

BaTiO₃ OBTENIDO POR EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

BaTiO₃ OBTAINED BY COPRECIPITATION METHOD

CLAUDIA FERNÁNDEZ PERDOMO

Grupo CYTEMAC, Departamento de física, Universidad del Cauca, cpfernandez@unicauca.edu.co

EDISON RIVERA FIGUEROA

Grupo CYTEMAC, Departamento de física, Universidad del Cauca, edrivera@unicauca.edu.co

JORGE RODRIGUEZ PAEZ

Grupo CYTEMAC, Departamento de física, Universidad del Cauca, jnpaez@unicauca.edu.co

Recibido para revisar Octubre 10 de 2007, aceptado Febrero 25 de 2008, versión final Marzo 12 de 2008

RESUMEN: El titanato de bario (BaTiO₃) es un material con propiedades ferroeléctricas muy importantes. Normalmente se obtiene a través de la mezcla de óxidos, TiO₂ y BaCO₃, obteniéndose partículas grandes y requiriendo altas temperaturas para su síntesis. En este trabajo se utilizó el método de coprecipitación para obtener BaTiO₃, con un tamaño de partícula manométrico, y a una temperatura de síntesis más baja. Para ello se determinaron los parámetros más adecuados de síntesis: pH, concentración de los precursores y temperatura. La materia prima obtenida se caracterizó utilizando ATD/TG, DRX, FTIR y MET.

PALABRAS CLAVE: BaTiO₃; Caracterización; Coprecipitación; Síntesis.

ABSTRACT: The barium titanate (BaTiO₃) is a material with very important ferroelectric properties. It is usually obtained through the mixture of oxides, TiO₂ and BaCO₃, this method gives big particles and it requires high temperatures for the synthesis of this compound. In this work, we used the coprecipitation method to obtain BaTiO₃ with a smaller particle size and a low temperature of synthesis.

The most appropriate parameters for the synthesis, pH, concentration precursors and temperature, were determined. The ceramics powders were characterized with ATD/TG, DRX, FTIR and MET.

KEYWORDS: BaTiO₃; Characterization; Coprecipitation; Synthesis.

1. INTRODUCCIÓN

El titanato de bario, BaTiO₃, es hasta la fecha el material ferroeléctrico más investigado. Es extremadamente interesante, desde el punto de vista del estado sólido, debido a que su estructura es más simple que la de cualquier otro ferroeléctrico conocido. Entre las propiedades más sobresalientes que presenta el BaTiO₃ se pueden destacar su estabilidad tanto química como mecánica, sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y su fácil sintetizado considerando su uso como cerámica policristalina ^[1].

El BaTiO₃ es ampliamente usado en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos, elementos electro-ópticos, capacitores cerámicos y resistores PTC. Es conocido que los cerámicos de BaTiO₃ presentan una alta constante dieléctrica y exhiben interesantes propiedades semiconductoras cuando ellos son modificados utilizando aditivos adecuados ^[2].

El método clásico de síntesis de los polvos cerámicos de BaTiO₃ exige mezclar y tratar térmicamente carbonato de bario (BaCO₃) y óxido de titanio (TiO₂). El proceso implica una serie de etapas que impiden alcanzar el grado de pureza y homogeneidad que requieren muchas de las aplicaciones tecnológicas actuales. Para obtener el BaTiO₃, por el método convencional, se promueve la reacción en estado sólido entre el BaCO₃ y el TiO₂. El BaCO₃ es un compuesto muy estable y su descomposición térmica, en presencia de TiO₂, comienza a temperaturas del orden de 700 °C. De igual forma, el hecho de que la reacción se produzca por difusión de Ba⁺² requiere de altas temperaturas, por encima de 1000 °C y tiempos de reacción largos para la obtención del BaTiO₃, lo que lleva a la aparición de segundas fases cristalinas remanentes [3].

Otros métodos utilizados para la síntesis del BaTiO₃ son: síntesis por vía húmeda como las rutas de oxalato y citrato [4], método sol-gel [4] y síntesis hidrotermal [4], principalmente.

