

Spray drying di nanopolveri perovskitiche

di Carmen Galassi, Anna Luisa Costa, Edoardo Roncari, Gualtiero Fabbri e Claudio Capiani

Presso l'Irtec vengono sviluppati materiali e componenti piezoelettrici per applicazioni quali sensori, attuatori, trasformatori.

Le polveri perovskitiche, oltre che con il metodo convenzionale (reazione degli ossidi a $T=800-900\text{ }^{\circ}\text{C}$), vengono sintetizzate per spray drying della soluzione dei sali seguita dalla calcinazione dei precursori a $500-600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si ottengono così polveri estremamente fini e reattive, molto promettenti per applicazioni nell'ambito delle microtecnologie.

I materiali piezoelettrici ceramici sono materiali policristallini che manifestano una carica elettrica se sottoposti ad uno sforzo meccanico, oppure si deformano se sottoposti ad un campo elettrico.

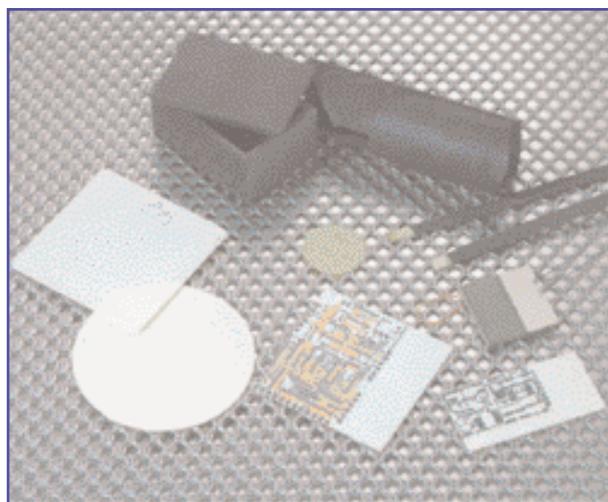
La proprietà di trasformare energia elettrica in energia meccanica e viceversa assegna a questi materiali un ruolo importante nella conversione di grandezze fisiche quali forza, pressione, spostamento in un segnale elettrico (sensori) o nell'attuazione di un'informazione, data attraverso un segnale elettrico, in una grandezza fisica diversa (attuatori) quale spostamento forza, pressione. I materiali piezoelettrici vengono quindi utilizzati per la costruzione di generatori, trasduttori sonori ed ultrasonici, sensori (di accelerazione, pressione, forza, vibrazioni) ed attuatori (posizionatori per videoregistratori, valvole pneumatiche, motori ultrasonici, microposizionatori, soppressione di vibrazioni).

Le composizioni sono perlopiù a base di soluzione solida di titanato zirconato di piombo (PZT), additivata con varie tipologie di droganti che ne diversificano notevolmente le proprietà.

C. Galassi, A.L. Costa, E. Roncari, G. Fabbri e C. Capiani, Cnr-Irtec - Istituto di Ricerche Tecnologiche per la Ceramica - Via Granarolo, 64 - 48018 Faenza (RA). carmen@irtec1.irtec.bo.cnr.it

In Italia la ricerca relativamente ai materiali piezoelettrici è stata finalizzata quasi esclusivamente al dispositivo nel suo insieme cioè all'elaborazione dei segnali, modellazione dei sistemi e costruzione dell'elettronica al contorno; pochissima attenzione è stata dedicata allo studio e allo sviluppo dei materiali e al processo tecnologico per la produzione di componenti. A livello internazionale la R&S sui materiali piezoelettrici ha ricevuto un forte impulso negli anni recenti grazie a miniaturizzazione dei sistemi, necessità di aumentare prestazione e affidabilità, sviluppo di nuovi metodi di sintesi delle polveri e nuovi processi (per esempio sistemi multistrato), necessità di sviluppare composizioni senza piombo.

La sintesi delle polveri riveste un'importanza cruciale nella prospettiva dello sviluppo di microsistemi e di nanotecnologie per la miniaturizzazione e l'integrazione dei componenti piezoelettrici in sistemi multifunzione e rappresenta un elemento di congiunzione con la sintesi



dei catalizzatori dove il controllo dell'omogeneità chimica a livello atomico e lo sviluppo di polveri altamente reattive sono "tradizionali" stadi critici del processo produttivo. Infatti attualmente, per superare il metodo convenzionale di sintesi per reazione degli ossidi allo stato solido, sono allo studio numerose procedure alternative quali sol-gel, coprecipitazione, sintesi idrotermale, spray pirolisi, per preparare polveri più omogenee, con composizione controllata, fini e altamente reattive che necessitano di una bassa temperatura di calcinazione e sinterizzazione.

