

PARALELĂ ÎNTRE OBTINEREA TITANATULUI DE BARIU PRIN METODELE REACȚIEI ÎN STARE SOLIDĂ ȘI PRECIPITĂRII (Partea a II-a)

PARALLEL BETWEEN OBTAINING BARIUM TITANATE BY SOLID-STATE REACTION AND BY PRECIPITATION METHODS (2nd Part)

Irina APOSTOL^{*}, Alexandru MANIU^{**}

^{*} S.C.IPEE ATI S.A. Curtea de Argeș, Romania

^{**} "Transilvania" University of Brasov, Romania

Rezumat. Acest studiu prezintă rezultatele experimentale ale obținerii titanatului de bariu izolator prin două metode: metoda reacției în stare solidă și metoda precipitării. Sunt prezentate rutele tehnologice corespunzătoare acestor două metode prin care materialul este procesat. Materialul obținut prin aceste două metode este caracterizat prin analiză derivatografică (ATD, TG, DTG, T), analiză microstructurală prin tehnici de difracție cu raze X, microscopie optică. Aplicabilitatea acestui material este foarte mare în industria electronică pentru obținerea de componente electronice pasive astfel: ca izolator este utilizat în producția de condensatoare ceramice disc și condensatoare multistrat, dispozitive piezoelectrice, iar ca semiconductor (BaTiO_3 impurificat controlat) în producția de termistoare cu coeficient de temperatură pozitiv (PTC).

Abstract. This paper presents the experimental results of obtaining insulating barium titanate by two methods: the solid – state reaction method and the precipitation method. There are presented the technological routes corresponding to these two methods by which the material is processed. The material obtained by these two methods is characterized by derivatographic analysis (ATD, TG, DTG, T), microstructural analysis by X-Ray diffractometry (XRD), optics microscopy. The application of this material is very large in electronic industry for obtaining passive electronic components thus: as insulating is used in disks ceramic capacitors and multi-layer capacitors (MLCC), piezoelectric devices manufacture and as semiconductor (controlled doped barium titanate) in PTC thermistors manufacture.

Cuvinte cheie: titanat de bariu, reacție în stare solidă, precipitare

Key words: barium titanate, solid-state reaction, precipitation

1. Introducere

Titanatul de bariu BaTiO_3 este un material feroelectric cu structură de tip perovskit. Rezistivitatea titanatului de bariu, care în stare pură este un izolator, este mai mare de $10^8 \Omega\cdot\text{m}$. Acest material poate fi obținut prin diferite metode, cum sunt prepararea în stare uscată (reacții în stare solidă) și prepararea chimică umedă (precipitare).

Reacția în stare solidă poate fi considerată ca un număr mare de reacții la punctul de contact dintre grăunți. Produsul de reacție este solid. O reactivitate mare necesită dimensiuni mici ale particulelor, o bună densitate și gradient de concentrație înalt. Este foarte important să se realizeze un contact bun al particulelor prin amestecare. Astfel, omogenizarea și măcinarea sunt pași siguri în obținerea unui produs mai uniform prin ruta de preparare uscată. De asemenea, sinterizarea la temperatură înaltă conduce la conversia completă către produsul de reacție și la o bună compactizare. Tehnica de preparare uscată (reacții în fază solidă) este o rută relativ ieftină pentru prepararea produselor ceramice.

Precipitarea este o tehnică bazată pe hidroliza controlată a unei soluții apoase a unei sări metalice.

1. Introduction

Barium titanate BaTiO_3 is a ferro-electric material with a perovskite structure. The resistivity of barium titanate, which in pure state is an insulating, is bigger than $10^8 \Omega\cdot\text{m}$. This material can be obtained by different methods, such as dry state preparation (solid-state reactions) and wet chemical preparation (precipitation).

The solid-state reaction can be considered as a big number of reactions at contact points between grains. The reaction product is solid. For a large reactivity are necessary small dimensions of particles, a good density and high concentration gradient. It is very important to achieve a good particles contact by mixing. Thus, homogenizing and milling are certain steps in obtaining a more uniform product in dry preparation route. Also, sintering at high temperature leads for the complete conversion to reaction product and a good compactness. Dry preparation technique (solid - phase reactions) is a relatively cheap route for the preparation of ceramic products.