En este trabajo se determinaron los parámetros más adecuados para sintetizar del BaTiO₃ utilizando el método de coprecipitación. Los polvos obtenidos se caracterizaron empleando espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (ATD/TG) y microscopía electrónica de transmisión, (MET).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de polvos cerámicos de BaTiO₃

Para la obtención de titanato de bario, mediante el método de coprecipitación, se estudió el efecto tanto de la concentración del soluto como del solvente sobre las características finales del producto obtenido. Para ello se tomaron soluciones 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 N de ácido nítrico (HNO₃ Fisher, 69,7%), en 200 mL de agua destilada, y acetato de bario Ba(CH₃COO)₂ Aldrich, 99%) al 0.06, 0.1 y 0.2 M.

Para garantizar la homogeneidad en el sistema se suspendió dióxido de titanio (TiO₂ Aldrich, 99%) en agua acidulada y para garantizar una adecuada dispersión del sólido se sometió la mezcla a una agitación continua de 200 r.p.m.; luego se disolvió Ba(CH₃COO)₂. Posteriormente, se adicionó el precipitante (NH₄OH J.T. Baker, 29,6%) a una

velocidad de 0.05 ml cada 20 segundos. El sistema se llevó hasta el pH de interés, el cual fue determinado previamente mediante las curvas de valoración potenciométrica, gráfica de la variación del pH en función del volumen adicionado de precipitante. El monitoreo del pH, durante la adición del precipitante, fue realizado utilizando el Titrino SM 702 marca Metrohn, con electrodo de vidrio.

Para eliminar gran parte del solvente de la suspensión obtenida se usó el rotaevaporador R-124/Buchi. Luego, el polvo húmedo obtenido se calentó a 60 °C utilizando una plancha, durante 24 horas, para dar por terminado el proceso de secado. El sólido resultante se maceró, en un mortero de ágata, obteniéndose así un polvo de color blanco, bastante higroscópico, con textura fina. Adicionalmente se estudió el efecto de los tratamientos térmicos sobre las características fisicoquímicas del polvo cerámico final.

2.2 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Para conocer los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos sintetizados, a diferentes valores de pH y diferentes tratamientos térmicos, se utilizó Espectroscopía Infrarroja (FTIR); para ello se empleó el espectrofotómetro Nicolet Modelo IR200.

Se realizó análisis térmico diferencial y térmico gravitacional (ATD/TG) a los sólidos sintetizados para conocer los principales eventos fisicoquímicos que ocurren al someter los polvos a tratamientos térmicos.

Para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos de interés, con y sin tratamiento térmico, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX); el equipo empleado para tal fin fue el difractómetro marca Philips PW1710, utilizando la radiación K α del Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) en un rango de barrido entre 10° y 70° (2 θ), y a una velocidad de 0.04 °s⁻¹.

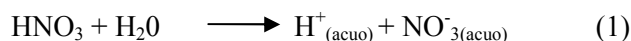
Por último, se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), Jeol JEM-1200 EX, para conocer la morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos sinterizados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Valoración potenciométrica

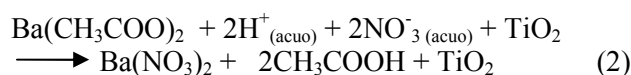
La curva de valoración potenciométrica de la figura 1 se obtuvo para una disolución 0.5 N de HNO₃, y 0.06M de Ba(CH₃COO)₂, al adicionarle el precipitante (NH₄OH). En ella se presentan 3 regiones bien definidas si se considera la variación de la pendiente de la curva. Como se observa, la región 1 se mantiene casi constante lo que indica que el sistema consume una gran cantidad de OH⁻, mientras que las regiones 2 y 3 muestran un cambio más significativo en los valores del pH.

En la solución, al adicionar el HNO₃, ocurre la siguiente reacción:



Es a este sistema al que se adiciona el TiO₂ para obtener la suspensión de este óxido; se observa que al adicionar el óxido el pH del sistema no varía.

