

بررسي تاثير نانو اكسيد قلع بر خواص الكتريكي كامپوزيت والمیک ایرای پیزوالکتریک نایوبات پتاسیم سدیم اصلاح شده / پلیوینیلیدین فلورايد-هگزافلورو پروپيلن

حسين رهسيار'، راضيه حياتي'، سيروس جواديور'

ا گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه یاسوج، ایران ^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و عمران، دانشگاه شیراز، ایران

چگیده: در سال.های اخیر مواد پیزوالکتریک به دلیل کاربردهای وسیعی که در مبدل.ها، محرک.ها و حسگرها دارند، به شدت مورد توجه قرار گرفتهاند. در این میان، مواد پیزوالکتریک بر پایه سرب به دلیل خواص الکتریکی عالی، به موفق ترین مواد پیزوالکتریک در کاربردهای عملی تبدیل شدهاند، اما به علت سمیت سرب و مضرات آن برای سلامتی انسان و محیط زیست استفاده از آنها با محدودیتهایی همراه است. از میان ترکیبات پیزوالکتریک عاری از سرب، ترکیب نایوبات پتاسیم-سدیم (KNN) خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک امیدوار کنندهای را از خود نشان داده است. تركيب سراميكى KNN-ZnO با چگالى بالا (p_{th}= %95) ريزساختارى مطلوب، خواص دى الكتريك و پيزوالكتريك مناسب (K= 875.12, d₃₃= 125 pC/N, D= 0.01) به عنوان فاز سرامیکی برای کامیوزیتسازی انتخاب شد. از طرفی پلیمر پلیوینیلیدین فلوراید- هگزافلوئورو پروپیلن (PVDF-HFP) با خواص پیزوالکتریک و مکانیکی مطلوب، به عنوان فاز پلیمری انتخاب شد. به منظور دستیابی به خواص ویژهای از ترکیب، ساخت کامپوزیتهای سرامیک- پلیمر انجام شد و رفتار الکتریکی این کامپوزیتها مورد ارزیابی قرار گرفت. در این پژوهش از فرآیند تفجوشی سرد برای ساخت کامیوزیت های KNN-ZnO/PVDF-HFP استفاده شد و اثر افزودن مقادیر مختلف SnO₂ بر خواص نهایی کامپوزیتها بررسی شد. طبق نتایج به دست آمده، افزودن مقادیر کم SnO₂ به کامپوزیت حاوی ۸۰ درصد وزنی KNN-ZnO باعث افزایش چگالی و ثابت دیالکتریک کامپوزیت شده اما تغییرات خاصی در خواص پیزوالکتریک کامپوزیت ایجاد نشد. از میان نمونههای کامپوزیتی نمونه دارای ۱٪ وزنی نانو اکسید قلع دارای بالاترین مقادیرضریب ولتاژ و فاکتور شایستگی بود. كلمات كليدى: ييزوالكتريك، كاميوزيت، تفجوشى سرد، KNN، PVDF-HFP، كسيد قلع، خواص

الكتريكي.

۱- مقدمه

پییر و ژاک کوری در سال ۱۸۸۰ پدیده پیزوالکتریسیته را کشف کردند. کشف مواد جدید ییزوالکتریک مانند تیتانات زیرکونات سرب (PZT)، تیتانات باریم (BT) و پلیوینیلیدین فلوراید (PVDF) با خواص پیزوالکتریک و دیالکتریک بالا، زمینههای کاربرد بیشتری را برای این مواد باز کرد و باعث بروز پیشرفتهای عظیمی در سرتاسر جهان شد. امروزه مواد پیزوالکتریک کاربردهای بسیار مهم و وسیعی در دستگاههای الکترونیکی مانند محرکها، مبدل ها و حسگرها دارند [۱].

از میان پیزوسرامیکها، ترکیبات بر پایه تیتانات زیرکونات سرب (Pb(Zr,Ti)O3: PZT) به دلیل خواص پیزوالکتریک عالی، همواره

نویسنده مسئول و نویسنده اول: دکتر راضیه حیاتی <u></u> دانشگاه ياسوج نوع مقاله: پژوهشی صفحههای: ۱۹ تا ۳۰ شایا چایی: ۳۳۵۱–۱۷۳۵ شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷–۲۷۸۳ زبان نشریه: فارسی

تاريخ دريافت: 14.1/.1/18 تاريخ پذيرش: 16.1/1./18

دسترس پذیر در نشانی: www.JICERS.ir

20.1001.1.17353351.1401.18.0.4.0

DOR:

¹ Pierre & Jacques Curie

مقالات پژوهشر

بیش از سایر مواد پیزوالکتریک مورد توجه بودهاند. با این حال، استفاده از سرامیکهای مبتنی بر سرب به دلیل سمیت زیاد اکسید سرب و فشار بخار بالای آن در هنگام تفجوشی، مشکلات جدی زیستمحیطی ایجاد کرده است [۲]. سمیت سرب در مواد مبتنی بر PZT میتواند بر سلامت انسان و اکوسیستمها تأثیر منفی بگذارد. در نتیجه انگیزه شدیدی برای توسعه سرامیکهای پیزوالکتریک

