

# Influencia del pH en la obtención de nanopolvos de titanato de bario

## *Influence of the pH in Nanopowders Obtaining of Barium Titanate*

<sup>1</sup>Lic. Lianet Aguilera-Domínguez, <sup>2</sup>Dra. María de los Á. Arada-Pérez  
[lianetlab@geominera.co.cu](mailto:lianetlab@geominera.co.cu); [may@cnt.uo.edu.cu](mailto:may@cnt.uo.edu.cu)



<sup>1</sup>Laboratorio de Minerales, Empresa Geominera Oriente, Santiago de Cuba, Cuba; <sup>2</sup>Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

### ● Resumen

En este trabajo fueron producidos nanopolvos de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) tetragonal. La síntesis fue realizada a partir del método de los precursores poliméricos. Basado en resultados reportados en la literatura, fue realizado un estudio en función de la variación del pH, mayor que 7, de la solución precursora. Esto permitió establecer una reducción del tamaño de las partículas y de los aglomerados en las muestras con diferente pH (entre 10 y 40 nm). La temperatura de calcinación por su parte no mostró diferencia alguna con la variación de este parámetro.

Palabras clave:  $\text{BaTiO}_3$ , síntesis, precursores poliméricos, nanopartículas.

### ● Abstract

In this work nanopowders of titanate of tetragonal barium ( $\text{BaTiO}_3$ ) were produced. The synthesis was accomplished as from polymeric precursor method. Based in results yielded in literature, a study in terms of the variation went from the pH, principal accomplishedly than 7, of the precursive solution. This permitted establishing a reduction of the size of the particles of agglomerates in signs with different pH and ( among 10 and 40 nm ). The temperature of calcination for his part did not evidence difference any one with the variation of this parameter.

Key words:  $\text{BaTiO}_3$ , synthesis, polymeric precursor , nanopowders.

### ● Introducción

El titanato de bario (BT o  $\text{BaTiO}_3$ ) es un material ferroeléctrico con disposición tipo Perovskita, y presenta estructura cúbica después de la transición de fase ferro-paraeléctrica. Su temperatura de Curie está alrededor de 120 °C /1/. Este material es uno de los más empleados, ya que presenta excelentes propiedades dieléctricas /2/, ferroeléctricas /3/ y piezoeléctricas /2/. El mismo puede ser empleado en numerosas aplicaciones /4/ debido a las características antes mencionadas; sin embargo, estas propiedades están en estrecha relación con su proceso de obtención /2/, de ahí el gran interés que representa esta etapa para la literatura.

En los últimos años se ha despertado una gran atención por la síntesis de nanopolvos mediante el control de su tamaño y concentración, debido a las enormes ventajas tecnológicas que puede reportar. Sin embargo, con la reducción del tamaño de las partículas hasta el orden de los nanómetros, nuevos retos han sido impuestos a la comunidad científica. Por ejemplo, ha implicado un mayor esfuerzo por entender la física que existe por detrás de esas pequeñas estructuras, así como la atención por explorar ellas muestras de BT se les realizó análisis por difracción de rayos X para la determinación de la composición de las fases cristalinas de los polvos y la determinación del tamaño de la cristalita. El BRUKER,

sus propiedades con su tamaño como: ópticas, magnéticas, electrónicas, entre otras; han anunciado el comienzo de una nueva generación de dispositivos electrónicos, los llamados materiales avanzados /6/. Los nanomateriales poseen inusuales propiedades cuando se comparan con los materiales tradicionales, de ahí que el estudio sobre la obtención de nanopulvos de BT constituya una interesante investigación cada vez más para el área de ciencia e ingeniería de materiales /7/. Por tal motivo en los últimos años numerosos trabajos /8-10/ han ido en la dirección de producir nanopulvos de  $\text{BaTiO}_3$  con una estrecha distribución de su tamaño de partícula y un preciso control de su morfología y pureza /11/.

Diferentes métodos han sido empleados con éxito para la síntesis de nanopulvos de diversos materiales, entre ellos el BT. Desde la reacción en estado sólido convencional combinada con molida de altas energías /12/, coprecipitación /13/, hidrotermal /14/, sol-gel /15/ o precursores poliméricos /16/, por solo citar algunos ejemplos.