Al agregar el acetato de bario se pueden favorecer la formación de nitrato de bario y ácido acético tal como se indica en la siguiente reacción:



reacciones que hacen evidente que el intercambio de ligando NO₃⁻ con el CH₃COO⁻ es muy eficiente.

En la región 1, de la figura 1, la variación del pH no es muy notoria, es una zona prácticamente plana bastante grande, que debe representar principalmente la neutralización del ácido por el precipitante adicionado, produciéndose nitrato de amonio:



Entre pH 1.5 y 4.5, los posibles compuestos presentes en el sistema son: Ba(NO₃)(OH),

(CH₃COO–OH)Ba₂, NH₄CH₃COO así como Ba(NO₃)₂, CH₃COOH y NH₄NO₃.

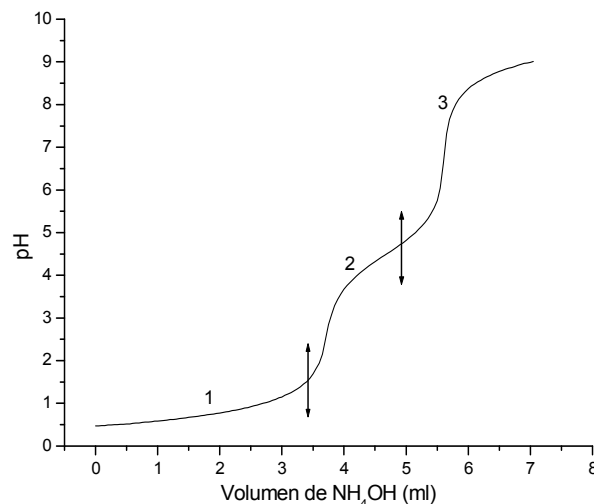


Figura 1. Curva de valoración potenciométrica para el sistema BaTiO₃ 0,06 Molar 0.5 Normal
Figure 1. Potentiometric valuation curve for the BaTiO₃ 0,06 Molar 0.5 Normal system

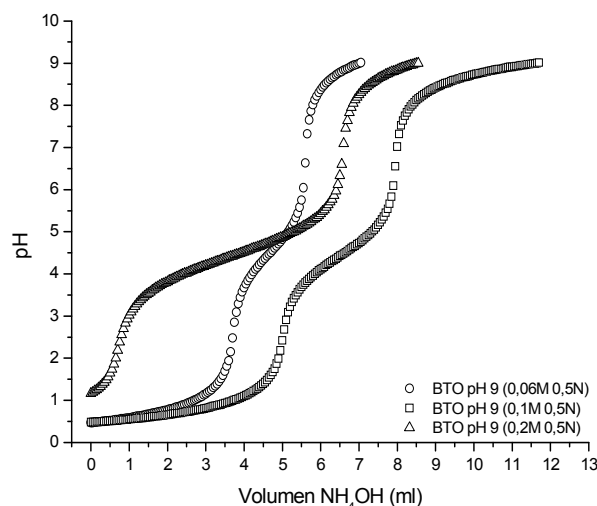


Figura 2. Curvas de valoración potenciométrica para BTO 0,5N con diferentes concentraciones de Ba(CH₃COO)₂
Figure 2. Potentiometric valuation curves for BTO 0,5N with different concentrations of Ba(CH₃COO)₂

Finalmente, entre pH 4.5 y 9, se deben formar compuestos que son estables a estas condiciones del sistema.

Por otro lado, dado que el catión Ba es grande y tiene una carga de 2^+ , las reacciones de hidrólisis y condensación no ocurren en la disolución^[5] y solo sería posible la formación de pares iónicos.

Para determinar el efecto de la concentración, tanto del precursor como del solvente, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica indicadas en las figuras 2 y 3, respectivamente.

Al variar la concentración del precursor, la curva de valoración potenciométrica cambia en la región 1 debido a la naturaleza básica del catión bario, lo que hace que el sistema requiera una menor cantidad de precipitante para neutralizar el ácido, figura 2. Además, una alta concentración de acetato de bario genera una gran cantidad de ion acetato que neutraliza los H^+ presentes en el sistema.

