Obtención de polvos cerámicos de BNKT-KNN por el método Pechini

YASNÓ J. P.¹, TIRADO-MEJIA L.², RUTH H.G.A. KIMINAMI³, GAONA J. SONIA¹, RAIGOZA C.F.V.^{1*}

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

²Instituto Interdisciplinario de las Ciencias, Universidad del Quindío. Armenia, Colombia.

³Grupo de Síntese e Processamento Cerâmico, Universidade Federal de São Carlos, Dpto. de Engenharia de Materiais. São Carlos, Brasil

*gure@unicauca.edu.co

El método Pechini fue utilizado para obtener polvos cerámicos finos y monofásicos del sistema ferroeléctrico libre de plomo $0,97[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})_x\text{TiO}_3]-0,03[(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3]$ ó BNKT-KNN ($x = 0.00, 0.18, 0.21, 0.24, 0.27$). Este método permitió la obtención de polvos con 100 % de fase perovskita, para el sistema de interés en todas las estequiometrias estudiadas, a una temperatura tan baja como 600 °C, lo que fue confirmado por difracción de rayos X. Por medio de espectroscopia infrarroja, FT-IR, se pudo determinar cómo afecta la variación de la estequiometría, Na-K, los enlaces presentes en la estructura. Mediante microscopia electrónica de barrido se observaron partículas nanométricas irregulares.

Palabras clave: Síntesis, Pechini, FTIR, DRX.

Obtaining of BNKT-KNN ceramic powders by the Pechini Method

Pechini method was used in order to obtain fine ceramic and single-phase powders for a lead-free ferroelectric system $0,97[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})_x\text{TiO}_3]-0,03[(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3]$ or BNKT-KNN ($x = 0.00, 0.18, 0.21, 0.24, 0.27$). This method allowed obtaining powders with 100 % perovskite phase, which was confirmed by X-ray diffraction, for this particular system in all the studied stoichiometries using temperature as low as 600 °C. The effects on the bonds present in the structure due to variation of the stoichiometry, Na-K, were determined using infrared spectroscopy, FT-IR. Irregular nanoparticles were observed by scanning electron microscopy.

Keywords: Synthesis, Pechini, Fourier transform infrared spectroscopy, XRD.

1. INTRODUCCIÓN

Entre las cerámicas piezoeléctricas libres de plomo, el $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT) es considerado un candidato prometedor debido a su gran polarización remanente ($38\mu\text{C}/\text{cm}^2$) y su alta temperatura de Curie (320 °C) y a la presencia de contornos de fase morfotrópicos (CFM) en algunos sistemas basados en BNT, que generalmente exhiben mejores propiedades piezoeléctricas que el BNT. La estructura del BNT es tipo perovskita ABO_3 distorsionada, con grupo espacial $\text{R}3\text{c}$ a temperatura ambiente. Muchas investigaciones estructurales se han realizado en el BNT desde que fue descubierto en 1960 por Smolenskii y colaboradores [1]. A medida que aumenta la temperatura, el compuesto experimenta una transformación de fase de romboédrica a tetragonal y, finalmente a fase cúbica, con temperaturas de transición de fase de 300 °C (romboédrica-tetragonal) y 540 °C (tetragonal-cúbica), lo que fue inicialmente reportado por Zvizds et al. [2]. Recientemente Jones y Thomas han indicado que la coexistencia de las fases romboédrica-tetragonal y tetragonal-cúbica se produce durante el calentamiento entre 255-400 °C y 500-540 °C, respectivamente [3].

