

# Influencia de parámetros de síntesis sobre las características de los polvos cerámicos nanométricos del compuesto $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)

S. GAONA J.<sup>1\*</sup>, J. R. MUÑOZ<sup>1</sup>, RAIGOZA C.F.V.<sup>1</sup>, A. RAMIREZ S.<sup>2</sup>, A. CANEIRO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

<sup>2</sup>Grupo Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

<sup>3</sup>Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina.

\*sgaona@unicauca.edu.co

En este trabajo se exponen los resultados del proceso de obtención de polvos cerámicos nanométricos del sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN), para dos valores de  $x$  (0.33 y 0.50) que se encuentran dentro del rango para el cual el sistema tiene estructura tetragonal bronce de tungsteno y propiedad ferroeléctrica. Fueron comparados dos métodos de obtención (Pechini y coprecipitación controlada) variando parámetros de síntesis tales como pH de solución, precursor de niobio y tratamiento térmico. Los polvos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por medio de difracción de rayos X y morfológicamente por medio de microscopía electrónica de barrido. A partir del análisis de los resultados se concluyó sobre el efecto de los métodos de síntesis y de los parámetros mencionados, en la obtención de la fase pura y en tamaño de las partículas. El método Pechini (con pH igual a 9.7) permitió obtener la fase pura de SBN para  $x=0.33$  y tamaño de partícula del orden de los 50 nm, mientras que con el método coprecipitación controlada no fue posible obtener fase pura.

**Palabras clave:** Pechini, coprecipitación controlada, SBN, material ferroeléctrico.

**Influence of synthesis parameters on the characteristics of nanometric ceramic powders for the  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  compound (SBN)**

Results on the synthesis process of nanometric ceramic powders of the  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  compound (SBN) for two values of  $x$  (0.33 and 0.50), and two synthesis methods (Pechini and controlled coprecipitation) are presented. Parameters such as pH of solution, niobium precursor and heat treatment were varied. The phase purity of obtained powders was analysed by X-ray diffraction and their morphology by scanning electron microscopy. The effect of both synthesis methods and of the above mentioned parameters in obtaining pure phase and particle size were concluded from the characterization analysis. Pechini method (with pH = 9.7) yielded the pure phase SBN for  $x = 0.33$  and particle size of the order of 50 nm, while the controlled co-precipitation method was not possible to obtain pure phase.

**Keywords:** Pechini, controlled coprecipitation, SBN ferroelectric material.

## 1. INTRODUCCIÓN

El  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) fue presentado en 1960 por Francombe [1] como un material ferroeléctrico en el rango de  $0.25 < x < 0.75$ , para el cual el material presenta estructura tetragonal tungsteno-bronce (TBT) a temperatura ambiente.

La presencia simultánea de cationes A monovalentes y divalentes conducen a la síntesis de sistemas con la estructura TBT de acuerdo con la fórmula  $\text{A}_6\text{B}_{10}\text{O}_{30}$  [2]. La celda elemental del SBN es de este tipo, presentando una estructura de la forma  $[(\text{A}1)_2(\text{A}2)_4\text{C}_4][(\text{B}1)_2(\text{B}2)_8]\text{O}_{30}$  conformada por 10 octaedros de oxígeno ordenados de tal manera que forman tres tipos de sitios intersticiales A1, A2 y C (ocupados por los cationes Sr y Ba) [3]. Los sitios B1 y B2 (ocupados por el Nb) se encuentran en el interior de los octaedros.

Dentro del rango de estructura tetragonal tungsteno-bronce el SBN es un material ferroeléctrico con importantes

aplicaciones como detector piroeléctrico, dispositivo electro-óptico y fotorefractivo [4-7]. En la actualidad existe un creciente interés en el desarrollo de cerámicas pertenecientes a este sistema con mejor desempeño y para ello se ha planteado como estrategia controlar la forma y el tamaño de partícula durante el proceso de síntesis.

