

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS DE TITANATO DE
BARIO, BaTiO₃**

SANTIAGO RODRÍGUEZ MÉNDEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2004**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS DE TITANATO DE
BARIO, BaTiO₃**

SANTIAGO RODRÍGUEZ MÉNDEZ

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Químico

Directora

Dra. SONIA GAONA JURADO
Grupo CYTEMAC – Departamento de Física

Asesora

Dra. Olga Lucía Hoyos
Departamento de Química

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO CYTEMAC
POPAYÁN
2004**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Directora _____

SONIA GAONA JURADO, Dra.
Universidad del Cauca

Jurado _____

JULIAN DIEL URRESTA, Dr.
Universidad del Valle

Jurado _____

ALVARO BASTIDAS GUSTÍN, Dr.
Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán, 17 de Diciembre de 2004

*Con todo mi amor para los seres más
especiales y que más amo de este
mundo.....*

Mis padres, mis hermanas y mi novia

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi sincera gratitud de manera muy especial a aquellas personas que han contribuido en la consecución de esta etapa de mi vida.

- La Doctora **Sonia Gaona** por su dedicación, orientación y valiosos consejos al dirigir y llevar a feliz término este trabajo. Por su amistad, voluntad y comprensión, por los conocimientos impartidos y por confiar en mis capacidades y creer que si se puede.
- A la Doctora **Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza** por sus valiosos aportes y por los conocimientos impartidos además de su contribución mi formación científica y profesional como también por la dirección en la fase inicial del trabajo y en la síntesis de la materia prima.
- A la Doctora **Olga Lucía Hoyos S**, por sus valiosos aportes, por contribuir con su conocimiento a llegar a feliz termino con el trabajo.
- Al grupo **CYTEMAC**, del departamento de Física por el apoyo de espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo, especialmente al Dr. **Jorge Rodríguez-Paez** por su importante apoyo, sus conocimientos e interés en el proyecto.
- Al Dr. **Julián Diel Urresta**, profesor de la Universidad del Valle y al Dr. **Alvaro Bastidas Gustín**, profesor de la Universidad del Cauca, quienes con su revisión aportaron para mejorar la presentación del trabajo.

- A la profesora **Cruz Marina Torres**, de la Universidad del Cauca por la toma de los espectros infrarrojos. A **Patricia Mosquera**, de la unidad de microscopía, por su invaluable asistencia y paciencia durante la observación y la toma de micrografías, como también gracias a la colaboración del compañero de química **Alci Rene Cerón** quien muy gentilmente tomó los espectros de infrarrojo para líquidos, en Astin, Sena.
- A todos **mis compañeros y amigos**, por su comprensión y los momentos brindados, no solo en la Universidad sino en el cotidiano vivir. A la **Universidad del Cauca** por brindarme las herramientas necesarias para construir el camino que elegí caminar, porque dentro de la institución pude crecer personal y profesionalmente.
- Especialmente a **mi familia**, a **mis padres**, **mis hermanas** y a **mi sole**, porque son mi soporte, vital para cumplir este sueño. Gracias de corazón.
- A la **VRI** de **Universidad del Cauca** la financiación de este trabajo y a la red **CyTED VIII.F** de Materiales Electrocerámicos la ayuda económica para poder presentar este trabajo en el VI CONGRESO NACIONAL DE ELECTROCERAMICA realizado en Catellón-España.

CONTENIDO

	Pág.
<i>RESUMEN</i> _____	<i>xvi</i>
<i>CAPÍTULO 1: TÓPICOS PRELIMINARES</i> _____	<i>17</i>
<i>1.1 INTRODUCCIÓN</i> _____	<i>20</i>
<i>1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</i> _____	<i>21</i>
<i>1.3 JUSTIFICACIÓN</i> _____	<i>20</i>
<i>1.4 OBJETIVOS</i> _____	<i>21</i>
1.4.1 OBJETIVO GENERAL _____	<i>21</i>
1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS _____	<i>21</i>
<i>1.5 MARCO TEÓRICO</i> _____	<i>22</i>
1.5.1 MATERIALES CERÁMICOS _____	<i>22</i>
1.5.2 TITANATO DE BARIO CERÁMICO (BaTiO ₃) _____	<i>25</i>
1.5.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL BaTiO ₃ _____	<i>26</i>
1.5.2.2 TRANSICIONES DE FASE ESTRUCTURAL DEL BaTiO ₃ CERÁMICO _____	<i>29</i>
1.5.2.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL BaTiO ₃ CERÁMICO _____	<i>31</i>
1.5.2.4 PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL BaTiO ₃ CERÁMICO _____	<i>32</i>
1.5.3 PIEZOELÉCTRICIDAD Y FERROELÉCTRICIDAD EN MATERIALES CERAMICOS _____	<i>33</i>
1.5.3.1 PIEZOELECTRICIDAD EN MATERIALES CERÁMICOS _____	<i>33</i>
1.5.3.2 FERROELECTRICIDAD EN CERÁMICOS _____	<i>37</i>
1.5.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE TITANATO DE BARIO CERÁMICO _____	<i>40</i>
1.5.4.1 Ruta Convencional _____	<i>41</i>
1.5.4.2 Ruta de Co-Precipitación de Hidróxidos _____	<i>40</i>

1.5.4.3 Síntesis Vía Oxalatos ó Citratos _____	40
1.5.4.4 Proceso Sol-Gel _____	41
1.5.4.5 Síntesis Hidrotermal _____	42
1.5.4.6 Síntesis Mecanoquímica _____	442
1.5.4.7 Método de Síntesis de Precursor Polimerico (método Pechini) _____	45
<i>CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</i> _____	51
2.1 <i>SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS</i> _____	52
2.1.1 Elección de los métodos de síntesis _____	52
2.2 <i>MATERIALES Y REACTIVOS</i> _____	54
2.2.1. Reactivos _____	54
2.2.2 Equipos _____	55
2.3 <i>SÍNTESIS DE TITANATO DE BARIO POR MECANOQUÍMICA</i> _____	56
2.4 <i>SÍNTESIS DE TITANATO DE BARIO POR EL MÉTODO PECHINI</i> _____	58
2.5 <i>CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS</i> _____	61
2.5.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) _____	62
2.5.2 Difracción de Rayos –X (DRX) _____	63
2.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) _____	65
<i>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i> _____	66
3.1 <i>OBTENCION DE POLVOS DE TITANATO DE BARIO, BaTiO₃</i> _____	67
3.1.1 Curvas de valoración potenciométrica _____	67
3.1.2 Seguimiento del Método de Síntesis _____	70
3.1.3 Paso 1: etilenglicol (EG) + ácido cítrico (AC) _____	70
3.1.4 Paso 2: etilenglicol (EG) + ácido cítrico (AC) + carbonato de bario _____	72

3.1.5	Paso 3: etilenglicol + ácido cítrico + carbonato de bario + butóxido de titanio	74
3.1.6	Paso 4: etilenglicol + ácido cítrico + carbonato de bario + tetrabutóxido de titanio + hidróxido de amonio	75
3.2	<i>CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	80
3.2.1	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y oxido de titanio	80
3.2.2	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio	80
3.2.5	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MÉTODO PECHINI: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio	84
3.3	<i>CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS –X (DRX)</i>	85
3.3.1	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y oxido de titanio	85
3.3.2	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio	87
3.3.3	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Nitrato de bario y tetrabutóxido de titanio	90
3.3.4	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR METODO PECHINI: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio y Nitrato de bario y tetrabutóxido de titanio	90
3.4	<i>CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (MET)</i>	93
3.4.1	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y oxido de titanio	93
3.4.2	POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR METODO PECHINI: Carbonato de bario y oxido de titanio	94
<i>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES</i>		96
4.	<i>CONCLUSIONES</i>	97
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</i>		100

<i>REFERENCIAS</i>	<u>101</u>
<i>ANEXOS</i>	<u>107</u>
A. DIVULGACION DE RESULTADOS	<u>108</u>

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Métodos de síntesis para preparación de polvos cerámicos de BaTiO ₃	54
Tabla 2. Reactivos empleados durante el desarrollo del trabajo.....	55
Tabla 3. Bandas correspondientes a caracterización FTIR y DRX de polvos nanocristales de titanato de bario tetragonal.....	79

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Celda unitaria ABO_3 tipo perovskita.	27
Figura 2. a) Polarización "Up" (b) Polarización "Down"	30
Figura 3. Celdas unitarias para las fases del $BaTiO_3$. (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrómbica y (d) romboédrica. Las flechas indican la dirección de la polarización espontánea en cada caso.	30
Figura 4. Transiciones de fase del $BaTiO_3$	31
Figura 5. Relación entre piezoeléctricos y subgrupos, sobre la base de la simetría.	35
Figura 6. Efecto piezoeléctrico en cerámicos Ferroeléctricos.....	37
Figura 7. esquematización del proceso de atricción mecánica de un polvo.....	43
Figura 8. Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un complejo metal ácido cítrico y etilenglicol.....	46
Figura 9. Curva de valoración potenciométrica. Se indican las diferentes etapas de la precipitación.	47
Figura 10. (a) Molino de bolas, (b) Estación de síntesis.....	56
Figura 11. Diagrama de flujo para la obtención de polvos de Titanato de Bario, por medio del método mecanoquímico	57
Figura 12. Diagrama de flujo para la obtención de polvos de Titanato de Bario, por medio del método Pechini.	60
Figura 13. Curva de valoración potenciométrica, pH vs Vol NH_4OH (mL) y $T(^{\circ}C)$ vs Vol NH_4OH (mL).....	68
Figura 14. FTIR paso (1): Etilenglicol + ácido cítrico	71
Figura 15. FTIR paso (2): Etilenglicol + ácido cítrico + $BaCO_3$	73
Figura 16. FTIR paso (3): Etilenglicol + ácido cítrico + $BaCO_3$ + $Ti(OBu)_4$	74

Figura 17. FTIR paso (4): Etilenglicol + ácido cítrico + BaCO ₃ + Ti(Obu) ₄ + NH ₄ OH.	75
Figura 18. FTIR paso (4): Etilenglicol + ácido cítrico + BaCO ₃ + BuTi + NH ₄ OH.....	76
Figura 19. (a) caracterización FTIR y (b) DRX de polvos nanocristales de titanato de bario tetragonal.	78
Figura 20 (a). Espectros de FTIR de muestras activadas mecánicamente durante 24 h y sin tratamiento térmico. Precursor óxido de titanio, TiO ₂	81
Figura 21. Espectros de FTIR de muestras activadas mecánicamente durante 24h TiO ₂ . (a) 700° C, (b) 800° C, (c) 900° C.....	83
Figura 22. FTIR del titanato de bario, tratamiento térmico a 800° C.....	85
Figura 23. DRX de polvos cerámicos obtenidos por mecanoquímica a partir de TiO ₂ y BaCO ₃ (a) temperatura ambiente, (b) 800° C, (c) 900° C.....	86
Figura 24. DRX de polvos cerámicos obtenidos por mecanoquímica a partir de Ti(Obu) ₄ y BaCO ₃ (a) temperatura ambiente, (b) 800° C, (c) 900° C.	88
Figura 25. DRX de polvos cerámicos obtenidos por mecanoquímica a partir de Ba(NO ₃) ₂ y TiO ₂ (a) temperatura ambiente, (b) 800° C, (c) 900° C.	90
Figura 26. DRX de polvos cerámicos de BaTiO ₃ , obtenidas por Pechini, utilizando BaCO ₃ y sometido a diferentes tratamientos térmicos.	91
Figura 27. DRX de polvos cerámicos de BaTiO ₃ , obtenidas por Pechini, utilizando Ba(NO ₃) ₂ y sometido a diferentes tratamientos térmicos.	92
Figura 28. Micrografía electrónica de partículas de titanato de bario obtenidas por el método mecanoquímico.	94
Figura 29. Micrografía electrónica de partículas de BaTiO ₃ obtenidas por el método Pechini, utilizando como precursores butóxido de titanio en ambos casos y (a) BaCO ₃ y (b) Ba(NO ₃) ₂	95

INDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Ácido cítrico	AC
Alineación eléctrica	Poling
Aleación mecánica	mA
Ángstrom	Å
Campo eléctrico aplicado	E
Carbonato de bario	BaCO ₃
Difracción de Rayos – X	DRX
Dióxido de titanio (rutilo)	TiO ₂
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	FTIR
Etilenglicol	EG
Frecuencia de vibración	ν
Grados	°
Grados Celsius	°C
Grupo carbonilo	C=O
Grupo hidroxilo	OH-
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH
Hidróxido de bario	Ba(OH) ₂
Horas	H
Ion bario	Ba ²⁺
Ion titanio	Ti ⁴⁺
Laboratorio de ciencia y tecnología de materiales cerámicos	CYTEMAC
Longitud de onda/(centímetros a la menos uno)	λ/cm^{-1}
Mayor que	>
Microscopia Electrónica de transmisión	MET

Mililitros	mL
Minutos	Min
Molécula tipo perovskita	ABO ₃
Molienda de reacción	Rm
Molienda milimétrica	Mm
Niobato de plomo y manganeso	PMN
Niobato de sodio y potasio	(Na,K)NbO ₃
Nitrato de bario	Ba(NO ₃) ₂
Permitividad dieléctrica	ϵ_r
Polarización	P
Potencial de hidrogeno	Ph
Proceso mecanoquímico	PMQ
Revoluciones por minuto	r.p.m
Susceptibilidad eléctrica	χ
Temperatura ambiente	T amb.
Tetrabutóxido de titanio	Ti(Obu) ₄
Titanato de bario	BaTiO ₃
Titanato de bario obtenido con carbonato de bario	BTC
Titanato de bario obtenido con nitrato de bario	BTN
Titanato de plomo	PT
Titanato de plomo y zirconio	PZT
Titanato de plomo, zirconio y plata	PLZT
Volumen	Vol

RESUMEN

Los materiales basados en Titanato de Bario son de gran importancia para la industria de cerámicos electrónicos. Son en cantidad, los más importantes electrocerámicos en lo que se refiere a aplicaciones microelectrónicas debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y dieléctricas. Entre algunas de sus aplicaciones, son la base de capacitores de multicapa y resistores con coeficiente de temperatura positiva.

En el trabajo de investigación que se reporta en este documento se utilizaron dos métodos de síntesis para la obtención de titanato de bario: mecanoquímica y precursor polimérico, también conocido como método Pechini. En el proceso mecanoquímico se consideraron variables tales como la naturaleza del precursor y el tiempo de molienda dejando constante la velocidad. Para realizar el proceso Pechini se tomó como precursor de titanio, tetrabutóxido de titanio y, con el fin de comparar el efecto del precursor, se trabajó con dos precursores de bario: carbonato y nitrato de bario.

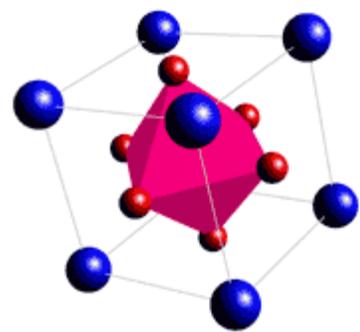
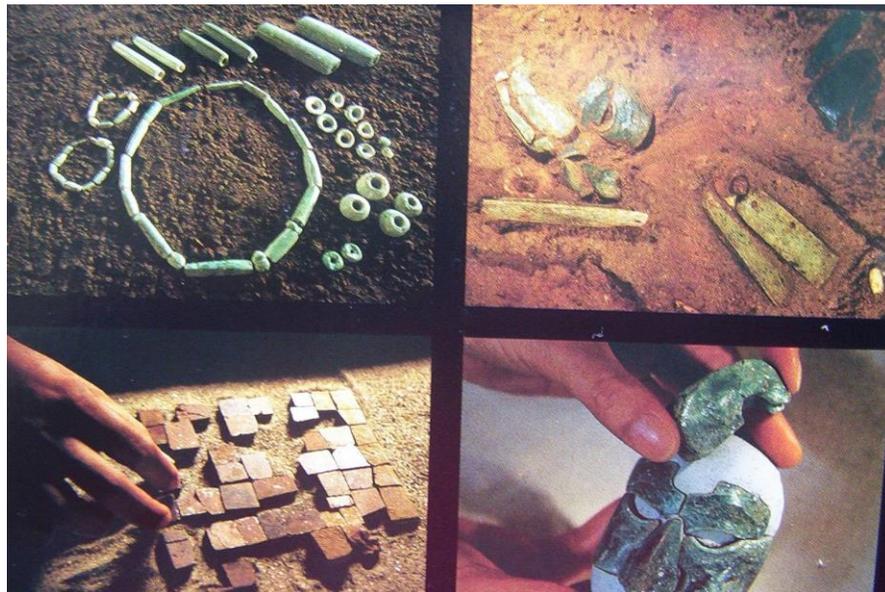
Las muestras sólidas obtenidas, tanto a partir del proceso Pechini como del proceso mecanoquímico, se trataron térmicamente a diferentes temperaturas hasta obtener el compuesto de interés, lo que fue confirmado a partir de las diferentes caracterizaciones a las que fueron sometidas las muestras.

En su orden, estas caracterizaciones fueron:

- ✓ Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) que permitió determinar los grupos funcionales y los complejos presentes en el material obtenido.

- ✓ Difracción de rayos-x (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en la muestra
- ✓ Microscopía electrónica de transmisión (MET) para conocer el tamaño y la morfología de las partículas.

Además, fue posible realizar un seguimiento de la reacción de poliesterificación por medio de FTIR, así como la formación de complejos intermediarios durante el proceso Pechini. Los resultados y conclusiones obtenidos a partir de este estudio contribuirán a la optimización del método de síntesis en los diferentes procesos seguidos en el laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos de la Universidad del Cauca, CYTEMAC.



CAPÍTULO 1: TÓPICOS PRELIMINARES

1.1 INTRODUCCIÓN

A través de la historia es posible observar la importancia de los materiales en el desarrollo de la humanidad, si bien los primeros materiales que utilizó el hombre fueron aquellos que estaban a su alcance, estos rápidamente fueron modificados y adaptados a sus necesidades.

Tal ha sido el impacto de los materiales, que algunas etapas de la civilización han sido denominadas por el tipo de material que se utilizó, por ejemplo la edad de Piedra (hasta 2000 AC), la edad de Bronce (2000 – 700 AC) y la edad de Hierro (700 AC – 100 DC). La era actual ha sido denominada como “época de los nuevos materiales” o “era de los nanomateriales” ó de la “nanotecnología”.

La era de los nuevos materiales ha abierto innumerables posibilidades en el ámbito industrial, ya que cada vez se sintetizan en laboratorio materiales con propiedades y características que posibilitan aplicaciones antes no imaginadas. Desde el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad en 1921, en un material cristalino simple (sal de Rochelle)^[1], se ha reportado una enorme gama de nuevos materiales ferroeléctricos (por ejemplo, el titanato de bario, BaTiO_3 ^[2]), lo que ha posibilitado su respectivo desarrollo tecnológico, llevando a un número significativo de aplicaciones, tanto comerciales como industriales, que pueden ser directamente atribuidas a este inusual fenómeno.

En este documento se reporta la síntesis de titanato de bario (BaTiO_3) a partir de los métodos precursor polimérico (Pechini) y mecanoquímico, los cuales permiten obtener polvos cerámicos con muy buena estequiometría, además de posibilitar un control sobre la morfología y el tamaño de partícula.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se sabe que para mejorar las propiedades de los materiales es necesario contar con una microestructura específica, ya que la respuesta que se obtenga a partir de un material determinado depende de, por ejemplo, la morfología y el tamaño de sus partículas.

Ahora bien, la microestructura de un material es controlable a partir del proceso de síntesis, siendo así, la elección cuidadosa tanto del método como de los precursores involucrados, un punto de partida crucial en el proceso de producción de materia prima de un dispositivo específico.

Las vías químicas de obtención de BaTiO_3 continúan evolucionando, estudiándose la utilización de nuevos precursores y procesos. Sin embargo, las vías químicas de síntesis de titanato de bario desarrolladas hasta ahora necesitan solucionar problemas comunes. El grado de complejidad de los procesos repercute negativamente en la reproducibilidad del polvo cerámico y en el costo económico. En algunos casos los precursores pueden llegar a ser muy caros y plantear dificultades en su manejo, bien por su inestabilidad o por su toxicidad.

En este documento se reporta el trabajo de investigación basado en la solución del problema planteado alrededor de la elección del método de síntesis más adecuado para la obtención del titanato de bario, así como de los precursores y tratamientos térmicos ideales para la obtención de polvos de tamaño nanométrico y morfología esférica.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Entre los principales materiales utilizados en la tecnología, los cerámicos son los más interesantes y complejos. Estos cristales y vidrios inorgánicos tienen un enorme rango de estructuras, propiedades y aplicaciones. Incluyen materiales que son débiles y fuertes, opacos y transparentes; aislantes, conductores y superconductores; con bajo y alto punto de fusión; diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos; dieléctricos lineales y no lineales; cristales simples, policristales y compuestos; cristales y vidrios; porosos y densos, en resumen, poseen muchas propiedades o combinaciones de propiedades no detectados en otro tipo de material.

Aun si los cristales simples tienen muchas aplicaciones (por ejemplo, la fase única de vidrio constituye una industria significativa con muchas aplicaciones importantes), la mayoría de los cerámicos avanzados, como los cementos, son una mezcla de cristal, vidrio, bordes de grano y porosidad.

El paradigma de la Ciencia de los Materiales es que el procesamiento de materiales sintéticos o naturales da origen a una estructura interna que determina las propiedades y consecuentemente la funcionalidad de los productos cerámicos. Por lo anterior, encontrar una solución al problema planteado acerca de la optimización en la producción de polvos de titanato de bario se justifica tanto desde el punto de vista “práctico” por las enormes aplicaciones tecnológicas que presenta el material estudiado, como desde el punto de vista científico, por el aporte que se hace acerca del conocimiento del comportamiento de los métodos de síntesis seguidos y de las características presentadas por el material producido a partir de precursores determinados.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

- ✓ Sintetizar y caracterizar polvos de BaTiO_3 haciendo uso de dos métodos: mecanoquímica y Pechini.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Elegir entre los dos métodos de síntesis el más adecuado para la obtención de polvos de BaTiO_3 con partículas de tamaño nanométrico y morfología determinadas.
- Estudiar los métodos de síntesis elegidos para lograr obtener un control de las características del polvo cerámico final.
- Estudiar los procesos intermedios dados durante la síntesis del polvo cerámico en el método pechini, intentando mejorarlo y optimizarlo.
- Caracterizar por medio de las técnicas disponibles, como son FTIR, DRX y MET, las muestras de polvos cerámicos de titanato de bario obtenido.

1.5 MARCO TEÓRICO

1.5.1 MATERIALES CERÁMICOS

Gran parte del inmenso avance tecnológico que se ha producido en este siglo encuentra su base en el desarrollo de nuevos materiales capaces de realizar determinadas funciones específicas de un modo más eficaz. El proceso de investigación y de desarrollo de estos materiales condiciona la posibilidad de hacer reales las expectativas creadas por los progresos del conocimiento científico teórico. Un ejemplo bastante evidente aunque no por eso menos espectacular, son las investigaciones llevadas a cabo sobre materiales semiconductores. Se puede decir sin temor a exagerar, que el transistor de estado sólido, ha cambiado la historia de la humanidad. Los puntos clave sobre los que ha tenido lugar este cambio son: capacidad, rapidez y comunicación. Se puede recoger y archivar gran cantidad de información en un espacio muy reducido, el acceso a ella o su procesamiento requiere intervalos de tiempo cortos y puede intercambiarse fácilmente salvando enormes distancias. Un ordenador personal puede ser un símbolo poderosamente descriptivo de nuestro tiempo.

Sin embargo, como consecuencia de estos avances se plantea un nuevo desafío: los sistemas inteligentes^[1]. “Un sistema inteligente” debe ser capaz de detectar información, almacenarla y/o procesarla y generar una respuesta adecuada. Por lo tanto, el diseño de un dispositivo de este tipo implica como mínimo un sensor, un actuador y un circuito de control. Utilizando este concepto de sistema inteligente se han desarrollado ya algunas aplicaciones que pueden resultar muy ilustrativas a la hora de reflejar los problemas que conllevan.