بدون سرب با ویژگیهای پیزوالکتریک عالی، برای جایگزینی سرامیکهای حاوی سرب در کاربردهای مختلف وجود دارد [۳]. در میان سرامیکهای عاری از سرب، نایوباتهای قلیایی علیالخصوص نایوبات پتاسیم- سدیم (Ko.5Nao.5NbO3) به اختصار (KNN)، به دلیل سازگاری با محیط، دمای کورهی مناسب (بالاتر از ۴۰۰°)، خواص فروالکتریک خوب (Pr= ۳۳ µC/cm²) و خواص الکترومکانیکی قابل قبول (d₃₃= ۸۰ pC/N ،k_p= ۰/۳۶) یکی از امیدوارکنندهترین نامزدها برای سرامیکهای پیزوالکتریک بدون سرب است [۴]. اخیراً، کوپلیمر فلوریدی پلیوینیلیدین فلوراید– هگزافلورو پروپیلن (PVDF-HFP) با خواصی مطلوب، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فاکتور مهمی که کویلیمر PVDF-HFP را برای استفاده در کامیوزیتهای پیزوالکتریک مناسب می سازد، ضرایب پیزوالکتریک بهتر و رفتار الکترومکانیکی قوی تر در مقایسه با سایر پلیمرهای بر پایه PVDF می باشد [۵]. کامپوزیتها از دو فاز زمینه و تقویت کننده تشکیل شدهاند و دارای ترکیبی از خصوصیات هستند که هر یک از مواد تشکیل دهنده آن به تنهایی امکان داشتن این ترکیب از خصوصیات را ندارند. کامیوزیتهای پیزوالکتریک یا پیزوکامیوزیتها شامل دو فاز سرامیکی و پلیمری میباشند که فعالیت پیزوالکتریک زیاد سرامیکها و انعطافپذیری پلیمرها را با هم تلفیق میکند. در این کامپوزیتها ضرایب پیزوالکتریک در مقایسه با فاز پیزوالکتریک خالص، کاهش می یابد، اما حضور پلیمر خواص مکانیکی و فاکتور شایستگی (FOM) را شدیداً متأثر می کند. مزایای مهم این کامپوزیتها عبارتاند از: فاکتور جفتشدگی بزرگ، امپدانس صوتی پایین، انطباق خوب با آب و بافت انسان و انعطاف پذیری بالا [۶].کامپوزیتهای سرامیک- پلیمر با خواص پیزوالکتریک مناسب، مواد امیدوارکنندهای برای کاربردهای مبدلی هستند و به طور گسترده در حسگرهای فشار بالا، دستگاههای برداشت انرژی، هیدروفونهای زیر آب، تصویربرداری زیستیزشکی با استفاده از امواج مافوق صوت و کاربردهای آزمایش غیر مخرب استفاده می شوند [۷]. در جدول ۱ خواص کامپوزیتهای پیزوالکتریک با سرامیکها و پلیمرها مقایسه شده است [۸].

كامپوزيت	پليمر	سرامیک	متغير
کم (+)	کم (+)	زیاد (-)	امپدانس آكوستيك
زیاد (+)	کم (-)	زیاد (+)	فاكتور كوپلينگ
متوسط (+)	کم (-)	زیاد (+)	ثابت دىالكتريك
منعطف (+)	منعطف (+)	ترد (-)	انعطافپذيري
متوسط (+)	گران (-)	ارزان (+)	هزينه

.[٨]	-پليمر ا	سراميک-	کامپوزیتھای	یزوالکتریک و آ	کتریک، پلیمر پ	ٍ سراميک پيزوال	مبدلی در	له به کاربردهای	خواص مربوط	جدول ۱: مقايسه
------	----------	---------	-------------	----------------	----------------	-----------------	----------	-----------------	------------	----------------

روش ساخت کامپوزیتهای سرامیک-پلیمر مستقیماً بر خواص نهایی آنها تاثیرگذار میباشد. یکی از مشکلات مربوط به کامپوزیتهای سرامیک-پلیمر فرآیند تفجوشی این ترکیبات میباشد که با توجه به دمای تفجوشی بالای سرامیکها و دمای پایداری پایین پلیمرها، تعیین دمای تفجوشی مناسب دشوار میباشد. یک روش بسیار جدید و در عین حال جذاب که برای تف جوشی سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیکها و دمای پایداری پایین پلیمرها، تعیین دمای تفجوشی مناسب دشوار میباشد. یک روش بسیار جدید و در عین حال جذاب که برای تف جوشی سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیکها و کامپوزیتهای مرامیک میتر داری تف جوشی مناسب دشوار میباشد. یک روش بسیار جدید و در عین حال جذاب که برای تف جوشی سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیک پلیمر را در دماهای کمتر از ۲۰۰ و تحت فشار نسبتاً میتوان محدوده وسیعی از مواد سرامیکی و کامپوزیتهای سرامیک پلیمر را در دماهای کمتر از ۲۰۰ و تحت فشار نسبتاً زیاد محدوده وسیعی از مواد سرامیکی و کامپوزیتهای سرامیک پلیمر را در دماهای کمتر از ۲۰۰ و تحت فشار نسبتاً روش شد. آزما ساز کرد و می ایند تفجوشی سرد (۲۰۶ میبان در سال ۲۰۱۶ میتوان محدوده وسیعی از مواد سرامیکی و کامپوزیتهای سرامیک پلیمر را در دماهای کمتر از ۲۰۰ و تحت فشار نسبتاً ریاد مده است، فرآیند تفجوشی سرد و میتر از ۲۰۱۶ و محان و تحت فیل سرای ۲۰۱۶ میتوان محدوده وسیعی از مواد سرامیکی و کامپوزیتهای سرامیکها ابتدا توسط راندال و همکاران در سال ۲۰۱۶ گزارش شد. آنها سازوکارهای انحلال – رسوب را برای توصیف چگالش سرامیکها پیشنهاد کردند. شکل ۱ به صورت شماتیک مراحل مختلف تأثیرگذار در CSP را نشان میدهد.