A pesar de las cualidades ya mencionadas presentadas por el BNT, existen aún problemas que dificultan su

implementación en dispositivos electrónicos, tales como sus altos valores de campo coercitivo y conductividad a alta temperatura [4] lo que dificulta el proceso de polarización del material. Lo anterior ha llevado que un gran número de investigaciones se hayan enfocado en mejorar las propiedades eléctricas de este sistema mediante la formación de soluciones sólidas con otros sistemas que posean estructura tipo perovskita, llevando a mejorar las propiedades dieléctricas y, consecuentemente, facilitando su proceso de polarización. Entre los compuestos elegidos se destacan el $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) [5] y el $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) [6], siendo que la solución sólida $0,97[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})_x\text{TiO}_3]-0,03[(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3]$ (BNKT-KNN) ha presentado valores altos de factor de acoplamiento electromecánico y de permitividad eléctrica [7].

Ahora bien, las propiedades de un producto cerámico cualquiera en su estado final, es decir luego del conformado y del proceso de sinterización, dependen en gran medida de la naturaleza y características de los polvos utilizados como material de partida. En la síntesis de materiales, parámetros tales como tamaño y morfología de partícula, entre otros, pueden determinar la aplicación tecnológica del

material sintetizado. Existen diversos métodos de síntesis que favorecen una u otra característica exigida para una aplicación particular, entre ellos: Pechini, combustión, mezcla de óxidos, mecanoquímica, sol-gel, hidrotermal, precipitación controlada, por ejemplo [8]. Algunos de los métodos son más complejos, presentando tanto ventajas como inconvenientes, haciendo necesario el estudio sistemático sobre la adecuación y ajuste de un método en particular, tanto desde el punto de vista económico, como de los resultados que ofrece. La reacción en estado sólido es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de un gran número de sistemas, entre ellos el BNKT [9, 10]. Li et al. [11], sintetizaron polvos de BNKT por tres métodos diferentes: reacción en estado sólido, el método sol gel y el método del ácido esteárico, comprobando que con los dos últimos métodos de síntesis se logró disminuir la temperatura de síntesis, reducir el tamaño de cristalito, incrementar el tamaño de grano, obteniéndose microestructuras homogéneas. También comprobaron que el tamaño de grano tiene un gran efecto en las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas de la cerámica BNKT.

En la síntesis de polvos cerámicos por el método Pechini se parte de una solución que presenta homogeneidad a nivel molecular, dando la posibilidad de lograr la síntesis a baja temperatura. La idea general del método es redistribuir uniformemente los cationes a nivel atómico a través de una estructura polimérica. En este trabajo se analiza la influencia de este método de síntesis sobre las características de los polvos cerámicos del sistema $0,97[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})_x\text{TiO}_3]-0,03[(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3]$ con $x=0,00, 0,18, 0,21, 0,24$ y $0,27$. Estas características fueron determinadas por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, área superficial específica y microscopia electrónica de barrido. Se analizó la influencia de la estequiometría del sistema estudiado (variación de la cantidad de sodio y potasio en la estructura) sobre las características estructurales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de polvos cerámicos del sistema BNKT-KNN se empleó el método de precursor polimérico planteado originalmente por M. Pechini [12] con algunas modificaciones, tales como la disolución de los precursores en agua destilada sin o con ácido nítrico (agua acidulada) y la posterior adición al sistema de una base débil, hidróxido de amonio (NH_4OH) para llevar la solución, originalmente ácida, a un pH básico. La primera modificación permite garantizar la homogeneidad de cada uno de los precursores en la solución final; investigaciones [12, 13], han demostrado que esta modificación mejora las características microestructurales de los polvos cerámicos. La segunda modificación se fundamenta en la experiencia de trabajos de investigación desarrollados en el grupo CYTEMAC y otros investigadores [14, 15, 16], que han demostrado que esta adición favorece que polvos cerámicos obtenidos presenten buenas características microestructurales. La proporción estequiométrica Na/K en el sistema BNKT-KNN está determinada por el valor de x , que fue elegido de acuerdo con lo reportado en la literatura, donde se indica que la región de CFM se encuentra aproximadamente entre estos valores. Yao et al, reportaron un CFM entre las fases romboédrica y tetragonal para x entre 0.20 y 0.24 [7].