Precipitation is a technique based on the controlled hydrolysis of an aqueous solution of a metal

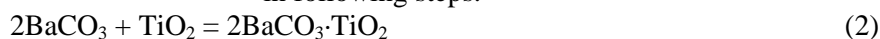
Soluția precursoră este foarte diluată, în timp ce precipitarea are loc într-un exces de mediu acid. Soluția precursoră poate precipita instantaneu la viteză de nucleație înaltă, aceasta nucleație formând un număr mare de nuclei. Datorită gradului înalt de diluție concentrația de nuclei pe unitatea de volum este mică și astfel creșterea particulelor este mică. Produsele de reacție sunt spălate în apă înainte de uscare și calcinare. După filtrare și uscare este obținută o pudră slab aglomerată.

2. Titanatul de bariu izolator obținut prin metoda reacției în stare solidă

În acest studiu s-a preparat titanat de bariu izolator prin metoda reacției în fază solidă. Obținerea titanatului de bariu prin această metodă implică reacțiile:



în următorii pași:



Ruta tehnologică de obținere a fost următoarea:

Varianta A

- Dozarea materiilor prime. Materiile prime au fost dioxidul de titan (anatas) TiO_2 , import China, și carbonat de bariu BaCO_3 , de proveniență autohtonă, cu purități de min. 98%. Proporția în care au fost cântărite a fost $\text{TiO}_2:\text{BaCO}_3 = 1:2$.
- Măcinarea. Materiile prime dozate au fost măcinate umed în apă distilată în moară rotativă cu bile timp de 24 ore.
- Uscarea. S-a făcut în etuvă de uscare, ventilate la temperatura de 120°C .
- Tratamentul termic. Materialul măcinat și uscat a fost tratat termic la temperatura de 1200°C cinci ore în cuptor electric industrial tunel tip Riedhammer, Germania.

Varianta B

- Dozarea materiilor prime. Precursorii au fost TiO_2 și BaCO_3 , de purități min. 98% și aflați în proporția $\text{TiO}_2:\text{BaCO}_3 = 1:1$.
- Amestecarea mecanică. Materiile prime au fost amestecate mecanic într-un mojar de porțelan cu pistil.
- Tratamentul termic. Materialul obținut din amestecarea materiilor prime a fost sinterizat în cuptor electric cameră de laborator tip KOII Germania, la temperatura de 1300°C , cinci ore.

3. Titanatul de bariu izolator obținut prin metoda precipitării

Titanatul de bariu izolator s-a obținut prin metoda coprecipitării (precipitării în comun)

salt. The precursor solution is much diluted while precipitation takes place in an excess of acid medium. The precursor solution can precipitate instantaneously at high nucleation rate, this nucleation forming a large number of nuclei. Due to the high degree of dilution the concentration of nuclei per unit of volume is small and thus the growth of the particles is small. The reaction products are washed in water before drying and calcinations. After the filtration and drying is obtained a weakly agglomerated powder.

2. The insulating barium titanate obtained by solid-state reaction method

In this study have been prepared insulating barium titanate by solid phase reaction method. The obtaining barium titanate by this method involved the reactions:

in following steps:

The technological routes was the following:

Variant A

- Dosing raw materials. The raw materials were titanium dioxide (anatas) TiO_2 imported by China and autochthonous barium carbonate BaCO_3 , both of min. 98% purity. The proportion of which they were weighted was $\text{TiO}_2:\text{BaCO}_3 = 1:2$.
- Milling. The dosed raw materials were wet milled in distilled water in rotary mill with balls, during 24 hours.
- Drying. It was made in ventilated drying oven at temperature 120°C .
- Thermic treatment. The milled and dried material was thermic treated at temperature of 1200°C during five hours in electric industrial tunnel furnace Riedhammer type from Germany.

