



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**FACULTAT DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LURGICA**

PROGRAMA: TECNOLOGÍA DE MATERIALS

BIENIO: 2001-2003

CO-DIRECTORES: DR. FERRAN ESPIELL ÁLVAREZ  
DRA. MERCÈ SEGARRA I RUBÍ  
DR. ALBERTO CALLEJA LÁZARO

**“SÍNTESIS DE CERÁMICOS TECNOLÓGICOS  
MEDIANTE MÉTODOS DE COMBUSTIÓN DE  
GELES DE ACRILAMIDA”**

Memória presentada por :

D. Javier García Capdevila

Para optar al grado de Doctor por la

Universitat de Barcelona.

Barcelona, Febrero de 2007



## **Capítulo 2.- MATERIALES.**

Debido a la diferente naturaleza de los materiales estudiados y a su amplio espectro de aplicación, resulta mucho más comprensible recopilar en un único capítulo las consideraciones teóricas, estructurales y las diversas aplicaciones para las que se han diseñado.

La gran versatilidad que ha demostrado el método aquí estudiado, ha permitido la síntesis de muchos óxidos pertenecientes a diferentes familias. Se han conseguido espinelas, fluoritas y perovskitas, con propiedades muy diversas.

La elección de estos productos se debe a consideraciones puramente prácticas. De hecho, la motivación del estudio es la aplicación del método a substancias con un interés tecnológico real. Partiendo de esa premisa, se han seleccionado óxidos que, potencialmente, pueden mejorar las prestaciones de dispositivos ya existentes como el caso, por ejemplo, del SDC para pilas de combustible. También se ha seguido el proceso contrario, es decir, se ha sugerido la combustión de geles como vía alternativa a la obtención de materiales funcionales de aplicación industrial cotidiana.

## 2.1 Conductores iónicos .

Un conductor iónico es aquel material capaz de transportar cargas a través de su estructura, mediante el movimiento de los iones que lo componen. Existen multitud de óxidos que son conductores iónicos, tanto de cationes ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ...) como de aniones ( $CO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ...). Nosotros nos centraremos únicamente en el estudio de aquellos óxidos que presentan estructura cristalina tipo fluorita.

Esta estructura recibe el nombre del mineral de  $CaF_2$  y se describe como un empaquetamiento cúbico simple de iones  $F^-$  con los cationes  $Ca^{2+}$  en posiciones alternas de coordinación cúbica. Esta estructura  $AX_2$  es adoptada por diversos difluoruros (Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb...) y por multitud de óxidos, especialmente los de Zr, Hf y las tierras raras.

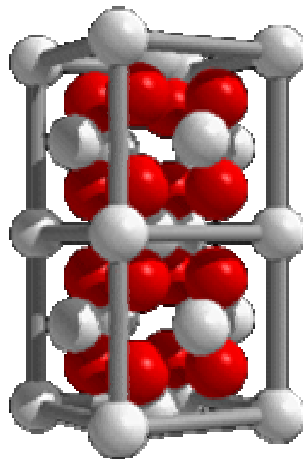


Figura 2-1.- Estructura tipo fluorita.  
Se muestran dos celdas contiguas.

Para que sus propiedades resulten interesantes se suele sustituir un porcentaje del catión  $M^{4+}$  por uno de carga eléctrica inferior. En la mayoría de los casos esta sustitución provoca la estabilización de las fases de alta temperatura (cúbicas). La cantidad de metal necesaria varía entre el 12-13 % molar para el CaO el 8-9 % molar para el  $Sc_2O_3$  o el  $Y_2O_3$ , y el 8-12 % molar para las otras tierras raras.