El método de los precursores poliméricos presenta una gran similitud al de sol-gel, aunque impone condiciones menos exigentes para su aplicación. Este método permite el procesado de las muestras a relativamente bajas temperaturas (comparado con el método de mezcla de óxidos convencional) evitando la contaminación de los precursores. También permite un control preciso de la estequiometría y brinda la posibilidad además de controlar el tamaño y forma de las partículas.

Sin embargo, el proceso de obtención de los polvos por medio del método de los precursores es un poco complejo /17/, debido a que algunos parámetros tales como: proporción de precursores metálicos con los no metálicos y tipo de estos últimos, tiempo de calentamiento de la mezcla y temperatura, así como el pH de la solución, son importantes parámetros a tener en cuenta. No obstante de todos ellos sin duda alguna el establecimiento de un pH óptimo es tal vez el más importante, ya que el valor utilizado en la solución preparada es un camino para controlar el tamaño, forma y aglomerado de los polvos producidos /18, 19/.

En este trabajo, se presenta un estudio sobre la obtención de nanopulvos de  $\text{BaTiO}_3$  obtenido por método de los precursores poliméricos. La dependencia de las características de los polvos de BT con el pH también fue evaluado.

## ● Materiales y métodos utilizados

El método de síntesis de los precursores poliméricos /16/ se usó para obtener nanopulvos ferroeléctricos de titanato de bario puro (BT). Se emplearon materiales de alta pureza, tales como: acetato de bario ( $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , 99,9 % - Synth), tetra-isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , 97 % - Alfa Aesar), etileno glicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 97,78 % - Synth), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65 % - Dinámica) y ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - 99,5 % - Synth).

El acetato de bario se disolvió en ácido cítrico, mezclado en una razón 1:4, y tratado térmicamente a 80 °C por 1 h. El tetra-isopropóxido de titanio se disolvió en ácido cítrico bajo las mismas condiciones mencionadas arriba, y se adicionó a la solución, manteniendo la razón Ba: Ti 1:1. Para formar la cadena polimérica, ambas soluciones se mezclaron en etileno-glicol, a una razón 2:3 con respecto a la cantidad de ácido cítrico previamente disuelto. El valor del pH de la solución fue variado, usando hidróxido de amonio, entre 7,5 y 9,5. El pH 8,5 no fue considerado por ser reportado el resultado bajo condiciones similares en la referencia /18/. Valores de pH ácidos no fueron considerados teniendo en cuenta los resultados reportados en la literatura para esos casos /16, 18, 19/.

La solución final se trató a 90 °C en un agitador magnético a una velocidad de rotación constante por 1,5 h hasta llegar a una solución viscosa amarilla clara y transparente. Una resina cristalina de color marrón oscura se obtuvo finalmente por un continuo calentamiento de la solución hasta 135 °C, sin ninguna formación visible de precipitación o turbidez. La termogravimetría fue realizada en un equipo de análisis térmico (Rigaku Corporation, Japan). Los polvos se calcinaron en un Horno-Mufla (1 400 °C) a 600 °C/ 5 h en atmósfera de aire, con una razón de calentamiento de 5 °C/min. Posteriormente, recibieron una pos-calcinación a 800 °C por 2 h.

A las muestras de BT se les realizó análisis por Difracción de Rayos X para la determinación de la composición de las fases cristalinas de los polvos y la determinación del tamaño de la cristalita. El equipamiento utilizado fue un Difractómetro marca BRUKER, del Instituto Federal de Amazonas (IFAM), Manaus, Brasil, usando los siguientes parámetros experimentales:

- Material del ánodo: (Cu ( $\lambda(k_{\alpha 2})$ ) = 1,540 56 Å,  $\lambda(k_{\alpha 2})$  = 1,544 39 Å
- Voltaje V = 30 kV, corriente I = 30 mA
- Barrido de  $2\theta$  entre 10-80°
- Régimen continuo 0,2°/min.

## ● Resultados y discusión

### *Análisis térmico*

El análisis térmico (termogravimetría, TG) fue realizado en todas las muestras, aunque solo se presenta para la muestra con pH 7,5 dado que no existe variación significativa en las etapas de

formación. La figura 1 revela que la descomposición ocurre en tres momentos fundamentales reflejados por diferentes pérdidas de masa.