Los precursores utilizados en esta investigación fueron: nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, RA- Chemicals, 98 %), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich, 98 %), nitrato de potasio (KNO_3 , Aldrich, 99 %), tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, Aldrich, 99 %) y oxalato amoniacal de niobio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, CBMM). Inicialmente, se mezclaron etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, Mallinckrodt 99,8 %) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Carlo Erba 99,5 %) en una relación molar 4:1, a una temperatura de $\sim 70^\circ\text{C}$. Cada precursor se disolvió en agua destilada o acidulada (solución de agua destilada y ácido nítrico (HNO_3 , Carlo Erba 65 %)); posteriormente se adicionó cada una de ellas a la solución inicial de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. A continuación se adicionó lentamente hidróxido de amonio para aumentar el pH de la solución final, hasta que alcanzó un pH básico (~ 8.5). El sistema en continua agitación se calentó a una temperatura de $\sim 120^\circ\text{C}$ para favorecer las reacciones de poliesterificación y por lo tanto la conformación de la resina, la que se precalcinó a una temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ hasta obtener una contextura que permitió su fácil molienda. El material sólido obtenido fue sometido a un tratamiento térmico de 600°C durante 2 horas con el fin de eliminar la parte orgánica presente y así obtener la fase deseada. Los polvos cerámicos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando el espectrofotómetro Thermo Electron Nicolet IR200. Para el análisis del espectro y la deconvolución de las bandas se utilizó el software Fityk 0.9.2 [17]. La caracterización por difracción de rayos-X fue realizada en un difractómetro Bruker D8 Advance, con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$, con paso de 0.02° y 2θ en un rango de 20° a 80° . El análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) se realizó en un Philips XL30-FEG, equipado con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Para la determinación del área superficial, los polvos cerámicos fueron tratados a 100°C durante 24 h, se aplicó el método convencional de adsorción de N_2 (método BET) realizado en un equipo Micromeritics-Gemini 2370. Con los valores experimentales del área superficial se determinó el tamaño promedio de partícula a partir de la relación geométrica dada por la siguiente ecuación [18]:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} * \rho} \quad (1)$$

Donde D_{BET} es el diámetro medio de partículas, S_{BET} ($\text{ó } A_{\text{BET}}$) es área superficial específica y ρ es la densidad teórica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente, se mezcló en un beaker, etilenglicol y ácido cítrico en una relación molar 4:1, a una temperatura de $\sim 70^\circ\text{C}$, a la que se mantuvo el sistema hasta obtener una solución transparente que posteriormente se dejó enfriar. La dispersión de cada uno de los iones de interés de los respectivos precursores se realizó en forma separada mediante procesos de solvatación. En el caso de los precursores que no fueron solubles en agua, este proceso se favoreció con la adición de ácido nítrico. En el medio acuoso formado por la solución de ácido cítrico y etilenglicol, donde son solubles un amplio rango de sales metálicas, los iones metálicos son quelados por los átomos de oxígeno de los grupos funcionales del ácido carboxílico presentes en la solución [19]. Los sitios vacantes en la esfera de coordinación de los iones metálicos son

coordinados por moléculas de agua. Durante la adición de NH_4OH se produce la hidrólisis, presentándose la formación de especies del tipo $\text{M}^{n+}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{M}^{n+}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{M}^{n+}-\text{O}-\text{M}^{n+}$. La poliesterificación del citrato metálico conformado, con el etilenglicol, ocurre por acción de la temperatura, el calentamiento de la disolución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero; aparentemente, la presencia del grupo hidróxido α del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa; si esta reacción no ocurriera de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando la segregación del metal en el sistema [19]. El calentamiento prolongado permite la conformación de una resina polimérica que se calienta a temperaturas cercanas a 250°C para ocasionar el quiebre del polímero. La idea general del método es distribuir los cationes a nivel atómico a lo largo de toda la estructura polimérica; el calentamiento de la resina en aire (o en otras atmósferas) causa la ruptura del polímero; se asume que hay sólo una mínima segregación de los cationes que permanecen atrapados en la resina [20].