Para diferentes concentraciones de ácido, manteniendo la misma cantidad del precursor, se observa que la región 1 y 2 son fuertemente afectas, figura 3.

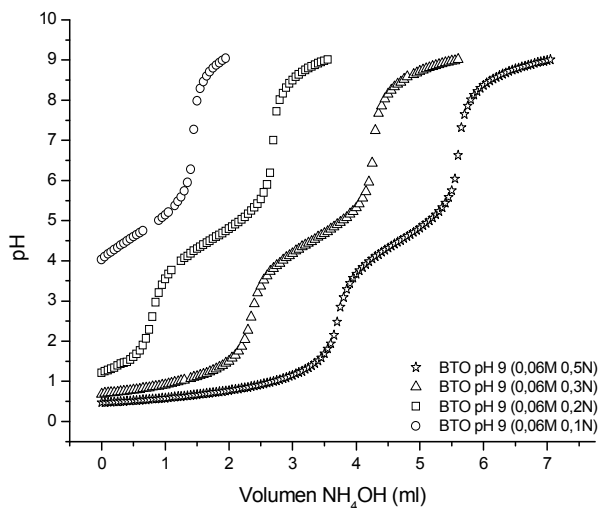


Figura 3. Curvas de valoración potenciométrica para el sistema BTO 0,06 M con diferentes concentraciones de HNO_3

Figure 3. Potentiometric valuation curves for the BTO 0,06 M system with different concentrations of HNO_3

Entre mayor la concentración de HNO_3 se evidencia un mayor desarrollo de las principales reacciones que ocurren en el sistema, entre ellas una buena disolución y adecuada disociación del $Ba(CH_3COO)_2$.

3.2 Caracterización de la fase sólida de las suspensiones

Tanto el efecto del pH como el de la temperatura, sobre los sólidos obtenidos, se determinaron utilizando FTIR, ATD/TG, DRX y MET.

3.3 Efecto del pH

La evolución de los grupos funcionales se estableció utilizando muestras obtenidas a diferentes valores de pH: 1.5, 4.5 y 9, valores que son representativos en la curva de la figura 1.

3.3.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, para una concentración 0.06 M 0.5 N, se indican en la figura 4.

En los espectros de la figura 4 (a) son evidentes las bandas a 3448 y 1630 cm^{-1} correspondientes a $\nu(OH)$ y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua^[6], la ubicada a 3135 cm^{-1} del NH_4^+ ^[7], la del grupo $-OH$ asociado al carboxilo, 2422 cm^{-1} ^[6], la banda a 1769 cm^{-1} correspondiente al NO_3^- libre^[7], las ubicadas a 1387 , 820 y 731 cm^{-1} que dan información sobre un complejo NO_3^- unidentado, flexión del OH y al modo $\nu(COO)$ ^[7] y las bandas a 682 y 570 cm^{-1} asociadas al TiO_2 tipo anatasa que aún no ha reaccionado^[8]. Se nota que a pH bajos se incrementa la presencia de grupos funcionales a bajo número de onda donde estarían los modos vibracionales M-O y M-OH con (M = Ti, Ba), los cuales son importantes a la hora de la conformación de nuestro compuesto de interés.