Variant B

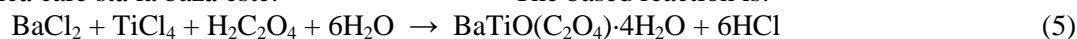
- Dosing raw materials. The precursors were TiO_2 and BaCO_3 of min. 98% purity and the proportion in which they were weighted was $\text{TiO}_2:\text{BaCO}_3 = 1:1$.
- Mechanical mixing. The raw materials were mechanical mixed in a porcelain mortar with pestle.
- Thermic treatment. The material obtained by mixing raw materials was sintered in electric chamber furnace of laboratory KIIO type, from Germany, at temperature 1300°C , during five hours.

3. Insulating barium titanate obtained by precipitation method

Insulating barium titanate was obtained by coprecipitation method (precipitation in common)

utilizând ca precursori clorura de bariu BaCl_2 și tetraclorura de titan TiCl_4 , de purități min. 98%. Soluția de clorură de bariu și tetraclorura de titan a fost adăugată picătură cu picătură într-o soluție de acid oxalic 20% în exces, în timp ce a fost energic agitată.

Reacția chimică care stă la bază este:



S-a obținut oxalatul de bariu și titanil cu formula chimică $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Acesta a fost calcinat în cuptor electric industrial cameră Kanthal la 950°C timp de o oră și respectiv 2,5 ore, obținând titanat de bariu BaTiO_3 precipitat.

4. Caracterizarea prin analiză microstructurală cu tehnici de difracție cu raze X (XRD), analiză derivatografică (DTA, TG, DTG, T), microscopie optică a BaTiO_3 obținut prin tehnicile descrise

Titanatul de bariu obținut prin tehnica reacției în fază solidă (varianta A) a fost caracterizat prin difracție de raze X (figura 1 a,b), dimensiunea cristalitelor fiind $\varnothing = 641,6 \text{ \AA}$ și microdeformațiile interne $\varepsilon^2 = 0,234\%$. Analiza de fază a arătat prezența unui singur compus BaTiO_3 faza tetragonală.

Titanatul de bariu obținut prin tehnica reacției în stare solidă (varianta B) a fost caracterizat prin difracție de raze X (figura 2) și microscopie optică. Din analiza difractogramelor s-a observat ca există faza majoritară BaTiO_3 , structura hexagonală ($a = 3,992 \text{ \AA}$, $c = 4,036 \text{ \AA}$), dar există și BaCO_3 , faza minoritară structură ortorombică, ceea ce demonstrează că reacția în stare solidă nu este completă, rămânând componenți inițiali nereacționați. Microscopia arată o structură grosieră și porozități mari (figura 3).

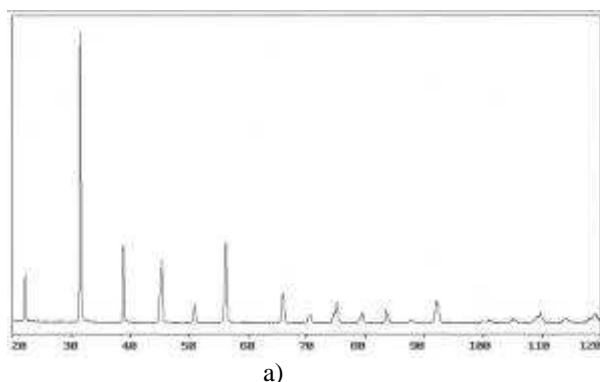
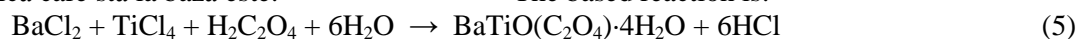


Figura 1. a) Spectrul de difracție al BaTiO_3 $T_s = 1200^\circ\text{C}$
b) Analiza de fază calitativă a BaTiO_3 $T_s = 1200^\circ\text{C}$, prezența fazei tetragonale BaTiO_3

Titanatul de bariu obținut prin tehnica precipitării a fost caracterizat prin difracție de raze

using as precursors barium chloride BaCl_2 and titanium tetrachloride TiCl_4 of min. 98% purity. The solution of barium chloride and titanium tetrachloride was added drop by drop into an oxalic acid solution 20% excess, while being vigorously agitated.

