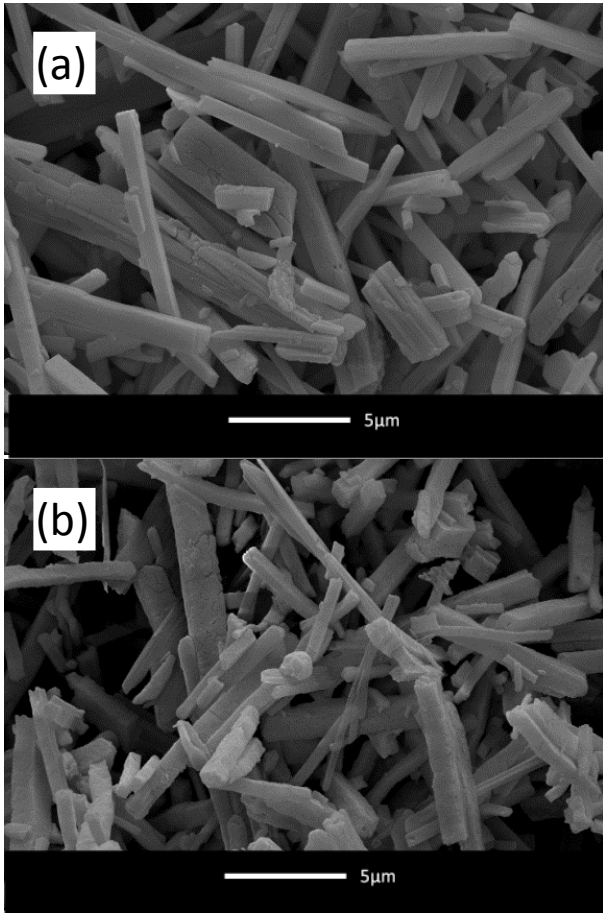
Şekil 5. 10 M NaOH + 0,2 M Nb₂O₅ çözeltisinin hidrotermal koşullarda 3 saat süreyle 120°C sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilen tozların sentezlendiği haliyle X-ışını kırınım desenleri. Pikler Na₈Nb₆O₁₉.13H₂O fazına aittir.



Şekil 6. Na₈Nb₆O₁₉.13H₂O tozlarının 400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemi gördükten sonraki X-ışını kırınım deseni. Pikler perovskit yapısındaki NaNbO₃'e aittir.

Isıl işlem sonucu istenilen faz elde edilmiştir ancak bu dönüşüm sırasında iğnesel morfolojinin değişmemesi çok önemlidir. Şekil 7 de ısıtılma işlemi görmüş tozların morfolojisi ile hidrotermal sentez sonucu elde edilen tozların morfolojisi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden görülebileceği üzere hidrörlü faz hedeflendiği gibi iğnesel morfolojisi korunarak NaNbO₃ fazına dönüştürülmüştür.

Elde edilen NN tozunun geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) Şekil 8'de verilmiştir. Noktalardan oluşan SAED desenine bakıldığında bu çalışmada üretilen NaNbO₃ çubukların tek kristal olduğu açık olarak görülmektedir. Yüksek çözünürlükteki TEM görüntüsünde de tek kristalin atomik düzlemleri görülmektedir.