مرحله اول، مرحله تراکم ذرات میباشد. در این مرحله مقدار مناسبی از محلول آبی وارد سیستم می شود و سطح ذرات سرامیکی به طور همگن تر خواهد شد و یک لایه مایع در اطراف ذرات تشکیل می شود. محلول آبی به عنوان روان کننده به آرایش مجدد، لغزش مقالات پژوهشی

ذرات و فرآیند متراکم شدن کمک میکند. در مراحل دوم و سوم، به ترتیب انحلال-رسوب و رشد بلور انجام میشود. با اعمال فشار و دما، انحلال موضعی سطح تیز ذرات توسط حلال امکان پذیر می شود و با تبخیر فاز مایع و ایجاد حالت فوق اشباع، حلال در فضاهای خالی بین ذرات و تخلخل ها رسوب میکند. در نهایت پس از حذف کامل فاز مایع، فرآیند تف جوشی به پایان می رسد [۱۱].



شکل ۱: شماتیک سازوکار CSP در مراحل مختلف در مقیاس ماکرو [۱۱].

یکی از مشکلات مربوط به کامپوزیتهای پیزوالکتریک سرامیک-پلیمر فرایند قطبی کردن سخت آنها میباشد که نیازمند ولتاژهای بزرگتر نسبت به سرامیک خالص میباشند. علت این امر تفاوت قابل ملاحظه ثابت دیالکتریک سرامیک و پلیمر بزرگتر نسبت به سرامیک خللی کمتر میشود. پیزوالکتریک میباشد که طبق رابطه زیر ولتاژ اعمالی روی فاز پلیمری در مقایسه با ولتاژ اعمالی روی سرامیک خیلی کمتر میشود. $E_1 = \frac{3K_2}{K_1+3K_2}E_0$

که در این رابطه E1 میدان اعمالی روی فاز سرامیکی، E0 میدان الکتریکی اعمالی خارجی و K1 و K2 ثوابت دیالکتریک سرامیک و پلیمر میباشند. افزودن یک ماده نیمههادی، باعث افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت مورد نظر میشود. هدایت الکتریکی ناشی از حضور یک ماده نیمههادی میتواند میدان الکتریکی اعمالی روی سرامیک پیزوالکتریک را افزایش دهد و باعث راحتتر انجام شدن فرآیند قطبش شود.

در این پژوهش از ترکیب شیمیایی اصلاح شده بر پایه KNN با خواص پیزوالکتریک بهبود یافته به عنوان فاز سرامیکی استفاده می شود. نانوذرات KNN اصلاح شده با روش آسیاکاری پرانرژی تولید می شوند و به منظور جلوگیری از تبخیر فازهای قلیایی موجود در KNN و رسیدن به کامپوزیت سرامیک-پلیمر با چگالی قابل قبول، فرآیند تفجوشی با استفاده از روش تفجوشی سرد انجام می گردد. اکسید قلع (SnO₂) به عنوان ماده نیمه هادی به کامپوزیت اضافه شده و تاثیر آن بر خواص الکتریکی، فرآیند قطبی کردن و فاکتور شایستگی این کامپوزیت های مورد استفاده به عنوان مبدل پیزوالکتریک بررسی می شود.

۲- فعالیتهای تجربی

مواد اولیه مورد نیاز در این پژوهش شامل کربنات پتاسیم، کربنات سدیم، اکسید نایوبیوم، نانو اکسید روی، نانو اکسید قلع و پلی وینیلیدین فلوراید– هگزافلوئورو پروپیلن میباشد. کلیه مواد اولیه با درصدهای خلوص بالا از شرکتهای مرک^۱ آلمان و مواد پیشرفته^۲ آمریکا تهیه و خریداری شده است. پودر نایوبات پتاسیم–سدیم (KNN) به روش متداول حالت جامد و به صورت آسیاکاری و سپس کلسیناسیون در دمای ۲۰۵۵ با زمان ماندگاری ۴ ساعت در کوره سنتز شد. روش کار به این صورت بود که ابتدا مواد اولیه

¹ Merck

² Advancematerials

به منظور حذف رطوبت احتمالی درون آون، در دمای ۲۰۰۵ و به مدت ۲۰ ساعت خشک شدند. عملیات توزین مواد اولیه مطابق با فرمولاسیون مورد نظر با استفاده از ترازوی دقیق آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۱ انجام شد.

پس از محاسبه مقادیر وزنی مواد اولیه برای دستیابی به ترکیب مورد نظر، عملیات آسیاکاری اول برای مخلوطسازی مواد اولیه KNN خالص به مدت ۵ ساعت با استفاده از دستگاه آسیای سیارهای با استفاده از محفظه و گلولههای زیرکونیایی در محیط اتانول انجام شد. این عملیات با سرعت ۸۰ تر و نسبت گلوله به پودر ۱۰۱۰ صورت پذیرفت و دوغاب حاصل به منظور حذف اتانول درون آون به مدت ۲۰ ساعت و در دمای ۵۰۰ خشک گردید. پودر خشکشده پس از عبور از الک با مش ۵۰ و سپس الک با مش ۸۰ درون بوته آلومینایی قرار گرفت. عملیات کلسیناسیون به مدت ۴ ساعت در کوره باکسی (مدل FTMF-703P، ساخت کشور کره) و در دمای ۵۰۰۸ برای پودر مورد نظر انجام شد. در مرحله بعد، مقادیر محاسبه شده نانو اکسید روی به ازای ۸/۰ درصد مولی، به پودر ۲۰۲۱ صورت پذیرفت و دوغاب حاصل درون آون در دمای ۵۰۰ و به مدت ۲ ساعت در محیط اتانول با سرعت ۲۰۵۳ به پودر ۱۲۰۰ صورت پذیرفت و دوغاب حاصل درون آون در دمای ۵۰۰ و به مدت ۲۰ ساعت در محیط اتانول با سرعت ۲۵ و سبت گلوله به پودر ۱۰۲۰ صورت پذیرفت و دوغاب حاصل درون آون در دمای ۵۰۰ و به مدت ۲۰ ساعت در محیط اتانول با سرعت ۲۵۰ و سبت گلوله به

