

# EFFECTO DE MODIFICADORES DE SUPERFICIE SOBRE LA REACCIÓN DE SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE $K_{x-1}Na_xNbO_3$

L. Ramajo<sup>a</sup>, S. Martínez-Gutiérrez<sup>c</sup>, J. Fernández-Lozano<sup>b</sup>, M.S. Castro<sup>a</sup>, R. Parra<sup>a</sup>

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)  
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata)

Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

e-mail: [lrabajo@fi.mdp.edu.ar](mailto:lrabajo@fi.mdp.edu.ar)

<sup>b</sup>Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Campus de la UAM, c/ Kelsen 5, Madrid.

## Introducción

Debido al efecto contaminante del plomo (Pb), se están desarrollando materiales piezoeléctricos libres de plomo como sustitutos de los actuales PZT. En este sentido, se encuentran en estudio cerámicos basados en bismuto con estructuras en capas, en titanatos con estructura tipo perovskita ( $Bi_{1/2}A_{1/2}TiO_3$  ( $A=Na,K$ ), en titanatos de bario modificados [1], y también en sistemas conformados por niobatos alcalinos [ $(K_{1-x},Na_x)NbO_3$ ] (KNN). Estos últimos, han demostrado tener propiedades piezoeléctricas similares a las de los PZT [2-3], dado que al igual que los PZT presentan una transición de fase morfológica que incrementa su respuesta eléctrica. Las principales desventajas del KNN son la sensibilidad de las propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación [4].

Para producir cerámicos KNN de alta densidad, con buen control microestructural y buenas propiedades se encuentran en proceso de análisis técnicas tales como prensado en caliente, sinterizado por descarga de plasma y síntesis hidrotérmica. No obstante, estas técnicas aún no han sido perfeccionadas para la producción de cerámicos KNN. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo analizar el efecto de diferentes modificadores de superficie sobre el proceso de síntesis hidrotérmica de  $(K,Na)NbO_3$ .

## Experimental

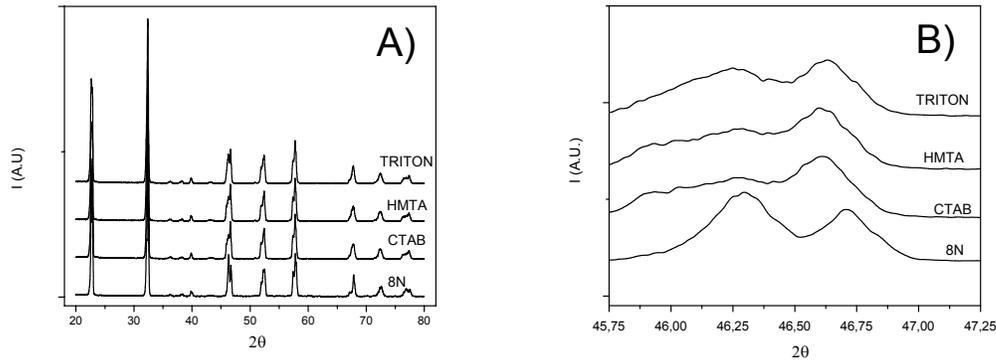
El niobato de sodio y potasio  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN), fue preparado mediante la disolución de  $Nb_2O_5$  en soluciones acuosas de KOH y NaOH en condiciones hidrotermales, empleando relaciones KOH:NaOH de 0,6 y concentración de hidróxido total 8N. Las síntesis se llevaron a cabo durante 3h a 200°C, bajo agitación constante, en un recipiente de acero inoxidable recubierto interiormente con PTFE. El producto final fue lavado con  $H_2O$  hasta pH neutro y secado en estufa a 80°C. Se estudiaron los efectos de las sustancias tensioactivas CTAB, HMTA y Triton X-100 sobre la microestructura y respuesta eléctrica del KNN.

Los polvos obtenidos fueron prensados a 100 MPa con el fin de conformar pastillas de 10 mm de diámetro y 1mm de espesor, las que fueron sinterizadas a 1125°C durante 2h, en atmósfera de aire, a una velocidad de 5°C/min. La densidad de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes. La estructura cristalina y la estructura y microestructura de las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## Resultados

En la Figura 1 se observan los patrones de DRX del polvo sintetizado sin aditivos y con aditivos. Se aprecia que los sistemas con aditivos coinciden con los patrones de difracción del  $K_{0,10}Na_{0,90}NbO_3$  (JCPDS 74-2025) en un 90% y del  $K_{0,65}Na_{0,35}NbO_3$  (JCPDS 77-0038) en un 21%.