La caracterización con FTIR se realizó a los polvos cerámicos calcinados a 600°C , en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Como se observa en la figura 1, se presentan bandas en tres regiones diferentes, entre 3300 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} (R1) se encuentra una banda identificada como agua estructural [21], entre 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (R2) se encuentran las bandas asociadas a carbonatos (CO_3^{2-}) [21] y entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} (R3) se encuentran las bandas que corresponden a grupos funcionales que contienen los iones que conforman el sistema BNKT-KNN. Ya que el grupo CO_3^{2-} , puede afectar de forma negativa las propiedades del material, se optó por realizar un proceso de lavado que permitiera su eliminación [22]. Este proceso consistió de tres pasos, el objetivo del primer paso fue eliminar los carbonatos, para esto se adicionó la muestra a una solución 0.5M de ácido clorhídrico (HCl , Mallinckrodt 37%), sometiéndola a agitación constante durante 5 minutos, posteriormente se suspende la agitación para que precipite la muestra y se extrae el líquido. El polvo se secó en una estufa hasta que se consiguió eliminar totalmente el líquido. En el siguiente paso se eliminaron los

cloros que pudieron quedar en la muestra como resultado del primer proceso, para lo cual se lavó la muestra con una solución 0.05M de dietilamina ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, Aldrich 98%) y por último, se eliminaron residuos que pudieran quedar de los procesos anteriores, lavando nuevamente la muestra con agua destilada. Después de realizar el proceso de lavado a los polvos cerámicos, se tomaron nuevamente espectros infrarrojos para todas las concentraciones; en la figura 1 se presentan los espectros infrarrojos de los polvos de BNKT-BT sin y con lavados. Al comparar los espectros se puede apreciar que el proceso de lavado realizado para eliminar el grupo carbonato presente en las muestras fue efectivo.

Las bandas de interés (región R3) fueron analizadas mediante el proceso de deconvolución, donde se determinan las bandas “fundamentales” que componen las bandas anchas del espectro IR. En este análisis fueron utilizadas funciones de perfil tipo gaussiana para realizar el ajuste con respecto al espectro original. Mediante la deconvolución se identificaron las bandas características y se evidenció que la variación en la estequiometría (valor de x) afecta los enlaces presentes en la estructura, lo que se refleja en la modificación presentada en las bandas obtenidas y presentadas en la figura 2, para tres concentraciones $x=0.00$, 0.18 y 0.27 . Las vibraciones Nb-O “stretching” en el octaedro $[\text{NbO}_6]$ correspondientes a la banda (A) [23] se pueden asociar a la fase perovskita, la cual presenta este tipo de octaedros. Las vibraciones Ti-O en el octaedro $[\text{TiO}_6]$ correspondientes a las bandas (B) y (C) también indican la formación de la fase perovskita [24, 25] tal como se presenta en el BNT, el BKT y el BNKT. La banda (D) puede asociarse al modo “stretching” del enlace Bi-O en $[\text{BiO}_3]$ [26, 27] y la banda (E) al enlace Nb-O [28]. Las vibraciones Na-O y K-O presentan bandas de absorción características del infrarrojo por debajo de los 400 cm^{-1} [29], encontrándose por fuera del rango de medida, motivo por el cual no se relacionaron con las bandas del sistema en estudio. La variación en la estequiometría se hizo sobre el sitio A del BNKT, que corresponde a la ubicación de dos iones variables, Na^+ y K^+ , y uno que se mantiene constante, Bi^{3+} . La variación en las bandas puede ser explicada con base en la diferencia de los radios iónicos, así: el radio iónico del Na ($1.02\text{ \AA}$) es menor que el radio iónico del K ($1.38\text{ \AA}$), lo que lleva naturalmente a una distorsión del armazón de la estructura (distorsión de poliedros) [30]. Esto se puede corroborar observando las variaciones de las bandas (B) y (C) asociadas a vibraciones del octaedro $[\text{TiO}_6]$, indicando que este poliedro presenta una distorsión. La variación de las demás bandas asociadas a los enlaces Bi-O y Nb-O también es indicio de que la estructura está presentando un tipo de distorsión al variar la estequiometría del sistema en estudio.