En la literatura se han reportado diferentes métodos para la obtención de SBN. Panda y colaboradores [8] reportan la obtención de SBN ( $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ) por una nueva ruta química basada en el uso de una solución de complejo de tartrato de niobio, encontrando la fase pura con un tratamiento térmico de 750 °C por 2 horas y partículas con tamaños del orden de los 20 nm. Tamaños de partícula menor con tratamientos térmicos similares fueron reportados por Lu y colaboradores [9] utilizando el método sol-gel, método reportado también

por Shen y colaboradores [10] para la obtención de películas delgadas de SBN, con  $x=0.6$ , que presentaron alta orientación a lo largo del eje  $c$ .

Los métodos de síntesis Pechini y coprecipitación controlada permiten obtener polvos con partículas que presentan morfología y tamaño definido y, en algunas situaciones, controlables. En trabajos previos de los autores se han utilizado ampliamente estos métodos de síntesis para la obtención de diferentes materiales cerámicos nanométricos tanto ferroeléctricos como ferromagnéticos [11, 12] con excelentes resultados. En un trabajo anterior [13] se reportó la obtención de polvos nanométricos de SBN con  $x=0.50$  que para temperaturas de calcinación de  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  presentaron coexistencia de fases no deseadas tanto de niobatos de estroncio como de niobatos de bario. En este trabajo se reporta la influencia de parámetros de síntesis tales como pH de solución, precursor de niobio y tiempo y temperatura de calcinación en la obtención de SBN.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El método coprecipitación se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas (sal disuelta en solvente). Tales soluciones contienen los precursores elegidos en las cantidades estequiométricas preestablecidas. A la solución se le adiciona controladamente un agente precipitante (disolución básica). Vadivel y colaboradores [14] sintetizaron polvos de SBN por el método de coprecipitación. En su trabajo el método fue modificado, siendo que se utilizó como agente precipitante una mezcla acuosa de oxalato de amonio e hidróxido de amonio, con esta mezcla se precipitaron los iones bario y estroncio como oxalatos y los iones niobio como hidróxidos, bajo condiciones básicas. La coprecipitación produce, en comparación con el método de reacción en estado sólido, partículas finamente divididas y con morfología controlable.

En el método coprecipitación controlada estándar todos los precursores se disuelven, se mezclan y se les adiciona un agente precipitante con el fin de conseguir la precipitación de los cationes de interés [15]. Ahora bien, ya que el pentóxido de niobio es difícil de disolver, se introdujo una variante en el método que consistió en someter este precursor a continua agitación en agua por 12 horas, para obtener una mezcla agua+pentóxido con buena distribución del pentóxido de niobio. A esta mezcla se le adicionaron los demás precursores, previamente disueltos, y posteriormente el agente precipitante (hidróxido de amonio) haciendo el seguimiento del pH de la mezcla en función del volumen de precipitante adicionado. A partir de este seguimiento se obtuvieron dos pH de interés: el pH de equivalencia, que asegura la no reversibilidad en el proceso de formación y crecimiento de partículas, y el pH de saturación, que determina el fin del efecto del precipitante en los procesos de formación y crecimiento de partículas. Como otro paso adicional, se sometió la mezcla a ultrasonido con el fin de eliminar posibles aglomerados. La metodología anterior no se siguió completamente cuando se utilizó el oxalato amoniacal de niobio como precursor del catión niobio ya que este compuesto sí se disolvió en agua.

El método Pechini requiere de un medio acuoso formado por un polialcohol, para el caso etilenglicol, y ácido cítrico en una proporción 4:1 y exige la completa disolución de los precursores [16], por lo que para el niobio sólo se pudo usar

el oxalato amoniacal de niobio en remplazo del pentóxido de niobio. Una variante respecto al método Pechini estándar es llevar la solución a un pH básico adicionando hidróxido de amonio. Para efectos de comparación, en este trabajo se llevó la solución a los dos pH utilizados en el método de coprecipitación, es decir a los valores de 7.8 y 9.7.