La principal diferencia entre los óxidos  $AX_2$  estequiométricos y los dopados radica en el hecho que al introducir un ion aliovalente en la estructura, se debe compensar el defecto de carga negativa mediante la generación de vacantes de oxígeno que mantengan la electroneutralidad en la red. A través de estas

vacantes se da la conducción de aniones  $O^{2-}$  convirtiéndose en un potencial electrolito. Tradicionalmente, el  $ZrO_2$  estabilizado con un 8% de  $Y_2O_3$ , conocido generalmente como YSZ, ha sido considerado como el estándar dentro de los conductores de óxidos. La aparición del  $Sm_{0,2} Ce_{0,8} O_{1,9}$  y compuestos análogos, con una conductividad iónica a una temperatura de 700 °C, similar a la del YSZ a 1000 °C<sup>1</sup> y con menor reactividad química, puede ser una buena alternativa para construir dispositivos más eficientes y que trabajen a menor temperatura.

### 2.1.1 ZrO<sub>2</sub> estabilizado.

La fase de alta temperatura de la zirconia ( $ZrO_2$ ) presenta una típica estructura cúbica tipo fluorita<sup>2</sup>. Enfriando ésta desde su punto de fusión (2680 °C) aparece una transición hacia una estructura tetragonal a los 2370 °C y otro cambio de fase hasta la forma monoclinica a 1170 °C. La fase cúbica de alta temperatura puede ser estabilizada a temperatura ambiente mediante la sustitución de algunos  $Zr^{4+}$  por cationes mayores con valencia inferior (por ejemplo  $Ca^{2+}$  o  $Y^{3+}$ ). De aquí el nombre con el que se conoce generalmente a esta familia de compuestos (YSZ = *Yttrium Stabilized Zirconia* y análogos). Esta sustitución introduce la generación de vacantes y por tanto se genera un potencial conductor iónico.

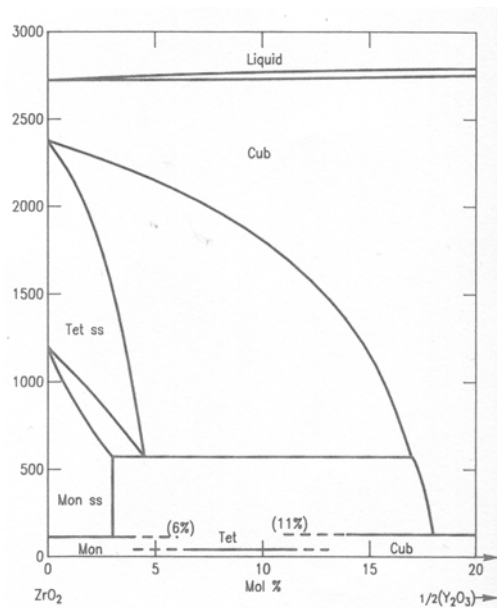


Figura 2-2 .- Diagrama de fases para la mezcla  $ZrO_2 - Y_2O_3$ .

La fase tetragonal se estabiliza con un bajo contenido en cationes dopantes, aproximadamente un 2,5 % molar para  $Y_2O_3$ . La fase cúbica presenta una baja dureza y resistencia al choque térmico, mientras que la fase tetragonal es extremadamente dura aunque inestable en ambientes húmedos.

Composiciones conteniendo del 3 al 7 % molar de  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Y, Nd, Er, Yb, Sm$ ) segregan en fase cúbica y tetragonal si son enfriadas lentamente desde la temperatura de sinterizado, mientras que si sufren un temple se forma una nueva fase tetragonal denominada  $t'$ . Esta fase  $t'$ , al calentarse entre 800 y 1200 °C, es capaz a su vez de segregarse en una fase cúbica rica en dopante y en otra fase tetragonal con un bajo contenido en cationes dopantes. Cuando acontece esta separación de fases, las vacantes de oxígeno quedan atrapadas provocando una disminución de la conductividad con el tiempo. Este fenómeno recibe el nombre de *envejecimiento* y deteriora sensiblemente las propiedades del material puesto que se da justamente en el rango de temperaturas donde se supone que va a trabajar el material.