Para visualizar el efecto sobre el sistema BNKT-KNN de las variaciones en la estequiometría (valor de x en Na y K), se optó por realizar un análisis cualitativo sobre el área integrada de las bandas de interés en el espectro IR que presentan mayor variación. En la figura 3 se presenta dicho análisis, en el cual la variación de la banda (B) asociada a la vibración del octaedro $[\text{TiO}_6]$, indica que este poliedro presenta una distorsión. La variación de las demás bandas asociadas a los enlaces Bi-O y Nb-O también es indicio de que la estructura está presentando un tipo de distorsión al variarse la estequiometría del sistema en estudio.

En la figura 4 se muestran los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema BNKT-KNN con $x=0.00$, 0.18 , 0.21 , 0.24 y 0.27 calcinados a 600°C durante dos horas. Se observan picos

Figura 1. Espectros infrarrojos del sistema BNKT-KNN con y sin lavados.

Figura 2. Deconvolución del espectro IR del polvo cerámico del sistema BNKT-KNN en la región entre 1000 y 400 cm^{-1} para (a) $x=0.00$, (b) $x=0.18$, (c) $x=0.27$.

Figura 3. Área integrada vs. porcentaje de x para: (a) banda (B), (b) banda (D), (c) banda (E) del sistema BNKT-KNN.

de difracción característicos de la fase perovskita asociada al sistema BNT, ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) según CIF (Crystallographic Information File) número 2103295 [31]. Cuando los polvos se calcinan a 700 $^{\circ}\text{C}$ y 800 $^{\circ}\text{C}$ durante el mismo tiempo se presenta el comportamiento observado anteriormente, ajustándose los difractogramas al patrón de difracción del BNT, siendo que para la última temperatura (800 $^{\circ}\text{C}$) ya se empiezan a presentar fases secundarias. A la mayor temperatura se hace evidente la aparición de un pequeño pico de difracción que no

corresponde a la fase perovskita y que no fue identificado. La identificación del grupo espacial se realizó con la ayuda del programa CELREF V3 [32].

La evolución del patrón de difracción con respecto al valor de x se caracteriza por conservar los picos de la fase perovskita y el dominio de la simetría romboédrica con grupo espacial $R3c$ característicos del sistema con $x=0.00$. La diferencia entre ellos la determina un pequeño desplazamiento hacia la izquierda de los picos de difracción (figura 4b), lo cual evidencia un cambio en

Figura 4. DRX del sistema BNKT-KNN (a) calcinado a 600 $^{\circ}\text{C}$ /2h con $x=0.00$, 0.18, 0.21, 0.24 y 0.27; (b) región entre 30 $^{\circ}$ -35 $^{\circ}$ donde se constata el corriendo del pico de mayor intensidad.

los parámetros de red debido a la reorganización de la estructura cristalina (debida a la diferencia que existe entre los radios iónicos del Na^+ y del K^+) cuando se varía la estequiometría, sin embargo no es evidente una transición de fase.

Ya en la figura 5, las micrografías permiten apreciar la irregularidad de las partículas nanométricas, la presencia de aglomerados en los polvos cerámicos dificulta la obtención del tamaño de partícula; se observa que los polvos de BNKT presentan gran cantidad de aglomerados, los que desaparecen al adicionar KNN, las muestras con un contenido de 18 % y 20 % de KNN presentan un tamaño promedio de partícula de ~ 200 nm.