Una de ellas es la suspensión electrónica modulada (TEMS) que la firma Toyota utiliza en algunos de sus automóviles. Un sensor piezoeléctrico montado sobre un pistón amortiguador convierte los impactos del firme de la carretera en una señal eléctrica. La señal se amplifica en una unidad electrónica de control y alimenta el actuador. El actuador, también piezoeléctrico, responde con un desplazamiento sobre un sistema hidráulico modificando la fuerza que ejerce el amortiguador. El actuador consiste en un bloque de 80 ó 90 capas de PZT (titanato de plomo y circonio) que sufre deformaciones de decenas de micras y que el sistema hidráulico incrementa hasta milímetros. Todo este proceso tiene lugar en un tiempo razonable de aproximadamente 20 ms. Se puede identificar fácilmente un problema básico en las dimensiones. Si cualquiera de los componentes hubiera necesitado para su instalación un volumen demasiado grande, no hubiera sido posible incorporar este sistema en un automóvil, por lo tanto, no solo se necesitan materiales con propiedades adecuadas sino que ha de ser posible procesarlos para obtener los tamaños pequeños.

Los materiales electrocerámicos abarcan gran cantidad de compuestos con propiedades eléctricas muy variadas (el PZT es uno de ellos), mostrándose algunas de ellas inalcanzables para otros tipos de materiales^[1]. Tales propiedades les confieren más versatilidad en cuanto a sus posibles aplicaciones y abre una vía prácticamente ilimitada para obtener nuevos materiales con diferentes propiedades, mediante pequeñas modificaciones composicionales. La naturaleza cerámica es la mayor fuente de dificultades en su manipulación. La combinación entre fragilidad y dureza junto con el carácter refractario (habitualmente se necesita cocer el material a temperaturas muy altas para obtener una dosificación adecuada) hacen que desarrollar formas complejas en tamaño reducido sea un problema arduo. A menudo hay que añadir lo que tradicionalmente ha sido el punto débil de cualquier material cerámico, la reproducibilidad. Si bien se ha avanzado mucho, a medida que la necesidad de reducir dimensiones obliga a procesamientos más sofisticados, resurge la falta de reproducibilidad y la fiabilidad.

El titanato de bario (BaTiO_3) es uno de los materiales electrocerámicos clásicos, fue el primer material ferroeléctrico cerámico desarrollado y se fabrica en grandes producciones para diversas aplicaciones dentro del mercado de componentes electrónicos.

Aparentemente el descubrimiento^[2] se realizó de manera independiente en tres países a la vez alrededor de 1943, por Wainer y Salomón en E.E.U.U., Wul and Golman en Rusia y Ogawa en Japón. En 1947 se logran crecer monocristales a partir de una solución de BaCO_3 y TiO_2 en sales fundidas de BaCl_2 y solo dos años después se publica un estudio de BaTiO_3 monocristalino incluyendo química cristalina, comportamiento eléctrico y calórico, estructura de dominios y relaciones termodinámicas.

Sus propiedades dieléctricas le han convertido en un material básico en la fabricación de condensadores cerámicos, más concretamente en los condensadores cerámicos multicapa, que constituyen aproximadamente el 75% de la producción mundial de condensadores. Los condensadores cerámicos representan al sector más amplio del mercado total de cerámica para electrónica tanto en Japón y EEUU como en Europa^[1]. Lógicamente, este volumen del mercado ha motivado que se realicen esfuerzos considerables en la mejora de las propiedades dieléctricas y en la disminución de los costos de producción.

Actualmente las investigaciones se orientan hacia dos objetivos principales: el desarrollo de láminas o capas cada vez más delgadas y el aumento de reproducibilidad y fiabilidad de estas láminas. Para ello se realizan gran cantidad de esfuerzos que abarcan desde el estudio de diferentes rutas para sintetizar el compuesto, hasta la elaboración de un test adecuado para controlar la calidad del producto final.

Una de las líneas de trabajo más importante, se centra en la modificación del BaTiO_3 cerámico mediante la incorporación de dopantes, intentando obtener mejores propiedades del material cerámico final así como un comportamiento adecuado del material durante su procesamiento. Sin embargo, la utilización de dopantes plantea a su vez nuevas dificultades. Las cantidades de aditivos que se deben emplear son muy pequeñas, dificultando así la homogeneidad composicional del material tras el dopado. El resultado sería entonces un material cerámico final que presenta fuertes heterogeneidades, deteriorándose sus propiedades y mostrándose difícilmente reproducible.

1.5.2 TITANATO DE BARIO CERÁMICO (BaTiO_3)

Durante la segunda guerra mundial, la necesidad de sustituir los condensadores de mica, excesivamente frágiles, propició el estudio de materiales cerámicos basados en TiO_2 . Entre los resultados arrojados por este estudio se detectaron anomalías dieléctricas en titanatos y circonatos de iones alcalinotérreos y se descubrió el carácter ferroeléctrico del Titanato de Bario. Estas investigaciones permanecieron bajo secreto hasta que al final de la guerra se permitió la publicación de los resultados^[3].

El titanato de bario (BaTiO_3) es, a la fecha, el material ferroeléctrico más ampliamente investigado, es extremadamente interesante desde el punto de vista de la ciencia del estado sólido porque su estructura es mucho más simple que la de cualquier otro ferroeléctrico conocido, así, ofrece una gran posibilidad para un mejor entendimiento del fenómeno ferroeléctrico. Este material también es interesante desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, siendo que presenta tres importantes características:

- ✓ Es química y mecánicamente muy estable.
- ✓ Exhibe propiedades ferroeléctricas en y cerca de la temperatura ambiente.

- ✓ Puede ser fácilmente preparado y usado en forma de muestras cerámicas policristalinas^[2].

Desde los primeros pasos, posteriores a su descubrimiento, hasta nuestros días multitud de trabajos de diferentes grupos de investigación han ido contribuyendo a una mejor comprensión de los procesos físicos y químicos involucrados en la síntesis, procesamiento y aplicaciones del BaTiO₃ cerámico. No obstante y debido al carácter cerámico, existen algunos puntos que están aun sujetos a controversia. Por otra parte, el continuo avance de la electrónica ha ido aumentando el nivel de exigencia sobre el material, lo que ha obligado a ir solventando los problemas asociados a su utilización práctica, al mismo tiempo que se intentan ajustar algunos modelos teóricos que expliquen su comportamiento.

En la actualidad^[3], la mayor parte de las limitaciones que presentan el titanato de bario y los materiales basados en él, están relacionadas con su procesamiento y no con las propiedades intrínsecas del material, por este motivo sigue abierta la posibilidad tanto de mejorar su uso actual como desarrollar nuevas aplicaciones.

1.5.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL BaTiO₃

El titanato de bario presenta la misma estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO₃) la cual es conocida como estructura del tipo perovskita. Esta red cristalina es adoptada por múltiples compuestos del tipo ABO₃, donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8 – 12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno.

Una estructura típica de unidad de la celda ABO₃ se muestra en la Figura 1. Por ejemplo, la celda de la unidad de PLZT consiste en una red de octaedros de oxígeno

con iones de Zr^{4+} y de Ti^{4+} ocupando los sitios B dentro del enrejado octaédrico y los iones de Pb^{2+} y de La^{3+} situados en los intersticios (sitios A) creados por el octaedro ligado. Como resultado de la diversa valencia entre Pb^{2+} y La^{3+} , algunos de los sitios de A y de B van a estar vacantes. En el caso específico de la estructura del $BaTiO_3$, los iones bario ocupan los sitios A y los iones titanio ocupan los sitios B en la Figura 1 y no habrá sitios vacantes.

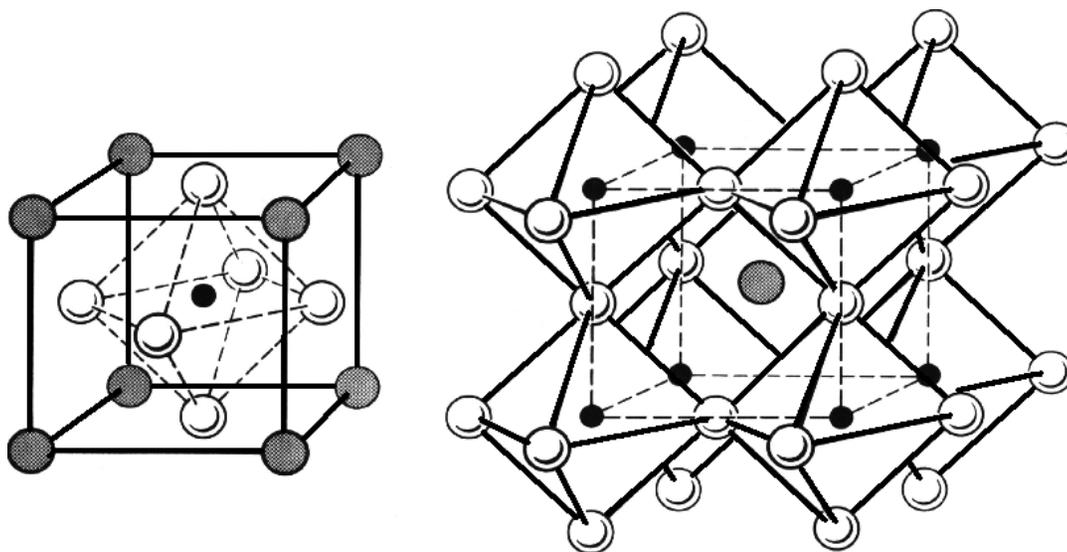


Figura 1. Celda unitaria ABO_3 tipo perovskita.



Para que se presente polarización es necesario que el material sea no-centrosimétrico. La ferroelectricidad del $BaTiO_3$ tiene su origen en su estructura de baja simetría: El ion Ti^{4+} se desplaza respecto del centro del octaedro de oxígeno distorsionando la red cúbica^[4], el desplazamiento se produce según ciertas direcciones preferentes como se ilustra en la Figura 2, donde se presenta la polarización reversible 180° para dos de los seis posibles estados de polarización producidos por el desplazamiento del catión central en el plano tetragonal.

Cuando un campo eléctrico se aplica a la celda unitaria, el ion de Ti^{4+} se mueve a una nueva posición a lo largo de la dirección del campo aplicado. Esto se debe a que el cristalito y por lo tanto, la celda unitaria, se orienta aleatoriamente haciendo que los iones se muevan solamente a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas de la celda unitaria. Es a menudo posible el caso que un movimiento iónico individual se aproxime solamente cerca de la alineación con el campo eléctrico. Sin embargo, cuando ocurre este movimiento iónico, conduce a un cambio macroscópico en las dimensiones de la celda unitaria y del cerámico en su totalidad. El cambio dimensional puede ser tan grande como algunas décimas de un porcentaje de alargamiento en la dirección del campo y aproximadamente la mitad de esa cantidad en las otras dos direcciones ortogonales^[1].

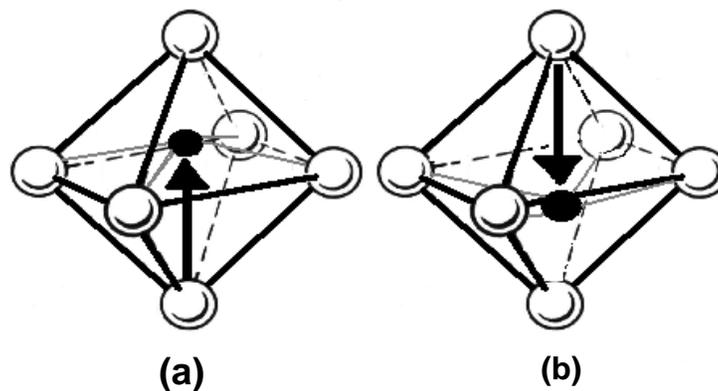


Figura 2. a) Polarización “Up” (b) Polarización “Down”

La dislocación mostrada en la Figura 2 ocurre a lo largo del eje de c en una estructura tetragonal, aunque debe ser entendido que también puede ocurrir a lo largo de los ejes ortogonales a o b , así, las graficas de "*polarización up*" y "*polarización down*" muestra solo dos de las seis posiciones posibles de la polarización permanente.

Cuando se tienen muchas celdas unitarias orientadas de modo que se tenga una “up” adyacente a otra “down”, semejante a un interruptor, se hace referencia a la

reorientación del dominio o conmutación. Las áreas homogéneas del material con la misma orientación de la polarización son denominadas como dominios, con la barrera del dominio existiendo entre áreas de distinta orientación de la polarización.

1.5.2.2 TRANSICIONES DE FASE ESTRUCTURAL DEL BaTiO_3 CERÁMICO

Normalmente, los materiales cerámicos se calientan a altas temperaturas durante el procesamiento de síntesis para aumentar la velocidad de la reacción química y desarrollar una microscopía deseada. El número, tipo y distribución física de las fases están, por tanto, determinadas por el equilibrio de fase y la *historia térmica* del material. Por tal motivo es importante tener una descripción gráfica del comportamiento a alta temperatura del sistema multicomponente que permita determinar las fases y las temperaturas de transición entre dichas fases.

El titanato de bario difiere de otros materiales ferroeléctricos, en el hecho de que las transiciones de fase pueden ocurrir a temperaturas bajas^[2], la fase tetragonal es estable a temperaturas entre 120°C hasta 5°C. Por debajo de 5°C una nueva fase aparece, la cual tiene una simetría ortorrómbica. Esta fase es todavía ferroeléctrica, pero la dirección de la polarización espontánea es ahora paralela a una de las direcciones del cubo original. Esto es usado para considerar a la celda unitaria ortorrómbica, estable por debajo de 5°C, como una distorsión de la celda cúbica original, la cual es estable por encima de 120°C. Esta distorsión consiste en una elongación de una de las caras diagonales del cubo original (dirección polar), y una compresión de otra cara diagonal (Figura 3).

Por otra parte, existen además doce direcciones equivalentes en la fase cúbica y doce direcciones posibles de polarización espontánea en la fase ortorrómbica. Para la mayoría de los propósitos, es necesario retener ejes casi paralelos al borde del cubo original. La distorsión romboedrales consiste en un alargamiento de la celda

cúbica original a lo largo de una de los cuerpos diagonales. Como hay ocho ejes equivalentes en la red cúbica, hay también muchas direcciones permitidas de polarización espontánea en la fase romboedra. La fase ortorrómbica del titanato de bario es estable desde 5°C hasta -90°C. A -90°C, ocurre una tercera fase de transición y hay un cambio en la simetría cuando se enfría, de ortorrómbica a romboedra, el eje polar se encuentra a lo largo de una de las direcciones del cubo original. En el caso del BaTiO₃ la simetría cúbica es estable por encima de 120°C hasta temperaturas muy altas (aproximadamente 1460°C) en las cuales aparece la fase hexagonal.

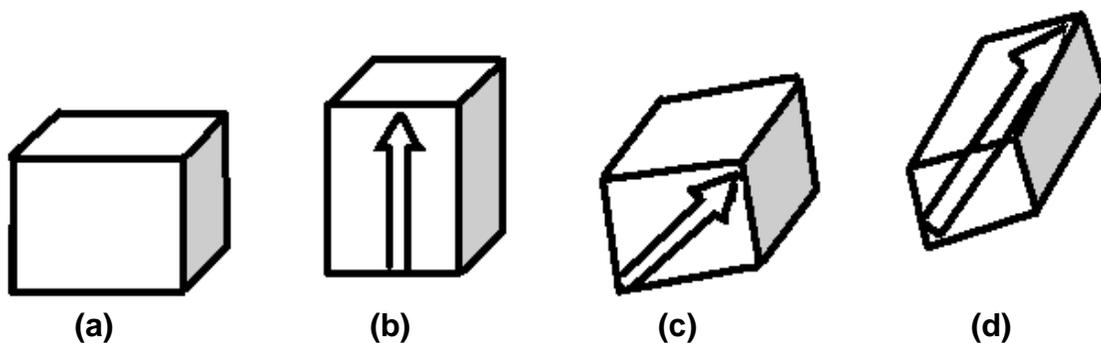


Figura 3. Celdas unitarias para las fases del BaTiO₃. (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrómbica y (d) romboédrica. Las flechas indican la dirección de la polarización espontánea en cada caso.

La fase tetragonal del titanato de bario ha sido objeto de la mayoría de las investigaciones pertinentes a este cristal, debido a que esta fase es estructuralmente simple y también estable a temperatura ambiente.

Las transiciones de fase estructural para el BaTiO₃ se presentan en la figura 4.

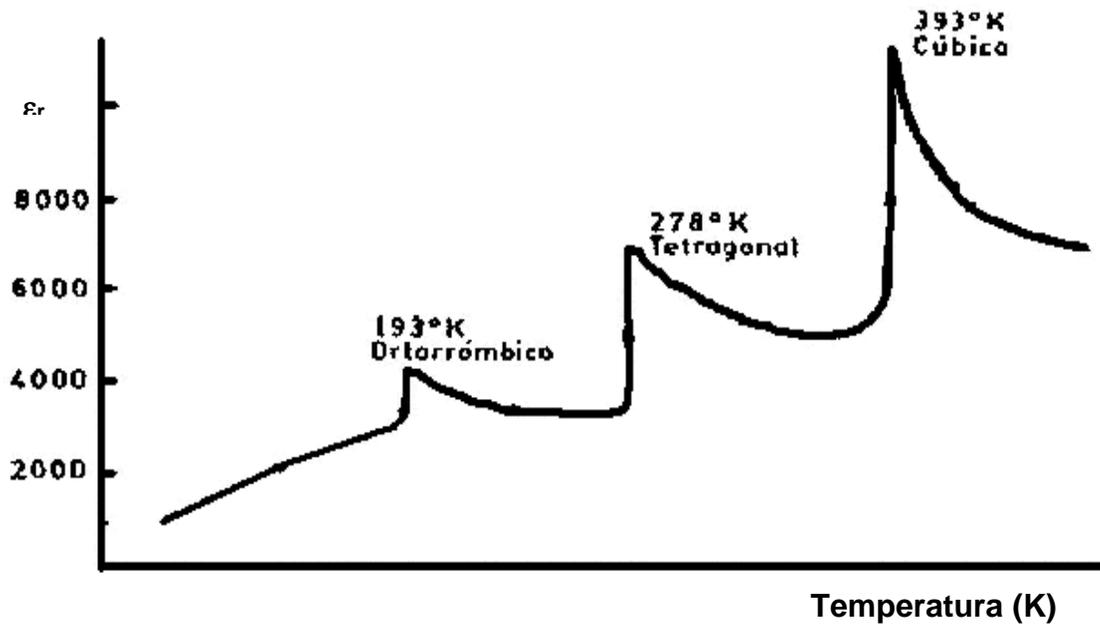


Figura 4. Transiciones de fase del BaTiO₃.

1.5.2.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL BaTiO₃ CERÁMICO

Se pueden observar diferencias significativas en las propiedades eléctricas del titanato de bario a temperatura ambiente, respecto a su estado de pureza, registrando oscilaciones en el valor de la resistividad de más de 10 ordenes de magnitud. Para explicar mejor este comportamiento, veamos que el titanato de bario puro (sin compuestos modificadores) a dicha temperatura es un buen aislante con un valor de resistividad entre $10^9 - 10^{12}$ ohm - cm, presentando un salto energético entre la banda de valencia y la de conducción de $3\text{eV}^{[5]}$. Sin embargo, dependiendo de pequeñas variaciones en la composición o del contenido de impurezas, puede mostrar semiconducción tipo *n* a temperatura ambiente. La semiconducción se atribuye a la generación de Ti^{3+} y vacantes de oxígeno^[6]. En este caso, se tiene un comportamiento semiconductor del tipo de valencia controlada, donde el mecanismo de transporte de carga se ajusta a un modelo de polarones^[8].

Los fenómenos que originan tales diferencias (por ejemplo el de la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+}) tienen lugar a la elevada temperatura que requieren la síntesis y la sinterización del material cerámico. Los procesos que ocurren a dichas temperaturas se reflejan en la microestructura que presenta el $BaTiO_3$ y determinan la concentración y distribución de defectos cristalinos e impurezas. A su vez, esto condiciona las propiedades eléctricas del material final. En líneas generales, características microestructurales como el tamaño de grano o la porosidad, ejercen una influencia decisiva sobre los valores de constante y pérdida dieléctricas.

1.5.2.4 PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL $BaTiO_3$ CERÁMICO

La naturaleza ferroeléctrica del $BaTiO_3$ da como origen un valor de permitividad dieléctrica (ϵ) elevado, presentando un máximo muy pronunciado en la *temperatura de Curie*. Se define la temperatura de Curie como aquella a la cual se produce la transición del estado ferroeléctrico (simetría tetragonal) al estado eléctrico (simetría cúbica) como se observa en la Figura 4.

Las propiedades dieléctricas del titanato de bario cerámico puro vienen determinadas por la microestructura que se desarrolla durante la sinterización. Algunos aspectos comunes a todos los materiales cerámicos como son, el tamaño de grano, la porosidad y la presencia de segundas fases, modifican los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas que presenta el material. Sin embargo, uno de los puntos más importantes en el Titanato de Bario reside en la formación de dominios en el interior de los granos.

1.5.3 PIEZOELÉCTRICIDAD Y FERROELÉCTRICIDAD EN MATERIALES CERAMICOS

Muchos materiales son *paraeléctricos*. Esto significa que la polarización puede ser inducida por la aplicación de un campo eléctrico aun en la ausencia de dipolos eléctricos permanentes. La polarización se incrementa linealmente con la aplicación del campo dentro de un rango determinado y la proporcionalidad entre el campo aplicado (E) y la polarización (P) es la susceptibilidad dieléctrica (χ):

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (1)$$

La constante dieléctrica (κ) y la susceptibilidad están relacionadas por: $\kappa = 1 + \chi$. El mecanismo responsable del comportamiento paraeléctrico es la distorsión de iones individuales y la polarización de moléculas.

Los cristales *ferroeléctricos* son polares: presentan un dipolo eléctrico permanente a nivel de celda unitaria como resultado de un arreglo atómico local. Este dipolo eléctrico se alinea espontáneamente con los de las celdas unitarias adyacentes, dando como resultado una polarización neta a lo largo de muchas celdas unitarias. Este fenómeno puede ocurrir solo en estructuras cristalinas no-centrosimétricas. La definición que caracteriza a los ferroeléctricos es que la dirección de la polarización es variable: ella puede cambiar de dirección (hasta un límite que es determinado por la simetría del cristal) bajo la aplicación de un campo eléctrico suficientemente alto. Muchos cristales son polares, pero, a menos que presenten polarización variable, no se consideran como ferroeléctricos.^[1]

1.5.3.1 PIEZOELECTRICIDAD EN MATERIALES CERÁMICOS

La piezoelectricidad es una característica que poseen un selecto grupo de materiales. Fue descubierta en 1880 por Jacques y Pierre Curie durante su estudio

sistemático del efecto de la presión en la generación de la carga eléctrica por cristales tales como el cuarzo.

La palabra "piezo"; se deriva del griego que significa "presión"; por lo tanto, la piezoelectricidad es la generación de electricidad como resultado de una presión mecánica. Cady ^[1] define la piezoelectricidad como la "polarización eléctrica producida por la tensión mecánica en los cristales que pertenecen a ciertas clases".

Una comprensión del concepto de la piezoelectricidad en sólidos comienza con una comprensión de la estructura interna del material; para tal propósito se considerará un solo cristalito. Este cristalito tiene una composición química definida y, por lo tanto, se compone de los iones (átomos con la carga positiva o negativa) obligados a ocupar posiciones en una relación de repetición específica el uno al otro, acumulando la estructura o el enrejado del cristal. La unidad de repetición más pequeña del enrejado se llama la celda unitaria y la simetría específica poseída por la celda unitaria determina si es posible que la piezoelectricidad exista en el cristal. Además, la simetría de una estructura interna de cristales se refleja en la simetría de sus características externas (principio de Neumann's)^[9]. Los elementos de la simetría que son utilizados por los cristalógrafos para definir la simetría alrededor de un punto en espacio, ej, el punto central de una celda unitaria, son (1) un centro de la simetría, (2) los ejes de rotación, (3) los planos espejo, y (4) las combinaciones de éstos.

Todos los cristales se pueden incluir en una de 32 diversas clases o grupos puntuales que utilizan estos elementos de simetría, según lo observado en la Figura 5.

Estos 32 grupos puntuales son subdivisiones de siete sistemas cristalinos básicos que son, en orden de simetría ascendente, triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, rombohedral (trigonal), hexagonal, y cúbico. De los 32 grupos puntuales, 21 clases son no-centrosimétrico (como en el caso de la ferroelectricidad, condición

necesaria para que la piezoelectricidad exista) y 20 de éstos son piezoelectricos. Una clase, aunque carece de un centro de simetría, no es piezoelectrica debido a otros elementos combinados de simetría.