Todas las composiciones por debajo de 8-9 % molar en  $Ln_2O_3$  presentan fenómenos de envejecimiento. A su vez, se consiguen las mejores conductividades para contenidos del 9-10 % molar en  $Ln_2O_3$ . De todas las zirconias, la que presenta una conductividad mayor es la de escandio, ya que el catión  $Sc^{3+}$  es el más similar al  $Zr^{4+}$  de toda la serie, introduciendo el mínimo de distorsiones en la celda.

Por cuestiones económicas, el dopante más popular es el  $Y^{3+}$  haciendo del YSZ uno de los conductores iónicos más conocidos y utilizados. Presenta conductividades iónicas aceptables a temperaturas por encima de los 800 °C. La concentración de dopante para aplicaciones como conductor iónico se mantiene sobre el 9-10 % molar, en el límite del dominio de fase cúbica. Concentraciones menores son susceptibles de presentar envejecimiento, mientras que mayores porcentajes permiten la formación de fases con ordenación de vacantes y por tanto, menores conductividades.

Aunque las temperaturas de sinterización de las zirconias son cercanas a los 1800 °C, son químicamente inertes a los gases y los materiales electródicos

presentes en las pilas de combustible de óxido sólido, lo que las hace un candidato ideal para obtener pilas comerciales. La excepción se encuentra en aquellos cátodos que presentan lantano, puesto que puede reaccionar por encima de 1200 °C con el zirconio para producir zirconatos aislantes como el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  que bloquean la migración de óxidos a través de las interfases.

### 2.1.2 $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$

Al comenzar este trabajo, nos planteamos que material sería el adecuado para realizar este ensayo. Necesitamos un producto que cumpla los siguientes requisitos:

a) Debe ser un óxido sencillo, que no presente a priori problemas de precipitación de especies parásitas o insolubilidad de los precursores, de inestabilidad química una vez sintetizado, etc. Con ello aseguramos que la naturaleza del material no interfiere en el proceso de síntesis y que realmente estamos estudiando la formación y combustión del gel puesto que cualquier variación en el producto final será debida a las modificaciones introducidas en esa síntesis concreta y no provocada por un acondicionamiento diferente del precursor.

b) Es importante, también, que el óxido formado tenga algún interés tecnológico, de cara a aprovechar el material para una aplicación concreta y conseguir, como fin ideal, que la industria se sienta atraída por esta técnica. Asimismo, esta síntesis genera productos con características muy concretas, especialmente en cuanto a tamaño de partícula, sería muy conveniente dirigir el trabajo hacia una aplicación donde estas particularidades resultaran beneficiosas, es decir, mejorarán el rendimiento de los materiales que se utilizan actualmente para dicho fin.

c) Para aportar interés científico, al trabajo necesitamos, además, contar con un material que signifique un avance o una innovación frente a los materiales utilizados en este momento.

El  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  cumple todos los requisitos establecidos previamente y es un candidato idóneo para ser estudiado por la técnica propuesta.

Estructuralmente hablando, el  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  es una fluorita. Aunque no abundan los diagramas de fases para estas composiciones y no son muy habituales en la literatura los estudios estructurales en profundidad a altas temperaturas para estos sistemas, sí se conoce la celda a temperatura ambiente<sup>3</sup>. Sus principales características son:

Celda : Cúbica centrada en las caras                      Z : 4  
 Grupo espacial : Fm3m (225)                              Dx : 7.148 g cm<sup>-3</sup>.  
 a (Å) : 5.43300    α : 90,00°  
 b (Å) : 5.43300    β : 90,00°  
 c (Å) : 5.43300    γ : 90,00°

Tabla 2-1.- Patrón de difracción de rayos X para el SDC.

(h k l)	2θ	Intensidad relativa
111	28,431	100
200	32,946	28
220	47,284	44
311	56,099	33
222	58,832	6
400	69,100	5
331	76,342	10
420	78,701	7
422	87,988	8

Tabla 2-2.- Conductividad del SDC para T intermedia.