The based reaction is:



It was obtained barium titanate with chemical formula $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. This was calcined in electric industrial chamber furnace Kanthal type at 950°C during one hour and respective 2.5 hours obtaining precipitate barium titanate BaTiO_3 .

4. Microstructural characterization by X-Ray diffractometry (XRD), derivatographic analysis (DTA, TG, DTG, T), optics microscopy of BaTiO_3 obtained by described techniques

Barium titanate obtained by solid phase reaction technique (variant A) was characterized by X-Ray diffractometry (figure 1 a,b), the crystallites being $\varnothing = 641.6 \text{ \AA}$ and internal microdeformations $\varepsilon^2 = 0.234\%$. The phase analysis showed presence of a single compound BaTiO_3 tetragonal phase.

Barium titanate obtained by solid state reaction technique (variant B) was characterized by X-Ray diffractometry (figure 2) and optics microscopy. It was observed from diffractometry analysis that exist a majority phase BaTiO_3 with a hexagonal structure ($a = 3.992 \text{ \AA}$, $c = 4.036 \text{ \AA}$), but exists too a minority phase BaCO_3 with a orthorhombic structure which is to be proved that solid state reaction is not complete and initial components remained unreacted. The optics microscopy shows a rough structure and big porosity (figure 3).

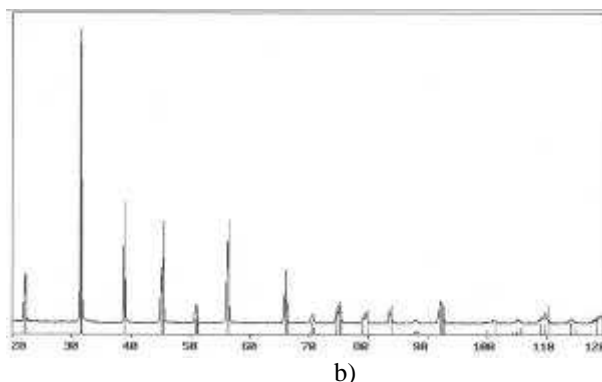


Figure 1.a) Diffraction spectrum of BaTiO_3 $T_s = 1200^\circ\text{C}$
b) The qualitative phase analysis of BaTiO_3 $T_s = 1200^\circ\text{C}$, presence tetragonal phase BaTiO_3

Barium titanate obtained by precipitation technique was characterized by X-Ray diffractometry

Paralelă între obținerea titanatului de bariu prin metodele reacției în stare solidă și precipitării (Partea a II-a)

X (figura 4). Analiza difractogramei $BaTiO_3$ precipitat, calcinat la $950^\circ C$ în cuptor electric industrial cameră Kanthal, pune în evidență prezența compușilor $BaTiO_3$, $BaCO_3$, TiO_2 (a), Ba_2TiO_4 și $BaTi_3O_7$. Aceasta demonstrează că reacția este incompletă, existând compuși nereacționați, iar Ba_2TiO_4 este nedorit, nociv, higroscopic și se descompune cu expandare în aer liber.

(figure 4). The diffractometry analysis of barium titanate precipitate calcined at $950^\circ C$ in electric industrial chamber furnace Kanthal type shows the presence of the compounds $BaTiO_3$, $BaCO_3$, TiO_2 (a), Ba_2TiO_4 and $BaTi_3O_7$. These demonstrate that the reaction is incomplete existing unreacted compounds and Ba_2TiO_4 is undesirable, noxious, hygroscopic and it decomposes with dilatation in free air.