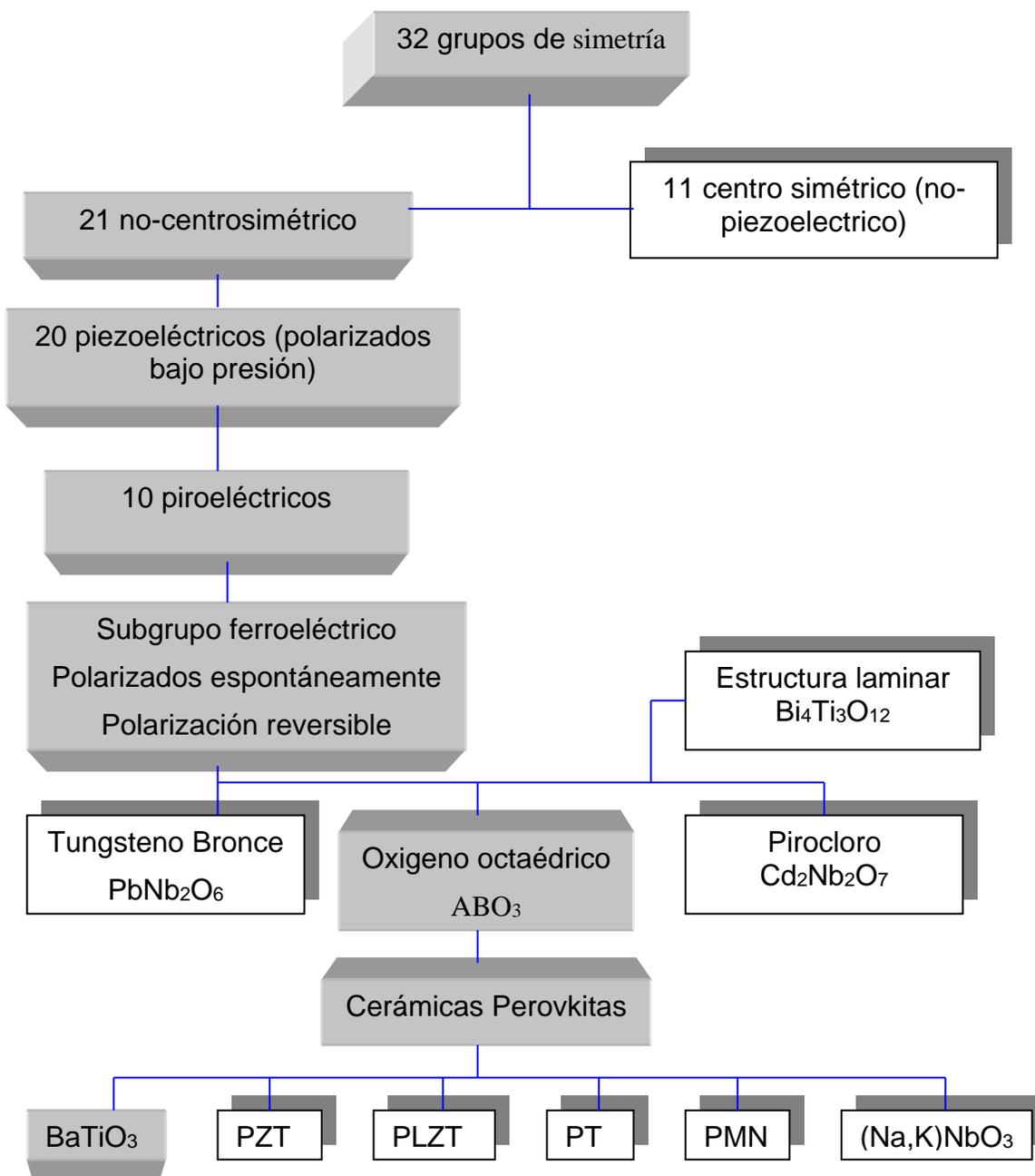


Figura 5. Relación entre piezoelectricos y subgrupos, sobre la base de la simetría.

Como ya fue mencionado, la carencia de un centro de simetría es de gran importancia para la presencia de la piezoelectricidad si se considera que una tensión homogénea es centrosimétrica y no puede producir un resultado de tipo antisimétrico, tal como una polarización. Ahora, si el material carece de un centro de simetría, un movimiento neto de los iones positivos respecto a los negativos (como resultado de la tensión) producirá dipolos eléctricos, es decir, polarización. Además, para esos materiales que sean piezoeléctricos pero no ferroeléctricos (es decir, no poseen la polarización espontánea), la tensión en sí es el único medio por el cual los dipolos son generados. Para la piezoelectricidad, el efecto es lineal y reversible, y la magnitud de la polarización es dependiente de la magnitud de la tensión.

El proceso *poling* (alineación eléctrica) es el elemento crítico para poder utilizar el efecto piezoeléctrico en un cerámico ferroeléctrico. Sin *poling* el cerámico es inactivo, aunque cada uno de los cristalitas individuales es piezoeléctrico por sí mismo. Con *poling*, el cerámico llega a ser extremadamente útil, siempre que se manipule dentro de un rango de temperatura pre-determinado, ya que si se somete a temperaturas superiores a cierto límite se pierde su polarización y toda la orientación de polarización producida por el proceso^[10].

Dos efectos son operativos en cristales piezoeléctricos en general, y en cerámicos ferroeléctricos en particular: el efecto directo y el efecto inverso. El efecto directo, conocido como *generador* se define como el fenómeno por el cual se genera una polarización eléctrica a partir de una tensión mecánica, mientras que el efecto inverso, conocido como *motor*, se asocia al movimiento mecánico generado por el uso de un campo eléctrico. Ambos efectos se ilustran en la Figura 6 donde se esquematizan de un modo de fácil comprensión.

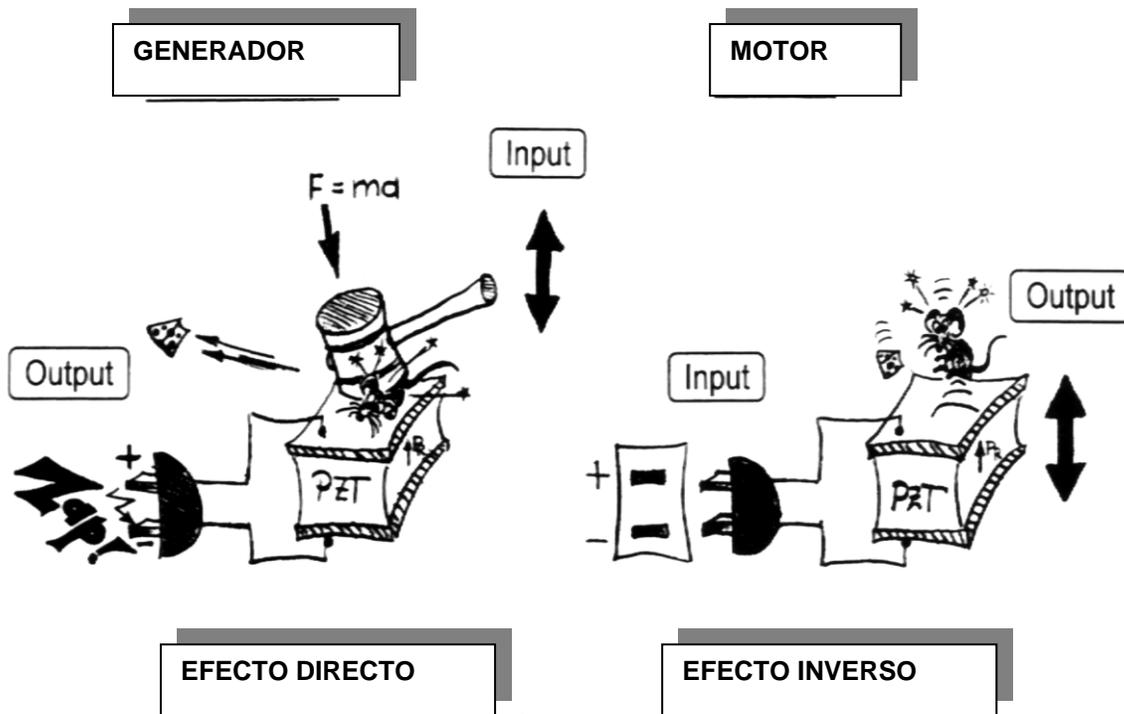


Figura 6. Efecto piezoeléctrico en cerámicos Ferroeléctricos

1.5.3.2 FERROELECTRICIDAD EN CERÁMICOS

En la Figura 5 se muestran las 10 clases cristalinas, fuera de las 20 posibles piezoeléctricas, que se señalan como piroeléctricas. Este grupo de materiales posee la característica inusual de polarización permanentemente dentro de una gama de temperaturas dada. Los cristales piroeléctricos, tales como tourmalita y wurtzita, a menudo son denominados materiales polares, haciendo referencia al eje polar único que existe dentro del enrejado.

Un subgrupo de piroeléctricos polarizados espontáneamente, el cual es una categoría muy especial de materiales, se conoce como *Ferroeléctricos*. Similar a los materiales piroeléctricos, los ferroeléctricos poseen dipolos espontáneos; sin

embargo, al contrario de los piroeléctricos, estos dipolos son reversibles por un campo eléctrico de una cierta magnitud. Así, las dos condiciones necesarias para que un material sea clasificado como ferroeléctrico son:

- ✓ La existencia de la polarización espontánea.
- ✓ Una reorientación demostrada de la polarización.

En la Figura 5 se muestran también cuatro tipos de cerámicos ferroeléctricos como subcategorías del grupo general de materiales ferroeléctricos, con los ejemplos típicos que representan el tipo basado en la unidad estructural de la celda: (1) el grupo del tungsteno-bronce, (2) el grupo del oxígeno octaédrico, (3) el grupo del pirocloro, y (4) el grupo de la estructura del bismuto. De éstos, el segundo grupo (tipo perovskita ABO_3) está en gran medida dentro la categoría más importante, desde el punto de vista tecnológico e industrial. Las familias de composiciones que se listan en la Figura 5 ($BaTiO_3$, PZT, PLZT, PT, PMN, y $(Na,K)NbO_3$) representan los cerámicos ferroeléctricos más fabricados en el mundo actualmente^[1].

1.5.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE TITANATO DE BARIO CERÁMICO

El paradigma de la Ciencia de los Materiales es que el procesamiento de materiales, tanto sintéticos como naturales, da origen a una estructura interna que determina las propiedades y consecuentemente la funcionalidad de los productos cerámicos. Además, es claro que en la producción de materiales sintéticos resulta fundamental contar con un polvo cerámico de buena calidad para poder desarrollar un material de prestaciones elevadas. Por tales motivos, la elección del método de síntesis apropiado es factor clave en la obtención del producto deseado. El paso siguiente es realizar el tratamiento térmico y la caracterización adecuada del material.

El método clásico para sintetizar polvo cerámico de $BaTiO_3$, consiste en mezclar y calcinar carbonato de bario y óxido de titanio (TiO_2), implicando una serie de etapas

que impiden alcanzar el grado de pureza y homogeneidad que requieren muchas de las aplicaciones actuales. Algunos compuestos del sistema Ba–Ti resultan imposibles de sintetizar como una única fase por esta vía.

En general esta vía de obtención clásica en todos los materiales cerámicos, ha ido dando paso a una serie de nuevos y variados métodos que se conocen en la literatura anglosajona como “wet chemical routes”. Algunos de ellos ya se han desarrollado comercialmente produciendo polvos cerámicos de BaTiO₃ de elevada pureza y homogeneidad^[1].

El método de procesamiento que uno seleccione para preparar los polvos de BaTiO₃ depende en gran medida del costo, pero lo más importante es el fin de la aplicación de ellos.

Entre los métodos o rutas de síntesis podemos destacar la ruta convencional^[11], ruta de coprecipitación de hidróxidos^[12], síntesis vía oxalatos o citratos^[13], proceso sol–gel^[14], síntesis hidrotermal^[15] y los que se utilizarán en el desarrollo de este proyecto: Mecanoquímica^[16] y Pechini^[17]. Se hará a continuación una breve exposición de la naturaleza de estos métodos de síntesis.

1.5.4.1 Ruta Convencional

Para poder obtener titanato de bario se promueve la reacción en estado sólido entre el carbonato de bario y el óxido de titanio. El mecanismo de formación del BaTiO₃ ha sido ampliamente discutido en la literatura y puede resumirse en tres pasos básicos [18-19]:

La utilización de atmósferas de CO₂ o N₂ a 1100° C puede suprimir la formación de la fase intermedia de Ba₂TiO₄. El carbonato de bario es un compuesto muy estable y su descomposición térmica, en presencia de TiO₂, comienza a temperaturas del orden

de 700°C [20]. De igual forma, el hecho de que la reacción se produzca por difusión de Ba^{2+} implica altas temperaturas (por encima de 1000°C) y tiempos de reacción largos, lo que indica una tendencia a la aparición de segundas fases remanentes. Características de los precursores ($BaCO_3$ y TiO_2) tales como pureza, morfología, tamaño de partícula y el estado cristalino del polvo modifican la proporción de fases secundarias que se forman y la temperatura a la que se completa la reacción, dando lugar a polvos cerámicos de $BaTiO_3$ con propiedades y comportamientos de densificación bien referenciados[21]. En cualquier caso, las consecuencias de estas altas temperaturas sobre la morfología del polvo cerámico son la presencia de heterogeneidades y elevados tamaños de grano (aproximadamente un 72% mayores que los granos de TiO_2 iniciales[22]). El grado de pureza del producto final viene limitado por el de los óxidos de partida, y por la contaminación producida como consecuencia de las distintas etapas del proceso cerámico.

1.5.4.2 Ruta de Co-Precipitación de Hidróxidos

La técnica desarrollada por Mazdiyasi y colaboradores[23-24] utiliza la descomposición hidrolítica simultánea del etóxido de titanio e isopropóxido de bario.

El tratamiento térmico posterior, entre 500° C y 700° C, elimina el carbón residual. La formación de $BaCO_3$ se evita trabajando en una atmósfera inerte. El producto resultante está perfectamente cristalizado y presenta una pureza muy elevada. Una de las ventajas de este proceso es la facilidad para efectuar dopados homogéneos introduciendo en la disolución el agente dopante.

1.5.4.3 Síntesis Vía Oxalatos ó Citratos

Estos dos procesos de síntesis son análogos. Consisten en precipitar un precursor de titanato de bario que es una sal compleja doble de bario y titanio tipo oxalato o citrato[25-26]. En el caso de oxalatos, se precipita una solución ácida de $TiOCl_2$ y $BaCl_2$

en ácido oxálico obteniendo unas partículas grandes (50 – 100 μm) de oxalato doble, $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La reacción se produce de modo similar a la que se da en la vía tradicional: el tratamiento térmico de oxalato origina la aparición del carbonato $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$, y este se descompone por encima de 700°C para formar BaTiO_3 ^[27].

Este proceso se utiliza industrialmente para la producción de polvos cerámicos destinados a la fabricación de condensadores y termistores. Los materiales cerámicos así obtenidos presentan una pureza mayor que los desarrollados por vía convencional, siendo las partículas menores y más homogéneas^[26].

1.5.4.4 Proceso Sol-Gel

Los soles coloidales pueden prepararse a partir de diferentes compuestos tipo alcóxidos, acetatos o hidróxidos^[14]. La gelificación se realiza eliminando los iones estabilizantes o el agua. El paso de secado determina la morfología y el tamaño del polvo cerámico resultante. La pirólisis se puede efectuar a diferentes temperaturas según las características de cada gel. De un modo similar a como ocurre en el caso de oxalatos y citratos, puede producirse BaCO_3 en algún momento de la síntesis. En general, la descomposición térmica de sales dobles de Ba-Ti o geles de ácidos orgánicos con contenido de aniones, forman carbonatos intermedios^[28-29].

A pesar de que la morfología de los polvos cerámicos resultantes es desfavorable debido al fuerte estado de agregación de las partículas, la técnica sol-gel ofrece muchas ventajas entre las que se pueden mencionar: elevada pureza, control preciso de la estequiometría, homogeneidad molecular, facilidad para conformar diferentes volúmenes (por ejemplo, capas delgadas y fibras) y bajas temperaturas de síntesis. Algunos precursores como el acetato de bario se manipulan fácilmente y son económicos, pero el proceso es sofisticado y aún se necesitan optimizar muchos parámetros, mejorar la reproducibilidad y el costo de cara a su uso comercial.

1.5.4.5 Síntesis Hidrotermal

La vía hidrotermal^[15] es uno de los métodos de síntesis más interesantes en la actualidad, ya que las temperaturas a las que se realiza la síntesis son muy bajas y sus precursores no son demasiado costosos. Sin embargo, presenta un inconveniente muy notable en lo que se refiere al control de la estequiometría del producto final: la reacción tiende a quedarse incompleta ocasionando el desvío de la estequiometría hacia un exceso de Ti^{4+} . Esto se puede intentar corregir utilizando un exceso de bario, lo que origina la presencia de carbonato de bario precipitado sobre la superficie de las partículas de BaTiO_3 que se han formado^[30].

Generalmente, los polvos preparados por vía química necesitan un tratamiento térmico posterior a temperaturas relativamente elevadas para eliminar residuos orgánicos, agua absorbida o pequeñas cantidades residuales de carbonato de bario.

1.5.4.6 Síntesis Mecanoquímica

Los procesos mecanoquímicos (PMQ) utilizan energía mecánica para activar reacciones químicas y cambios estructurales. Estos procesos, aunque considerados nuevos, datan de la historia temprana de la humanidad (ej, los procesos de maceración). Después de éstas tempranas aplicaciones, el campo de la mecanoquímica ha tenido una historia cada vez más rica, adquiriendo interés en mineralogía, procesamiento cerámico, y la industria metalúrgica. Los objetivos típicos de este proceso de síntesis son: reducción del tamaño de partícula, aleación en estado sólido y cambios morfológicos de partícula^[16].

Una amplia variedad de sistemas de molienda han sido desarrollados para diferentes propósitos. Sobresalen tres tipos de procesos mecanoquímicos: La *molienda mecánica* (mm), *aleación mecánica* (mA), y la *molienda de reacción* (Rm). La mm hace referencia a la molienda de un metal o de un compuesto puro que esté en un

estado de equilibrio termodinámico al comienzo de la molienda. El mA se refiere específicamente a la formación de aleaciones de precursores elementales durante el proceso en un molino de bolas. Rm utiliza el proceso mecánico para inducir reacciones químicas.

La producción de nanopartículas empleando el proceso mecanoquímico requiere del uso de los precursores adecuados; muy a menudo se emplean como material precursor reactivos tales como óxidos, carbonatos, sulfatos, cloruros, fluoruros e hidróxidos.

La acción de molienda induce la cinética de reacción entre los precursores, lo que da como resultado una mezcla íntima y un refinamiento de la estructura del grano a escala nanométrica, permitiendo que la reacción ocurra durante el periodo de molienda (ver Figura 7). Las reacciones químicas, que requieren normalmente altas temperaturas, se pueden activar durante la molienda a temperatura ambiente. Posteriormente se forma el producto que resulta en granos individuales de tamaño nanométrico en una matriz del subproducto, en tiempo relativamente corto. En algunos procesos es útil acompañar la molienda con un tratamiento térmico a baja temperatura para asegurar que la reacción sea completa antes de que el subproducto se quite, obteniéndose nanoaglomerados puros del nanopolvo.

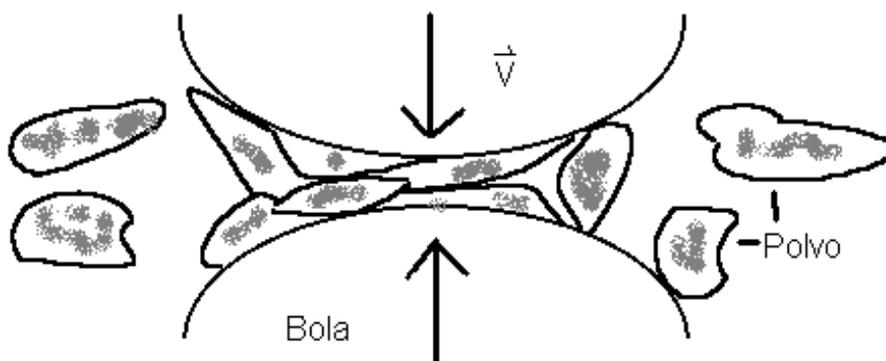


Figura 7. esquematización del proceso de atricción mecánica de un polvo.

El proceso mecanoquímico tiene las siguientes ventajas:

- ✓ Metales refinados.
- ✓ No hay reacciones de combustión.
- ✓ Producción del polvo ultrafino (Tamaño de grano nanométrico).
- ✓ Extensión de límites de solubilidad.
- ✓ Refinamiento de la matriz microestructural.
- ✓ Síntesis de fases cristalinas nuevas.
- ✓ Posibilidad de alear elementos de difícil aleación.
- ✓ Reacciones de estado sólido a escala apta.

Una característica importante del PMQ es el refinamiento de la microestructura (es decir, tamaño de grano y tamaño de partícula) asociado a la deformación de la partícula, a la fractura, y a procesos de soldadura durante la colisión de los polvos contra las bolas. La energía que se transmite a los polvos cristalinos durante la molienda da como resultado una estructura de celda dislocada que se convierte en granos nanoestructurados al azar con el aumento de tiempo de molienda. Mientras que los tamaños de grano nanométrico se desarrollan durante el PMQ, los tamaños de la partícula de polvo disminuyen generalmente, hasta niveles micrométricos.

Se ha demostrado que la activación mecánica aumenta sustancialmente la cinética de reacciones químicas de estado sólido, tales como reacciones de oxidación-reducción. Durante la molienda las zonas de reacción aumentan con la disminución de los tamaños de partícula y de grano y con los acontecimientos repetidos de fractura y de soldadura de la partícula. Por consiguiente, las reacciones que se requieren para la separación de fases hasta la obtención del producto final, que con otros métodos requerirían altas temperaturas, en un molino de bolas ocurrirán a bajas temperaturas sin necesidad de calentamiento externo. Así, el molino de bolas puede llegar a ser considerado como un reactor químico, en el cual una amplia gama de reacciones químicas puede ser iniciadas mecánicamente.

1.5.4.7 Método de Síntesis de Precursor Polimérico (método Pechini)

El método *Pechini* requiere de un medio acuoso formado por un polialcohol y ácido cítrico^[11]. En esta solución son solubles un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea del polialcohol y de ácido α -hidrocarboxílico en el sistema, facilita el proceso de poliesterificación. Así, esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos^[17].

El proceso consiste en la adición de las sales, en la proporción estequiométrica deseada, sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Posteriormente se mezclan con agitación continua, obteniéndose finalmente una disolución líquida transparente. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que posteriormente, por calentamiento, experimentarán polimerización dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas inferiores a 450°C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina. Este hecho facilita el tener un mayor control en la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Por tanto, se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes con las siguientes características:

- ✓ una pureza tan alta como la de los materiales de partida.
- ✓ homogeneidad a escala atómica.
- ✓ tamaño de partícula muy pequeño, del orden de cientos de Å.

La idea general indicada por Pechini^[11] es la de obtener una resina poliéster comprendiendo cadenas macromoleculares en las cuales varios iones metálicos

pueden ser uniformemente distribuidos, tal como se esquematiza en la Figura 8. Muchos de los iones metálicos, excepto los cationes monovalentes forman complejos quelatos muy estables con el ácido cítrico, debido a que este tiene tres grupos ácido carboxílico y un grupo alcoholico en una sola molécula. La mayoría de estos complejos metal – ácido cítrico son solubles en solventes tales como agua y etilenglicol, lo cual asegura una perfecta mezcla de iones metálicos a nivel molecular. La esterificación del ácido cítrico ocurre fácilmente en presencia de etilenglicol a temperaturas moderadas (alrededor de 100°C), siendo que el calentamiento prolongado de la solución promueve la poliesterificación conduciendo a una resina polimérica transparente precursora.

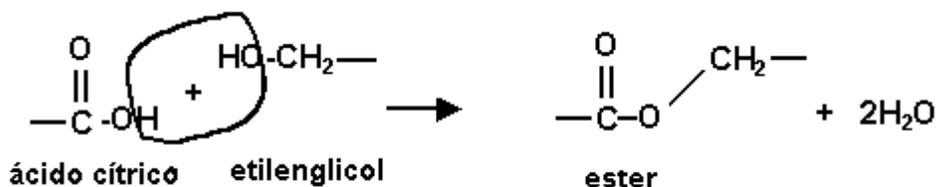


Figura 8. Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un complejo metal ácido cítrico y etilenglicol

Un punto de vital importancia es obtener un precursor polimérico homogéneo con exactamente la misma estequiometría que la del producto final deseado, ya que, debido a la alta estabilidad térmica del complejo metal-ácido cítrico, a temperaturas de operación (típicamente alrededor de 100°C) los iones metálicos pueden ser inactivados en la malla polimérica, preservándose la relación estequiométrica de la solución de partida.