کامپوزیتهای سرامیک-پلیمر با درصد وزنی ۲۰:۸۰ با استفاده از فرآیند تفجوشی سرد تهیه شدند. به منظور بررسی اثر افزودن مقادیر مختلف نانو اکسید قلع بر فرآیند قطبی کردن و خواص نهایی کامپوزیتها، نمونههای کامپوزیتی با مقادیر مختلف ۲۰، ۱، ۸/۵ و ۲ درصد وزنی SnO2، تفجوشی سرد شدند. برای ساخت هر عدد قرص در فرآیند تفجوشی سرد با ضخامت تقریباً ۲/۵ تا ۲ و قطر ۱۰ میلیمتر، ۱ گرم ماده (پودر سرامیکی و ماده پلیمری) استفاده شد. از آنجایی که ماده پلیمری ۲۰۵۳، درون حلال استون قرص بود، ابتدا مقادیر وزن شده PVDF-HFP، با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی و با اعمال دمای ۲۰۵۵، درون حلال استون حل شد. پس از اطمینان از حل شدن کامل قرصهای PVDF-HFP درون حلال استون، مقادیر وزن شده SnO2 و Son به آن اضافه گردید. عملیات همزدن و همگن شدن ماده سرامیکی و پلیمری به مدت ۱ ساعت با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی^۱ مناطب شد و با اعمال دمای ۲۰۵۵ همراه با همزدن ماده، تا زمان تبدیل شدن دوغاب کامپوزیتی به حالت خمیری ادامه یافت. در مرحله بعد، ماده خمیری درون قالب تفجوشی سرد پیش گرم شده تا دمای ۲۰۰۰ ریخته شد و اعمال فشار و دما با استفاده از دستگاه پرس دستی و المنت تعبیه شده بر روی قالب تفجوشی سرد با مدت زمان تعیین شده انجام شد. و نه اعمال و دما با استفاده از دستگاه پرس دستی و المنت تعبیه شده بر روی قالب تفجوشی سرد با مدت زمان تعیین شده انجام شد. در نهایت پس از خنک شدن قالب تفجوشی سرد، عملیات خارج کردن نمونهها انجام شد.

3- نتايج

شکل ۲ الگوی پراش اشعه X (XRD) از پودر نایوبات پتاسیم–سدیم اصلاح شده با ۰/۸ درصد مولی نانو اکسید روی، سنتز شده در دمای ۵۰۵۵ به مدت ۴ ساعت را نشان می دهد. دلیل انتخاب افزودن ۰/۸ درصد مولی نانو اکسید روی، کاهش دمای تفجوشی و جلوگیری از تبخیر اکسیدهای قلیایی موجود در ترکیب و به دنبال آن اصلاح ریز ساختار و دستیابی به خواص الکتریکی تقویت شده نسبت به KNN خالص میباشد که در پژوهشهای قبلی گزارش شده است.

با کمک نرمافزار Xpert Highscore مشخص شد که پیکهای تشکیل شده شامل پیک های اصلی نایوبات پتاسیم-سدیم میباشند که با شماره کارت استاندارد ۴۳۸۹–۲۱۰–۹۶ همخوانی داشت. همچنین علی رغم اضافه کردن ۸/۸ درصد مولی نانو اکسید روی به ترکیب، تکفاز پروسکایت نایوبات پتاسیم-سدیم تشکیل شده و فازهای ثانویه و پیکهای اضافی در این الگو دیده نمی شود. شکل ۳ تصویر SEM از پودر KNN-ZnO سنتز شده در دمای ۵۰۸۵ را نشان می دهد که اندازه دانهها در نقاط مختلفی از تصویر، اندازه گیری شده است. همان طور که در تصویر مشخص است، اندازه ذرات ترکیب KNN-ZnO تقریباً سال ۲۰/۰۰-۲۱۰ می باشد. تفجوشی نمونههای KNN-ZnO در محدوده دمای ۵۰۳۱۲–۱۹۹۰ با زمان نگهداری ۲ ساعت، انجام شد. نمونه تفجوشی شده در دمای ۲۰۲۷ به مدت ۲ ساعت، بالاترین مقدار چگالی حجمی معادل با ۹۵ درصد چگالی تئوری ترکیب KNN-ZnO را از خود نشان داده است (جدول ۲). مقالات پژوهشر

¹ Magnetic Stirrer



شکل ۲: الگوی پراش اشعه X (XRD) از پودر KNN_ZnO سنتز شده در دمای $^{\circ}$



شکل ۳: تصویر SEM به همراه اندازه گیری سایز ذرات از پودر KNN-ZnO سنتز شده در دمای $^{\circ}$