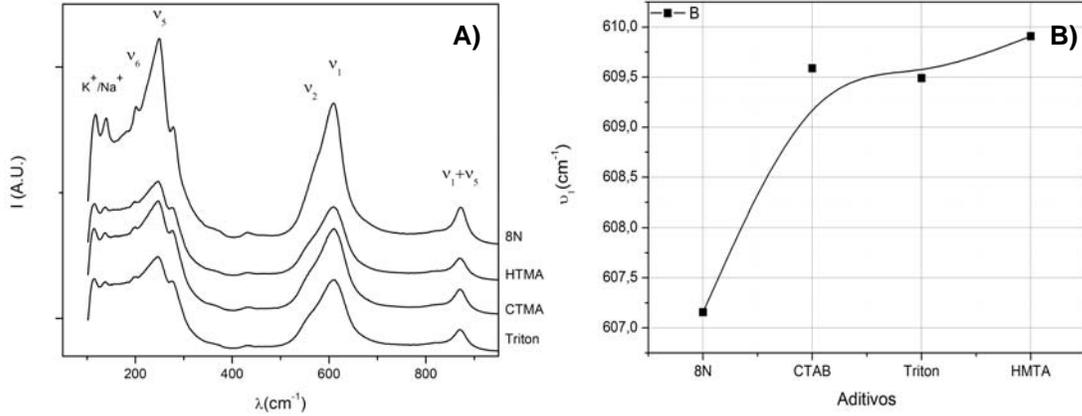
Al analizar los picos existentes entre  $44,75^\circ$  y  $46,5^\circ 2\theta$  (Figura 1B), correspondientes a los planos (400) y (040) de la estructura monoclinica del  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ , se observan diferencias entre los sistemas con aditivos respecto del producto obtenido sin aditivos. Esto se visualiza fundamentalmente en CTAB y HMTA, mientras que con el Triton se visualiza fundamentalmente un ligero corrimiento del máximo a  $46,3^\circ 2\theta$ . El cambio en la forma de los picos puede sugerir la existencia de más de una fase de  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ , probablemente  $K_{0,10}Na_{0,90}NbO_3$  y/o  $K_{0,65}Na_{0,35}NbO_3$ .



**Figura 1.** A) Patrón de difracción de rayos X del polvo sintetizado sin y con distintos aditivos; B) ampliación de la región  $45\text{--}47^\circ 2\theta$ .

Finalmente, se analizaron los 4 sistemas por espectroscopía Raman. En este sentido, en la Figura 2 se observan las bandas de vibración principales características del KNN ( $250$ ,  $560$ ,  $615$  y  $860\text{cm}^{-1}$ ), identificadas como  $\nu_5$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_1$  y  $\nu_1+\nu_5$ , respectivamente. Las bandas a números de onda por encima de  $160\text{cm}^{-1}$  tienen origen en los modos de vibración de los octaedros  $NbO_6$ , mientras que las bandas por debajo de  $160\text{cm}^{-1}$  son debidas a los modos translacionales de los iones  $K^+$  y  $Na^+$  [5].

Los espectros de los sistemas con aditivos presentan menor intensidad en los picos principales y tienen mayor similitud con los espectros del  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  de estructura romboédrica. El incremento en el ancho de las bandas puede deberse a una disminución en el tamaño de las partículas. En lo que respecta al modo de vibración  $A_{1g}(\nu_1)$ , se aprecia que los sistemas con aditivos muestran un corrimiento significativo (Figura 2B). Este desplazamiento puede adjudicarse a cambios en la simetría (pequeñas distorsiones en los octaedros  $NbO_6$ ) y estructura cristalina asociados a su vez con la disminución en el tamaño de las partículas [5]. El corrimiento de la banda  $\nu_1$  a números de onda mayores indica que disminuye la longitud y aumenta la fuerza del enlace Nb-O.



**Figura 2.** (A) Espectros Raman para polvos sin (8N) y con los aditivos; (B) variación del desplazamiento del modo  $\nu_1$  en función de los aditivos.

### Conclusiones

A partir de la información recabada mediante DRX y espectroscopía Raman se puede inferir que los aditivos empleados favorecen la incorporación de K en la estructura del  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ . Por otro lado, la banda en  $860\text{cm}^{-1}$ , ausente en los espectros de  $\text{NaNbO}_3$ , confirma la entrada de K en la red.

### Referencias

- [1] E Ringgaard, T Wurlitzer, J Eur Ceram Soc, **25** (2005)2701.
- [2] A Ullah, C W Ahn, A Hussain, I W Kim, Curr Appl Phys, **10** (2010) 1367.
- [3] H E Mgbemerea, R-P. Herber, G A. Schneider, J Eur Ceram Soc, **29** (2009) 3273.
- [4] R Hayati, A Barzegar, Mater Scie Eng B, **172** (2010) 121.
- [5] C. Pithan, Y. Shiratori, J. Dornseiffer, F.-H. Haegel, A. Magrez, R. Waser, J. Cryst. Growth, **280** (2005) 191–200.