El calentamiento de la resina polimérica a altas temperaturas (cerca de 300°C), causa un quiebre del polímero y, como consecuencia se tendrá una disminución en la segregación de los cationes. Además, debido a la existencia de la malla altamente viscosa, durante la pirolisis se tendrá una baja movilidad de los cationes en la malla.

Esto representa una ventaja del proceso de síntesis, especialmente cuando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes complicados para los que es crucial obtener un precursor polimérico con elementos bien intercalados.

Una clave para la síntesis sucesiva de compuestos puros por el método de complejo polimerizado, Pechini, es el entendimiento de la química en solución, en particular la formación de complejos quelatos metálicos en varios solventes y el comportamiento de la polarización. Por tal motivo es de gran interés el realizar investigaciones que conlleven no solo a la obtención de un producto final sino que permitan conocer acerca de la química involucrada en el proceso.

Con esta inspiración, en la investigación reportada en este documento se trabajó con el proceso de síntesis por el método *Pechini modificado* que consiste en llevar el sistema a pH básico. Para esto se hace necesario graficar las *curvas de valoración potenciométrica*, las cuales son curvas que miden la variación del potencial de Hidrógeno (pH) de la solución contra el volumen de la base adicionada. Tales curvas tiene la siguiente forma:

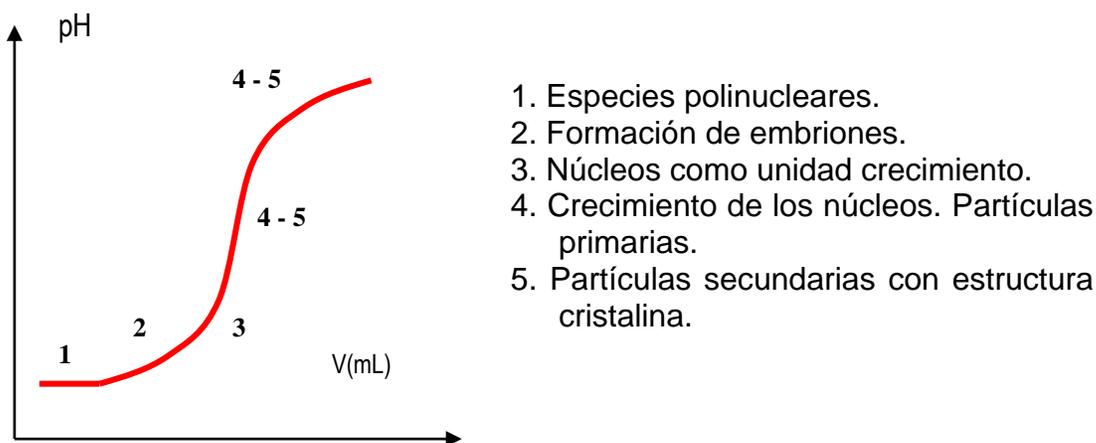


Figura 9. Curva de valoración potenciométrica. Se indican las diferentes etapas de la precipitación.

Entre los valores de pH que marcan el inicio y final del comportamiento no lineal se encuentra el valor del pH conocido como *punto de equivalencia*. Este valor no es fácilmente obtenido a partir de la curva entre pH y volumen, por lo que se hace necesario tomar la derivada del gráfico. Para ello se superponen ambos gráficos (pH vs volumen, derivada) y en el punto medio de los picos de la derivada se obtiene los puntos de equivalencia. El pH o punto de equivalencia marca el pH óptimo de nucleación y crecimiento de los núcleos y es el valor de pH hasta donde se ha de llevar el sistema para evitar procesos de redispersión de la fase sólida.

Entre los pocos resultados que pueden ser obtenidos a partir de la literatura, hay algunos que, por ejemplo, correlacionan morfología de partícula y aglomeraciones con la descomposición térmica de los precursores en el método Pechini. Lessing^[31] sugirió que los polvos nanoaglomerados no se pueden obtener con la calcinación del precursor denso y rígido del polímero. Tai y Lessing^[32] identificaron la necesidad de controlar el cociente del etilenglicol al ácido cítrico para obtener los precursores porosos suaves que se requieren con el objetivo de obtener partículas libres o débilmente aglomeradas. Un exceso del etilenglicol o del ácido cítrico puede retardar la extensión del polímero o promover las reacciones complejas que pueden afectar la morfología del polvo. Se encontró que un exceso del polímero (ácido cítrico más el etilenglicol) promueve la formación de aglomeraciones fuertes, debido al calor de combustión excesivo que se genera durante la quemadura del material orgánico. Una cantidad pequeña de polímero puede poner en fase la segregación y la aparición de fases indeseables después de la pre-calcinación.

Para un material cerámico, el tamaño de grano y la porosidad presentes al concluir la sinterización son los que presentará el producto final, ya que a diferencia de lo que sucede con los metales, su fragilidad no permite posteriores tratamientos para dar forma o controlar las propiedades. Por este motivo, una mejor sinterización significa no solo una densidad más alta sino una microestructura más adecuada.

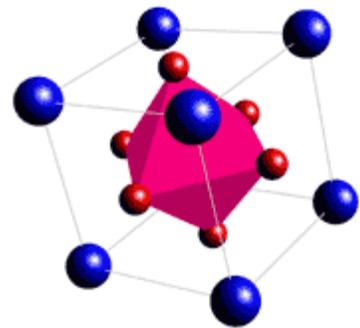
En ausencia de una fase líquida, la sinterización se desarrolla en tres etapas^[33], en primer lugar aparecen los cuellos de sinterización entre las partículas, luego estos cuellos crecen haciendo que las partículas pierdan su identidad y que los poros formen una red intercomunicada, por último, los poros quedan como entidades aisladas en los bordes de los granos o atrapados en el interior de los mismos si la movilidad de los bordes de grano ha sido grande. La fuerza conductora del proceso es la tendencia a disminuir la energía libre superficial del sistema reemplazando la interfase sólido–vapor por sólido–sólido. El mecanismo a través del cual tiene lugar el proceso es principalmente la difusión en estado sólido^[34].

La homogeneidad microestructural es imposible si el polvo cerámico de partida no presenta una distribución homogénea de tamaños de partícula. La presencia de fuertes aglomerados en el polvo cerámico genera crecimiento exagerado de grano debido a la tendencia que tienen los granos que componen el aglomerado a densificar entre si y segregarse de la matriz^[35]. Puesto que la fuerza conductora de la sinterización es la reducción de la energía libre superficial, una superficie específica elevada conducirá a una mejor sinterización, con valores altos de densidad y tratamientos más cortos a temperaturas inferiores.

Un hecho que no se puede dejar de pasar por alto, es que un material “puro” no es más que un material cuyo contenido de impurezas es muy bajo^[36]. Los materiales cerámicos son muy sensibles al nivel de impurezas, jugando dicho nivel, un papel fundamental en el desarrollo microestructural del material.

Para el titanato de bario, impurezas tales como alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2), disminuyen la temperatura de formación del líquido eutéctico^[37], esto ocasiona que, si la velocidad de calentamiento es muy alta, surjan homogeneidades debido a la formación de un líquido eutéctico^[38-39] en el interior de la muestra. A pesar de la relevancia que puedan tener algunas impurezas, incluso en cantidades muy

pequeñas, la información al respecto que se puede encontrar en la literatura es muy escasa.



CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS

Con el fin de sintetizar, polvos de titanato de bario (BaTiO_3) de pureza elevada, además de microestructura refinada y tamaño de partícula nanométrico, se eligieron dos métodos: mecanoquímico y proceso de precursor polimérico (Pechini básico). Obtenido el polvo, se realizaron las respectivas caracterizaciones que confirmaron la obtención tanto del material como de las características esperadas en él. A continuación se reportan los detalles técnicos, base de la experimentación.

2.1.1 Elección de los métodos de síntesis

Para efectos de la síntesis se observaron las ventajas y desventajas que proporcionan cada uno de los métodos mencionados en el capítulo anterior, teniendo en cuenta, además las posibilidades tanto económicas como de infraestructura con que se cuenta en el laboratorio de investigación del grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, en donde se realizó en su totalidad la síntesis de polvos de titanato de bario.

A partir de datos tomados de la literatura se obtuvo un cuadro comparativo de los principales métodos empleados en la formación de titanato de bario. A partir del estudio de este cuadro y con las posibilidades de trabajo existentes en el laboratorio, se llevó a cabo la elección de los dos métodos particulares de síntesis.

El método Pechini presenta como ventajas el tipo de resultados que se buscaban en esta investigación, el producto que se obtenga va a presentar una alta pureza, un tamaño de partícula pequeño y a través del método es posible tener un control sobre la composición resultando en una mayor homogeneidad química, además de ser un método accesible para poder llevar a cabo en el laboratorio donde existe el espacio

para realizar una reacción química en solución. Por otro lado, el método mecanoquímico es un método mecánico donde los reactivos son sometidos a una molienda durante un determinado tiempo, se realiza a una baja temperatura y se obtiene una partícula refinada.

Tabla 1: Métodos de síntesis para preparación de polvos cerámicos de BaTiO₃

[40-42]

METODO DE SÍNTESIS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Mecánicos		
Mezclas	Bajo costo. Amplia aplicabilidad	Pureza limitada, homogeneidad limitada, tamaño de partícula grande
Síntesis <u>mecanoquímica</u>	Tamaño de partícula fino, ruta de baja temperatura	Pureza limitada, homogeneidad limitada
Químicos		
Reacción Estado Sólido		
Descomposición; reacción entre sólidos	Aparatos simples, bajo costo	Polvos aglomerados, homogeneidad limitada para polvos multicomponentes
Soluciones Líquidas		
Precipitación o coprecipitación Vaporización de solventes (secado a vapor, pirólisis a vapor, secado en frío) vía gel (sol-gel, <u>Pechini</u> , citrato gel, nitrato glicina)	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño (nm), control de la composición, homogeneidad química	Malo para no óxidos, la aglomeración de polvos puede ser un problema.
Reacciones líquidas no acuosas	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño	Limitado para no óxidos
Reacción en fase de vapor		
Reacción gas sólido	Bajo costo para partícula de gran tamaño	Baja pureza, alto costo para polvos finos
Reacción gas líquido	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño	Alto costo, aplicabilidad limitada
Reacción entre gases	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño, bajo costo para óxidos	Alto costo para no óxidos, problemas de aglomeración.

Debido a que el CYTEMAC cuenta con la infraestructura para ambos métodos, fueron elegidos como base de la investigación. Se escogieron dos métodos con el ánimo de comparar los resultados obtenidos a partir de ellos, además se puede verificar las ventajas y desventajas que se tienen al emplear un método físico y un método químico.

2.2 MATERIALES Y REACTIVOS

2.2.1. Reactivos

Los precursores tanto de bario como de titanio fueron elegidos teniendo en cuenta lo reportado en la literatura [42, 44]. En la tabla 2 se enumeran los reactivos especificando marca y grado de pureza.

Tabla 2. Reactivos empleados durante el desarrollo del trabajo.

REACTIVO	FORMULA	PROCEDENCIA	PUREZA
ETILENGLICOL	$C_2H_6O_2$	Mallinckrodt	99.8%
ÁCIDO CÍTRICO	$C_6H_8O_7$	Carlo Erba	99.5%
BUTÓXIDO DE TITANIO	$Ti(OBu)_4$	Acros	99%
ÁCIDO NÍTRICO	HNO_3	Carlo Erba	65%
HIDROXIDO DE AMONIO	NH_4OH	Mallinckrodt	30%
CARBONATO DE BARIO	$BaCO_3$	Mallinckrodt	100%
NITRATO DE BARIO	$Ba(NO_3)_2$	Baker Analyzed	99%
ÓXIDO DE TITANIO	TiO_2	Aldrich	99%

2.2.2 Equipos

- ◆ Molino planetario de bolas de alta energía (Fritsch Planetary Mill) con recipiente y medio de molienda de ágata, para el proceso mecanoquímico, Figura 10 (a)
- ◆ Estación de síntesis para el proceso Pechini Figura 10 (b).

Dentro de la estación de síntesis para Pechini se cuenta con:

- ✓ Dosimat Metrohm 775. Ref: 1.775.0010 No. 061995
- ✓ Conductímetro Metrohm 712. Ref: 1.7120010 No. 19132
- ✓ pH-metro Metrohm 744.
- ✓ Computador. Ref: 7002011098 UDC
- ✓ Agitador ultra Turrax T50 Basic. Ref: 03.104730

Para ambos métodos se usó el siguiente equipo:

- ✓ Balanza. Adventure N° Ohausar 3130 Max. Capacidad 310 g.
- ✓ Horno Furnace Thermolyne 47900.
- ✓ Estufa.
- ✓ Prensa Hidráulica. (del laboratorio de Física de Bajas Temperaturas).

Para la caracterizaciones:

- Difractómetro de rayos – X marca SIEMMENS modelo D5000, Erlangen Germany, de Ingeominas Cali..
- Espectrómetro infrarrojo marca ATI Mattson, versión Gemini FTIR del laboratorio de orgnometalica de la Universidad del Cauca.
- Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX de fabricación Japonesa de la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca.

Aun si en el capítulo 2 se dio una descripción general de los procesos de síntesis, en este capítulo se darán los detalles específicos de la implementación de ambos métodos seguida en el desarrollo de la investigación.



Figura 10. (a) Molino de bolas (b) Estación de síntesis.

2.3 SÍNTESIS DE TITANATO DE BARIO POR MECANOQUÍMICA

En la Figura 11, se presenta un diagrama de flujo para la síntesis de las muestras de titanato de bario por medio del método mecanoquímico.

Se eligieron dos precursores de bario: carbonato de bario (BaCO_3) y nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) y dos precursores de titanio: óxido de titanio, (TiO_2) y butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$).

Para dar inicio al proceso, los precursores fueron activados mecánicamente tres (3) horas los de bario y dieciocho (18) horas el de titanio (el óxido de titanio). Como paso siguiente se realizó la mezcla en polvo de 50% en moles de BaCO_3 y 50% en moles de TiO_2 , la cual fue activada durante 24 horas en el molino, a una velocidad de 280

r.p.m. con este proceso se consiguió la homogenización de la mezcla, el mismo procedimiento se realizó para las muestras trabajadas con nitrato de bario, $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$.

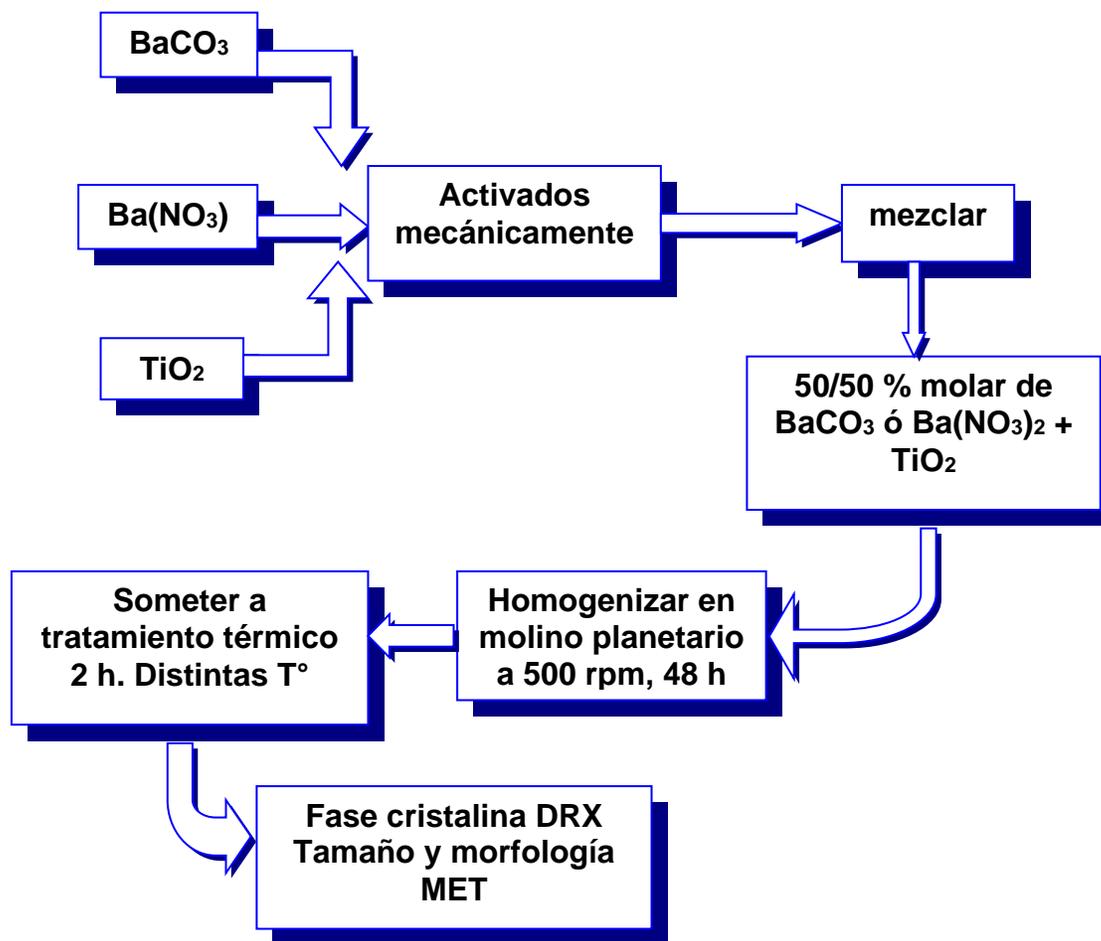


Figura 11. Diagrama de flujo para la obtención de polvos de Titanato de Bario, por medio del método mecanoquímico

En el proceso anterior solo se trabajó con un precursor de titanio: el óxido de titanio. Para determinar el efecto del precursor de titanio, se utilizó también una cantidad adecuada de tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), que garantizará la estequiometría

del titanato de bario obtenido al final del proceso de síntesis. La elección de este precursor se hizo con el fin de garantizar una mayor homogeneidad en la mezcla y por lo tanto poder tener una reacción más eficiente entre el precursor de bario y el de titanio. El proceso descrito en el párrafo anterior se repitió con una velocidad del molino de 500 r.p.m.

Los polvos obtenidos a partir de la molienda de las diferentes mezclas (dos precursores de bario, dos precursores de titanio) fueron sometidos a tratamientos térmicos (500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C y 1000° C) por dos horas. Se reservó parte de la muestra sin tratamiento térmico con el fin de comparar el efecto de la temperatura.

La confirmación de la existencia del titanato de bario, su grado de pureza, así como la morfología y tamaño de partícula se consiguió por caracterización DRX, FTIR y MET.

Estas caracterizaciones se describen más adelante en este capítulo, los resultados obtenidos se reportan en el capítulo 3.

2.4 SÍNTESIS DE TITANATO DE BARIO POR EL MÉTODO PECHINI

En 1967 M. Pechini patentó un proceso de síntesis que fue usado para producir niobatos, titanatos, circonatos, ferritas, aluminatos y silicatos^[43-44]. El proceso general de método^[17] ya fue descrito en el capítulo anterior.

En este trabajo de investigación se utilizó el método Pechini con una variante a la idea original. Esta variante consiste en la adición de una base fuerte, hidróxido de amonio (NH₄OH), que lleva a la solución, originalmente ácida, hasta un pH básico. Esto se hizo con la intención de provocar procesos tales como las reacciones de

neutralización e hidrólisis durante el proceso de síntesis, reacciones que no se dan durante el proceso seguido por el método original. Esto posibilita la obtención de un producto con características determinadas, en este caso, polvos de partículas nanométricas de BaTiO_3 . El estudio de este efecto, así como los resultados obtenidos a partir del proceso se detallarán a continuación.

En la Figura 12, se observa un diagrama de flujo para la síntesis de polvos de titanato de bario por medio del método precursor polimérico (Pechini).

Como ya fue mencionado en el capítulo anterior, el proceso Pechini está basado en la formación de un sistema acuoso formado por un ácido hidroxipolicarboxílico (ácido cítrico) y un polialcohol (etilenglicol), en el cual son solubles un amplio rango de sales metálicas.

Para la síntesis del titanato de bario se mezcló etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) en una relación 4:1 molar. A esta solución, en continua agitación y a una temperatura aproximada de 70°C , se adicionó butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), y se dejó en agitación hasta que se logró una homogenización de la solución. Se emplearon dos precursores de bario, carbonato de bario (BaCO_3) y nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Debido a que el carbonato de bario (BaCO_3) no se disuelve completamente en agua, se hace necesario disolverlo en una mezcla de 7 mL de ácido nítrico (HNO_3) y 100 mL de agua desionizada. Posteriormente se adiciona esta disolución a la solución inicial, compuesta por etilenglicol, ácido cítrico y butóxido de titanio. Así, a partir de la solución acuosa ácida que contenía el carbonato de bario se obtiene una solución amarilla y transparente como consecuencia de su adición en la mezcla formada por etilenglicol, ácido cítrico y butóxido de titanio.

El precursor de bario $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, se disolvió en precursor en 100 mL de agua desionizada y luego se siguió un procedimiento similar al realizado cuando se utilizó

el BaCO_3 . Estos dos sistemas fueron llevados a un pH de valor aproximado 9.0 adicionando lentamente hidróxido de amonio (NH_4OH). Todo este proceso se realizó en agitación continua.

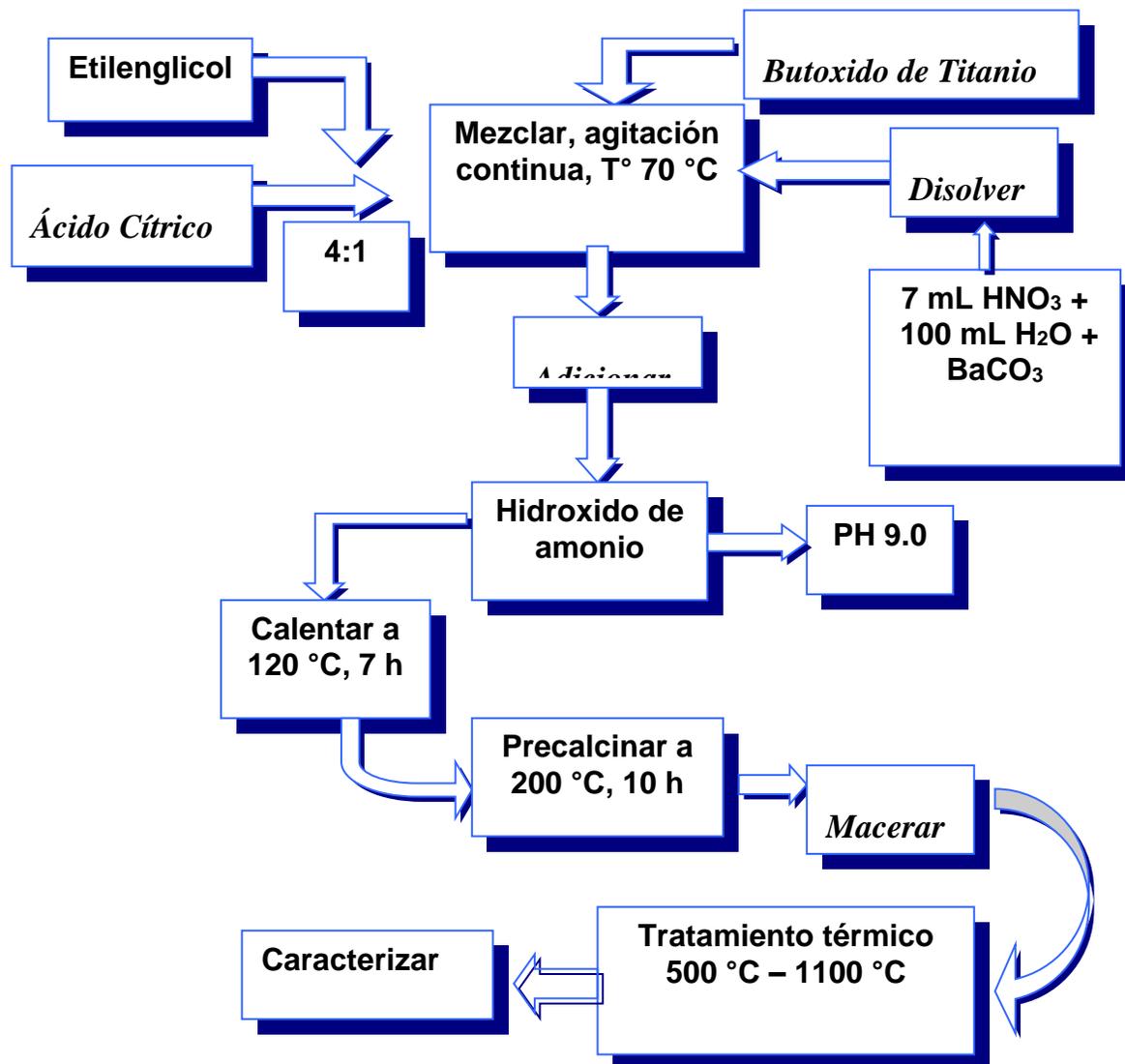


Figura 12. Diagrama de flujo para la obtención de polvos de Titanato de Bario, por medio del método Pechini.