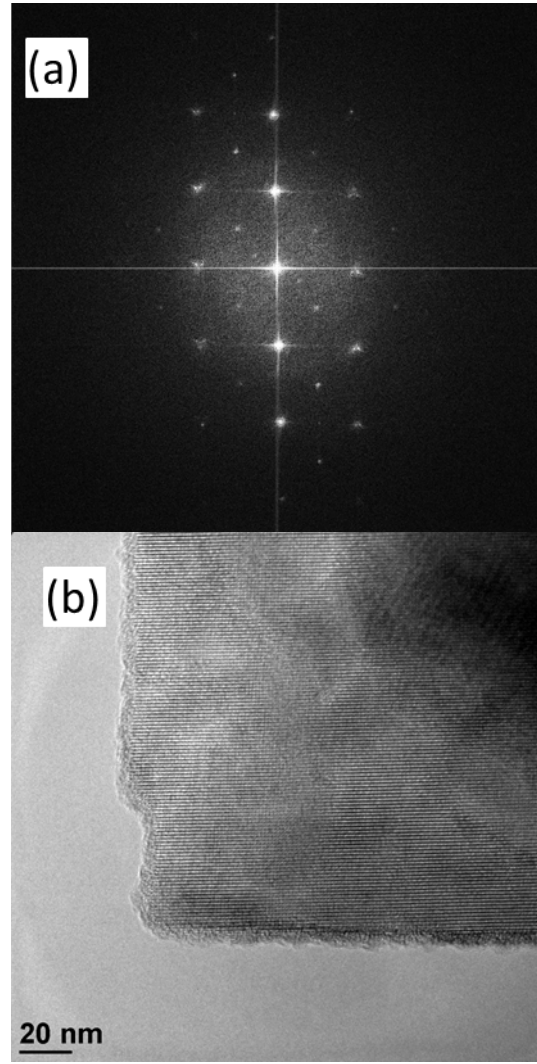
Şekil 7. 10 M NaOH + 0,2 M Nb₂O₅ çözeltisinin hidrotermal koşullarda 3 saat süreyle 120°C sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilen tozların (a) ısı işlem öncesi sentezlendiği haliyle ve (b) 400°C'de 1 saat ısı işlem gördükten sonraki morfolojileri.

4. Sonuç

Perovskit yapıya sahip NaNbO₃ iğnesel morfolojide başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez sırasında parçacıklar önce hidrürlü bir ara faz şeklinde oluşturulup daha sonra ısı işlem ile NaNbO₃ fazına dönüştürülmüştür. Bu işlem sırasında parçacıklar iğnesel morfolojisini korumuştur. Elde edilen bu iğnesel tozlar, fiber halinde üretilen seramiklerin yönlendirilmesinde kritik rol oynayacaktır.

Teşekkür

Çalışmaya finansal destek veren TÜBİTAK'a (Proje No: 110M627) teşekkür edilir.



Şekil 8. Isıl işlem sonucu elde edilen NaNbO₃ tozlarının (a) SAED (b) TEM görüntüleri.

Kaynaklar

- Bai, S., Zhang, F., Karaki, T., Adachi, M. 2011. Effect of Surfactants on Morphology of Niobate Hydrate Particles in Hydrothermal Synthesis. *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 09ND12, 5 pages.
- Bai, S., Zhang, F., Karaki, T., Adachi, M. 2011. Effect of Surfactants on Morphology of Niobate Hydrate Particles in Hydrothermal Synthesis. *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 09ND12, 5 pages.
- Bai, S., Zhang, F., Karaki, T., Adachi, M. 2011. Effect of Surfactants on Morphology of Niobate Hydrate Particles in Hydrothermal Synthesis. *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 09ND12, 5 pages.
- Duran, C., Messing, G.L., McKinstry, S.T. 2004. Molten salt synthesis of anisometric particles in the SrO–Nb₂O₅–BaO system. *Materials Research Bulletin* **39**, 1679–1689.

- Jung, J.H., Lee, M., Hong, J.I., Ding, Y., Chen, C.Y., Chou, L.J., Wang, Z.L. 2011. Lead-Free NaNbO₃ Nanowires for a High Output Piezoelectric Nanogenerator. *American Chemical Society*, **5**, 10041-10046.
- Ke, T.Y., Chen, H.A, Sheu, H.S., Yeh, J.W., Lin, H.N., Lee, C.Y., Chiu, H.T., 2008. Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity. *Journal of Physical Chemistry - C*, **112**, 8827-8831
- Panda, P.K., 2009. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, **44**, 5049-5062
- Rorvik, P.M., Grande, T., Einarsrud M.A., 2011. One-Dimensional Nanostructures of Ferroelectric Perovskites. *Advanced Materials*, **23**, 4007-4034
- Song, H., Ma, W., 2010. Hydrothermal synthesis of submicron NaNbO₃ powders. *Ceramics International*, **37**, 877-882