En la primera etapa (I), que ocurre hasta un valor de temperatura de 110 °C aproximadamente, se registra una pérdida de masa de aproximadamente 6,3 % atribuida a la deshidratación, debido a la evaporación del agua presente en la muestra. La segunda contracción (II) es acompañada por una pérdida de masa total de 54,45 % entre 110 y 210 °C. Este estado de descomposición es causado por las reacciones de hidrólisis y condensación. Estos fenómenos están relacionados con la aceleración de la reacción de condensación, cuyo origen se debe a la gran cantidad de grupos hidroxilos bajo condiciones alcalinas. Un tercer proceso (III) se caracteriza por una contracción que involucra una pérdida de masa total de 90,45 % entre 210 y 455 °C, el cual se atribuye a la reacción de oxidación y combustión. Finalmente, a partir de ese valor de temperatura, no se observa variación en los valores de pérdida de masa, lo cual pudiera interpretarse como la culminación de la reacción química o formación de la fase cristalina de BaTiO<sub>3</sub>.

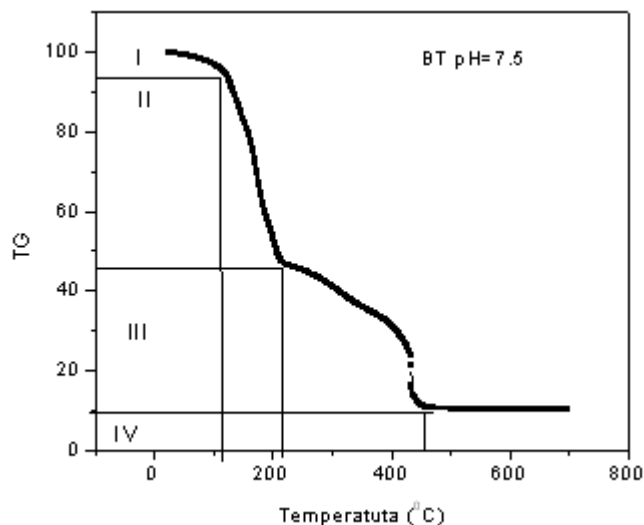


Fig. 1 Curva de TG del precursor polimérico de BT.

### *Efecto del pH sobre la temperatura de calcinación*

Fueron estudiados varios set de muestras con diferentes valores de pH (entre 7,5 y 9,5). Estos valores de pH fueron escogidos a partir de resultados

reportados previamente en la literatura /16, 18, 19/, teniendo en cuenta que para valores de pH básicos se obtienen muestras de menor tamaño de partículas y menor aglomeración de estas. La temperatura de calcinación escogida en todos los casos fue

600 °C, considerando resultados previos reportados en la referencia /16/.

La figura 2 muestra los picos de difracción de rayos X (DRX) de las muestras con diferentes valores de pH calcinadas a 600 °C/5h.

Los parámetros de DRX muestran que la fase cristalina, tetragonal, de BaTiO<sub>3</sub> fue alcanzada, como fase principal, para la temperatura de calcinación empleada (600 °C). Sin embargo, es importante notar en todas las muestras existen restos de impurezas, estas son más visibles en los picos localizados en  $2\theta = 23,98^\circ$ . Este pico corresponde al de mayor intensidad en la estructura cristalina del carbonato de bario y está presente en todas las muestras independientemente del valor del pH.

Un resultado similar fue obtenido en la referencia /2/, pero en ese trabajo ellos sintetizaron las muestras por método de sol-gel y emplearon valores de pH desde 1 hasta 9. Sin embargo, en este caso, como se

puede observar en la figura 2, no se tiene una fuerte presencia de impurezas, a diferencia de los resultados obtenidos por Kaviani y colaboradores /2/, a pesar de que ellos emplearon temperaturas de calcinación mucho más elevadas que la reportada en este trabajo.

Este hecho pudiera estar motivado porque en el caso de valores de pH bajos (ácidos), el proceso de polimerización no se completa llevando a la obtención de una cadena polimérica más débil comparada con las muestras preparadas con valores de pH mayor. Por tal motivo para el caso de pH mayores la reacción ocurre a menores valores de temperatura (nuestro caso). No obstante, el hecho de la presencia de trazas de fases secundarias en los patrones de difracción de las muestras en estudio podría estar indicando que el valor de temperatura de calcinación empleado, puede haber sido insuficiente para lograr un compuesto con estructura cristalina monofásica e isoestructural con la del BT tetragonal.