La solución resultante (a partir de ambos precursores) se calentó a una temperatura entre 120°C – 140°C durante 7 horas, para evaporar los solventes orgánicos de la

muestra. Al final del proceso se obtuvo una resina oscura y viscosa que se precalcinó a 200° C por 10 horas. El material sólido resultante se pudo moler fácilmente en un mortero de ágata. El polvo obtenido se sometió a diferentes tratamientos térmicos por dos horas a 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C, 1000° C y 1100° C. Se reservó parte de la muestra sin tratamiento térmico con el fin de comparar el efecto de la temperatura.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Por lo general las caracterizaciones que se realizan a los sólidos obtenidos son complementarias, ya que no existen técnicas que por sí solas sean capaces de evidenciar todas las propiedades que se desean estudiar de un material.

Una gran gama de métodos han sido aplicados para lograr caracterizar polvos de titanato de bario, entre los cuales podemos mencionar: difracción de rayos - X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB), microscopía de fuerza atómica (MFA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico diferencial (DTG y DTA), cromatografía de gases (CG), por citar algunas.

A continuación se describirán algunos aspectos generales de las técnicas empleadas para la caracterización de los polvos de titanato de bario obtenidos en el laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC durante la realización del trabajo aquí reportado.

No se entrará en detalles o discusiones sobre cada una de las técnicas ya que esto está más allá del propósito de este trabajo y para ello se podrá consultar las referencias generales. Ya que las técnicas de caracterización son realizadas a todos los materiales obtenidos vía síntesis en laboratorios, únicamente se mencionará el

objetivo principal de realizar cada una de ellas, así como algunos detalles de tipo técnico.

2.5.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Las moléculas pueden experimentar, en general, tres tipos de movimientos: se pueden mover a través del espacio en alguna dirección arbitraria y con una velocidad en particular; pueden rotar alrededor de un eje interno y/o pueden vibrar. Como resultado de los diferentes tipos de vibración, la molécula irradiará en el rango del Infrarrojo aunque solo débilmente. Por tanto, la emisión vibracional asociada a las moléculas y los espectros de absorción presentados por ellas están, por lo general, en el rango 10^{-3} m hasta 7×10^{-7} m.

El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación, transmitida o absorbida, en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados. A menudo los espectros se utilizan para identificar los componentes de una muestra (análisis cualitativo). Los espectros se pueden también utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo). Se dice que el espectro de una sustancia pura es su “huella dactilar”. En los términos más simples, la espectroscopía requiere de una fuente de energía, comúnmente un láser, y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra (a menudo un espectrómetro o un interferómetro).

Existen varios tipos de espectroscopia infrarroja y entre ellas se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier. Esta es una familia de técnicas espectroscópicas en las que la muestra es irradiada simultáneamente por todas las longitudes de onda relevantes por un periodo de tiempo corto. El espectro de

absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de la energía que resulta.

En este trabajo se utilizó la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en los polvos de titanato de bario, y determinar los grupos funcionales y los complejos presentes en el material obtenido. Se realizó un barrido entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} en un espectrómetro marca ATI Mattson, versión Gemini FTIR. Estas medidas fueron realizadas en la Universidad del Cauca en el laboratorio de organometálica. Las muestras estudiadas en este laboratorio fueron muestras solidas soportadas sobre KBr.

Los espectros de FTIR tomado a las soluciones durante el proceso Pechini, se realizaron en la unidad de plásticos y polímeros, ASTIN, del SENA, en la ciudad de Cali. Las muestras en este caso fueron liquidas y no se les realizo ningún tratamiento.

2.5.2 Difracción de Rayos –X (DRX)

Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta 10^{-4} nm ; cuanto menor la longitud de onda de los rayos X mayor es su energía y poder de penetración. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción, desviando los rayos en imágenes regulares. Los rayos X difractados forman un diagrama de interferencia que puede ser utilizado para determinar la distancia entre los átomos del cristal^[38].

Las intensidades de los haces difractados dependen del tipo de átomos del cristal y de la posición de estos mismos; no se encuentran dos sustancias que posean el

mismo modelo de difracción, y ello facilita el análisis cualitativo de cristales por esta vía. Los registros fotográficos de esta difracción suministran a los científicos una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra.

En este trabajo se utilizó difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases presentes en las muestras de titanato de bario. Para fines de determinación de las fases presentes de los materiales obtenidos, a diferentes condiciones de síntesis y a diferentes tratamientos térmicos, se caracterizaron por difracción de rayos X. Por financiación de recursos propios de los participantes de este proyecto y de algunos fondos de los proyectos financiados por la Universidad del Cauca y Colciencias se corrieron los difractogramas en la sede de Ingeominas en la ciudad de Cali.

Se utilizó un difractómetro marca SIEMMENS modelo D5000. Las condiciones de medida fueron 40KV y 19KA, radiación Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Velocidad de goniómetro de $5.2^\circ/\text{min}$ empezando en 2° y terminando en 70° .

Los polvos obtenidos por el método Pechini, después de la etapa de precalcinado de la resina, se sometieron las muestras a diferentes tratamientos térmicos entre 500° C y 1100° C donde se realizó el estudio de la evolución de fases cristalinas por medio de la difracción de rayos-X.

En el proceso de mecanoquímica, la composición de fases y los datos cristalográficos de los polvos activados, y los tratados térmicamente a diferentes temperaturas durante 2 horas, se empleó DRX.

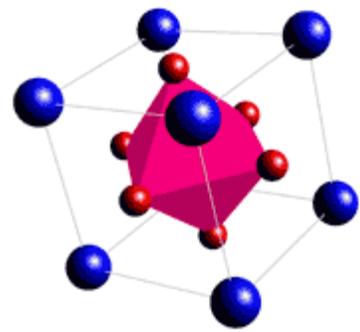
2.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico utiliza electrones para “iluminar” un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, se pueden observar estructuras que tengan un tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible. La longitud de onda más corta de la luz visible es de 4.000 Å (1 Å equivale a 10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 Å ^[39].

Los microscopios electrónicos disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen. Una parte de los electrones rebotan, o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del mismo. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

En este trabajo se realizó microscopía electrónica de Transmisión para determinar tanto el tamaño como la morfología de las partículas constituyentes del polvo de BaTiO₃ sintetizado. Para la caracterización morfológica, tamaño de partícula y distribución de tamaño de las partículas de BaTiO₃, obtenidas a través de los métodos de síntesis utilizados, se empleó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX de fabricación Japonesa. La toma de micrografías fue posible en la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca.

Los polvos cerámicos obtenidos fueron macerados en un mortero de ágata y disueltos en etanol. Se usó ultrasonido para lograr una mayor homogenización de las partículas sobre la rejilla. Finalmente se depositó la muestra sobre una rejilla de cobre recubierta de una delgada membrana transparente (0.5 g de FORMVAR en 50 mL de cloroformo) como soporte para las mismas.



CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 OBTENCION DE POLVOS DE TITANATO DE BARIO, BaTiO₃

3.1.1 Curvas de valoración potenciométrica

El valor de pH (9.0) al que fueron llevados los sistemas en el método Pechini se obtuvo a partir del análisis de curvas de *valoración potenciométrica* realizadas al sistema. Este punto es de vital importancia, puesto que representa una variación de la idea original propuesta por Pechini: el exceso de iones hidroxilo conduce a que se den tanto reacciones de hidrólisis como de neutralización. Como consecuencia se van a ver favorecidos los procesos de nucleación frente a los de crecimiento de grano. Estos procesos de nucleación conducirán a la obtención de partículas con el tamaño y la morfología necesaria vía aplicación tecnológica del polvo final.

Para la obtención de las curvas se tomaron datos del volumen adicionado de hidróxido de amonio y pH correspondiente. Con estos datos se graficó el pH obtenido en función del volumen, en mL de NH₄OH adicionado. La recolección de los datos en un comienzo se realizó manualmente, pero luego de la adquisición de la estación de síntesis estos se pudo tomar en un computador directamente para ser graficados. (ver Figura 10. b)

Como ya fue mencionado en el anterior capítulo, durante el proceso de síntesis por el método Pechini modificado se hace necesario obtener y analizar curvas de valoración potenciométrica (pH vs Volumen de base) con el fin de determinar pH de equivalencia y pH de saturación, así como pH en los procesos intermedios, si es el caso. La adición de la base, NH₄OH, se hizo de forma lenta (gota a gota) de forma que se posibilitará el seguimiento de la variación del pH hasta alcanzar el pH de saturación, después de 100 mL de base adicionada.

La curva de valoración potenciométrica de la Figura 13 muestra cuatro regiones muy bien definidas: dos saltos (AB y CD) y dos pasos (BC y DE). La primera región, el salto AB, corresponde a una zona de marcada variación de pH, de 0 a 2 para una adición de aproximadamente 8 mL de base. Esto se interpreta como un alto consumo de OH^- por parte del sistema durante un proceso de neutralización. La segunda región, paso BC, muestra una menor variación de pH, de 2 a 5.5 para una adición de aproximadamente 40 mL de base, como resultado del proceso de formación de embriones. Nuevamente, en la región CD se tiene una fuerte variación de pH, de 5.5 a 8.3 para una adición de 10 mL de base. En esta región se presenta un crecimiento de núcleos. Finalmente, en la cuarta región, DE, se encuentra el pH de saturación (aproximadamente 10). En esta región se tiene una formación de partículas secundarias con estructura cristalina (ver figura 9).

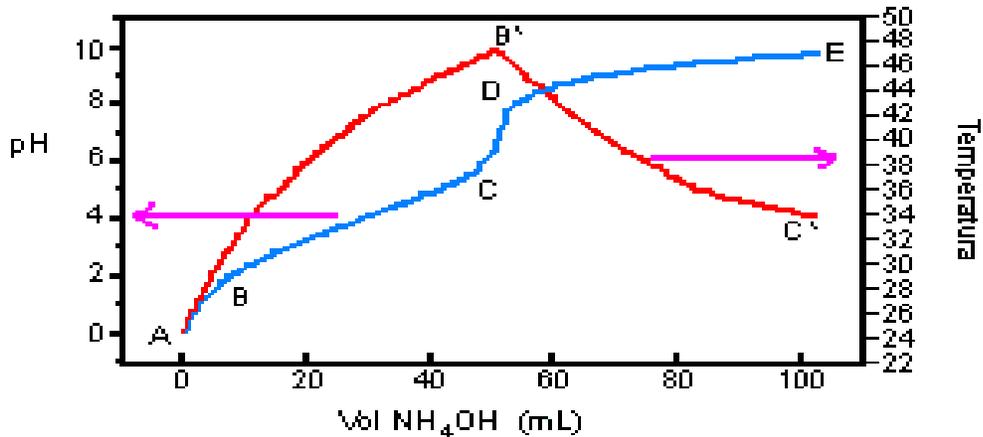


Figura 13. Curva de valoración potenciométrica, pH vs Vol NH_4OH (mL) y $T(^{\circ}\text{C})$ vs Vol NH_4OH (mL)

En la región 3, CD, se localiza el pH de equivalencia: la cantidad de iones hidroxilo es igual a la cantidad de iones hidrógeno. Como ya se mencionó en el capítulo 3, este valor marca el pH óptimo de nucleación y crecimiento de los núcleos y es el

valor de pH hasta donde se ha de llevar el sistema para evitar procesos de redispersión.

Por otro lado, en el pH de saturación se ven favorecido los procesos de nucleación frente a los de crecimiento de grano, que es justo la condición requerida para que el polvo final tenga un tamaño de grano nanométrico y una morfología esférica. Por tal motivo el proceso de síntesis se llevó a este pH (>9.8). Determinadas estas condiciones no es necesario tomar mas curvas de valoración y se hace una estandarización del proceso.

El proceso es exotérmico, esto se ve claramente en la curva que muestra la variación de temperatura contra la adición de la base, la máxima temperatura se registra cuando la solución llega al punto de equivalencia, región CD en la curva de valoración potenciométrica y punto B' en la curva de temperatura. Después de este punto el pH de la solución comienza a estabilizarse y la temperatura del sistema comienza a disminuir hasta alcanzar la temperatura ambiente^[57].

3.1.2 Seguimiento del Método de Síntesis

Debido a la poca información encontrada en la literatura y a los buenos resultados reportados por el método Pechini se consideró la importancia de hacer un seguimiento de la síntesis del titanato de bario obtenido a través de este método con el fin de conocer sobre los procesos intermedios involucrados durante la síntesis. El conocimiento de estos procesos permitirá en un futuro modificaciones que conduzcan a una optimización del proceso. Este proceso de seguimiento se llevo a cabo por medio del análisis de los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia infrarroja, que permiten detectar la presencia de complejos intermediarios, así como la de presencia de impurezas al final del proceso.

Durante el proceso de síntesis se fueron seleccionando muestras durante cada etapa del mismo a las que se les tomaba un espectro FTIR. Las etapas correspondieron a la adición de cada reactivo, así, se obtuvieron espectros de:

- solución inicial, ácido cítrico (AC) + etilenglicol (EG)
- solución con la adición del precursor de bario, AC + EG + BaCO₃
- adición del precursor de titanio, AC + EG + BaCO₃ + Ti(OBu)₄
- solución con hidróxido de amonio (NH₄OH)
- etapa de secado

Estos espectros se realizaron para los diferentes precursores empleados durante el desarrollo del trabajo.

Durante el proceso de síntesis por el método Pechini se realizó un seguimiento de la formación de la resina polimérica y de todo el proceso. Este seguimiento de reacción se realizó por medio de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

3.1.3 Paso 1: etilenglicol (EG) + ácido cítrico (AC)

En la Figura 14 se muestra el espectro infrarrojo (FTIR) correspondiente a la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico, en una relación molar 4:1 homogenizada durante 30 minutos a una temperatura aproximada de 70° C. Esta es la solución de partida para los procesos que se realizan con el método Pechini. Con el fin de asignar las bandas que aparecen en estos espectros, se hace necesario considerar los grupos funcionales y modos vibracionales, correspondientes a cada uno de los compuestos que conforman la mezcla. La reacción entre un ácido hidroxipolicarboxílico y un polialcohol produce la formación de un éster de ácido carboxílico y una molécula de agua.

De acuerdo a la literatura^[45-46], la banda aguda alrededor de 1725.86 cm^{-1} , en la Figura 14, corresponde al modo de vibración de estiramiento del grupo carbonilo (CO) del ester, mostrando una confirmación de que el proceso de esterificación se está dando. Esta es una frecuencia alta característica de los esteres (R-O-R).

Las bandas que aparecen a $1725,86\text{ cm}^{-1}$, 1400.72 cm^{-1} y 1305 cm^{-1} podrían corresponder al carboxilato, del ácido cítrico que está reaccionando y ha pasado a formar parte del ester como producto de la poliesterificación entre ambos (EG y AC). La banda a 1725.86 cm^{-1} podría corresponder también al modo de vibración del grupo CO del ácido carboxílico no disociado.

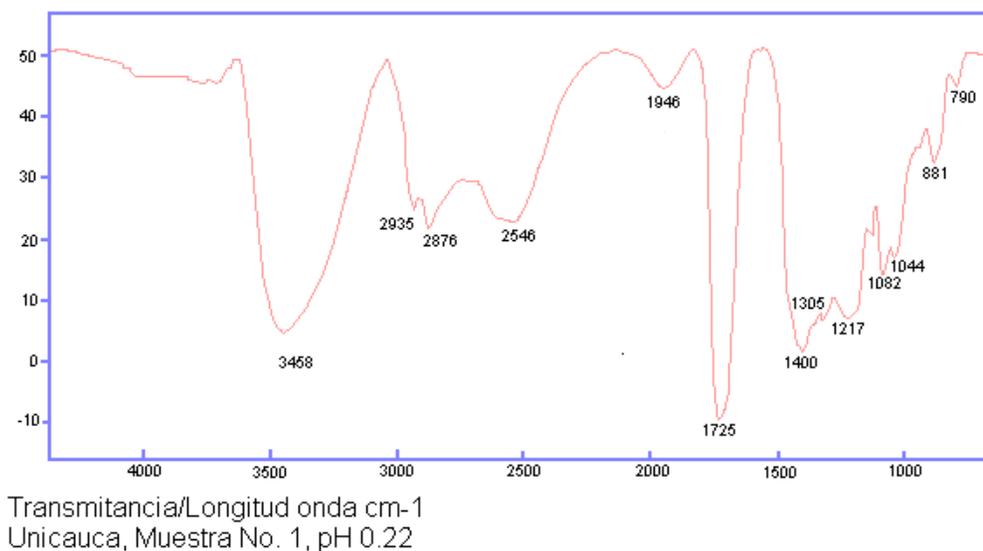


Figura 14. FTIR paso (1): Etilenglicol + ácido cítrico

Además la banda a 3458.64 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración del grupo hidroxilo (OH). Esta es una banda característica de tensión de los ácidos y está superpuesta con la de un OH alcohólico. Ahora, la banda correspondiente al modo de vibración OH alcohólico junto con las bandas a 1217.62 cm^{-1} y 1082.78 cm^{-1} , que

también corresponden a un alcohol, permiten presumir la existencia de un alcohol terciario, probablemente del AC que no ha reaccionado, esta banda no se asocia al agua presente en la muestra debido a que se hizo una corrección del modo de vibración de esta molécula y se le restó al espectro.

Las bandas a 2546.94 cm^{-1} , 1946.44 cm^{-1} y 881.105 cm^{-1} son intrínsecas al modo de vibración del grupo carboxílico, el cual está en forma de polímero. Esto revela que parte del ácido no ha reaccionado o está parcialmente poliesterificado.

Una serie de bandas a 2876 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} y 1044.16 cm^{-1} son correspondientes al modo de vibración de un alcohol primario, posiblemente del etilenglicol que no se ha esterificado. Por último, las bandas a 2935.36 cm^{-1} y 790.939 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión C-H de los grupos alifáticos CH_2 .

En conclusión, del espectro se deduce que en este paso del proceso se está dando la poliesterificación con el ácido cítrico reaccionando parcialmente con el etilenglicol formando una resina poliesterificada.

3.1.4 Paso 2: etilenglicol (EG) + ácido cítrico (AC) + carbonato de bario

La Figura 15, muestra el espectro FT-IR del proceso de síntesis luego de haber adicionado el precursor de bario, en este caso carbonato de bario, formándose el complejo Ba-AC-EG.

Las bandas relacionadas a modos de vibración (C-O y C=O) del carboxilato son observadas a 1727.74 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} luego de la adición del precursor de bario.

La banda a 1727.74 cm^{-1} nuevamente puede representar el modo de vibración del $\text{C}=\text{O}$ del grupo ácido carboxílico no disociado. No Existe la presencia de bandas alrededor de 1575 cm^{-1} , correspondientes al modo de vibración ($\text{Ba} - \text{O}$), indicando que no hay enlace del ion bario con el ácido cítrico, no hay una interacción directa del ion con el ácido cítrico. Las bandas a 1650 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} y 1335.74 cm^{-1} , pueden sugerir que el compuesto presenta en este punto un grupo unidentado en su estructura.

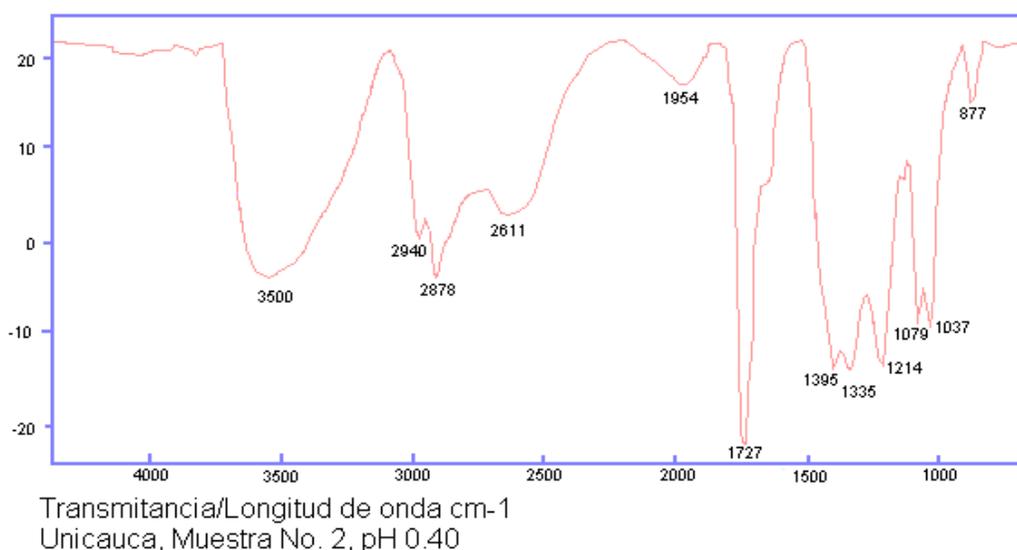


Figura 15. FTIR paso (2): Etilenglicol + ácido cítrico + BaCO_3

La banda ancha a 3500 es atribuida al modo de vibración del grupo O-H del ácido carboxílico no disociado. Además de ser atribuido al modo de vibración del grupo alcohol terciario. Los modos de vibración O-H aparecen a 1079 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} son algo ambiguo y poco claros respecto a este punto.

Las bandas restantes observadas en la Figura 15 de FT-IR son idénticas a las del proceso inicial de adición de AC y EG.

3.1.5 Paso 3: etilenglicol + ácido cítrico + carbonato de bario + butóxido de titanio

La Figura 16 muestra el espectro FT-IR del proceso de síntesis luego de haber adicionado el precursor de titanio, en este caso fue el butóxido de titanio, formándose el complejo Ba-Ti-AC-EG.

Las bandas relacionadas a modos de vibración del carboxilato son observadas a 1727.74 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} luego de la adición del precursor de titanio. Son bandas igualmente definidas, no tienden a desaparecer ninguna de ellas.

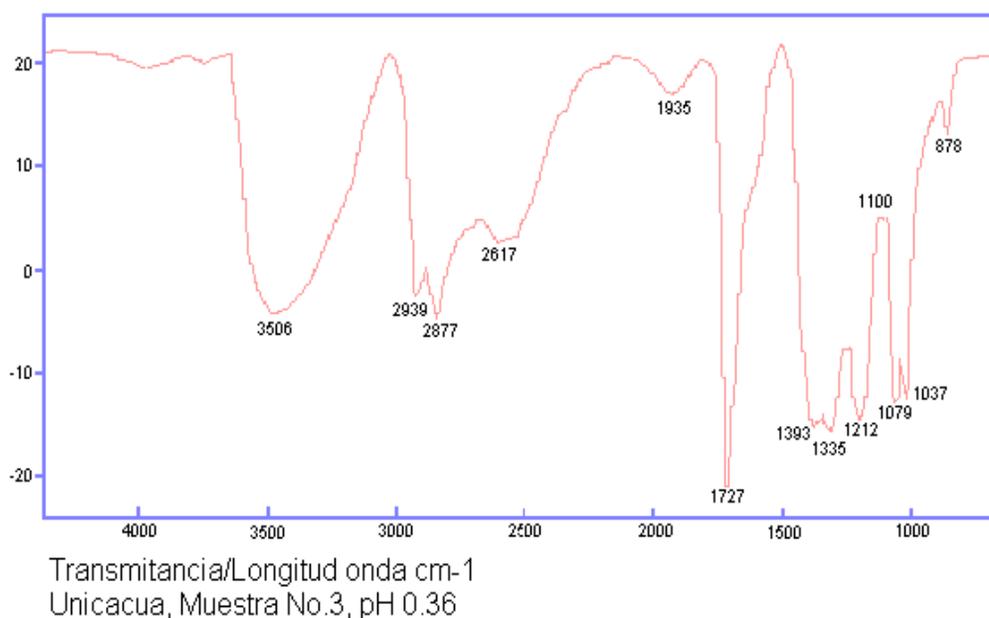


Figura 16. FTIR paso (3): Etilenglicol + ácido cítrico + BaCO_3 + $\text{Ti}(\text{Obu})_4$

La agudización de la serie de tres bandas a 1100 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del Ti con los OH del ácido carboxílico terciario ligados^[45], los cuales pueden ser del complejo formado.