Los espectros de energía dispersiva, correspondientes a las regiones señaladas con círculos en las respectivas micrografías, corroboran la presencia de los elementos Bi, Na, K, Ti, Nb y O en el sistema en estudio. La aparición de los elementos Al y Au en los espectros se explica a partir del montaje realizado en la caracterización, pues los polvos cerámicos fueron dispuestos sobre un portamuestras de Al y luego metalizados con Au para crear una capa conductora, que permita el flujo del haz de electrones incidentes y así proteger la muestra. En la figura

6(a) se aprecia que el sistema BNKT-KNN con $x=0.00$ presenta el menor valor de área superficial mientras que con $x=0.21$ alcanza el mayor valor. Los valores del tamaño promedio de la partícula para el sistema en cada concentración se determinaron mediante la ecuación (1) y se presentan en la figura 6(b). En ella se muestra que los polvos cerámicos del sistema BNKT-KNN presentan tamaños de partícula cercanos a los 100 nm, valor menor al observado directamente en las micrografías. De estas figuras es evidente que la variación de la estequiometría afecta el tamaño de partícula del polvo cerámico obtenido.

4. CONCLUSIONES

El método Pechini permitió la obtención de la fase perovskita para el sistema de interés en todas las estequiometrías estudiadas, esto evidencia que la homogeneidad a nivel molecular alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, obteniéndose partículas irregulares y de tamaño nanométrico. La diferencia de radios iónicos del Na^+

Figura 5. Microscopia electrónica de barrido (50000X) y espectroscopia de energía dispersiva del sistema $(1-x)\text{BNKT} - x\text{KNN}$ con valores de x , (a) 0.00, (b) 0.18 y (c) 0.21.

Figura 6. (a) Área superficial BET y (b) Tamaño promedio de partícula vs. porcentaje de x del sistema BNKT-KNN.

y del K^+ afecta la estructura perovskita, lo que se aprecia en la modificación de las bandas analizadas por el proceso de deconvolución realizado a los espectros infrarrojos. La difracción de rayos-X permite apreciar un ligero corrimiento en los picos de los espectros como resultado de la diferencia de tamaño de los cationes, lo que permite concluir que este hecho, generó una modificación de los parámetros de red. Aunque se evidencia la alteración que surge del cambio en la estequiometría no se presenta transición de fase en las composiciones estudiadas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación y a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

6. REFERENCIAS

- G. S. Smolensky et al. New Ferroelectrics of Complex Composition. Soviet Physics Solid State 2:1651, (1961).
- J. A. Zvirgids, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, T. V. Kruzina. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Ferroelectrics, 40, pp. 75-77, (1982).
- G.O. Jones, P.A. Thomas. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Acta Cryst. B, 58, pp. 168-178, (2002).
- C. Moharana. Synthesis of low loss lead free piezoelectric BNT-BT ceramic. Tesis en ingeniería cerámica. National Institute of Technology, Rourkela, (2009).
- A. Sasaki, T. Chiba, E. Otsuki. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ Systems. Japanese Journal of Applied Physics, 36, pp. 5564-5567, (1999).
- A. B. Kounga et al. Morphotropic phase boundary in $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xK_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoceramics. Applied Physics Letters, 92, 222902, (2008).
- Z. Yao, H. Liu, L. Chen, M. Cao. Morphotropic phase boundary and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{1-x}(Bi_{1/2}K_{1/2})_xTiO_3-0.03(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ferroelectric ceramics. Materials Letters, 63, pp. 547-550, (2008).
- D. Segal. Chemical synthesis of advanced ceramic materials. New York: Cambridge University Press, (1989).
- Fu et al. Structure and electrical properties of Er_2O_3 doped $0.82Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.18Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. Materials & Design., 40, pp. 373-377, (2012).
- S. Qiao, J. Wu, B. Wu, B. Zhang, D. Xiao, J. Zhu, "Effect of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ content on the microstructure and electrical properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.90}Ti_{0.50}O_3$ ceramics". Cer. Int., 38, 6, 4845-4851, (2012).
- W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, Y. Zhang. Synthesis and characterization of $(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.90}Bi_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ceramics by different methods. Mat. Res. Bull., 46, 6, 871-874, (2011).
- M. P. Pechini, Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same. U.S. Patent, 3, 231, 218, (1966).
- A. Abreu, M. A. S. Oliveira, G. P. Thim, S. M. Zanetti. Effect of urea on lead zirconate titanate $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ nanopowders synthesized by the Pechini method. J. Eur. Cer. Soc., 25, 743-748, (2005).