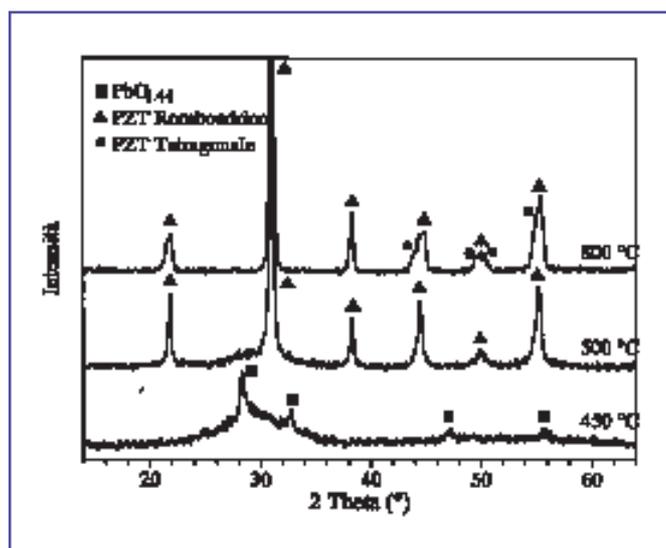


Figura 1 - Diffratogrammi dei raggi X di precursori calcinati a diverse temperature (a 500 °C si è già formata la fase perovskitica pura)

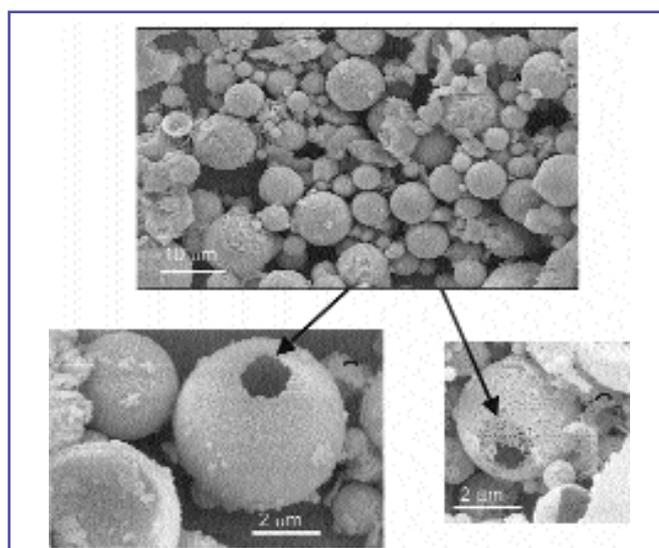


Figura 2 - Immagine al SEM di una polvere ottenuta per spray drying, a diversi ingrandimenti

Attività svolta presso Irtec

All'Irtec sono state sviluppate metodologie di sintesi delle polveri, processo ceramico per la produzione di componenti e metodologie di caratterizzazione funzionale di materiali piezoelettrici nel sistema PZT [Pb(Zr,Ti)O₃], elettrostrittivi nel sistema PMN [Pb(MgNb)O₃] ed è in corso lo studio di un materiale senza piombo del tipo BNT [BiNaTiO₃].

Esiste un'ampia esperienza inerente alla sintesi delle polveri e alla progettazione e fabbricazione di componenti PZT sia di tipo "soft" sia "hard" per specifiche applicazioni quali:

- attuatori piezoelettrici massivi di dimensione anche dell'ordine del mm;
- attuatori multistrato (decine di strati, spessore per strato dell'ordine di 50 μm) di tipo bending, che permettono la riduzione di un ordine di grandezza del valore della tensione di pilotaggio rispetto ad un bimorfo convenzionale;
- trasformatori con un guadagno di tensione di 100;
- sensori porosi a bassa impedenza acustica per l'applicazione in dispositivi operanti in acqua (idrofonici).

Presso Irtec è stata sviluppata la produzione di polveri perovskitiche per spray drying della soluzione dei precursori, con una considerevole riduzione della temperatura di formazione della fase perovskitica. Questa tecnica di sintesi consiste nell'atomizzazione di una soluzione dei precursori in una corrente di aria calda e nel successivo trattamento termico del granulato ottenuto che trasforma i precursori nella fase perovskitica ferro-

lettrica. A differenza di altri metodi a umido che comportano la simultanea precipitazione di tre o più cationi, il metodo dell'atomizzazione permette di ottenere polveri chimicamente omogenee con il solo requisito richiesto di operare con una soluzione stechiometrica di tutti i cationi desiderati. In letteratura esistono pochi studi sia sulla decomposizione termica mediante spray pirolisi sia sui processi termici a due stadi, comunque prevalentemente riferiti a composizioni di tipo PLZT (PZT drogato con lantanio), mentre gli studi riferiti al PZT drogato con niobio sono limitati anche dalla difficoltà di reperire sali solubili di niobio commerciali.