3.1.6 Paso 4: etilenglicol + ácido cítrico + carbonato de bario + tetrabutóxido de titanio + hidróxido de amonio

La Figura 17 muestra el espectro FT-IR del proceso de síntesis luego de haber adicionado hidróxido de amonio (NH_4OH), en este caso para elevar el pH de la solución, con el fin de favorecer proceso de nucleación.

Se observa que las bandas relacionadas a modos de vibración del carboxilato se ven fuertemente disminuidas a 1721.26 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} luego de la adición de la base. Son bandas igualmente definidas, no tienden a desaparecer ninguna de ellas.

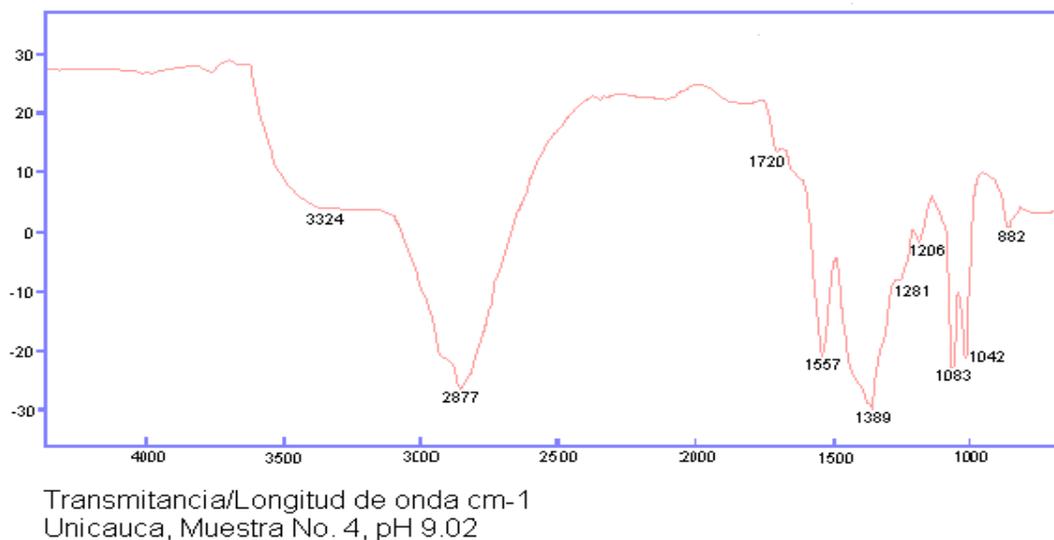


Figura 17. FTIR paso (4): Etilenglicol + ácido cítrico + BaCO_3 + $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ + NH_4OH

La aparición de bandas correspondientes a los modos de vibración N-H del amoniaco son evidentes a 1557 cm^{-1} , 3324 cm^{-1}

Las bandas de los modos de vibración del grupo O-H, se ven incrementados notablemente a 2877 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} y 1042 cm^{-1} .

La Figura 18 muestra el espectro FT-IR del proceso de síntesis luego de haber adicionado hidróxido de amonio y dejado durante un tiempo de secado.

Se observa que las bandas relacionadas a modos de vibración del grupo N-H del amoniaco han disminuido al igual que las correspondientes al C=O. Todos los demás grupos se encuentran aun presentes debido a que el proceso de secado evapora solventes orgánicos.

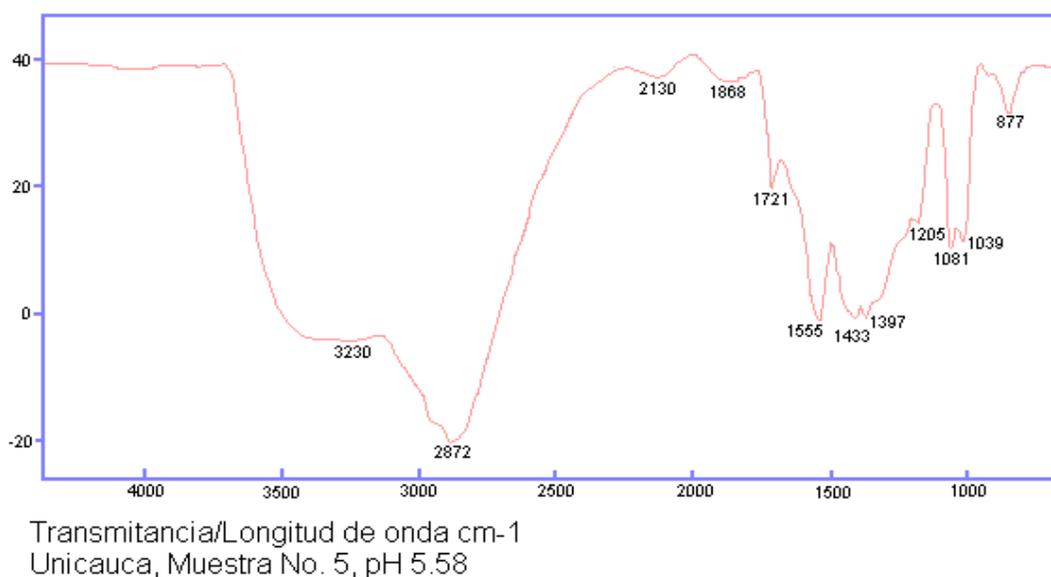


Figura 18. FTIR paso (4): Etilenglicol + ácido cítrico + BaCO_3 + BuTi + NH_4OH

En el capítulo 2 se hizo una descripción de las técnicas de caracterización reportadas por la literatura y del equipo empleado en este trabajo. Sin embargo, durante esta investigación se hizo un proceso de elección de las técnicas a usar basado en el tipo

de información que se requería, así como del acceso y de las posibilidades económicas que se tenían en su momento. Se dio prioridad a la caracterización estructural y morfológica, enfocando más en la caracterización estructural. Es claro que tanto para el estudio científico, como para las aplicaciones que se desean de los materiales obtenidos, es necesaria una completa caracterización estructural y morfológica, pues de ello dependerá en gran medida la aplicabilidad de los polvos obtenidos.

Según las posibilidades ofrecidas en la Universidad del Cauca y con la ayuda prestada tanto en equipos como financiera del proyecto, las caracterizaciones realizadas al titanato de bario sintetizado en el laboratorio CYTEMAC fueron las siguientes: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Como patrones de referencia se incluyen caracterizaciones reportadas en la literatura para muestras puras de titanato de bario, así, las Figura 19 (a) y 19 (b) presentan las respectivas caracterizaciones FTIR ^[47] y DRX ^[48]. En la zona ampliada de la Figura 19 (b) se observan las señales que evidencian la estructura tetragonal del titanato de bario. La discusión realizada sobre los resultados obtenidos en este trabajo de investigación será soportada por una comparación directa con estas Figuras.

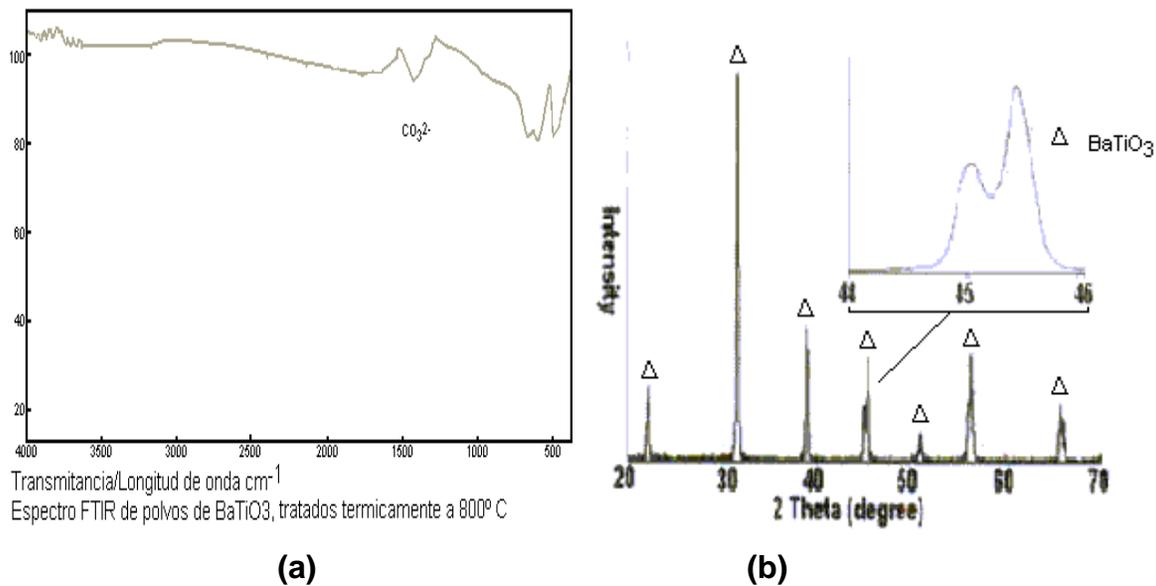


Figura 19. (a) caracterización FTIR y (b) DRX de polvos nanocristales de titanato de bario tetragonal.

Tabla 3. Bandas correspondientes a caracterización FTIR y DRX de polvos nanocristales de titanato de bario tetragonal.

FTIR	Longitud onda cm^{-1}	DRX	2 Theta (grados)
TiO_2	520	BaTiO_3	22.5
Ti-O	610	BaTiO_3	31.5
Ti-O	670	BaTiO_3	39
CO_3^{2-}	1450	BaTiO_3 th	45-45.5
OH (agua)	3450	BaTiO_3	51
		BaTiO_3	56

3.2 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La caracterización realizada al polvo final obtenido se comparó con la realizada al polvo obtenido por cada método con el fin de evaluar ambos métodos y obtener conclusiones sobre el mejor comportamiento. A continuación se expone y detalla cada resultado obtenido a partir de las diferentes caracterizaciones realizadas a los polvos obtenidos.

En la Figura 20 se muestran los espectros FTIR de los polvos cerámicos activados mecánicamente, tanto de la mezcla de óxidos, Figura 20a, como de la muestra obtenida reemplazando el óxido de titanio (TiO_2), por el tetrabutóxido de titanio $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Ti}]$, Figura 20b y sin tratamiento térmico.

3.2.1 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y oxido de titanio

Como se observa en la Figura 20a, las bandas más destacadas son las que corresponden al BaCO_3 , 1050 cm^{-1} (ν_1) asociada al modo de tensión del grupo (C-O-), 857 cm^{-1} (ν_2) correspondiente al modo de vibración del enlace covalente (C-O), 1440 cm^{-1} (ν_3) y 693 cm^{-1} (ν_4) del modo de vibración del enlace iónico (C-O-)^[49]. El pico ancho alrededor de 1440 cm^{-1} (ν_3) es claramente visible en los dos espectros de los polvos sin tratamiento térmico, este corresponde al estiramiento asimétrico del ion carbonato simple (C=O) y al ligando carbonato unidentado (O=C-O-, estiramiento asimétrico a 1480 cm^{-1} y simétrico a 1370 cm^{-1}). La banda de 1751 cm^{-1} , también asignada al modo de vibración correspondiente al grupo (O-C=O) del carbonato de bario, es una banda multifónica, donde $\nu = \nu_1 + \nu_4$ ^[49]. Además, se observó en los espectros una banda ancha a bajas frecuencias centrada en aproximadamente 550 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión (Ti-O) de

los grupos de TiO_6 . La aparición de esta banda es un indicio de que el óxido de titanio continúa presente en una forma hexacoordinada.

3.2.2 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio

Información importante se puede extraer observando el espectro FTIR de la Figura 20b. Aunque se utilizó butóxido de titanio como precursor, las bandas características de este alcóxido de titanio no son evidentes en el espectro (por ejemplo, no aparecen las bandas características alrededor de $(2960\text{ cm}^{-1} - 2930\text{ cm}^{-1} - 2870\text{ cm}^{-1})$ y $(1465\text{ cm}^{-1} - 1375\text{ cm}^{-1})$ correspondientes a los modos de tensión de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 respectivamente^[50]. Esto es un indicio de que la energía mecánica suministrada al sistema durante la molienda fue suficiente para que el alcóxido de titanio reaccionara y comenzara a interactuar con las partículas de BaCO_3 . Esta conclusión se sustenta con la caracterización DRX correspondiente, Figura 23a, donde no se aprecia la presencia de un compuesto que contenga sólo titanio.

Por otro lado, observando el espectro de la Figura 20b realizado a la muestra con precursor butóxido de titanio, se detectan bandas alrededor de $(3400\text{ cm}^{-1}, 1600\text{ cm}^{-1})$ que no aparecen en el espectro de la Figura 20a, cuando se empleó el precursor óxido de titanio. Estas bandas pueden ser asignadas a grupos funcionales producto de la reacción del butóxido de titanio con el carbonato de bario y con agua presente en el ambiente, principalmente la banda correspondiente al grupo OH. Esto es de fácil comprensión si se tiene en cuenta que el butóxido de titanio se hidroliza con facilidad si se deja en contacto con el ambiente.

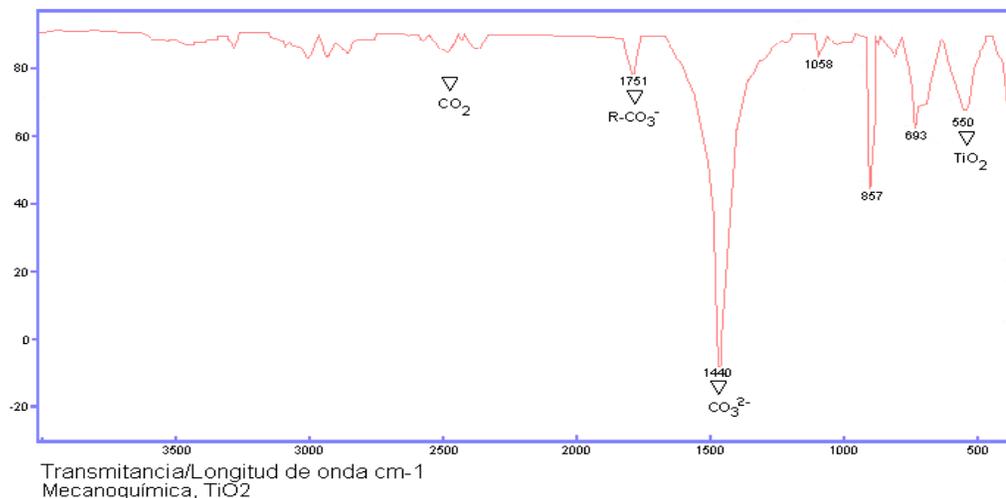


Figura 20 (a). Espectros de FTIR de muestras activadas mecánicamente durante 24 h y sin tratamiento térmico. Precursor óxido de titanio, TiO₂

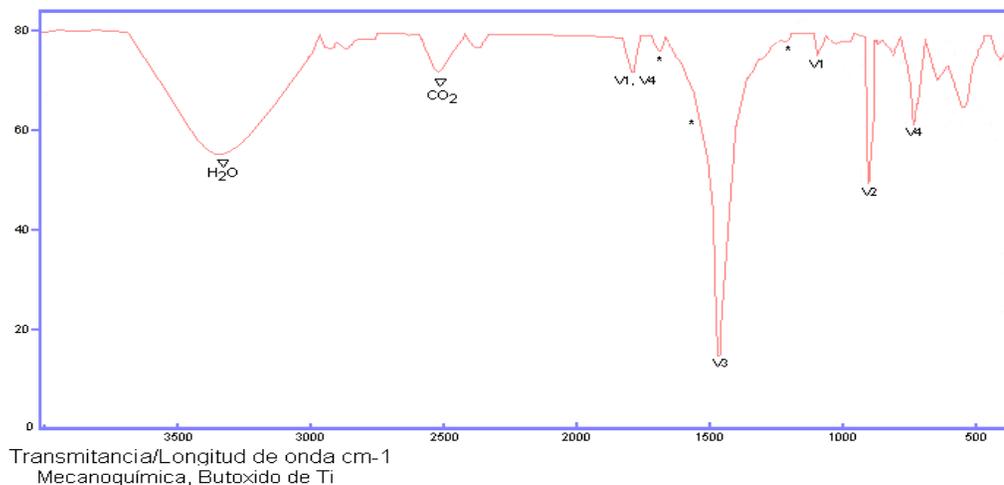


Figura 20 (b). Espectros FTIR de muestras activadas mecánicamente durante 24 h, sin tratamiento térmico. Precursor tetrabutoóxido de titanio, Ti(OBu)₄.

Obtenidos los polvos, se procedió a someterlos a tratamiento térmico y se les caracterizó por FTIR. Los espectros de infrarrojo de muestras obtenidas a partir de

mecanoquímica, tratadas mecánicamente 24 h y sometidas a tratamientos térmicos, se muestran en la Figura 21.

A partir de los espectros es evidente el desplazamiento hacia una longitud de onda de menor energía, de la banda asignada al modo de vibración ν_3 característico del carbonato de bario, BaCO_3 ,^[51-52]. Se mantiene la banda a 860 cm^{-1} (ν_2). Aparecen nuevas bandas como las ubicadas a aproximadamente 1432 cm^{-1} y 1326 cm^{-1} (Figura 21a) que pueden corresponder a los dos modos de tensión de un complejo de carbonato, probablemente unidentado^[52]. La banda de aproximadamente 1085 cm^{-1} se puede asignar a la tensión del C=O del complejo. La banda a 1644 cm^{-1} puede corresponder a la vibración de tensión del C=O ligado a un hidrógeno^[53]. La principal característica de estos espectros es la banda intensa entre 529 cm^{-1} y 662 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión del grupo Ti-O en el octaedro TiO_6 ^[49]. Las bandas a 916 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} y 1426 cm^{-1} también se pueden asignar al octaedro TiO_6 .

Con el tratamiento térmico se notó que la banda más intensa, presente en el espectro tomado a temperatura ambiente y correspondiente al grupo carbonato, fuera disminuyendo en intensidad hasta casi desaparecer para 900° C . Por otro lado, la banda correspondiente a los modos de vibración de grupos titanio octaédrico (O-Ti-O), muy intensa a 900° C no aparece en el espectro tomado a temperatura ambiente. Esto es un indicio de la acción del proceso térmico sobre la formación del titanato de bario.

Haciendo una revisión bibliográfica sobre las particularidades de los espectros infrarrojos de ferroeléctricos tipo BaTiO_3 ^[52], y en general del tipo perovskita^[53], se encontró que la banda intensa a bajas frecuencias centrada en 550 cm^{-1} es característica del BaTiO_3 , además, se reporta que esta banda no debe ser simétrica y que, a temperatura ambiente, debe presentar un pico pequeño a los 670 cm^{-1} ^[52] tal como se observa en la Figura 21c.

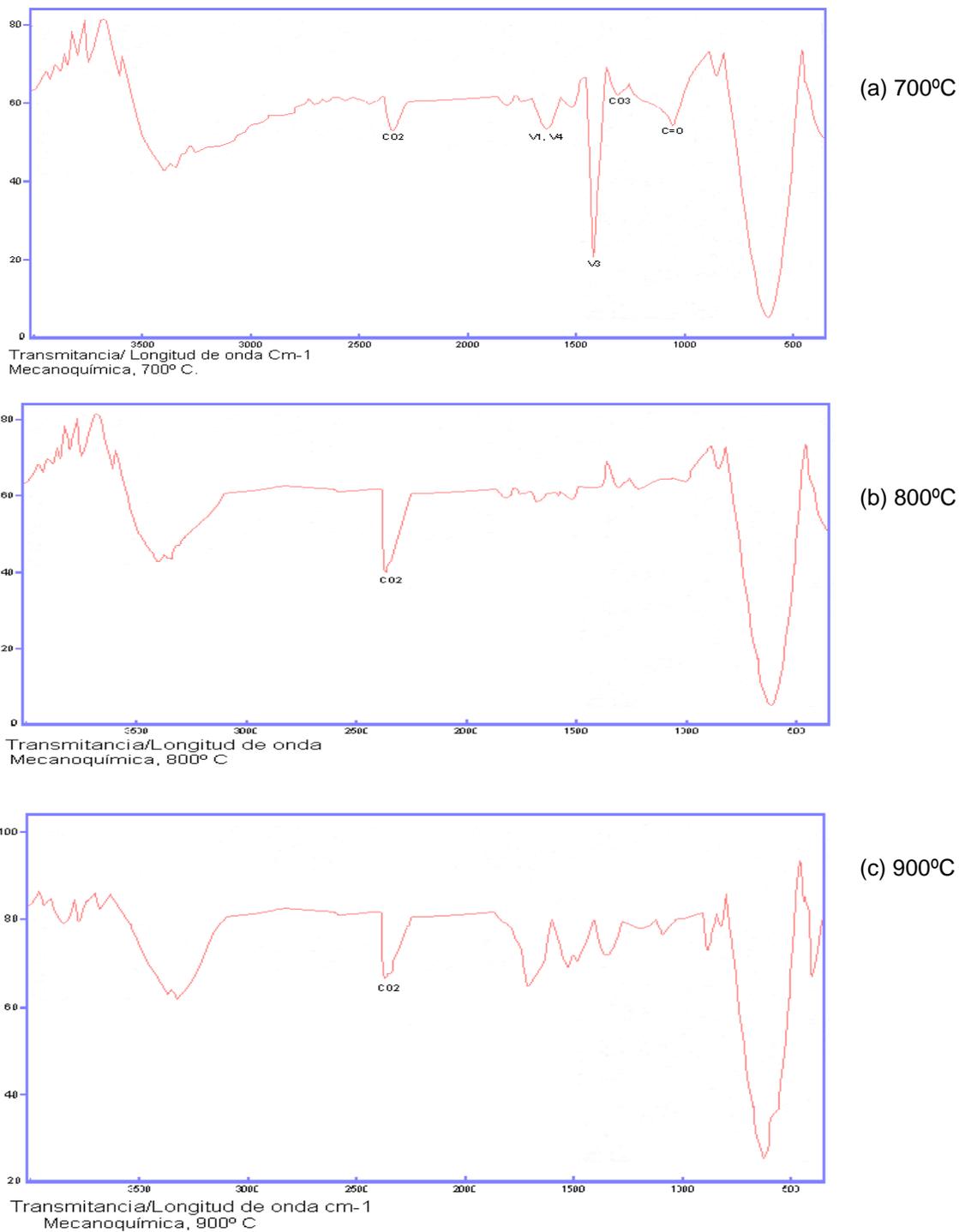


Figura 21. Espectros de FTIR de muestras activadas mecánicamente durante 24h TiO₂. (a) 700° C, (b) 800° C, (c) 900° C

Estas características coinciden con la banda ensanchada e intensa que presentan a baja frecuencia los espectros de la Figura 21. Sin embargo, el BaTiO₃ no es el único compuesto presente en las muestras, las bandas adicionales que aparecen en los espectros son evidencia de que aún existe algún compuesto de carbono en ellas.

Probablemente carbonato de bario existe en la muestra de polvos de titanato de bario obtenido por medio del proceso mecanoquímico como resultado de una reacción incompleta del BaCO₃ con el TiO₂ a la temperatura de procesamiento, también puede ser un exceso en el BaCO₃.



Finalmente, la comparación entre el espectro reportado en la literatura y el obtenido bajo el tratamiento térmico de 900° C asegura la existencia de la fase de titanato de bario.

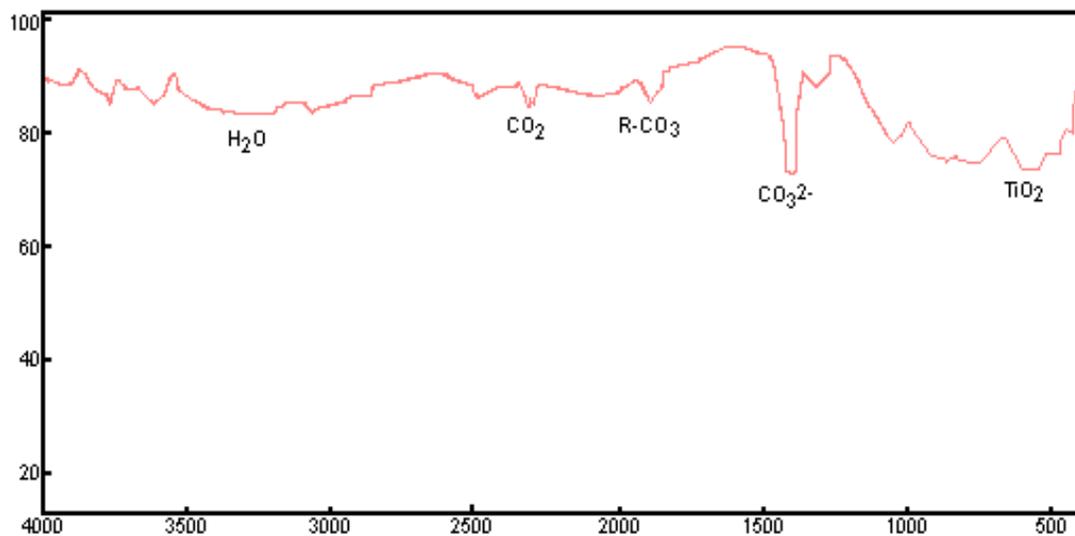
3.2.5 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MÉTODO PECHINI: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio

En a Figura 22 se presenta el espectro infrarrojo de la muestra de titanato de bario sometido a un tratamiento térmico de 800° C. La característica más obvia que se observa es la fuerte absorción alrededor de 568 cm⁻¹, que corresponde al grupo titanio con coordinación octaédrica. Esta banda se ve ancha y muy bien definida, la misma banda se puede observar en el espectro de la muestra patrón (Figura 19a).