جدول ۲: شرایط تفجوشی و چگالی نمونههای KNN-ZnO.									
نمونه	دمای کلسیناسیون (°C)	دمای تف جوشی (°C)	زمان تف جوشی (h)	چگالی حجمی (g/cm ³)	چگالی نسبی (٪)				
KNN	٨۵٠	114.	٢	۴/۲۲	٩٣				
KNN-ZnO	٨۵٠	1 • 9 •	٢	۴/۰۸	٩٠				
KNN-ZnO	٨۵٠	11	٢	۴/۲۲	٩٣				
KNN-ZnO	٨۵٠	111.	٢	۴/۲۷	٩۴				
KNN-ZnO	٨۵٠	117.	٢	۴/۳۲	۹۵				
KNN-ZnO	٨۵٠	112.	٢	۴/ • ۳	٨٩				

نمونه تفجوشی شده KNN-ZnO در دمای ۲۰۵۲ به مدت ۲ ساعت، بالاترین ثابت دیالکتریک (K= ۸۷۵/۱۲)، ضریب بار پیزوالکتریک (d33= ۱۲۵ pC/N) و کمترین فاکتور اتلاف الکتریکی (D= ۰/۰۱) را در بین نمونههای تفجوشی شده KNN-ZnO از خود نشان داده که در مقایسه با ثابت دیالکتریک و ضریب بار پیزوالکتریک KNN خالص (۵۳۲ و ۱۱۵ pC/N)، با افزایش قابل

مقالات يژوهشى

22

توجهی همراه بوده است. این بهبود در خواص به چگالی بالاتر و اندازه دانه بزرگتر این نمونه در مقایسه با سایر نمونهها و همچنین KNN خالص نسبت داده میشود [۸].

تصاویر SEM از سطح شکست نمونه تفجوشی شده KNN-ZnO در دمای ۲۰۰۲۱ به مدت ۲ ساعت نشاندهنده مورفولوژی مکعبی دانهها و ریزساختاری متراکم و به هم پیوسته میباشد که با نتایج به دست آمده از تست چگالی ارشمیدس همخوانی دارد (شکل ۴). علت کاهش چگالی نمونهها با افزایش دمای تفجوشی تا ۲۰۰۳۱۲ میتواند به دلیل رشد بیش از حد دانهها و تبخیر اکسیدهای قلیایی موجود در ترکیب میباشد.





شکل ۴: تصاویر SEM از نمونه تفجوشی شده KNN-ZnO در دمای ℃۱۱۲۰ به مدت ۲ ساعت.

نمونههای کامپوزیتی سرامیک-پلیمر با درصد وزنی به ترتیب ۲۰:۸۰ با افزودن مقادیر وزنی مختلف SnO₂ ساخته شدند. شرایط دما، فشار و زمان ساخت نمونهها به همراه نتایج اندازه گیری چگالی نمونهها در جدول ۳ ذکر شده است.

درصد وزنی سرامیک-پلیمر	شماره نمونه	درصد وزنی SnO2	دمای تف جوشی سرد (°C)	فشار تف جوشی سرد (MPa)	زمان تفجوشی سرد (min)	چگالی حجمی (g/cm ³)	چگالی نسبی (%)
	•	•	۲۰۰	۴	17.	٣/٧٩	٩٧
	١	•/۵	۲۰۰	4	17.	٣/٨٢	٩٨
· ~	٢	١	۲۰۰	4	17.	۳/۷۵	٩۶/۵
Ľ	٣	۱/۵	۲۰۰	4	17.	٣/٧۴	٩۶
	۴	٢	۲۰۰	4	17.	۳/۷۸	٩٧

جدول ۳: چگالی و شرایط تفجوشی سرد نمونههای کامپوزیتی (80:20) KNN-ZnO/PVDF-HFP با افزودنی SnO2.

با توجه به جدول ۳ و شکل ۵ نمونه کامپوزیتی تفجوشی سرد شده سرامیک-پلیمر با درصد وزنی به ترتیب ۲۰:۸۰ با ۰/۵ درصد وزنی نانو اکسید قلع، دارای بالاترین چگالی نسبی ۹۸٪ نسبت به سایر نمونهها بود. شرایط تفجوشی تمامی نمونهها یکسان بوده است و تنها تفاوت در درصد وزنی نانو اکسید قلع میباشد.

قابل ذکر است که چگالی هر ۴ نمونه با مقادیر مختلف ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی نانو اکسید قلع، بالاتر از ۹۵٪ چگالی تئوری ترکیب به دست آمده است.

اندازه گیری ظرفیت (C_P) و اتلاف الکتریکی (D) نمونه های کامپوزیتی سرامیک–پلیمر ۲۰:۸۰ با درصدهای وزنی مختلف نانو اکسید قلع، ساخته شده با فرآیند تفجوشی سرد انجام شد و تاثیر افزودن نانو اکسید قلع بر خواص دیالکتریک نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۴ مشخصات نمونه ها و داده های دریافتی از دستگاه LCR متر به همراه ثابت دیالکتریک محاسبه شده را نشان می دهد. مقالات پژوهشی



شكل ۵: نمودار تغييرات چگالى كامپوزيت (KNN-ZnO/PVDF-HFP (80:20 با درصدهاى وزنى مختلف SnO2.