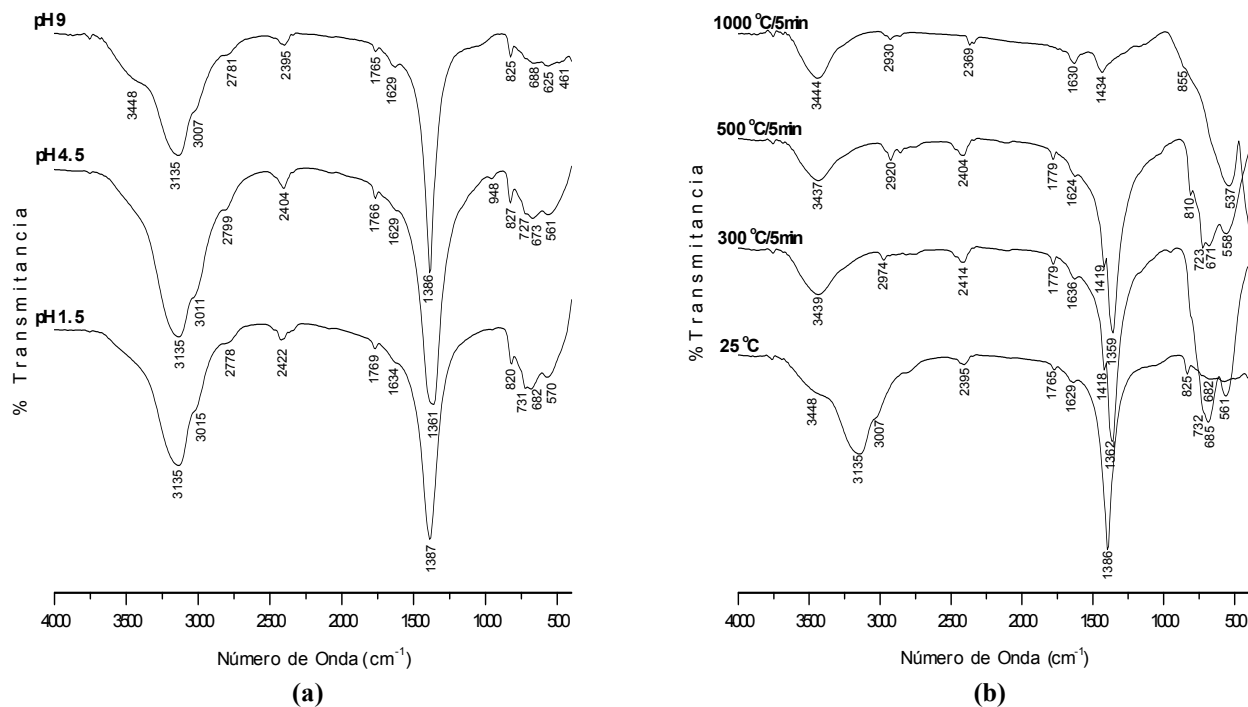


Figura 4. Espectros FTIR de muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH (a), y tratadas a diferentes temperaturas (b), del sistema BTO 0,06 M de precursor y 0,5 N de HNO₃
Figure 4. FTIR spectra of solid samples obtained to different values from pH (a), and treated to different temperatures (b), for BTO 0,06 M of precursor and 0,5 N of HNO₃ system

3.4 Efecto de la temperatura

3.4.1 Análisis térmico

La figura 5 muestra las curvas de ATD/TG correspondiente a la muestra BTO obtenida a pH 9 con una concentración 0.06 M de precursor y 0.5 N de HNO₃. Al realizar el tratamiento térmico se nota que los picos endotérmicos de la curva de ATD, entre 50 y 200°C, deben corresponder a la pérdida de agua por parte de la muestra, tanto adsorbida como de cristalización, así como del amonio presente. Los picos endotérmicos, entre 250 y 280 °C, deben corresponder al proceso de fundido del NH₄NO₃ que posteriormente se volatiliza tal como lo indica la gran pérdida de peso que presenta la muestra alrededor de 250 °C.

Los dos picos endotérmicos alrededor de 600 °C deben corresponder a la descomposición del Ba(NO₃)₂ y a la reacción del Ba²⁺ con el Ti⁴⁺ para producir el BaTiO₃, por lo tanto es de

esperar que por encima de los 600 °C ya exista titanato de bario en la muestra.