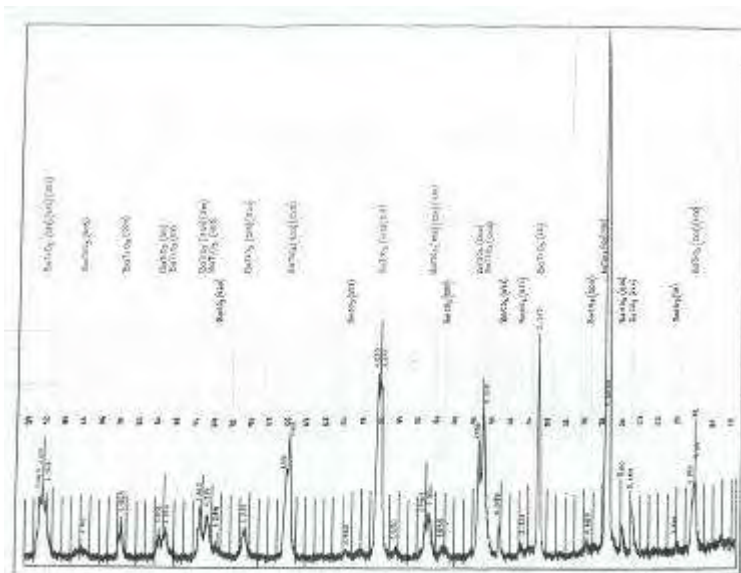


Figura 2. Spectrul de difracție $BaTiO_3$ stoichiometric
Ts = $1300^\circ C$

Figure 2. Diffraction spectrum of stoichiometric $BaTiO_3$
Ts = $1300^\circ C$

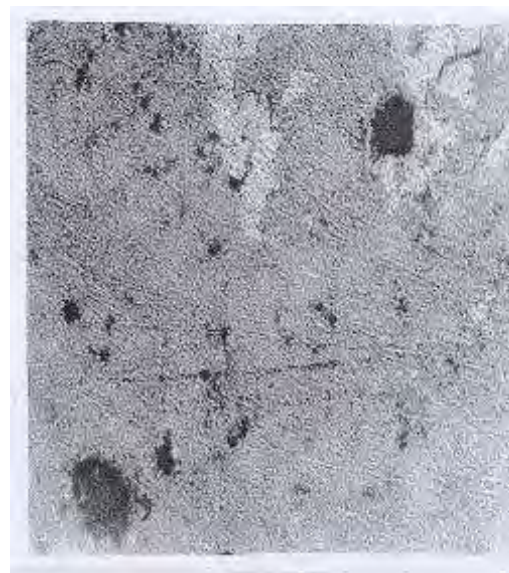
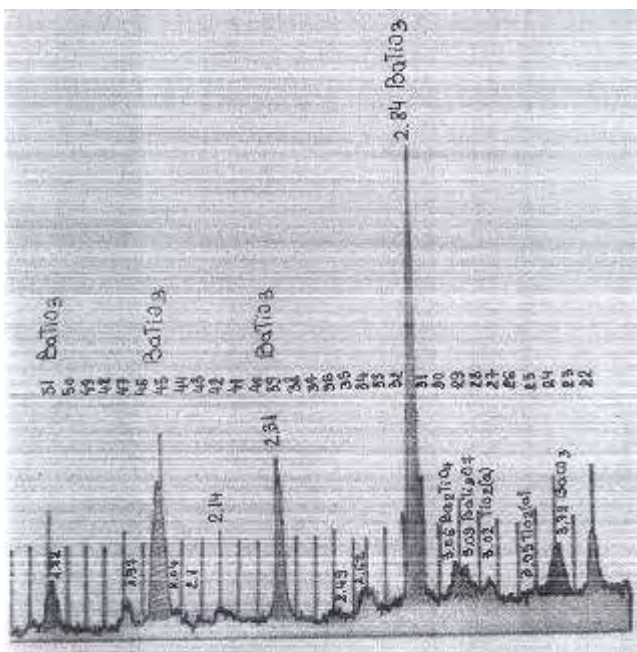