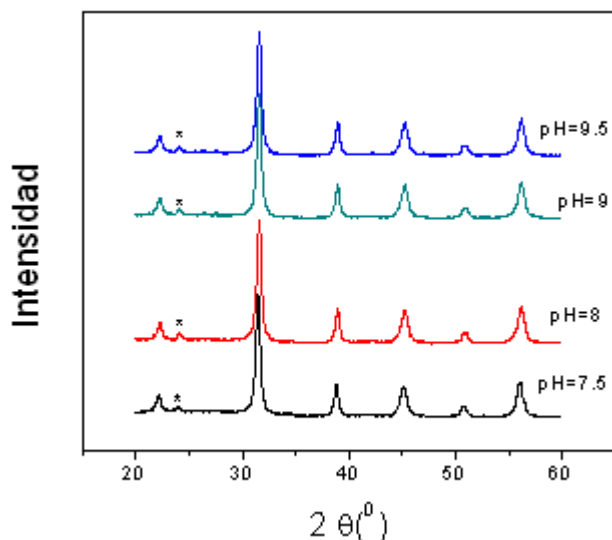
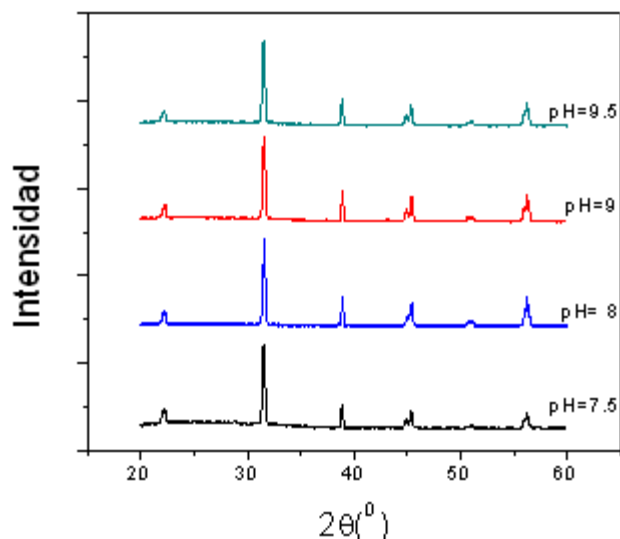


Fig. 2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BT calcinadas a 600 °C/5h, con diferentes valores de pH.

Considerando la existencia de trazas de fases secundarias en nuestras muestras, otras pruebas de calcinación fueron realizadas empleando tiempos mayores y manteniendo constante la temperatura, sin que se obtuviera un resultado significativo. Posteriormente se comenzó a incrementar la temperatura disminuyendo el tiempo de calcinación

(con el objetivo de no comprometer el tamaño de las nanopartículas), encontrando para la temperatura de poscalcinación de 800 °C para un tiempo de 2 h muestras completamente monofásicas de BT tetragonal. En la figura 3 puede observarse este resultado para cada una de las muestras tratadas térmicamente y con diferentes valores de pH.



**Fig. 3** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de BT poscalcinadas a 800 °C/2h, con diferentes valores de pH.

Una vez obtenidas las muestras de BT monofásicas resulta conveniente estimar el tamaño de las partículas obtenidas. El tamaño de partículas de los polvos de BT con diferentes valores de pH de las muestras poscalcinadas a 800 °C/1h es presentado en la tabla 1. El tamaño de las cristalitas de BaTiO<sub>3</sub> fue estimado a partir de la ecuación de Sherrer:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

donde *d* es el tamaño promedio de la cristalita;  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X; *B* es el ancho a la media altura de un pico; 0,9 es una constante;  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Para este caso se asumieron todos los granos como esferas y solo fueron escogidos los picos libres de anisotropía. Por último no se consideraron las microdeformaciones en la estructura cristalina. Otros detalles del método fueron dados en la referencia /12/.

El ensanchamiento en las líneas de los patrones de DRX es causada generalmente por una disminución en el tamaño de las partículas. La tabla 1 muestra que en todos los casos el tamaño de las partículas de los polvos nanocristalinos disminuye y están en un rango de 36 a 28 nm.

**TABLA 1. VALORES DE TAMAÑO PROMEDIO DE LAS PARTÍCULAS PARA MUESTRAS DE BT CON DIFERENTES VALORES DE pH**

Muestras	Valor de pH	Tamaño promedio de las partículas (nm)
BT1	7,5	36
BT2	8	34
BT3	9	29
BT4	9,5	28

Además, en todos los casos se lograron muestras con partículas homogéneas y con bajos niveles de aglomeración, el cual disminuye con el aumento del pH en las muestras. A partir de los resultados obtenidos se puede sugerir como valor óptimo de pH (9,5); para la obtención de nanopulvos de BT homogéneo, con bajos niveles de aglomeración y con tamaño de partícula inferior a 30 nm.