Los precursores de los cationes de interés utilizados fueron carbonato de estroncio,  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9 %), carbonato de bario,  $\text{BaCO}_3$  (Aldrich, 99.9 %), y dos precursores para el niobio: oxalato amoniacal de niobio,  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_m$  (donado por Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - 99 %) y pentóxido de niobio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99 %).

Los patrones de XRD de los polvos fueron colectados utilizando un difractómetro Philips PW-1700, mientras que para las observaciones con SEM se utilizó el microscopio Philips 515 y para las observaciones con TEM un microscopio JEOL-1200 EX. Los difractogramas que se usaron como patrón de referencia para las muestras obtenidas en el laboratorio corresponden a los PDF 39-265 para  $x=0.33$  ( $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.64}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) y 1-73-126 para  $x=0.50$  ( $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ). En adelante se denominará SBN33 a las muestras sintetizadas con estequiometría correspondiente a  $x=0.33$  y SBN50 a las sintetizadas con estequiometría correspondiente a  $x=0.50$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Obtención de SBN por el método coprecipitación controlada

En la figura 2 se presentan los difractogramas para muestras sintetizadas con la estequiometría SBN50 por el método coprecipitación controlada y sometidas a calcinación a una temperatura de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. La figura 2a corresponde a la muestra obtenida a un pH de 7.8 (pH de equivalencia) y la figura 2b corresponde a un pH de 9.7 (pH de saturación).

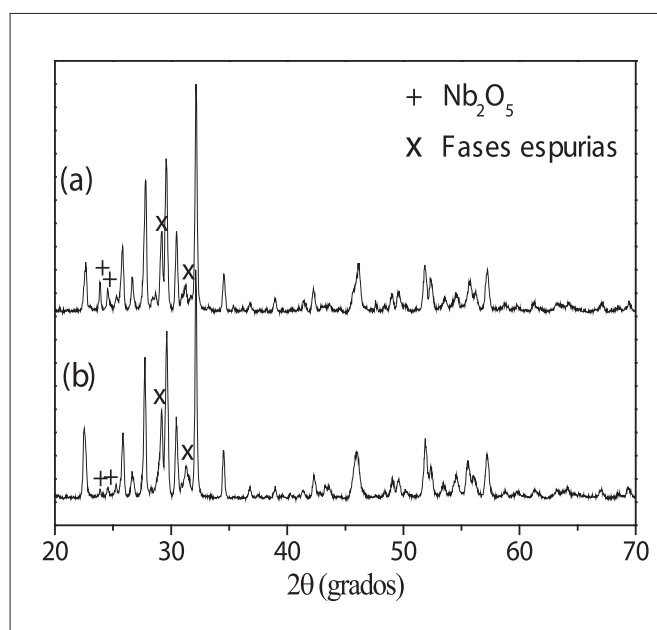


Figura 2. Comparación de difractogramas de muestras obtenidas por el método coprecipitación controlada a valores de pH de . (a) pH 7,8 y (b) pH 9,7, sometidas a un tratamiento térmico  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}/2$  horas.

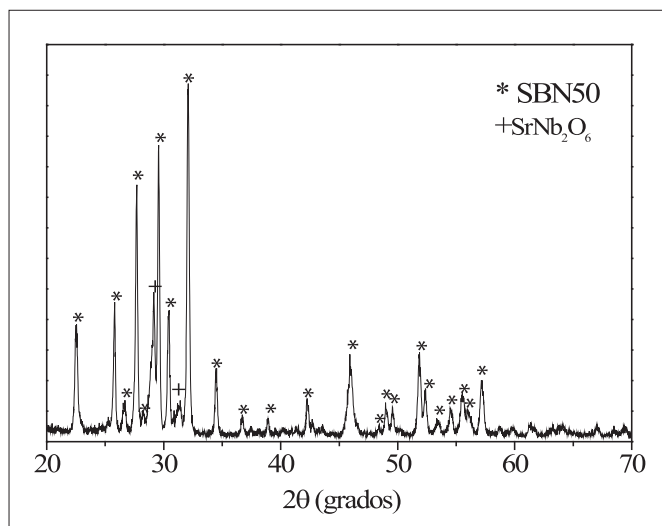


Figura 3. Difractograma de la muestra obtenida por el método de coprecipitación controlada, a pH de 9,7, y tratada térmicamente a  $T=1200^\circ\text{C}$  por 6 horas