Figura 3. Microstructura $BaTiO_3$ stoichiometric
Ts = $1300^\circ C$

Figure 3. Microstructure of stoichiometric
 $BaTiO_3$ Ts= $1300^\circ C$



În figura 5 este prezentată analiza derivatografică a oxalatului de bariu și titanil. Din această analiză se poate observa că în intervalul de temperaturi $100^{\circ}\text{C} \div 200^{\circ}\text{C}$ acidul oxalic sublimă (157°C), proces endoterm, cu o pierdere de masă de $\approx 4\%$. În intervalul de temperaturi $460^{\circ}\text{C} \div 470^{\circ}\text{C}$ are loc un proces chimic puternic exoterm cu o pierdere de masă de $\approx 46\%$, și anume descompunerea oxalatului de bariu și titanil $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și descompunerea oxalatului de bariu BaC_2O_4 la 400°C , tot proces exoterm. La 811°C are loc tranziția de fază a BaCO_3 de la forma γ la forma β .

În figura 6 este prezentată analiza derivatografică a titanatului de bariu precipitat, calcinând oxalatul la 950°C o oră. În intervalul de temperaturi $460^{\circ}\text{C} \div 470^{\circ}\text{C}$ are loc un proces exoterm cu o pierdere de masă de $\approx 8\%$, și anume descompunerea oxalatului de bariu BaC_2O_4 și a oxalatului de bariu și titanil $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La 811°C are loc tranziția de fază a BaCO_3 de la forma γ la forma β .

În figura 7 este prezentată analiza derivatografică a titanatului de bariu precipitat obținut prin calcinare la 950°C timp de 2,5 ore. Se observă că mai există o cantitate mică de BaCO_3 care se descompune la temperaturi mai mari de 900°C .

In figure 5 is represented the derivatographic analysis of barium titanyl oxalate. From this analysis it can be observed that in the range of temperature $100^{\circ}\text{C} \div 200^{\circ}\text{C}$ the oxalic acid sublime (157°C) a thermonegative process, with a weight loss of $\approx 4\%$. In the range of temperatures $460^{\circ}\text{C} \div 470^{\circ}\text{C}$ takes place a strong chemical thermopositive process with a weight loss of $\approx 46\%$, such as the barium titanyl oxalate $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ decomposition and barium oxalate BaC_2O_4 decomposition at 400°C , thermopositive process too. At 811°C takes place the phase transition of BaCO_3 from γ form to β form.

In figure 6 is represented the derivatographic analysis of precipitate barium titanate calcined the oxalate at 950°C one hour. In the range of temperatures $460^{\circ}\text{C} \div 470^{\circ}\text{C}$ takes place a thermopositive process with a weight loss of $\approx 8\%$, such as the barium oxalate BaC_2O_4 decomposition and barium titanyl oxalate $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. At 811°C takes place the phase transition of BaCO_3 from γ form to β form.

In figure 7 is represented the derivatographic analysis of precipitate barium titanate obtained by calcinations at 950°C 2.5 hours. It can be observed that exists a small amount of BaCO_3 which decomposes at higher temperature than 900°C .

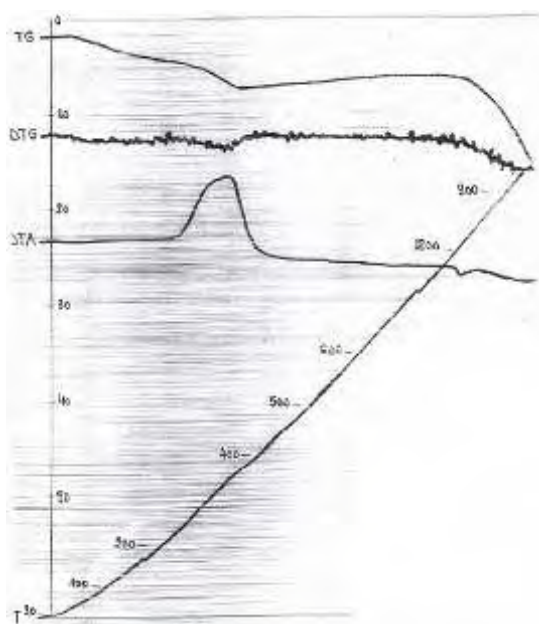


Figura 6. Analiza derivatografică pentru BaTiO_3 precipitat (calcinând oxalatul la 950°C 1h)