شماره نمونه	درصد وزنی SnO2	دمای تفجوشی سرد (C°)	فشار تفجوشی سرد (MPa)	زمان تفجوشی سرد (min)	ظرفیت خازنی (Cp, pF)	اتلاف الکتریکی (D)	ثابت دی الکتریک (K)
•	•	۲۰۰	4	17.	۷۵/۳	۰/۰ ۱	۱۰۸/۴
١	۰/۵	۲۰۰	4	17.	٨۵/٢	•/• \	177/8
٢	١	۲۰۰	4	17.	ν٣/۵	•/•٢	۱ • ۵/۷
٣	١/۵	۲۰۰	4	17.	89/4	•/•٢	٩٩/٨
۴	٢	۲۰۰	4	17.	٧۶/٧	•/• \	11./1

جدول ۴: مشخصات و ثابت دىالكتريك نمونههاى (80:20) KNN-ZnO/PVDF-HFP با افزودنى SnO2

همان طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، بالاترین ثابت دیالکتریک (۲۲/۶ =K) با فاکتور اتلاف الکتریکی ناچیز (D= -/۰۱) مربوط به نمونه کامپوزیتی سرامیک–پلیمر ۲۰:۸۰ با ۵/۰ درصد وزنی نانو اکسید قلع میباشد. عملیات تفجوشی سرد بر روی این نمونه با دمای ۲۰۰۵، فشار اعمالی ۴۰۰ MPa و به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شده و بالاترین درصد چگالی نسبی ۲۹۸٪ در بین نمونههای ساخته شده با درصدهای مختلف SNO2 و همچنین در مقایسه با ترکیب بدون اکسید قلع متعلق به همین نمونه است. تمامی نمونهها ثابت دیالکتریک بالا و فاکتور اتلاف الکتریکی ناچیزی را از خود نشان دادهاند که از نمونه بالاتر بود. این ثابت دیالکتریک افزایش یافته به چگالی و ریزساختار متراکمتر این ترکیب در مقایسه با ترکیب بدون اکسید قلع نسبت داده میشود. جدول ۵ شرایط قطبش و ضرایب بار پیزوالکتریک نمونههای کامپوزیتی (80:20) با KNN-ZnO/PVDF-HFP این درصدهای وزنی مختلف از SnO2 را نشان میدهد. امکان افزایش ولتاژ قطبش از Kw/mm برای هیچ یک از نمونهها وجود نداشت و با ایجاد جرقه و تخلیه بار الکتریکی در سطح نمونه همراه بود.

با توجه به جدول ۵ نمونه کامپوزیتی (KNN-ZnO/PVDF-HFP(80:20 با ۰/۵ درصد وزنی SnO2 که بهترین نتایج چگالی و خواص دیالکتریک را از خود نشان داده بود، بالاترین ضریب بار پیزوالکتریک d₃₃=۴۳/۵ pC/N را نسبت به سایر نمونهها به خود اختصاص داد.

با در دست داشتن ثابت دیالکتریک و ضرایب بار پیزوالکتریک نمونههای کامپوزیتی، ضریب ولتاژ پیزوالکتریک (g₃₃) نمونههای کامپوزیتی توسط رابطه ۲ محاسبه شده است.

 $g_{33}=\frac{d_{33}}{\epsilon}$ (mV.m/N)

در این رابطه g₃₃ ضریب ولتاژ پیزوالکتریک، d₃₃ ضریب بار پیزوالکتریک و £ ثابت دیالکتریک میباشد.

(٢)

جدول ۵: شرایط قطبش و d₃₃ نمونههای کامپوزیتی تفجوشی سرد شده (NNN-ZnO/PVDF-HFP (80:20) با افزودنی SnO₂.

10

مقالات يژوهشى

شماره نمونه	درصد وزنی SnO2	دمای فرآیند قطبش (°C)	زمان فر آیند قطبش (min)	ولتاژ قطبش (kv/mm)	d33 (pC/N)
•	•	٧.	۶۰	٧	۴۳/۲
١	۰/۵	٧٠	۶.	٧	۴۳/۵
٢	١	٧٠	۶.	٧	۴۰/۴
٣	۱/۵	٧٠	۶.	٧	۳۷/۸
۴	٢	٧٠	۶.	٧	۳۵/۶

با محاسبه ضریب ولتاژ پیزوالکتریک و استفاده از رابطه ۳ فاکتور شایستگی (FOM) نمونههای کامپوزیتی محاسبه شده است. (۳)

ضریب ولتاژ پیزوالکتریک و فاکتور شایستگی نمونههای کامپوزیتی تفجوشی سرد شده (80:20) KNN-ZNO/PVDF-HFP (80:20 با افزودنی SnO2 محاسبه شده و در جدول ۶ نشان داده شده است. طبق نتایج به دست آمده این پارامترها نسبت به ترکیب کامپوزیتی بدون SnO2 پایین تر بود اما در میان نمونههای حاوی اکسید قلع بالاترین مقدار فاکتور شایستگی به نمونه حاوی ۱٪ وزنی SnO متعلق بود. دلیل این رفتار بالاتر بودن مقدار ثابت دیالکتریک نسبت به نمونه بدون SnO2 میباشد که در نهایت ضریب ولتاژ و فاکتور شایستگی کمتری را به همراه دارد. مقادیر به دست آمده برای ثابت دیالکتریک، ضریب پیزوالکتریک و فاکتور شایستگی این نمونهها در مقایسه با کامپوزیتهای مشابه [۲، ۱۲] بالاتر بوده و آنها را برای کاربردهای مبدلی مناسب میسازد. در جدول ۲ خواص الکتریکی کامپوزیتهای این پژوهش با کارهای مشابه مقایسه شده است.