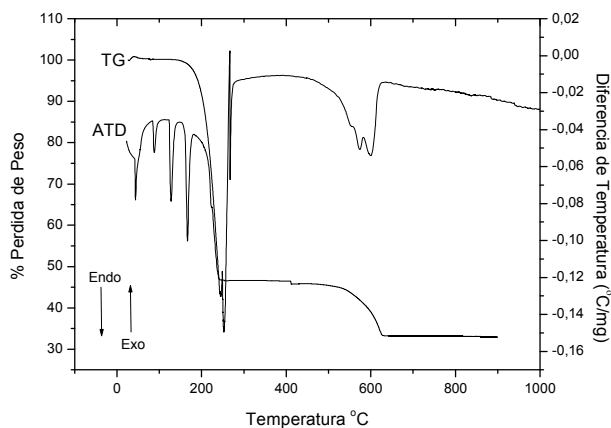


Figura 5. Curvas de ATD/TG para el sistema BTO con 0,06 M de precursor y 0,5 N de HNO₃, sintetizado a pH 9

Figure 5. ATD/TG curves for the BTO system with 0,06 M of precursor and 0,5 N of HNO₃, synthesized to pH 9

La figura 4(b) muestra los espectros FTIR de muestras del sistema BTO, obtenido a pH 9 con una concentración 0.06 M de precursor y 0.5 N de HNO₃, sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Se nota que a 300 y 500 °C, la banda a 1386 cm⁻¹ se divide para dar lugar a las bandas a 1362 y 1418 cm⁻¹ las cuales corresponden a los dos modos de tensión de un complejo de carbonato unidentado^[7].

La principal característica de estos espectros es la banda intensa entre 558 y 685 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de tensión en el octaedro TiO₆^[8]. Por otro lado, a 1000 °C, se observa una banda más intensa a bajas frecuencias, centrada en 537 cm⁻¹, y que es característica del BaTiO₃^[8].

Teniendo en cuenta los resultados de ATD/TG, se decidió tratar una muestra a 750 °C/2h para conocer qué otras fases podrían estar presentes en ella. En su espectro de FTIR, figura 6, se aprecian las bandas a 1442 y 856 cm⁻¹ asociadas al grupo CO₃⁻ unidentado^[7]. La banda más intensa a bajo número de onda, 546 cm⁻¹, corresponde al BaTiO₃^[8].

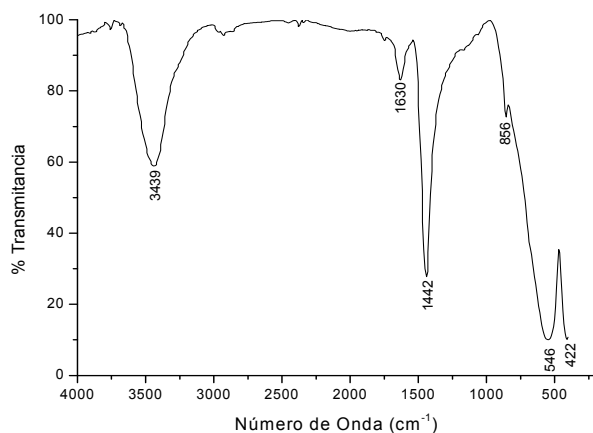


Figura 6. Espectro FTIR de la muestra BTO 0,06M 0,5N pH 9 tratada a 750 °C/2h

Figure 6. FTIR spectra of BTO 0,06 M - 0,5 N pH 9 sample treated to 750 °C/2h

3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 7 se muestran los difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema BTO 0.06 M- 0.5 N, sintetizados a pH 9, y tratados térmicamente a diferentes

temperaturas. Ellos indican que las principales fases cristalinas presentes en las muestras son: Ba(NO₃)₂ (PDF 76-1376), NH₄NO₃ (PDF 83-0524) y TiO₂ anatasa (PDF 84-1286), tanto para la muestra sin tratamiento térmico como para las tratadas a 300 y 500 °C por 5min. Se observa que tanto la fase de nitrato de bario como la de titanio, fase anatasa, no aparecen a altas temperaturas; la muestra tratada a 1000 °C, por 5min, presenta como única fase cristalina el BaTiO₃ (PDF 75-0212).