Figure 6. Derivatographic analysis for precipitate BaTiO_3 (calcined the oxalate at 950°C 1h)

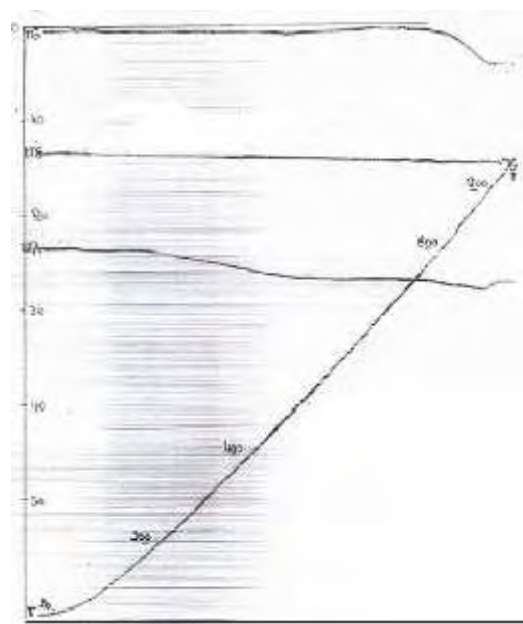


Figura 7. Analiza derivatografică pentru BaTiO_3 precipitat (obținut prin calcinare la 950°C 2,5 h)

Figure 7. Derivatographic analysis for precipitate BaTiO_3 (obtained by calcination at 950°C 2.5 h)

5. Concluzii

Din analizele materialelor obținute prin metodele descrise s-au desprins următoarele concluzii:

5. Conclusions

From analysis of the materials obtained by described methods was detached the following conclusions:

- a) titanatul de bariu obținut prin metoda reacției în stare solidă (varianta A) este bine realizat. Acest material poate fi folosit în fabricația de componente electronice pasive.
- b) titanatul de bariu obținut prin metoda reacției în stare solidă (varianta B) și cel obținut prin precipitare sunt calitativ inferioare celui obținut în varianta A și nu pot fi folosite, deoarece vor conduce din start către componente slabe electric.
- a) barium titanate obtained by solid-state reaction method (varianta A) is well accomplishable. This material can be used in passive electronic components manufacturing.
- b) barium titanate obtained by solid-state reaction (variant B) and that one obtained by precipitation are inferior qualitative than that obtained by variant a and can not be used because they will lead from the beginning to low electric components.

References

1. Seungwon, K., Moonhee, L., Taeyong, N., Chul, L.: *Preparation of barium titanate by homogeneous precipitation*. Journal of Materials Science, Vol.1, No. 14, 1996, p. 3643-3645, ISSN 0022-2461(Print), ISSN 1573-4803(Online)
2. Tunkasiri, T., Rujjanagul, G.: *Characterization of barium titanate prepared by precipitation technique*. Journal of Materials Science Letters, Vol. 13, No. 3, 1994, p. 165-169, ISSN 0261-8028 (Print), ISSN 1573-4811(Online)
3. Guangneng, F., Huangpu, L., Xueguang, H.: *Synthesis of single-crystal BaTiO₃ nanoparticles via a one-step sol-precipitation route*. Journal of Crystal Growth, Vol. 279, Issues 3-4, 2005, p. 489-493
4. Ciftici, E., Rahaman, M.N., Shumsky, M.: *Hidrotermal precipitation and characterization of nanocrystalline BaTiO₃ particles*. Journal of Materials Science, Vol. 36, No. 20, 2001, p. 4875-4882, ISSN 0022-2461(Print), ISSN 1573-4803(Online)
5. Fernandez, F.J., Caballero, A.C., Duran, P., Moure, C.: *Improving behavior of BaTiO₃ by small doping additions*. Journal of Materials Science, Vol. 31, No. 4, 1996, p. 975-981, ISSN 0022-2461(Print), ISSN 1573-4803(Online)

Lucrare primită în Decembrie 2007
(și în formă revizuită în Februarie 2008)

Received in December 2007
(and revised form in February 2008)