Como se observa, se obtuvo como fase mayoritaria el SBN50 pero con presencia de segundas fases. Además, se evidencian picos del precursor de niobio, debido a la estabilidad química del pentóxido de niobio y su difícil reacción con los otros compuestos. No obstante, se observa que la presencia del pentóxido es más significativa para el menor pH.

Con el objetivo de eliminar las fases espurias presentes en la muestra, se sometió a un tratamiento térmico de mayor duración; se decidió aumentar el tiempo de calcinación, considerando lo reportado en la literatura [17]. En la figura 3 se observa el difractograma de la muestra obtenida para pH 9,7 y sometida a  $1200^\circ\text{C}$  por 6 horas. Como se observa, además del SBN50 solo se presenta una fase correspondiente a un niobato de estroncio ( $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  PDF 37-1039), y no aparecen los picos correspondientes a óxidos de niobio.

El efecto del pH en estas muestras es más evidente en la microestructura de las partículas, por lo cual se realizó microscopía electrónica de barrido, MEB. En las figuras 4 se observan las microfotografías MEB de los polvos obtenidos para los dos valores de pH de interés, la fotografía de la columna (a) corresponde al pH 9,7 y la de la columna (b) corresponden al pH 7,8. Como se observa, no hay un efecto relevante del pH, presentando ambas fotografías fuerte aglomeración.

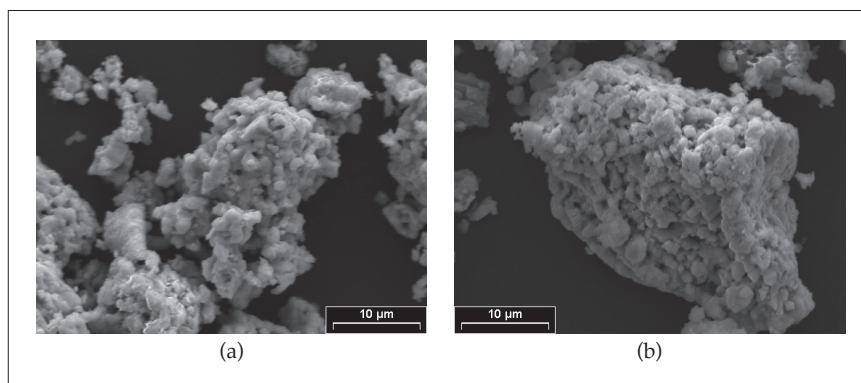


Figura 4. Comparación de microfotografías de polvos obtenidos por el método de coprecipitación controlada a valores de pH de: (a) 9,7 y (b) 7,8, y posteriormente tratados a  $1200^\circ\text{C}$  por 6 horas.

Según lo reportado en la literatura [17], para menor contenido de estroncio se requiere de menor temperatura de calcinación, por lo tanto, para el estudio del efecto de la temperatura en la evolución de las fases presentes en las muestras se procedió a sintetizar muestras del compuesto SBN33 a menor temperatura, manteniendo el tiempo de calcinación que mejor resultado dio para SBN50, es decir, 6 h. Los difractogramas que se observan en la figura 5 corresponden a muestras sintetizadas a pH 7.8 y tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  por 6h. Como se observa en el difractograma, si bien esta muestra presenta sólo dos picos correspondientes a fases secundarias, con una muy baja intensidad, no fue posible mediante este método obtener la fase SBN deseada libre de fases secundarias.