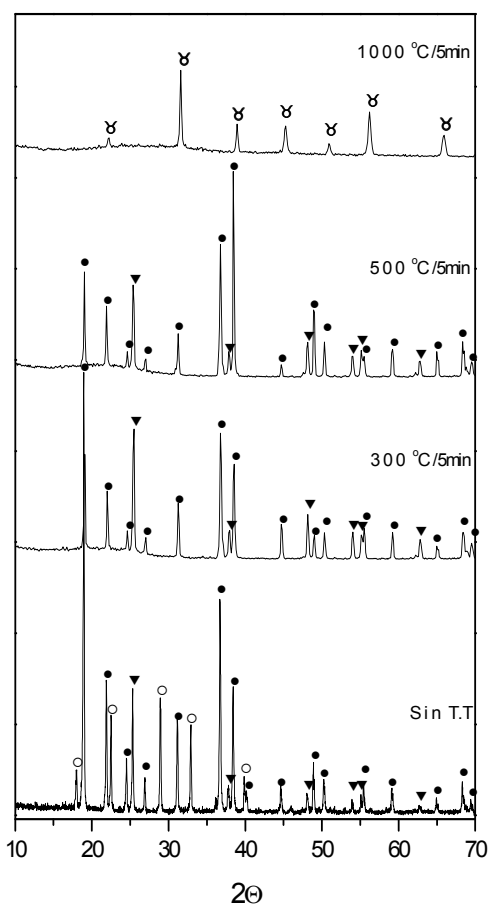


Figura 7. Difractogramas de rayos x correspondientes a tratamientos térmicos de muestras sólidas del sistema BTO 0,06 M - 0,5 N, sintetizado a pH 9, y tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

[● Ba (NO₃)₂, ○ NH₄NO₃, ▲ TiO₂ anatasa, ⚡ BaTiO₃]

Figure 7. XRD pattern corresponding to heat treatments of solid samples of BTO 0,06 M - 0,5 N system, synthesized to pH 9, and treated thermally to different temperatures

[● Ba (NO₃)₂, ○ NH₄NO₃, ▲ TiO₂ anatasa, ⚡ BaTiO₃]

La principal fase cristalina presente en la muestra tratada térmicamente a 750 °C/2h, figura 8, es el BaTiO₃ (PDF 75-0212); además existe BaCO₃ en fase Witherite (PDF 71-2394). Este resultado reitera la tendencia que tiene el bario a formar compuestos con el CO₃⁻.

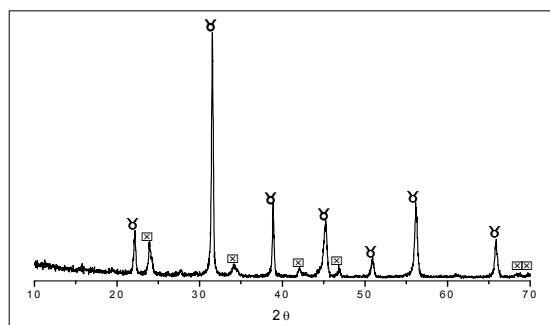


Figura 8. Difractograma de rayos X de una muestra BTO 0,06M - 0,5N, sintetizada a pH 9 y tratada térmicamente a 750 °C/2h [○ BaTiO₃, □ BaCO₃]
Figure 8. XRD pattern of a sample BTO 0,06 M - 0,5 N, synthesized to pH 9 and treated thermally to 750 °C/2h [○ BaTiO₃, □ BaCO₃]

3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La figura 9 muestra las micrografías obtenidas con MET del polvo cerámico sintetizado del sistema BTO 0,06 M-0,5 N a pH 9. Como se puede observar, por debajo de 500 °C la muestra presenta partículas de naturaleza esférica y tamaño nanométrico (<200 nm), figuras 9 (a) y (b), mientras que por encima de los 500 °C se observan, además, partículas con una morfología tipo tablón y una gran cantidad de agregados que indican que la sinterización de las nanopartículas está bastante avanzada a 1000 °C, figura 9 (c).