También hay la presencia de otras tres bandas a 1457 cm⁻¹, 1647 cm⁻¹ y 2350cm⁻¹ las cuales son asignadas al grupo carbonato, CO₃²⁻, R-CO₃⁻ y CO₂, respectivamente, y que hacen referencia al carbonato de bario que no reaccionó, así como al dióxido

de carbono que se formó durante el proceso y que no pudo ser eliminado completamente con el tratamiento térmico a 800° C.

La cantidad de carbonato de bario que no ha reaccionado no es fácilmente detectable por medio del DRX, lo cual convierte al FTIR en una buena herramienta para la detección del carbonato de bario remanente en el sistema.



Transmitancia/Longitud de onda cm-1
BaTiO₃, Pechini, 800° C

Figura 22. FTIR del titanato de bario, tratamiento térmico a 800° C.

3.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS –X (DRX)

3.3.1 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y oxido de titanio

La Figura 23 muestra los difractogramas de rayos – X del polvo cerámico obtenidos a partir de la mezcla vía mecanoquímica de BaCO₃ y TiO₂, activados durante 24 h, y sometidos a diferentes tratamientos térmicos (a) T amb.,(b) 800°C y (c) 900°C.

A temperatura ambiente (Figura 23a) no se evidencia la presencia del titanato de bario. Esto es explicable ya que el proceso realizado (activación mecánica) por si solo no es suficiente para que se de la reacción entre precursores, el efecto es el de mezclar íntimamente los elementos de interés (bario, titanio) sin ocasionar la reacción entre ellos, se puede observar el oxido de titanio sin reacción el difractograma (marcado con *).

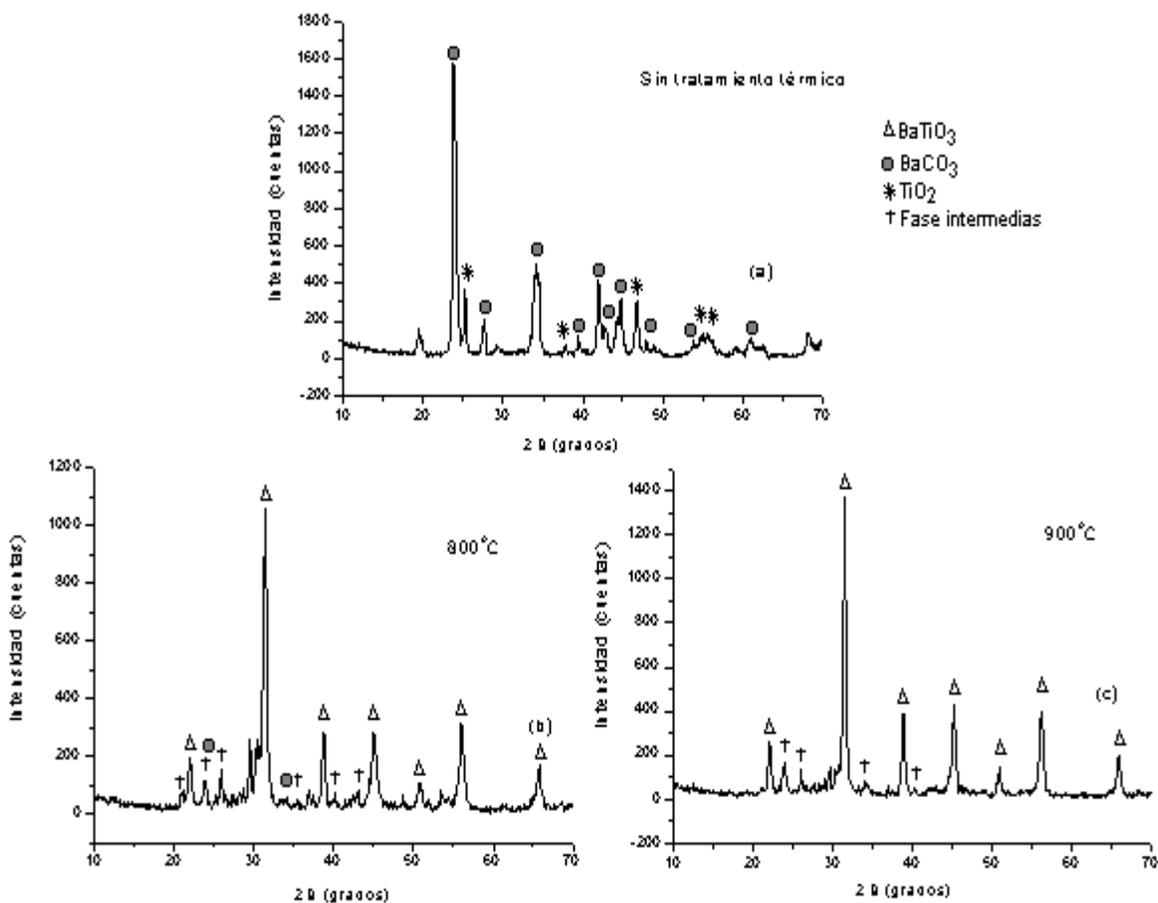


Figura 23. DRX de polvos cerámicos obtenidos por mecanoquímica a partir de TiO₂ y BaCO₃ (a) temperatura ambiente, (b) 800° C, (c) 900° C.

Las fases presentes en este difractograma corresponden principalmente al BaCO₃. (denotado en el difractograma con O). Esto último sustenta el resultado obtenido a

partir de FTIR donde se evidenció que, para temperatura ambiente las bandas importantes son las que corresponden al BaCO_3 . como se observa en la Figura 20.

Las muestras tratadas a 800°C y a 900°C , (Figuras 23b y 23c respectivamente), presentan como fase cristalina principal titanato de bario (marcado en el difractograma con Δ), pero existen aún unas pequeñas bandas que se pueden asociar a polititanatos de bario (T). Las bandas son anchas indicando que aún no se alcanza una alta cristalización en la muestra y que el tamaño del cristalito es pequeño ^[54]. Para 800°C aun se mantiene la fase correspondiente a carbonato de bario, aunque su intensidad está bastante reducida respecto a lo que se encontró a temperaturas menores.

Comparando estos resultados con los obtenidos a partir de FTIR se observa nuevamente una concordancia, ya que los FTIR habían evidenciado, para 700°C y 800°C que la principal característica de estos espectros era la banda intensa correspondiente a las vibraciones de tensión del grupo Ti-O en el octaedro TiO_6 , así como se evidenció las bandas correspondientes a modos de vibración del BaCO_3 .

3.3.2 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio

Se detallará a continuación los resultados para la obtención de titanato de bario a partir de butóxido de titanio como precursor de titanio. En la Figura 24 se muestran los difractogramas correspondientes al polvo cerámico activado, y muestras tratadas térmicamente, con butóxido de titanio como fuente de titanio.

En el espectro correspondiente al polvo sin tratamiento térmico se observa que el grado de amorfización es menor que para la muestra obtenida a partir de TiO_2 anterior, nuevamente se evidencia la presencia del BaCO_3 . A diferencia del

difractograma de la Figura 23a, no es evidente la presencia de un compuesto que solo contenga titanio, lo que es un indicio de que el $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ ha reaccionado con el BaCO_3 , dando inicio a la síntesis del BaTiO_3 .

En las muestras tratadas a 800°C (Figura 24b) y a 900°C (Figura 24c), la única fase cristalina es el BaTiO_3 , como puede verificarse de una comparación directa con el difractograma presentado en la Figura 19, y no se observa la presencia de polititanatos de bario.

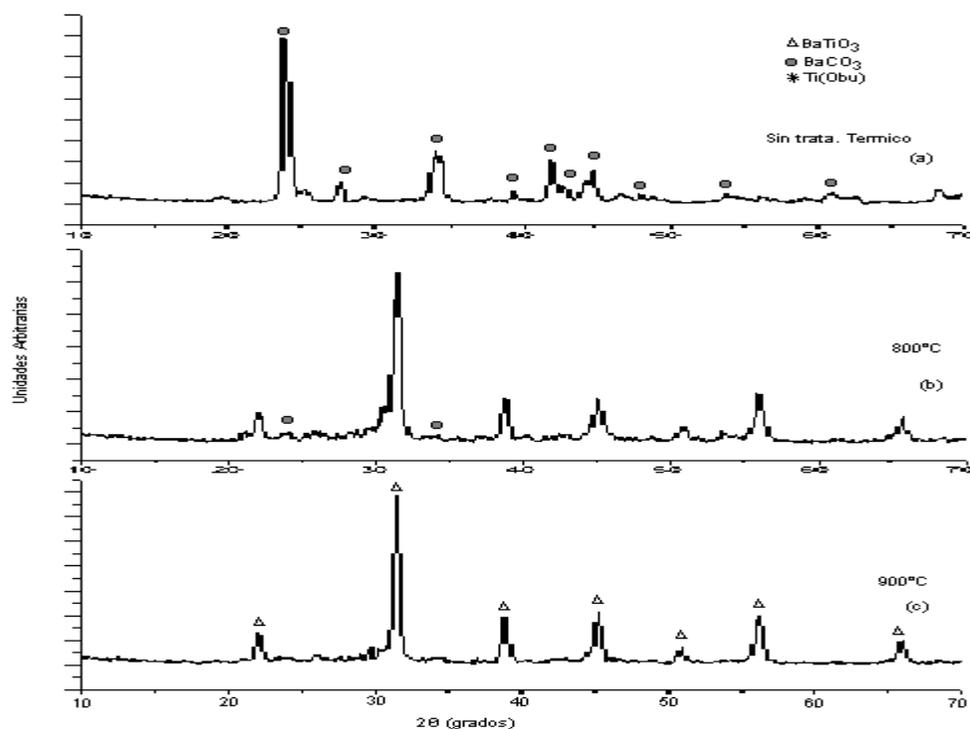


Figura 24. DRX de polvos cerámicos obtenidos por mecanoquímica a partir de $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ y BaCO_3 (a) temperatura ambiente, (b) 800°C , (c) 900°C .

3.3.3 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Nitrato de bario y tetrabutóxido de titanio

El proceso se repitió con un nuevo precursor de bario: el nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. En la Figura 25 se muestra el difractograma de rayos $-X$ de la mezcla de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y TiO_2 , al cual se le realizó un tratamiento mecanoquímico por un periodo de 48 horas a una velocidad de 500 r.p.m. La Figura 25 presenta los DRX para (a) muestra sin tratamiento térmico, (b) muestra llevada a 800°C , (c) Muestra llevada a 900°C .

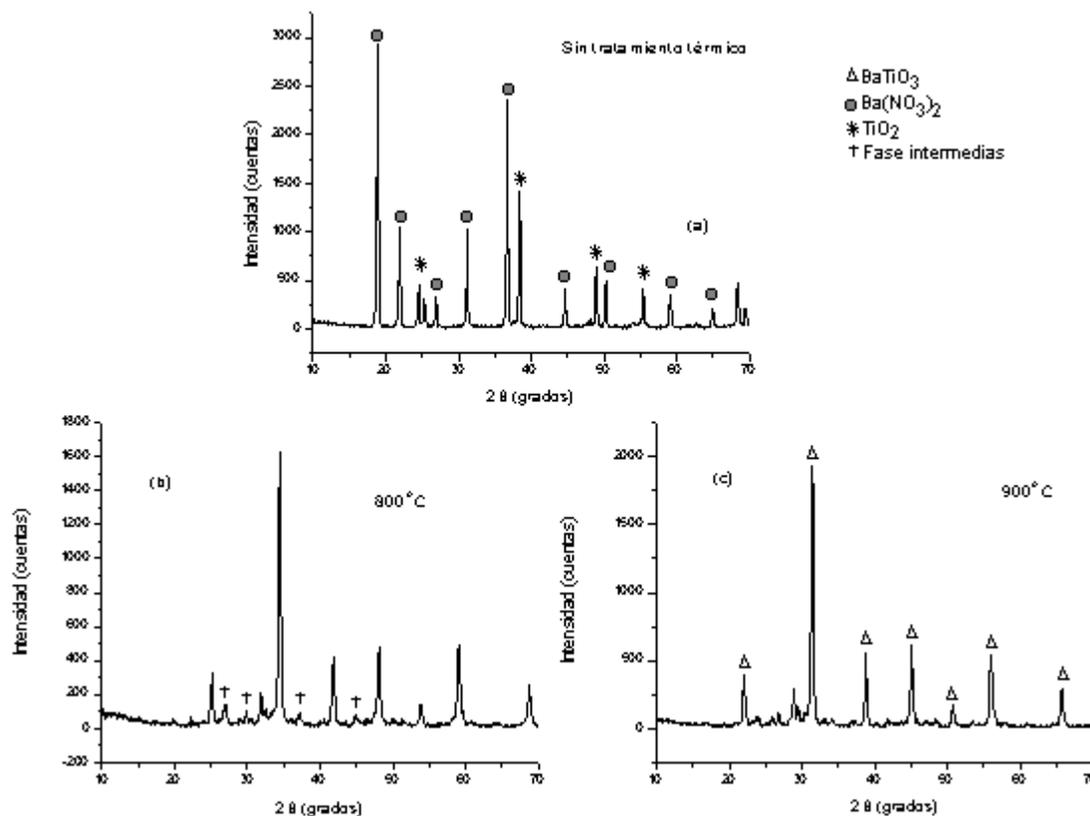


Figura 25. DRX de polvos cerámicos obtenidos por mecanoquímica a partir de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y TiO_2 (a) temperatura ambiente, (b) 800°C , (c) 900°C .

Estos difractogramas muestran como fase principal el BaTiO_3 , aunque hay presencia de una mínima cantidad de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Comparando estos DRX con los

correspondientes al precursor de bario BaCO_3 (Figura 23) se puede concluir que las muestras obtenidas a partir de nitrato de bario dan como resultado un compuesto más cristalino (las bandas son más definidas y la base es menos difusa) y contiene mayor porcentaje de titanato de bario.

A partir de estos resultados queda claro que es posible obtener por medio del método de síntesis utilizado (mecanoquímica) polvos de BaTiO_3 a partir de 800°C . Este es un resultado muy bueno ya que en la literatura se reporta por métodos de síntesis convencionales, la necesidad de llevar las muestras a tratamientos térmicos mayores de 1000°C ^[40]. Otros trabajos que reportan el uso de polvos activados tribofísicamente para la obtención del titanato de bario^[41], indican que muestras tratadas a 800°C presentan otras fases cristalinas, como BaCO_3 y TiO_2 , además de BaTiO_3 .

3.3.4 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR METODO PECHINI: Carbonato de bario y tetrabutóxido de titanio y Nitrato de bario y tetrabutóxido de titanio

El polvo obtenido del proceso de precalcificación a 200°C de la resina obtenida, se trató térmicamente a varias temperaturas, entre 500° y 1000°C por dos horas, con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La Figura 26 presenta el patrón de difracción de rayos $-X$ de una muestra obtenida al utilizar como precursores el carbonato de bario y el butóxido de titanio, denotada por las siglas BTC. La Figura 27 presenta el patrón de difracción de rayos $-X$ de una muestra obtenida al utilizar como precursores el nitrato de bario y el butóxido de titanio, denotada por las siglas BTN.

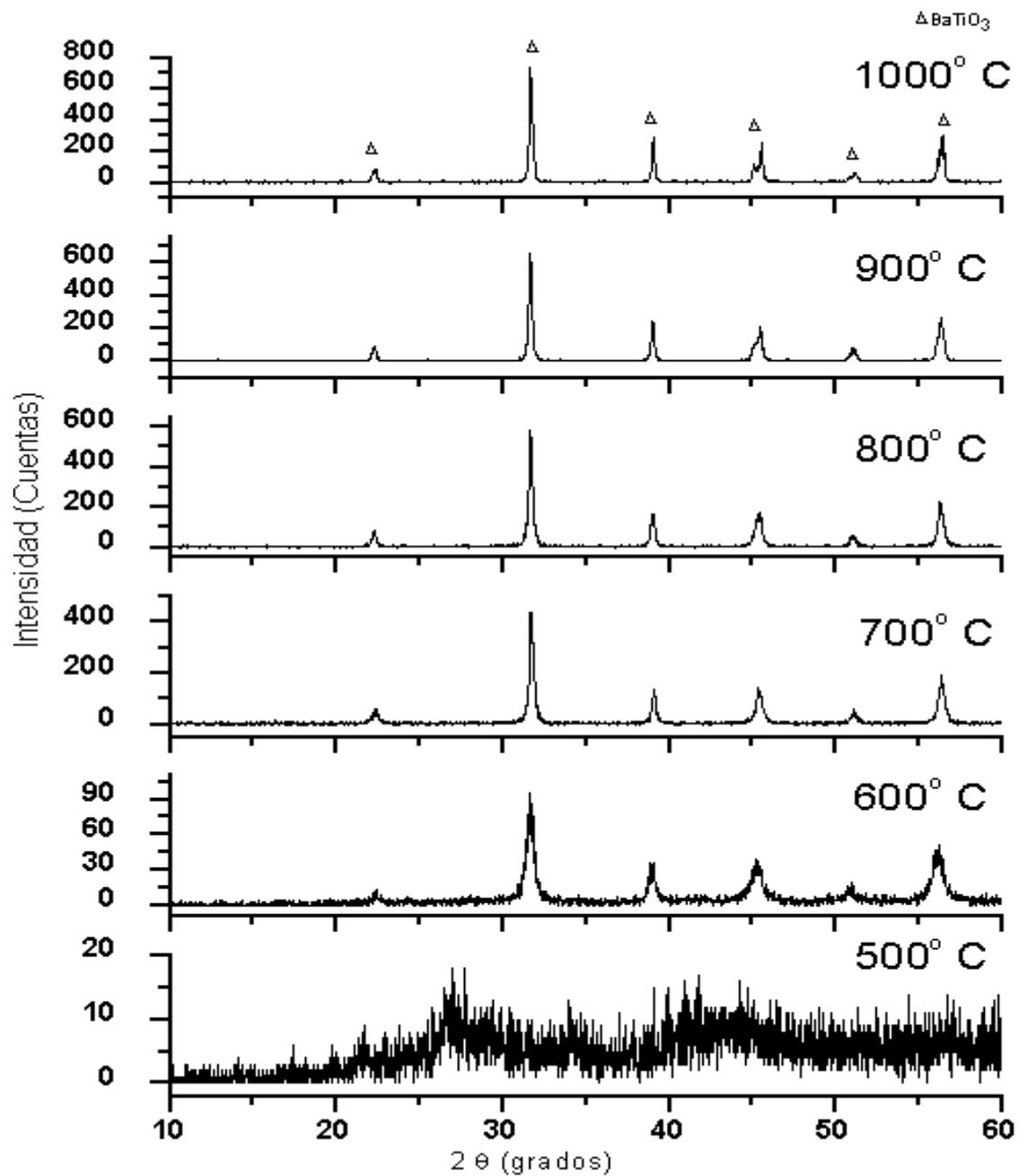


Figura 26. DRX de polvos cerámicos de BaTiO₃, obtenidas por Pechini, utilizando BaCO₃ y sometido a diferentes tratamientos térmicos.

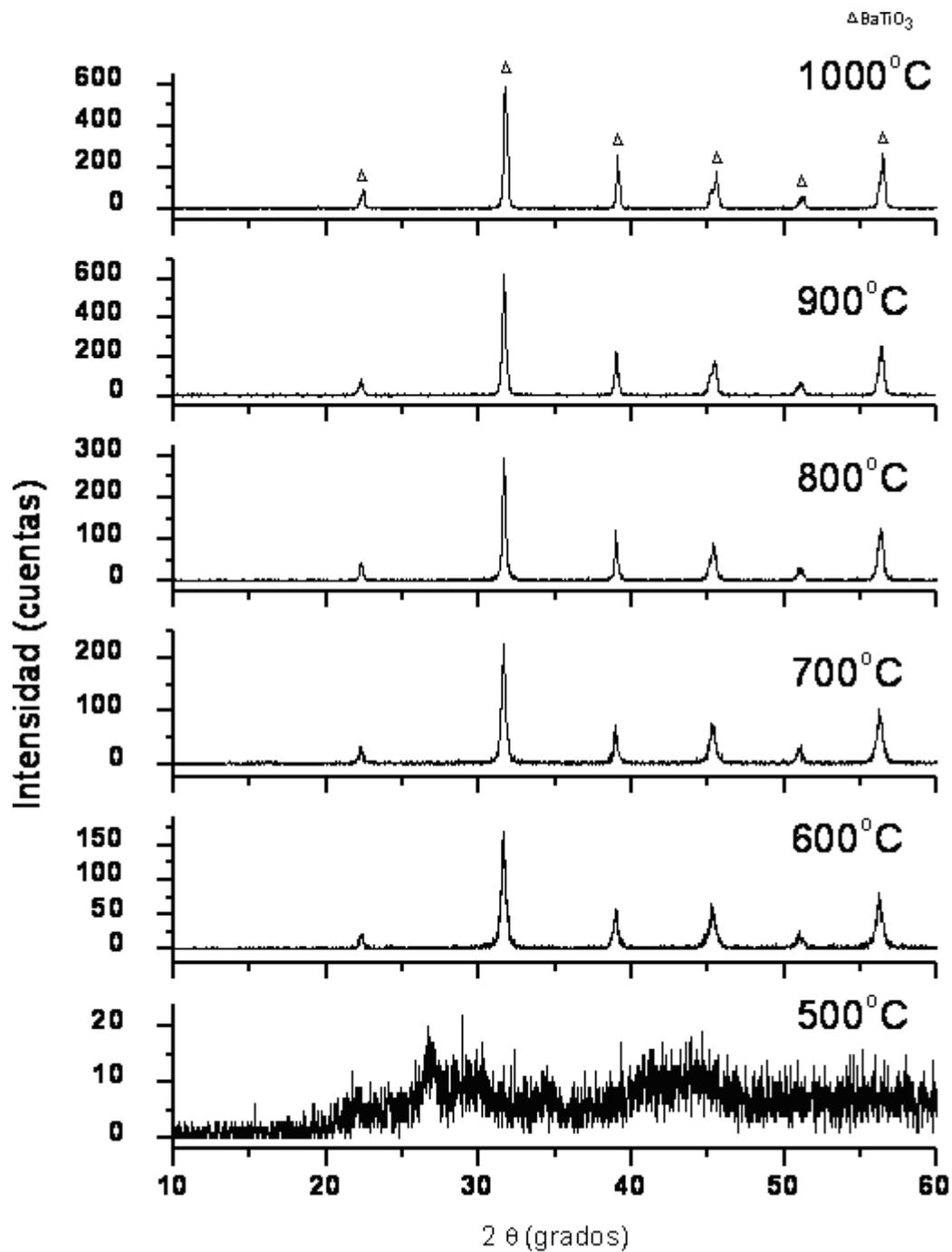


Figura 27. DRX de polvos cerámicos de BaTiO₃, obtenidas por Pechini, utilizando Ba(NO₃)₂ y sometido a diferentes tratamientos térmicos.

En estos patrones, independientemente del precursor de bario utilizado, se observa que los polvos tratados a 500° C muestran una estructura primariamente amorfa. El patrón se caracteriza por una línea continua y difusa donde no se ven rastros de pico significativo. Al realizar un tratamiento térmico a 600° C se observan los primeros trazos de cristalinidad. Los picos que han evolucionado en esta muestra pueden ser claramente identificados como BaTiO₃ puro, libre de cualquier fase intermedia y libre de los precursores utilizados inicialmente para su síntesis. La intensidad de los picos se incrementa con la temperatura. La fase obtenida en los dos casos es la correspondiente a la fase tetragonal del titanato de bario, según se puede evidenciar con una comparación directa con el DRX presentado en la Figura 19(b) en concordancia con Kumar et al^[27].