Posteriormente, se analizó la influencia del precursor de niobio sobre las fases estabilizadas luego de la síntesis. La figura 6 muestra el difractograma correspondiente a una muestra obtenida por coprecipitación controlada a partir de oxalato amoniacal de niobio, a pH 7.8, y sometida a  $1200^\circ\text{C}$  por 6 horas. Como se observa, luego del tratamiento térmico se detecta la presencia de SBN junto con picos de fases secundarias que pueden ser asignados a niobatos de estroncio ( $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , PDF 28-1247) y de bario ( $\text{BaNb}_{3.6}\text{O}_{10}$ , PDF 46-941). La presencia de estas fases no pudo ser eliminada con cambios en el tratamiento térmico o en el pH de solución, por lo que se procedió a cambiar de método de síntesis, y para ello se empleó el método precursor polimérico o Pechini.

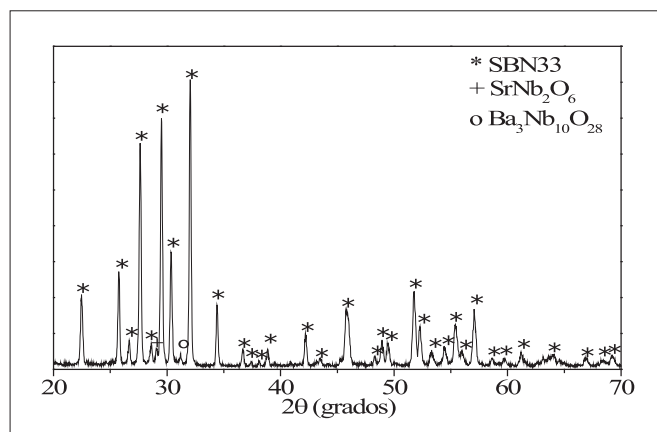


Figura 5. Difractograma de polvos de obtenidos por el método coprecipitación controlada modificado, a pH 7,8 y tratadas a  $1100^\circ\text{C}/6$  horas.

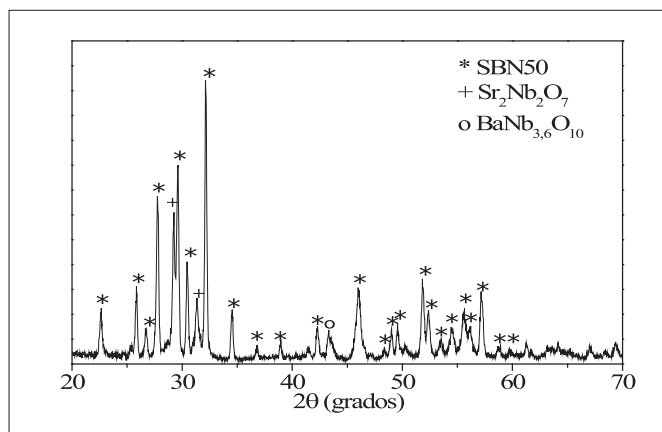


Figura 6. Difractograma de polvos cerámicos obtenidos por el método coprecipitación controlada a partir de oxalato amoniacal de niobio, a pH= 7,8, tratados térmicamente a 1200 °C/6 horas.

### 3.2 Obtención de SBN por el método Pechini

En la figura 7 se observan los difractogramas para muestras correspondientes a muestras obtenidas por este método de síntesis a dos pH de solución (7.8 y 9.7) y tratadas térmicamente a 1100° C durante 2 horas. Como se observa, a pesar de que para los dos valores de pH se encuentran las mismas fases espurias, la intensidad de los picos es menor para el pH 7.8. Con la finalidad de correlacionar el efecto del pH sobre las características microestructurales, ambas muestras fueron observadas empleando MET. La figura 8 presenta las microfotografías MET de las muestras de SBN50 para (a) pH 7.8 y (b) pH 9.7 respectivamente.