## Conclusiones

**Se logró sintetizar con éxito nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> por medio del método de los precursores poliméricos. En el proceso de síntesis de las nanopartículas, diferentes valores de pH fueron usados, en este caso todos valores básicos. La fase cristalina de BT tetragonal fue obtenida para una temperatura y tiempo de calcinación de 600 °C/5h, sin embargo se encontró en las muestras la presencia de fase secundaria correspondiente al BaCO<sub>3</sub>. Con un segundo tratamiento térmico o poscalcinación de 800 °C/2h, fue eliminada la presencia de impurezas en las muestras. El tamaño de partícula promedio disminuyó con el aumento del pH en las muestras, obteniéndose un valor de 28 nm para las muestras con valor de pH de 9,5.**



## Bibliografía

1. GOGOTSI, Y. *Nanomaterials Handbook*. London: Taylor & Francis, 2006.
2. GUANGNENG, F.; LIXI, H.; XUEGUANG, H. "Synthesis of single-crystal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via a one-step sol-precipitation route". *J. Cryst. Growth*. 2005, 279, p. 489–493.
3. GUSEV, A. I.; REMPEL, A. A. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004.
4. HRENIK, D. "The size-effect on luminescence properties of BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystallites prepared by the sol-gel method". *J. Alloys Compd.* 2004, 380, p. 348–351.
5. JESUS, F. A. A.; SILVA, R. S.; HERNANDES, A. C.; MACEDO, Z. S. "Effect of pH on the production of dispersed Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles by combustion synthesis". *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, 29, p. 125–130.
6. KAVIAN, R.; Saidi, A. "Sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> nanopowders". *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 468, p. 528–532.
7. KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; BOEY, J.; MA, F. "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique". *Progress in Materials Science*. 2008, 53, p. 207–322.
8. LEYET, Y., *et al.* "Characterization of nanostructured ceramics prepared by both high energy ball milling and fast firing sintering processes". *Phase Transitions*. 2012, 85, p. 136–148.
9. \_\_\_\_\_. "Phase transition and PTCR effect in erbium doped BT ceramics". *Materials Science and Engineering B*. 2012, 177, p. 832–837.
10. \_\_\_\_\_. "Synthesis of Ba<sub>0.99</sub>Er<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> Nanopowders by a modified polymeric precursor method". *Revista Cubana de Química*. 2010, XXII, p. 62–72.
11. LEYET, Y.; GUERRERO, F.; PÉREZ DE LA CRUZ, J. "Relaxation dynamics of the conductive processes in BaTiO<sub>3</sub> ceramics at high temperature". *Materials Science and Engineering B*. 2010, 171, p. 127–132.
12. LI, B.; WANG, X.; LI, L. "Synthesis and sintering behavior of BaTiO<sub>3</sub> prepared by different chemical methods". *Mater. Chem. Phys.* 2002, 78, p. 292–298.
13. MOON, S.; LEE, H.-W.; CHOI, Ch.-H.; KIM, D. K. "Influence of Ammonia on Properties of Nanocrystalline Barium Titanate Particles Prepared by a Hydrothermal Method". *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, p. 1–6.
14. SILVA, R. S.; BERNARDI, M. I.; HERNANDES, A. C. "Synthesis of nonagglomerated Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders by a modified polymeric precursor method". *J. Sol-Gel Sc. and Techn.* 2007, 42, p. 173–179.
15. WANG, X., *et al.* "Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped by single dopants". *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006, 26, p. 2319–2326.
16. WU, A.; VILARINHO, P.M.; MIRANDA SALVADO, I. M.; BAPTISTA, J. L. "Sol-gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: Effect of alkoxide stabilizers and lead precursors". *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83, p. 1379–1385.
17. XU, H. R.; GAO, L. "Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO<sub>3</sub> powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties". *Mater. Lett.* 2004, 58, p. 1582–1586.
18. YOON, S.; BAIK, S. "Formation Mechanisms of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles in Alkoxide-Hydroxide Sol-Precipitation Synthesis". *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, 89, p. 1816–1821.
19. ZUO, X. H., *et al.* "A novel method for preparation of barium strontium titanate nanopowders". *Materials Letters*. 2010, 64, p. 1150–1153.