KNN-ZNO/PVDF-HF با افزودنی 2SnO	ں (FOM) نمونەھای (80:20) [،]	(g ₃₃) و فاکتور شایستگے	جدول ۶: ضريب ولتاژ پيزوالكتريک
---------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------

شماره نمونه	درصد وزنی SnO2	g33 (mV.m/N)	FOM (Pm ² /N)
•	*	40/04	١/٩۴۵
١	• /۵	۴۰/۰۹۲	1/144
٢	١	47/187	1/442
٣	١/۵	47/78	1/818
۴	٢	35/47	1/598

تركيب	K	d33 (pC/N)	g33 (mV.m/N)	FOM (Pm ² /N)	مرجع
KNN-ZnO/PVDF-HFP/SnO ₂	۱۰۶	44	۴.	١/٢	اين پژوهش
KNN-PVDF	١١۵	۲۳	۲۳	•/۵	[17]
KNN-Li-Sb-Ta/PVDF	١٣۵	۳۵	-	• / ٩	[γ]

جدول ۲: خلاصه خواص الکتریکی کامپوزیتهای بر پایه KNN با مقدار مشابه سرامیک ۸۰٪ وزنی

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونههای کامپوزیتی ساخته شده با فرآیند تفجوشی سرد، آنالیز XRD از نمونههای کامپوزیتی۲۰:۸۰ بدون SnO₂ و نمونه ۲۰:۸۰ با افزودنی SnO₂ گرفته شده است و شناسایی فازهای تشکیل شده توسط نرمافزار Xpert highscore انجام شده است. نتایج به دست آمده از این آنالیز در شکل ۶ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده میشود، پیکهای اصلی نایوبات پتاسیم–سدیم در الگوهای به دست آمده به خوبی قابل شناسایی است که با شماره کارت استاندارد ۴۳۸۴–۲۱۰–۹۶ همخوانی دارد. فازهای میانی بین ترکیبات KNN و PVDF-HFP تشکیل شده است که همگی آنها با کمک نرمافزار Xpert Highscore شناسایی شده است.

فازهای میانی در زوایای ۲۳ و ۴۶/۵^۵ مربوط به ترکیب Nb6.00O18.00F18.00F18.00 میباشد که با شماره کارت استاندارد ۲۰۰۷–۹۹–۹۶ همخوانی دارد. در زوایای ۱۶، ۲۴/۵، ۴۸ و ۵۷/۳۰ فازهای میانی تشکیل شده مربوط به ترکیب Na8.00Nb8.00O24.00 میباشد و با شماره کارت استاندارد ۹۶–۹۰۱–۶۱۷۴ تطابق دارد. فازهای میانی در زوایای ۲۱ و ۲۶^۰ مربوط به ترکیب مقالات يژوهشر

C212.00H96.00F288.00K32.00O32.00 می باشد که با شماره کارت استاندارد ۹۶–۲۰۲–۴۱۵۹ همخوانی دارد. همچنین فازهای میانی که در زوایای ۲۹/۵ و ۳۱۰ تشکیل شدهاند به ترکیب C68.00H88.00O14.00F6.00Na6.00 با شماره کارت استاندارد ۹۶–۴۳۰–۸۶۳۳ نسبت داده می شود.



شکل ۶: الگوهای پراش اشعه X از نمونههای کامپوزیتی (80:20) KNN-ZnO/PVDF-HFP با ۵/۰ درصد وزنی SnO2 و بدون افزودنی SnO2

در شکل ۷ الگوی FTIR از نمونه کامپوزیتی (NN-ZnO/PVDF-HFP(80:20 با ۰/۵ درصد وزنی SnO2 و بدون افزودنی SnO2 نشان داده شده است. پیکهای مشاهده شده در طول موجهای ۱۰۷۱، ۱۱۷۵ و ۱۳۹۸ میا ۳۸۰ به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی C-C، ارتعاش نوسانی H-C و ارتعاش حرکتی C-F در PVDF-HFP میباشد. پیک مشاهده شده در طول موج ۲-۱۰۷۱ مربوط به فاز غیرقطبی α-PVDF-HFP و پیکهای مشاهده شده در طول موجهای ۸۴۰، ۸۷۷ و ۲۰۲۶ مربوط به فاز قطبی PVDF-HFP میباشد.





14



به منظور بررسی تاثیر شرایط مختلف تفجوشی سرد بر شکل و اندازه دانهها و میزان تخلخل نمونهها و همچنین تاثیرات متقابل ریزساختار بر خواص الکتریکی نمونهها و نیز بررسی اثر افزودن SnO² بر ریز ساختار و خواص الکتریکی کامپوزیت مورد نظر، از سطح شکست بهترین نمونههای ساخته شده با بالاترین مقدار چگالی و خواص الکتریکی، آنالیز SEM گرفته شد. تصاویر SEM دریافتی از سطح شکست نمونهها، در شکل ۸ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود نمونه ها دارای ساختار یکنواخت و همگن هستند و فاز پلیمری به خوبی در بین ذرات سرامیکی پخش شده است. همچنین تخلخل قابل توجهی در سطوح شکست نمونه ها مشاهده نمی شود. در مورد نمونه کامپوزیتی با ۰/۵ درصد وزنی SnO₂ (شکل ۸ ب) موفولوژی دانه ها به صورت مکعبی و به هم چسبیده می باشد و میزان تخلخل کم تری نسبت به سایر نمونه ها از خود نشان داده است که با چگالی بالای نمونه (۳/۸۲ g/cm³ معادل ۹۸ درصد چگالی تئوری ترکیب) هم خوانی دارد.





شکل ۸: تصاویر SEM از سطح شکست نمونههای کامپوزیتی KNN-ZNO_PVDF-HFP. الف) نمونه (۲۰:۸۰) تفجوشی سرد شده در دمای ۲۰۰°C با اعمال فشار ۴۰۰ MPa به مدت ۱۲۰دقیقه. ب) نمونه (۲۰:۸۰) با ۲۵ درصد وزنی SnO2 تفجوشی سرد شده در دمای ۲۰۰°C با اعمال فشار ۲۰۰۳ و به مدت ۱۲۰ دقیقه.