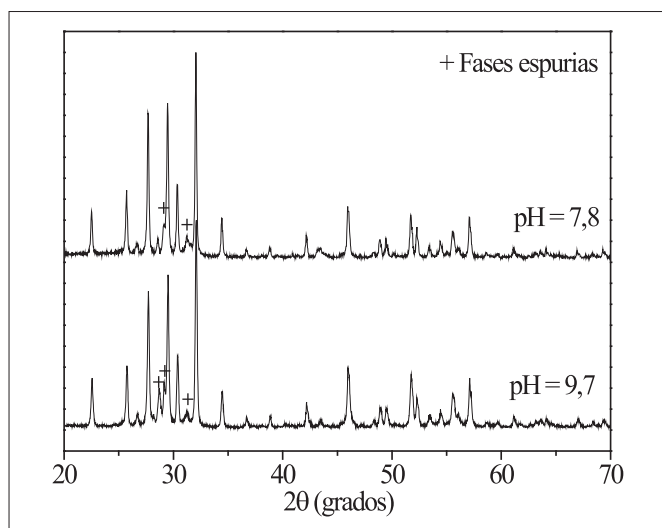


Figura 7. Difractogramas de comparación de muestras obtenidas por el método Pechini, a pH 7,8 y pH 9,7, tratadas a 1100 °C por 2 horas.

Si bien, la resolución de estas microfotografías no permite ver detalles, es claro que, de acuerdo con la magnificación de las microfotografías (100 nm para la 8.a y 500 nm para la 8.b), para la muestra obtenida con pH=7,8 el tamaño de partícula es un orden de magnitud menor que para la muestra obtenida con pH 9.7. Además, se infiere una mejor distribución tanto de tamaño como de forma esferoidal en la muestra correspondiente al pH 7,8. Este resultado es similar al

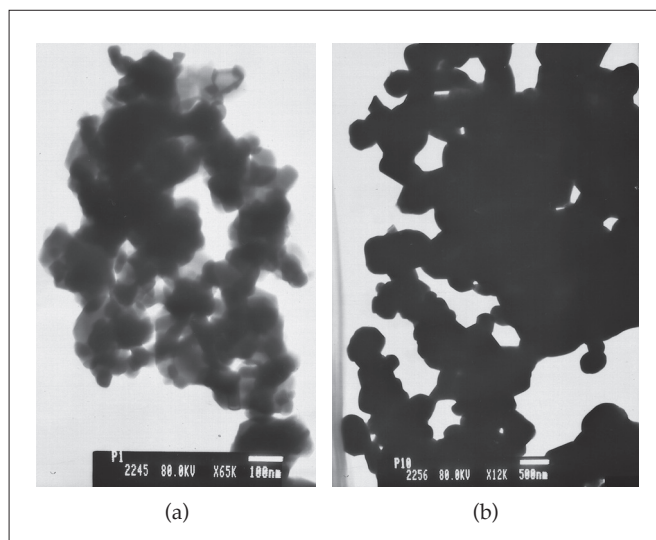


Figura 8. Micrografías MET, campo claro, de muestras obtenidas por el método Pechini, para pH 7,8 y (b) pH 9,7, tratadas a 1100 °C por 2 horas.

reportado por Chen y colaboradores [18] quienes obtuvieron muestras con partículas esféricas, agregadas y policristalinas. Con los resultados de la dos caracterizaciones, estructural y morfológica, se concluye que los mejores resultados se obtienen para pH=7,8.

Finalmente, se sintetizaron muestras correspondientes a la estequiometría SBN33, que fueron tratadas a 1100 °C durante 6 horas. En las figuras 9 y 10 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas a los pH de interés. Como se observa, en la muestra obtenida a pH 7,8 (figura 9) aún existen fases secundarias, mientras que en la muestra correspondiente a pH 9,7 (figura 10) aparece la fase correspondiente a la estequiometría del SBN33 como fase única.