Sintesi delle polveri perovskitiche per spray drying di soluzioni

Le polveri sintetizzate mediante il processo a due stadi, atomizzazione della soluzione seguita da decomposizione termica, appartengono ai sistemi PZT e PZT drogato con niobio [1], PMN e PMN-PT [2] e al sistema, senza piombo, BNBT (BiNaTiO₃-BaTiO₃) [3].

Per preparare le soluzioni da impiegare nello spray drying sono stati usati reagenti quali Pb(NO₃)₂, ZrONO₃·xH₂O, Ti(Oi-Pr)₄, Nb(HC₂O₂)₅, Bi(NO₃)₃·5H₂O, NaNO₃, Ba(Ac)₂, Mg(NO₃)₂·6H₂O, complesso ammonico di niobio.

I nitrati vengono disciolti in acqua nei rapporti stechiometrici desiderati. Nel caso del PZT viene quindi aggiunto l'isopropilato di titanio alla soluzione acquosa sotto agitazione. Il titanio idrolizza a Ti(OH)₄ che ridiscioglie lentamente per

aggiunta di acido nitrico.

La soluzione così preparata viene atomizzata ed essiccata con l'utilizzo di uno spray drier da laboratorio. Per la preparazione della polvere con il niobio sono stati utilizzati l'ossido di niobio tal quale, mantenuto in sospensione nella soluzione da atomizzare tramite agitazione, l'ossalato di niobio, che è parzialmente solubile in acqua in ambiente acido oppure il complesso ammonico di niobio che è completamente solubile.

Tipiche condizioni operative utilizzate sono le seguenti:

- temperatura corrente d'aria: 170-220 °C;
- flusso dell'aria: 60 m³/h;
- velocità di aspirazione della pompa: 168 ml/h;
- diametro ugello 0,5 mm.

Per individuare tipologie e temperature di reazione e mettere a punto il ciclo di calcinazione vengono eseguite per tutti i tipi di polvere l'analisi termogravimetrica (TG) e l'analisi termica differenziale (DTA) da 100 a 1.000 °C. Individuato l'intervallo di temperatura più idoneo per la formazione della fase perovskitica vengono fatte prove di calcinazione a varie temperature utilizzando crogiuoli di zirconia.

La polvere viene granulata mediante umidificazione con acqua contenente un legante. Le pasticche vengono preparate sia per pressatura uniaassiale a 750 kg/cm² sia per pressatura isostatica a 1.000 kg/cm².

Le pasticche ottenute partendo dalle polveri calcinate a diverse temperature vengono sinterizzate variando tempo di permanenza e temperatura, al fine di otte-

nere elevata densità e fase tetragonale. Per minimizzare la volatilizzazione di PbO, che alla temperatura di sinterizzazione (~1.200 °C) è molto rapida e determinerebbe una significativa perdita di peso e densità delle pastiche, si effettua la cottura immergendole in un pack in modo che l'atmosfera intorno al campione si saturi di PbO.

Un'applicazione

Le polveri preparate per spray drying e calcinate a 500 °C sono state pressate e trattate termicamente a 700 °C; il disco di 2 cm di diametro così ottenuto, poroso e composto da fase perovskitica pura è stato utilizzato come target per la deposizione, mediante ablazione laser, di film sottili piezoelettrici [4, 5]. I film ottenuti sono stati confrontati con gli analoghi depositati a partire da campioni commerciali. Si è osservato che l'evoluzione dei due tipi di target durante la deposizione è molto diversa e questa differenziazione si riflette sulle differenti morfologie dei film. I film depositati a partire da SD-target presentano una microstruttura uniforme costituita da grani più fini (30-40 nm) con poche particelle libere depositate sulla superficie, a confronto con la microstruttura ruvida e irregolare dei film ottenuti a partire da target commerciali.

Conclusioni

I risultati ottenuti hanno dimostrato che la tecnica dello spray drying permette di ottenere la fase perovskitica pura a temperatura più bassa di 250-300 °C rispetto al metodo della reazione degli ossidi allo stato solido (Figura 1). L'aumento di reattività è da attribuirsi alla maggiore finezza della polvere oltre che alla miscelazione dei componenti a livello atomico nella polvere atomizzata, che evita la formazione di prodotti intermedi. Anche il processo di densificazione avviene in tempi più brevi e a temperature più basse rispetto agli altri metodi, portando a densità dei campioni sinterizzati molto elevate.