4. CONCLUSIONES

Tomando como base los resultados del anterior trabajo podemos concluir que:

El método de coprecipitación permite obtener polvos cerámicos con una fase cristalina única de BaTiO₃ tratando la muestra a 1000 °C por 5

minutos. El tamaño de partícula para esta muestra es nanométrica (<200 nm). Es evidente que a partir de 650 °C, de acuerdo a las curva de ATD/TG, debe existir como fase cristalina mayoritaria BaTiO₃.

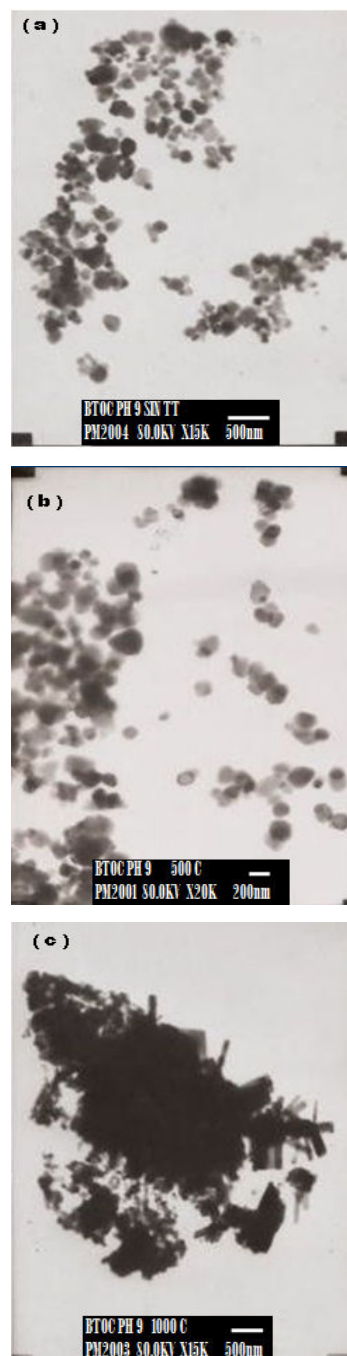


Figura 9. Micrografías MET de la muestra BTO 0,06 M - 0,5 N pH 9: (a) Sin tratamiento térmico, (b) 500 °C, (c) 1000 °C

Figure 9. MET Micrographs of BTO 0,06 M - 0,5 N pH 9 sample: (a) Without heat treatment, (b) 500 °C, (c) 1000 °C

Las condiciones más adecuadas para realizar la síntesis del BaTiO₃ son: pH 9, con una concentración 0,06 M de Ba(CH₃COO)₂ y 0,5 N de HNO₃, las cuales se establecieron a partir de las curvas de valoración .

Los principales compuestos que se formaron, al adicionar el precipitante, fueron: Ba (NO₃)₂ y NH₄NO₃. Con la formación del nitrato de bario se hizo evidente la gran eficiencia en el intercambio del ligando NO₃⁻ por el CH₃COO⁻, en la esfera de coordinación del Ba²⁺.

4. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto COLCIENCIAS código 1103-14-17900. Agradecimiento especial a la VRI de la Universidad del Cauca por la administración de los recursos del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] SHIRANE, J. Ferroelectric Crystals. Dover Edition, 1993.
- [2] BRZOZOWSKI, E., CASTRO, M.S. Síntesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. J. Eur. Ceram. Soc, Vol. 20 2347-2351, 2000.
- [3] RODRÍGUEZ, M. S. Síntesis y caracterización de nanopartículas de titanato de bario, BaTiO₃, [Trabajo de grado], Universidad del Cauca, 2004.
- [4] PRADEEP P. P., SUBAS H. R. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO₂ system, Review, J. Mater. Sci, Vol. 25 1169-1183, 1990.
- [5] JOLIVET J. Metal oxide chemistry and synthesis. Jhon. Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [6] SOCRATES, G. Infrared characteristics group frequencies. Jhon. Wiley & Sons, LTD, 1994.
- [7] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. 5th edition, 1997.
- [8] BLANCO, L.M., FOURLARIS, G., RAND F., RILEY, L. F. Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification. J. Am. Ceram. Soc, Vol 82 1777-1786, 1999.