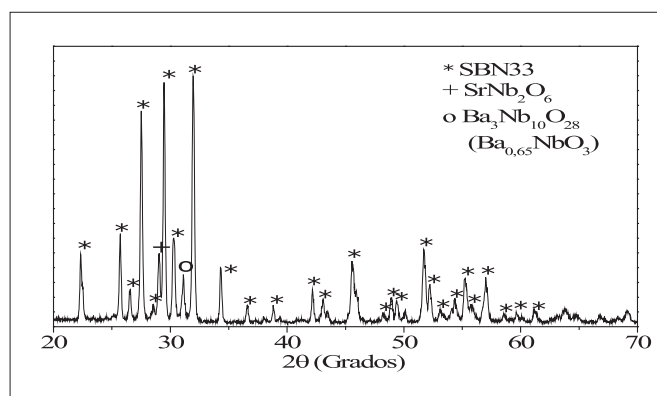


Figura 9. Difractograma de muestras obtenidas por el método Pechini a pH 7,8 y tratadas térmicamente a 1100 °C por 6 horas.

En la figura 11 se muestra la comparación de los difractogramas para las muestras con menor contenido de estroncio, obtenidas por el método coprecipitación controlada y por el método Pechini. Se observa que en la muestra obtenida por el método coprecipitación controlada presenta picos correspondientes a segundas fases, mientras que en la muestra obtenida por Pechini se obtuvo una sola fase, la SBN33.



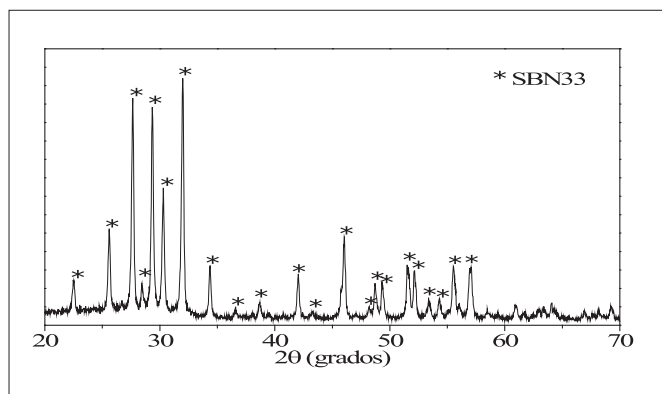


Figura 10. Difractograma de muestras obtenidas por el método Pechini, a pH 9,7, tratadas térmicamente a 1100 °C por 6 horas.

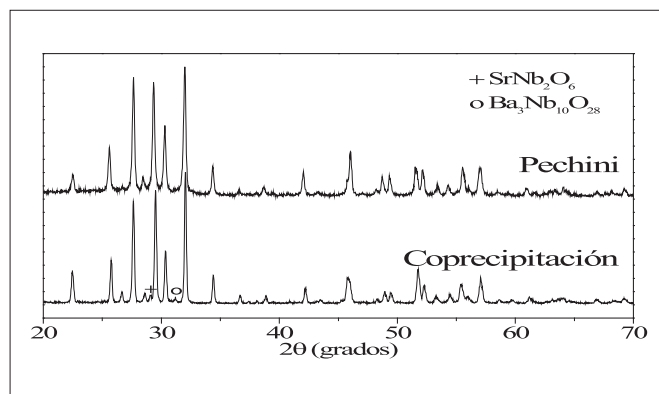


Figura 11. Comparación de los difractogramas de muestras obtenidas por los métodos (a) Pechini y (b) coprecipitación controlada, y que fueron tratadas a 1100 °C durante 6 h.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos es posible concluir que:

- El método que permitió obtener muestras del óxido mixto de Sr, Ba y Nb con las mejores características, y mayor pureza, fue el método Pechini. La fase pura del SBN33 se obtuvo para las siguientes condiciones de síntesis: pH de 9.7, tratamiento térmico de 1100 °C por 6 horas.
- El pH de síntesis es un factor altamente influyente, tanto en la morfología y tamaño de partícula como en la obtención de la fase pura, lo que se evidenció en las muestras con menor contenido de estroncio, obteniéndose el SBN33 puro a pH=9.7.
- El tratamiento térmico al que se someten las muestras en polvo sintetizadas también es un factor influyente, tanto para su calcinación durante la síntesis como para consolidar la fase cristalina de interés.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la cooperación bilateral MINCyT-COLCIENCIAS (proyecto CO/10/01), a la Universidad del Cauca y al centro Atómico Bariloche por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación. Así mismo se agradece a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

#### REFERENCIAS

1. Francombe, M.H.; (1960): The Relation between Structure and Ferroelectricity in Lead and Barium Strontium Niobates. *Acta Crystallographica*. 13: 131-140.

2. Trubelja, M. P.; Ryba, E.; Smith, D. K.; (1996): Combustion synthesis of  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  and effect of fuel on its microstructure and dielectric Properties. *Journal of Materials Science*. 31: 1435-1443.
3. Fang, T.; Wu, N.; Shiau, F. (1994): Formation mechanism of strontium barium niobate ceramic powders. *J. Mater. Sci. Lett.* 13: 1746-48.
4. Xu Y. (1991): *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publishers, New York (1991).
5. Jafee, B.; Cook, W. R.; Jafee, H. (1971): *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press. London, UK.
6. Hebert, J. M. (1982): *Ferroelectric Transducers and Sensors*, Gordon & Breach, New York (1982).
7. Uchino, K.; (2000) *Ferroelectrics Devices*, CRC/Dekker New York, NY (2000).
8. Panda, A.; Pathak, A.; Pramanik, P. (2002): Low temperature preparation of nanocrystalline solid solution of strontium barium niobate by chemical process, *Bull. Mater. Sci.*, 25 (6): 501-503.
9. Lu, S.; Mak, Ch.; Wong, K. (2001): Low-Temperature preparation and size effect of strontium barium niobate ultrafine powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (1): 79-84.
10. Shen, Z.; Ye, H.; Mak, C.L.; Wong, K.H. (2006): Preparation of highly c-axis oriented  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  thin films grown on Silicon substrate by the sol-gel process, *Materials Chemistry and Physics*. 99: 10-14.
11. Yasnó, J. P.; Tirado, L.; Kiminami, R.; Gaona, J. S.; Raigoza, C.F.V. (2103): Obtención de polvos cerámicos de BNKT-KNN por el método Pechini. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Nota técnica, 52 (4): IX-XIV.
12. Sandoval, D.M.; Gaona J.S.; Caneiro, A. (2008): Síntesis y caracterización de hexaferita de bário por el método de combustión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28 (1): 29-37.
13. Muñoz, J. R.; Molano, W.; Gaona J.S. (2207): Obtención de polvos cerámicos del sistema SBN por el método de coprecipitación. *Scientia et Technica*, 36: 597-599, (2007).
14. Vadivel, A.; Gaikwad, A. B.; Samuel, V.; Ravi, V. (2006): A coprecipitation technique to prepare  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . *Bull. Mater. Sci.* 29 (3): 221-223.
15. Rodríguez-Paez, J. E.; Caballero, A. C.; Villegas, M. (2001): Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles. *Journal of European Ceramics Society*, 21: 925-930.
16. Pechini, M. P. (1996): Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some, *U.S. Patent*, 3, 231: 218.
17. Fang, T.; Wu, N.; Shiau, F. (1994): Formation mechanism of strontium barium niobate ceramic powders. *Journal of Material Science Letter*, 13: 1746-1748.
18. Chen, W.; Kume, S.; Duran, C.; Watari, K. (2006): Preparation of single crystalline  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  particles. *Journal of the European Ceramic Society*, 26: 647-653.

Recibido: 22/08/2013

Recibida versión corregida: 20/10/2013

Aceptado: 31/10/2013