۴- نتیجهگیری

طبق نتایج به دست آمده روش تفجوشی سرد روشی کارامد برای تهیه کامپوزیتهای سرامیک-پلیمر میباشد. در این پژوهش نمونهای که در دمای ۲۰۰۵ با اعمال فشار Mpa و به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه ساخته شد، بالاترین خواص الکتریکی را از خود شان داد. افزودن نانو ذرات اکسید قلع ریزساختار متراکمتر و تخلخلهای کمتری را به همراه داشت. به علاوه، اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانو اکسید قلع به ریزساختار متراکمتر و تخلخلهای کمتری را به همراه داشت. به علاوه، اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانو اکسید قلع به ریزساختار متراکمتر و تخلخلهای کمتری را به همراه داشت. به علاوه، اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانو اکسید قلع به KNN/PVDF-HFP باعث افزایش ثابت دی الکتریک (۲۰/۶) کامپوزیت شد اما تاثیر قابل توجهی در ضریب بار پیزوالکتریک کامپوزیت مشاهده نشد. در میان کامپوزیتهای حاوی نانو SnO2، نمونه حاوی ۱۲۰ وزنی 200 می در ضریب بار پیزوالکتریک کامپوزیت مشاهده نشد. در میان کامپوزیتهای حاوی نانو SnO2، نمونه حاوی ۱۲۰ وزنی 200 می در ضریب بار پیزوالکتریک کامپوزیت مشاهده نشد. در میان کامپوزیتهای حاوی نانو SnO2، نمونه حاوی ۱۸ بود. در نهایت، می در ضریب بار پیزوالکتریک کامپوزیت مشاهده نشد. در میان کامپوزیتهای حاوی نانو SnO2، نمونه حاوی ۱۸ بود. در نهایت، می بالاترین فاکتور شایستگی ۱/۹ بود که این مقدار در مقایسه با کامپوزیتهای مشابه به طور قابل ملاحظه بیشتر بود. در نهایت، می بوان نتیجه گیری کرد که کامپوزیتهای به دست آمده از نظر خواص الکتریکی برای کاربرد در مبدلهای پیزوالکتریک مناسب می باشد.

مراجع

مقالات يژوهشى

- [1]. Jacob, J., et al., Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering. Inflammation and Regeneration, 2018: p. 2.
- [2]. Lin, D., et al., Structure and electrical properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃–LiSbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. 2007: p. 074111.
- [3]. Thong, H.-C., et al., Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics. Materials Today, 2019: p. 37-48.
- [4]. Fousek, J., L.E. Cross, and D.B. Litvin, Possible piezoelectric composites based on the flexoelectric effect. Materials Letters, 1999: p. 287-291.
- [5]. Neese, B., et al., Piezoelectric responses in poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymers. 2007: p. 242917.
- [6]. Uchino, K., Piezoelectric composite materials, in Advanced Piezoelectric Materials, K. Uchino, Editor. 2010. p. 318-346.
- [7]. Seol, J.-H., et al., Piezoelectric and dielectric properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃–PVDF composites. Ceramics International, 2012: p. S263-S266.
- [8]. Jain, A., et al., Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. 2015: p. 1589-1616.
- [9]. Guo, J., et al., Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials. 2016: p. 7115-7121.
- [10]. Cold Sintering Process: New sintering technique for fabrication of nano-structured ceramics below 300°C -A review. ijcse, 2020: p. 43-55.
- [11]. Yu, T., et al., Current understanding and applications of the cold sintering process. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2019: p. 654-664.
- [12]. Mirzazadeh, Z., Z. Sherafat, and E. Bagherzadeh, Physical and mechanical properties of PVDF/KNN composite produced via hot compression molding. Ceramics International, 2021: p. 6211-6219.

مقالات يژوهشر

Investigating the Effect of Nano Sno₂ on the Electrical Properties of KNN/PVDF-HFP Piezoelectric Composite

Hossein Rahsepar¹, Raziye Hayati¹*, Sirus Javadpour²

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran ² Department of Materials Engineering, Faculty of Materials and Civil Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

* r.hayati@yu.ac.ir

Abstract: In recent years, piezoelectric materials have received great attention due to their wide applications in transducers, actuators, and sensors. In the meantime, lead-based piezoelectric materials have become the most successful piezoelectric materials in practical applications due to their excellent electrical properties, but due to the toxicity of lead and its harms to human health and the environment, their use has been limited. Among lead-free piezoelectric compounds, potassium-sodium niobate compound (KNN) has shown promising dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. KNN-ZnO ceramic compound with high density (ρ th= 95%), favorable microstructure, suitable dielectric and piezoelectric properties (K= 875.12, d_{33} = 125 pC/N, D= 0.01) was chosen as the ceramic phase for composite fabrication. On the other hand, polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) polymer with favorable piezoelectric and mechanical properties was selected as the polymer phase. To achieve special properties of the composition, ceramic-polymer composites were made, and the electrical behavior of these composites was evaluated. In this research, the cold sintering process was used to make KNN-ZnO/PVDF-HFP composites and the effect of adding different amounts of nano SnO₂ on the final properties of the composites was investigated. According to the results, adding small amounts of SnO₂ to the composite containing 80% by weight of KNN-ZnO increased the density and dielectric constant of the composite, but there were no specific changes in the piezoelectric properties of the composite. Among the composite samples, the sample with 1 wt% of nano tin oxide had the highest values of voltage coefficient and figure of merit.

Keywords: Piezoelectric, Composite, Cold sintering, KNN, PVDF-HFP, SnO₂, Electrical properties.

۳+