La polvere preparata per spray drying, pur essendo composta da particelle primarie di dimensioni submicroniche, forma agglomerati a forma di sfere cave che hanno un'influenza negativa sul processo (Figura 2). I campioni precompattati, infatti, presentano densità molto basse causate dalla presenza di varie tipologie di pori: quelli derivanti dall'impaccamento delle particelle fini, quelli residui della cavità, quelli generati dalla compattazione degli agglomerati cavi. In fase di sinterizzazione i campioni subiscono dei ritiri lineari molto elevati.

Bibliografia

- [1] C. Galassi *et al.*, PZT Material by Spray Dried Precursors and Solid State Reaction: Cold Consolidation and Sintering, *J. Mat. Synth. and Processing*, in stampa.
- [2] A. Sanson *et al.*, Synthesis by Spray-drying of the System $0.94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$, *Proc. Ferroelectrics UK 2001*, (in stampa).
- [3] A.L. Costa *et al.*, Direct Synthesis of PMN Samples by Spray Drying, *J. Eur. Ceram. Soc.*, inviato.
- [4] F. Craciun *et al.*, *Sensors and Actuators A Physical*, 1999, **74**, 35.
- [5] F. Craciun *et al.*, *Nanotechnology*, 1999, **10**, 81.

Ricordo di Vittorio Carassiti

Vittorio Carassiti si è spento il 29 ottobre scorso all'età di 79 anni. Le poche parole che seguono sono scritte anche a nome dei gruppi di ricerca sulla Fotochimica da lui fondati presso le Università di Catania, Bologna e Ferrara, dove diverse generazioni di ricercatori lo hanno avuto come Maestro e lo ricordano sia per i suoi meriti scientifici che per le sue doti umane e morali.

La sua carriera accademica era cominciata a Bologna sotto la guida del professor Bonino, prima di trasferirsi a Catania in veste di professore straordinario. Nel 1963 fu chiamato a ricoprire la cattedra di Chimica Generale e Inorganica all'Università di Ferrara dove nel 1996 gli è stato conferito il titolo di Professore Emerito. In questa Università ha diretto per numerosi anni l'Istituto Chimico, è stato Preside della Facoltà di Scienze e ha fondato e diretto fino al 1992 il Centro di Fotochimica del Cnr. Vittorio Carassiti ha ricoperto importanti incarichi organizzativi nell'ambito della comunità scientifica nazionale: Presidente del Gruppo Italiano di Fotochimica, della Associazione Italiana di Chimica Inorganica, della Divisione di Chimica Inorganica della Società Chimica Italiana, coordinatore di progetti di ricerca interuniversitari, rappresentante dell'Università di Ferrara nel Consorzio Inca, coordinatore del Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche del Consorzio di Università di Ferrara e Venezia.

Figura eminente di scienziato a livello nazionale ed internazionale, Vittorio Carassiti può essere considerato assieme ad A.W. Adamson uno dei padri fondatori della fotochimica inorganica, partecipando attivamente al suo rapido sviluppo che lungo gli anni si è articolato in numerosi settori di grande interesse sia fondamentale che applicativo. Il suo notissimo libro *Photochemistry of Coordination Compounds*, scritto in collaborazione con Vincenzo Balzani nel 1970, rappresenta ancora una pietra miliare in questo settore. Il fatto che le sue ricerche fossero apprezzate in tutto il mondo è tangibilmente dimostrato, oltre che da un gran numero di premi e onorificenze, dal successo internazionale che ha avuto il Simposio organizzato in occasione del suo settantesimo compleanno presso l'Università di Ferrara.

La rigorosa e originale ricerca scientifica di Vittorio Carassiti è sempre stata accompagnata da una non comune capacità didattica che ha contribuito da un lato a formare diverse generazioni di studiosi e ricercatori e dall'altro a mettere in giusta luce, presso la pubblica opinione, i meriti della Chimica e delle sue applicazioni. A conferma del fatto che era uomo colto nel senso più ampio del termine, amante della musica, della pittura, della letteratura, al pari dei suoi prediletti elementi e composti chimici in un articolo recente su *La Chimica e l'Industria* ha scritto: "La tavola periodica degli elementi appare come un gigantesco brano musicale di forza cosmica, in cui l'andamento melodico e la struttura armonica sono evidenti nei periodi orizzontali e nei gruppi verticali".

Andrea Maldotti