- J. L. Narváez-Semanate, J. J. Cabrera, R. A. Vargas-Zapata, J. E. Rodríguez-Páez. Obtención de nanopartículas de ZrO_2 dopado con Y_2O_3 utilizando rutas químicas. Rev. Lat. Met. Mat., 2, 124-134, (2007).
- A. Mosquera, J. A. Varela, J. E. Rodríguez-Páez. Varistores de SnO_2 obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini). Rev. Acad. Col. Cien., 118, 89-96, (2007).
- S. Kumar, G. L. Messing. Synthesis of Barium Titanate by a Basic pH Pechini Process. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 271, 95-100, (1992).
- <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>. Fityk 0.9.2 a curve fitting and data analysis program. Marcin Wojdyr, (2010).
- IUPAC. Manual of symbols and terminology, Appendix 2, pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 31, 578, (1972).
- M. A. Vargas, Y. Franco, Y. Ochoa, Y. Ortegón, J. E. Rodríguez-Páez. TiO_2 sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): estructura de la resina intermedia. Bol. Rev. Esp. Cer. Vid., 50, 5, 267-272, (2011).
- P. A. Lessing. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. Cer. Bull., 68, 5, (1989).
- K. Nakamoto. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. 5th edition, (1997).
- E. Rivera, C. P. Fernández-Perdomo, J. E. Rodríguez-Páez. Efecto de los parámetros de síntesis sobre las características del $BaTiO_3$ obtenido por coprecipitación. Rev. Acad. Col. Cien. Exac., Fís. y Nat., 33, 126, 93-101, (2009).
- S. Lanfredi, D. H. M. Gênova, I. A. O. Brito, A. R. F. Lima, M. A. L. Nobre. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. J. Sol. St. Chem., 5, 990-1000, (2011).
- Z. Chen, X. He. Low-temperature preparation of nanoplated bismuth titanate microspheres by a sol-gel-hydrothermal method. J. All. Comp., 497, 312-315, (2010).
- J. B. Liu, H. Wang, Y. D. Hou, M. K. Zhu, H. Yan, M. Yoshimura. Low-temperature preparation of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ nanowhiskers by a sol-gel-hydrothermal method. J. Nanot., 15, 777-780, (2004).
- I. Ardelean, S. Cora, V. Ioncu. Structural investigation of $CuO-Bi_2O_3-B_2O_3$ glasses by FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopies. J. Optoelec. Adv. Mat., 5, 1843-1847, (2006).
- I. Ardelean, S. Cora, D. Rusu. EPR and FT-IR spectroscopic studies of $Bi_2O_3-B_2O_3-CuO$ glasses. J. Phys. B, 403, 3682-3685, (2008).
- H. Tong, J. Ye. Building Niobate Nanoparticles with Hexaniobate Lindqvist Ions. Eur. J. Inorg. Chem., 1473-1480, (2010).
- A. Beran. Infrared Spectroscopy of Micras. Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien-Geozentrum, Austria, 345, (2002).
- J. Kreisel, A. M. Glazer, G. Jones, P. A. Thomas, L. Abello, G. Lucazeau. An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution. J. Phys. Cond. Mat., 12, 3267-3280, (2000).
- G. O. Jones, P. A. Thomas. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Act. Crystall. B, 58, 168-178, (2002).
- J. Laugier, B. Bochu. CELREF V3. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique. Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46. 38402 Saint Martin d'Hères. (2000).

Recibido: 13/01/2012

Recibida versión corregida: 07/03/2013

Aceptado: 11/03/2013

FE DE ERRATAS: Por error, este artículo fue publicado como nota técnica en el Vol 52 N° 4 del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.