3.4 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (MET)

3.4.1 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR MECANOQUÍMICA: Carbonato de bario y oxido de titanio

En la Figura 28 se observan las micrografías de partículas de polvos cerámicos de BaTiO₃ obtenidas vía mecanoquímica a partir de la mezcla de BaCO₃ y de TiO₂ y sometidas a tratamiento térmico de 900° C. Se observa que las partículas son de tamaño nanométrico y morfología acicular. Esta morfología y tamaño de partícula la presenta tanto para el precursor BaCO₃ como para el precursor Ba(NO₃)₂.

Para aplicaciones en el área de la microelectrónica este tamaño y morfología de las partículas son los adecuados^[56].



BCT48H 500RPM 800
001891 80 0KV X20K 200nm

Figura 28. Micrografía electrónica de partículas de titanato de bario obtenidas por el método mecanoquímico.

3.4.2 POLVOS CERAMICOS OBTENIDOS POR METODO PECHINI: Carbonato de bario y oxido de titanio

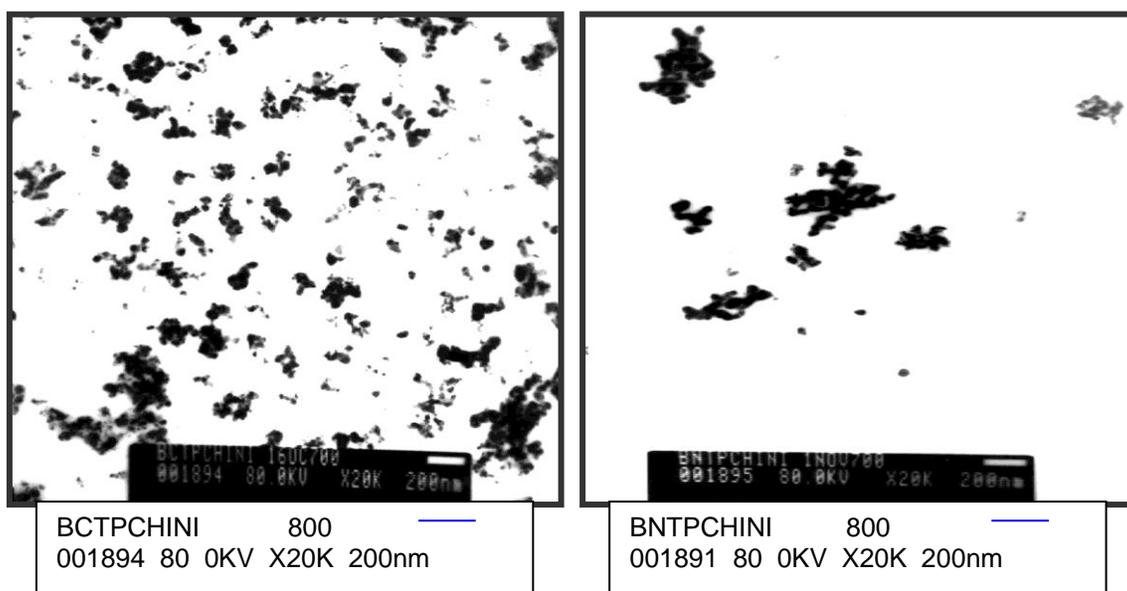
En la Figura 29(a) se observa las partículas de BaTiO_3 obtenidas por el método Pechini utilizando como precursores BaCO_3 y butóxido de titanio. En la Figura 29(b) se utiliza el mismo precursor de titanio, pero el precursor de bario es el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Ambas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 800°C . Se evidencia que las partículas son de tamaño nanométrico y homogéneo y presentan una morfología esférica.

Esta es una microestructura desarrollada en medio básico, la cual pudo haber evolucionado en un tamaño de grano refinado debido a los precipitados formados únicamente en la solución a pH básico. Este tamaño de partícula es mucho más refinado que el reportado en la literatura para la sinterización de BaTiO_3 .^[56]

Durante el proceso de síntesis las adiciones moderadas de hidróxido de amonio no causaron ninguna precipitación o turbidez, pero se observó la precipitación cuando se adicionó en exceso el hidróxido de amonio. Lo más probable es que estos precipitados sean citratos de Ba y Ti o hidróxidos de Ti. Los precipitados de hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, son improbables debido a la alta solubilidad de éstos a pH altos.

La microestructura refinada de los polvos obtenidos a pH básico sugiere que los precipitados juegan un papel muy importante en el tamaño de grano del BaTiO_3 obtenido en películas finas.

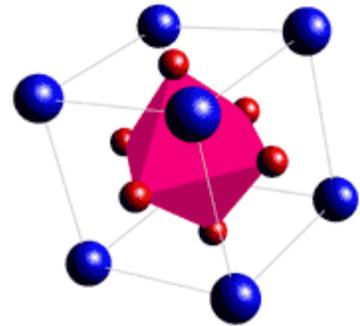
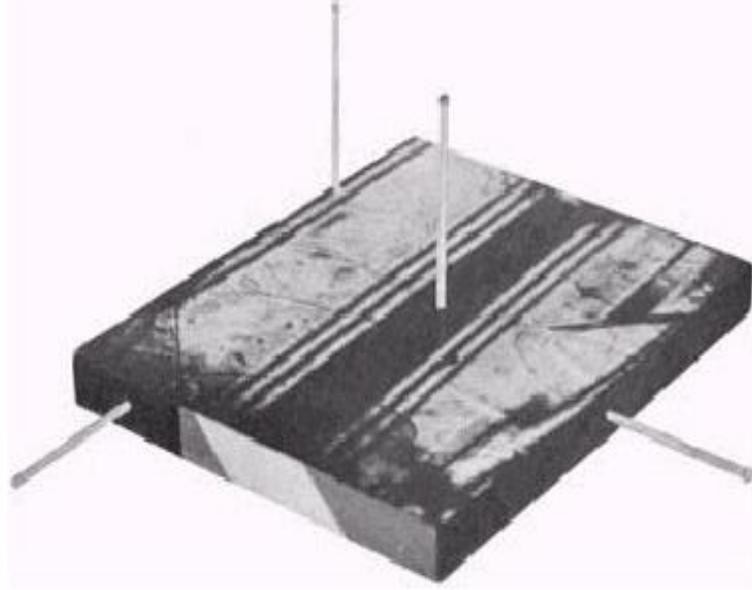
Una observación importante se dio frente a la dureza del material obtenido antes y después del tratamiento térmico: el material precalcinado era débil, debido probablemente al proceso de secado o a la descomposición, por otro lado, el material calcinado era denso y bien sinterizado indicios de su excelente calidad.



(a)

(b)

Figura 29. Micrografía electrónica de partículas de BaTiO_3 obtenidas por el método Pechini, utilizando como precursores butóxido de titanio en ambos casos y (a) BaCO_3 y (b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.



CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

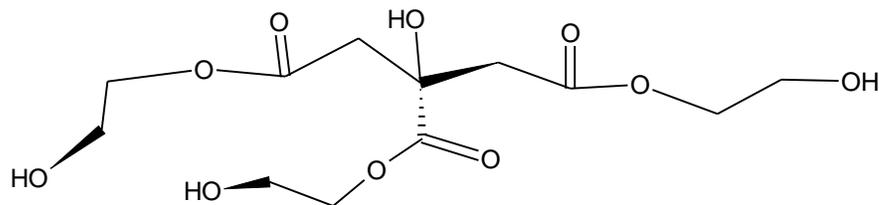
4. CONCLUSIONES

- ◆ Se logró de manera satisfactoria sintetizar y caracterizar titanato de bario puro, obtenido a través de los métodos llamados convencionalmente mecanoquímico y Pechini, usando como precursores de bario, nitrato de bario y carbonato de bario y como precursores de titanio dióxido de titanio y tetrabutoxido de titanio.
- ◆ El método de mecanoquímica permitió la obtención de BaTiO_3 a una temperatura de 900°C , menor a la requerida en los métodos convencionales (que reportan temperaturas superiores a 1000°C). Por el ancho que presentan los picos en los difractogramas de rayos-x, el tamaño de partícula debe ser pequeño y por lo tanto favorecer la sinterización del BaTiO_3 .
- ◆ En las muestras sintetizadas, la presencia de polititanatos de bario es más evidente en los sólidos obtenidos a partir del BaCO_3 , aunque en muy pequeña cantidad, que en los obtenidos a partir de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Por otro lado, es menor la cantidad de polititanatos presentes en la muestra cuando se utiliza $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ en lugar de TiO_2 . Lo anterior indica que la molienda no cambia la secuencia de reacción entre el BaCO_3 y el precursor de titanio, sólo reduce la temperatura de formación del titanato de bario.
- ◆ El BaTiO_3 obtenido por el proceso Pechini muestra una rápida evolución de su estructura cristalina, no presenta fases intermedias y el BaTiO_3 se conforma a bajas temperaturas; a 600°C no hay evidencia de la presencia de los precursores de bario y titanio en la muestra y solo está presente la fase tetragonal del BaTiO_3 .
- ◆ La morfología depende del método de síntesis utilizado. Al usar como precursor BaCO_3 , a través del método de activación mecánica se obtienen partículas

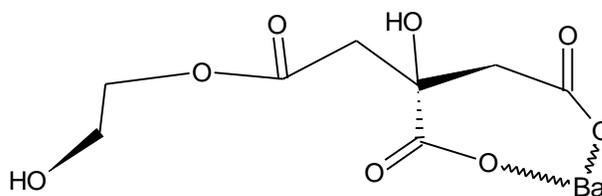
nanométricas aciculares mientras que utilizando el método de precursor polimérico se obtienen nanopartículas con morfología esferoidal.

- ◆ La presencia de carbonato de bario en las muestras no se evidencia por medio del DRX, no obstante, en el análisis hecho a partir de los FTIR se puede ver un porcentaje de carbonato, lo cual convierte al FTIR en una buena herramienta para la detección del carbonato de bario remanente en el sistema
- ◆ La microestructura que se desarrolla en medio básico durante el proceso pechini es nanométrica, resulta en un tamaño de grano refinado debido a los precipitados formados únicamente en la solución a pH básico. La microestructura refinada de los polvos obtenidos a pH básico sugiere que los precipitados juegan un papel muy importante en el tamaño de grano del BaTiO₃ obteniendo películas finas. Lo más probable es que estos precipitados sean citratos de Ba y Ti o hidróxidos de Ti. Los precipitados de hidróxido de bario, Ba(OH)₂, son improbables debido a la alta solubilidad de éstos a pH altos.
- ◆ Para todos los procesos de síntesis de compuestos multioxidos donde se emplee el método Pechini, se puede ver que la relación estequiométrica de 4:1 de etilenglicol a ácido cítrico a pesar de que funciona adecuadamente, no es la ideal. El FTIR no revela que exista una saturación del ácido cítrico durante el proceso de poliesterificación, se puede ver que el desarrollo del método se da de una manera coherente.
- ◆ De acuerdo con el estudio realizado durante el proceso de síntesis Pechini se puede inferir que el desarrollo del método se da de la siguiente manera:

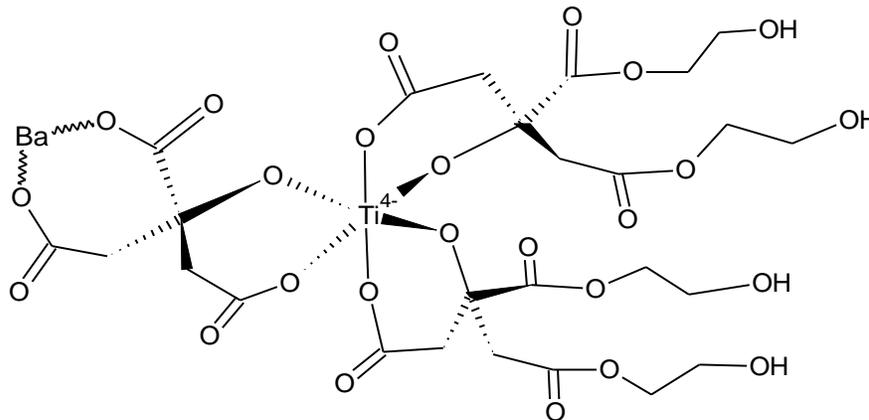
Paso 1: AC + EG



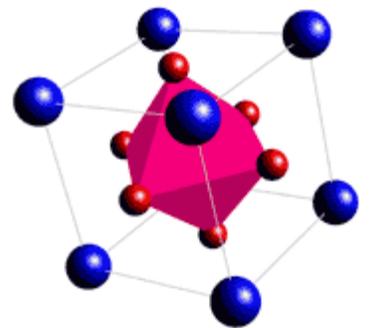
Paso 2: AC + EG + Ba



Paso 3: AC + EG + Ba + Ti



Las bandas relacionadas al proceso de interacción de cada una de las mezclas fueron observadas (figuras 21, 22, 23) y cada uno de los grupos funcionales está de acuerdo con la estructura propuesta a su vez basada en estudio de ^{13}C [57].



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS

- [1] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 4, pp. 797-818, 1999.
- [2] J. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, pp. 109-210. Dover Edition, 1993.
- [3] W. Kanzig. "History of Ferroelectricity 1938-1955". *Ferroelectrics*, 74, pp. 285-291, 1999.
- [4] Bunget y M. Popescu. "Physics of Solid Dielectrics". *Material Science Monographs*, 19, Elsevier 1984.
- [5] R. C. Casella Y. S. Keller. "Polarized Light Transmission of BaTiO₃ Single Crystal". *Phys. Rev.* 116, pp. 1469 – 73, 1959.
- [6] W. Heywang. "Semiconducting Bariun Titanate". *J. Mater. Sci.* 6, pp. 1214 – 26, 1971.
- [7] H. Ihrig "On the Polaron Nature of Charge Transport in BaTiO₃". *J. Phys. C: Solid Satate Phys.* 9, 18, pp. 3469, 1976.
- [8] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, pp. 5-11, IEEE Press, New York, 1993.
- [9] W. G. Cady, *Piezoelectricity*; pp. 1-20. McGraw-Hill, New York, 1946.
- [10] A. Beaguer, J. C. Mutin y J. C. Niepce. "Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part 1: Effect of the Gaseous Atmosphere Upon the Thermal Evolution of the System BaCO₃-TiO₂". *J. Mater. Sci.* 18, pp. 3041 – 46, 1983.

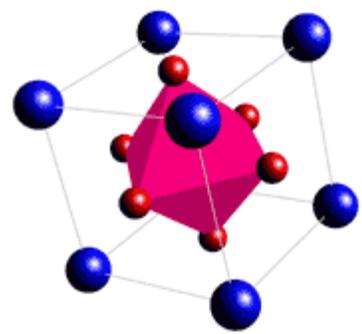
- [11] Avila H. A., "Síntesis y Caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos co-precipitación y precursor polimérico" Trabajo de grado, Universidad del Cauca, 2004.
- [12] Rodríguez-Paéz, J.E., Caballero A.C., Villegas, M., y Moure, C., "Controlled Precipitation methods: Formation Mechanism of ZnO nanoparticles". J. Eur. Ceram. Soc., 21, pp. 925-30, 2001.
- [13] W. S. Clabauhg, E. M. Swiggard y R. Gilchrist. "Preparation of Barium Titanate High Purity". J. Res. Natl. Bur. Stand. U.S., 59, pp. 289 – 91, 1985.
- [14] Rodríguez-Paéz, J.E., "Síntesis de Polvos Cerámicos por el Método de Precipitación", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio., 40, 3, pp. 173-184, 2001.
- [15] K. Matsuoka, S. Sakurasi y J. Yamazaki. "Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate". Rep. Res. Lab. Hydrotherm. Chem. (Koichi Jpn.), 2, 9 – 15, pp. 45 – 47, 1978.
- [16] H. J. Fecht, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. pp. 89-110, UK 1996.
- [17] M.P. Pechini, "Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some", U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, 1966.
- [18] A. Beuger, J. C. Mutin y J. C. Niepce. "Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part 2: Study of Solid-Solid Reaction Interfases". J. Mater. Sci. 18, pp. 3543 – 50, 1983.
- [19] J. C. Niepce y G. Thomas. "About the Mechanism of the Solid Way Synthesis of Barium Metatitanate. Industrial Consequences". Solid State Ionics, 43, pp. 69 – 76, 1990.
- [20] J. F. Fernández, P. Durán y C. Moure. "Reaction Kinetics in the BaTiO₃ Synthesis: Influence of the TiO₂ Crystalline Structure and Morphology". En *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, Ed. P. Vicenzini, Elsevier Science Publishers, pp. 1972-82, 1991.

- [21] J. F. Fernández. "Influencia del Procesamiento cerámico en las relaciones microestructurales y propiedades del BaTiO₃". Tesis Doctoral, U.A.M. 1990.
- [22] A. Amin, M. A. Spears y B. M. Kulwicky. "Reaction of Anatase and Rutile with Barium Carbonate". J. Am. Ceram. Soc. 66, 10, pp. 733 - 38, 1983.
- [23] K. S. Mazdidasni, R. T. Dollof y J. S. Smith. "Preparation of high Submicron Barium Titanate Powders". J. Am. Ceram. Soc. 52, 10, pp. 523 – 26, 1989.
- [24] K. S. Mazdidasni. "Fine Particle Perovskite Processing". Am. Ceramic. Soc. Bull., 63, 4, pp. 591 – 94, 1984.
- [25] W. S. Clabauhg, E. M. Swiggard y R. Gilchrist. "Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate High Purity". J. Res. Natl. Bur. Stand. U.S., 59, pp. 289 – 91, 1985.
- [26] H. Yamamura, A. Watanable, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi y M. Tanada. "Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution". Ceramics International, 11, 1, pp. 17 – 22, 1985.
- [27] S. Kumar, G. L. Messing y W. B. White. "Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: 1 Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate". J. Am. Ceram. Soc. 76, 3, pp. 617 – 24, 1993.
- [28] D. Hennings. "Review of Chemical Preparation Roules for Barium Titanate". Br. Ceram. Proc. 41, Feb. 1989, Edited by A. J. Moulson, J. Binner, R. Morell, pp. 1 – 10.
- [29] P. P. Phule y S. H. Risbud. "Low-Temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System". J. Mat. Sci. 25, 1169 – 1183, 1990.
- [30] A. Kazunobu, J. Aoki y M. Tokatsuki. German Patent, DE 3536674 – A1, 1986.
- [31] P. A. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," Am. Ceram. Soc. Bull., 68, 5, 1002-1007, 1989.

- [32] Tai y Lessing. 10 L.-W. Tai and P. A. Lessing, "Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powders: Part I, Optimization of Polymeric Precursors," *J. Mater. Res.*, 7, 2, 502-10, 1992.
- [33] J. E. Burke y J. H. Rosolowski. En "Treatise of Solid State Chemistry; Reactivity". Pp. 621 – 659. Editor N. B. Hannay, vol. 4, Plenum Press, New York, 1976.
- [34] W. D. Kingery. En *Ceramic Fabrication Processes*, pp. 131 – 143. Editado por W. D. Kingery, Technology Press and Wiley, New York, 1958.
- [35] A. K. Maurice y R. C. Buchanan. "Preparation and Stoichiometry Effects on Microestructure and Properties of High Purity BaTiO₃". *Ferroelectrics*, 74, 61 – 75, 1987.
- [36] R. Mostaghaci y R. J. Brook. "Microstructure Development and Dielectric Properties of Fast-Fired BaTiO₃ Ceramics". *L. Mater. Sci.* 21, 3575-80, 1986.
- [37] Y. S. Yoo, J. J. Kim y D. Y. Kim. "Effect of Heating Rate on the Microstructure Evolution During Sintering of BaTiO₃ Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 11, 1322 – 1324, 1987.
- [38] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & sons, Inc, New York; 1996.
- [39] JOLIVET, J., *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., 2000.
- [40] S.O'Brien, L. Brus, and C.B. Murria, "Synthesis and Characterization of nanocrystals of Barium Titanate, Toward a Generalized Synthesis of Oxide Nano-particles", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, pp. 12085-86, 2001.
- [41] J.J. Urban, W.S. Yun, Q. Gu, and H.K. Park, "Synthesis of BaTiO₃ and SrTiO₃ Nonowirea", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, pp. 1186 – 87, 2002.
- [42] Q. Huang and L. Gao, "Synthesis and Characterization of Hexapod-Shaped Tetragonal-Phase Barium Titanate Single Crystals". *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 7, pp. 1350 – 1353, 2004.

- [43] M.A. Gülgün, O.O. Popoola and W.M. Kriven, J. Am. Ceram. Soc. 77, 2, pp. 531-539.1994.
- [44] N.G. Eror and H.U. Anderson, in Proceedings of Material Research Society Symposium, pp. 571, Materials Research Society, 1986.
- [45] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds", part B, 5ta edition, 1987.
- [46] G. Sócrates, "Infrared Characteristic group Frecuencies" John Willey & Sons, 1994.
- [47] M. C. Blanco, G. Fournalis, B. Rand and F L. Riley, "Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification", J. Amer. Ceram. Soc., 82, 8, pp. 1777-86, 1999.
- [48] T. Takeuchi, M. Tabuchi, and H. Kageyama, "Preparation of Dense BaTiO₃ Ceramics with Submicrometer Grains by Spark Plasma Sintering", J. Amer. Ceram. Soc., 82, 4, pp. 939-43, 1999.
- [49] S. Kumar and G. L. Messing, "Synthesis of Barium Titanate by a Basic pH Pechini Process." Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 271, pp. 95-100, 1992.
- [50] I.J. Clar, T. Takeuch, N. Ohtori, and D.C. Sinclair, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of BaTiO₃ Fine powder: Precursors, Polymorphism, and Properties", J. Mater. Chem., 9, 1, pp. 83 – 91, 1999.
- [51] V. C. Farmer, "The Infrared spectra of minerals, mineralogical society monograph 4, 41, Queen's Gate, London SW7 5HR, 1974
- [52] A. F. Yatsenko. "Particularidades de los espectros infrarrojos de los ferroeléctricos tipo BaTiO₃", Fizm Dielektrikov, 2, pp. 314-16, 1958.

- [53] A. Beauger, J. C. Mutin y J. C. Niepce. "Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part 1: Effect of the Gaseous Atmosphere Upon the Thermal Evolution of the System BaCO₃-TiO₂". J. Mater. Sci. 18, pp. 3041 – 46, 1983.
- [54] H. P. Klung, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedure", 2da. Edition, Willey, 1974.
- [55] J. P. Coutures, P. Odier, and C. Proust, "Barium Titanate Formation by Organic Resins Formed with Mixed Citrate." J. Mater. Sci., 27, pp. 1849-56, 1992.
- [56] E. A. Gulliver, J.W. Garvey, M.J. Hampden-Smith and A.K. Datye, J. Amer. Ceram. Soc., 74, pp. 1091, 1991.
- [57] T.T Fang, M. S. Wu and J. D. Tsai, "¹³C NMR Study of the Solution Chemistry of Barium Titanium Citrate Gels Prepared Using the Pechini Process" J. Am. Ceram. Soc. 85, 12, pp. 2984-88. 2002.



ANEXOS

A. DIVULGACION DE RESULTADOS

Este trabajo de investigación ha sido presentado en eventos de carácter investigativo como:

- **Evento:** I Congreso de Materiales y II Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de materiales.
Lugar y Fecha: Bucaramanga, 1-5 de noviembre de 2001.
Título: Síntesis y caracterización de Titanato de bario. S. Rodríguez, C. F. Villaquiran, J. E. Rodríguez-Paéz.
Modalidad: Poster.

- **Evento:** IV Feria empresarial Universidad del Cauca.
Lugar y Fecha: Popayán, Noviembre 28 y 29 de 2002.
Título: Síntesis y caracterización de Titanato de bario. S. Rodríguez, C. F. Villaquiran, J. E. Rodríguez-Paéz.
Modalidad: Poster.

- **Evento:** VI Reunión Nacional de Electrocerámica y V Conferencia Iberoamericana.
Lugar y Fecha: Castellón – España, Universidad Jaume I, 19 – 21 de junio de 2003.
Título: Síntesis y caracterización de nanopartículas de Titanato de bario. S. Rodríguez, C. F. Villaquiran, J. E. Rodríguez-Paéz.
Modalidad: Poster.

- **Evento:** Seminario de Investigación, Universidad del Cauca.
Lugar y Fecha: Popayán, Cauca, 2003.
Título: Síntesis y caracterización de nanopartículas de Titanato de bario. S. Rodríguez.
Modalidad: Seminario.

- **Evento:** I Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de materiales.
Lugar y Fecha: Medellín, 11 – 13 de agosto de 2004.
Título: Síntesis y caracterización de nanopartículas de Titanato de bario, BaTiO₃. S. Rodríguez, S. Gaona, C. F. Villaquirán.
Modalidad: Ponencia.

Además se piensa realizar dos publicaciones en revistas tanto nacionales como internacionales. Dichas publicaciones se encuentran en proceso de redacción.