500	σ(S·cm <sup>-1</sup> ) @ °C			E <sub>activación</sub>		Dopaje x	Método de síntesis	Ref.
	600	700	800	KJ·mol <sup>-1</sup>	eV			
0,00507	0,01959	0,04638	0,08981	75,17	-	0,2	Coprec. oxalatos	5
0,00468	0,01576	0,04149	0,08180	78,65		0,2	Glicina-nitratos	
	0,0057			60,5	0,627		Coprec. Carbonatos	6
				79,5	0,824	0,2	Estado sólido	
				83,9	0,870		Síntesis hidrotermal	
	0,012				0,85	0,2	Coprecipitación	7
0,0052	0,0186	0,041	0,082		0,744	0,2	Coprec. oxalatos	8
	7·10 <sup>-4</sup>				0,85	0,10	Sol-gel	9
	2·10 <sup>-3</sup>				0,92	0,15		
	5·10 <sup>-3</sup>				0,97	0,20		
	4·10 <sup>-3</sup>				0,90	0,25		
	5·10 <sup>-3</sup>				0,93	0,3		
	0,016	0,041	0,082	78,7		0,2	Glicina-nitratos	10



Para conseguir la introducción de vacantes de oxígeno en la ceria sin reducir el cerio a  $\text{Ce}^{3+}$  debemos introducir en el sistema un ión del tipo  $\text{Re}^{3+}$  sin electrones  $4f^n$  en el gap energético entre los niveles correspondientes a Ce-5d y O-2p. Sin embargo, aunque esta estrategia puede llegar a ofrecer números de transporte próximos a la unidad en atmósferas oxidantes o inertes, en atmósferas reductoras, el cerio puede reducirse significativamente, provocando una conducción electrónica no despreciable.

En las cerias dopadas, los iones introducidos no solamente actúan como generadores de vacantes. Al aumentar el número de iones aliovalentes presentes en el sistema, las vacantes se ven sometidas a mayores interacciones electrostáticas, tanto con los iones dopantes como entre ellas mismas. Estas interacciones pueden fijar las vacantes e incluso crear zonas donde éstas se ordenan en *clusters*. Al disminuir la movilidad de las vacantes, se minimiza también la conductividad total. Así pues, no podemos introducir cationes dopantes de forma indefinida tratando de aumentar la conductividad del sistema, puesto que existe un máximo en la curva conductividad-porcentaje de  $\text{Re}^{3+}$  que para las cerias dopadas se centra en el 20 %.

### **2.1.3 Aplicaciones.**

Además de usos puntuales como capas tampón, que permiten la deposición de capas de otros óxidos sobre sustratos de otro modo incompatibles, el óxido de cerio dopado con tierras raras se utiliza como catalizador en la oxidación de hidrocarburos<sup>11</sup>. En general, se aprovecha la ceria dopada en todos aquellos campos relacionados con la conductividad iónica. Existen multitud de dispositivos comerciales y de laboratorio donde se aprovecha esta propiedad: bombas de oxígeno, purificadores de gases, etc. Aunque las aplicaciones más prometedoras y las que mayor impacto tecnológico pueden representar en un futuro no muy lejano son los sensores de gases y sobretodo las pilas de combustible.

#### **2.1.3.1 Pilas de combustible de óxido sólido.**

Actualmente existen numerosos prototipos de pila de combustible, incluso podemos encontrar comercializados algunos de ellos. Sin embargo, el objetivo

de la presente tesis no es optimizar el dispositivo en sí, sino sintetizar los materiales que lo componen. No entraremos en profundidad a estudiar todos los tipos de pilas de combustible que funcionan a día de hoy, únicamente describiremos con un poco más de detalle las pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*), puesto que será en este modelo donde utilizaremos el  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  sintetizado por combustión de geles, analizando las ventajas que supone frente a otros materiales y otros métodos de síntesis.

Una pila de combustible es un dispositivo que obtiene energía eléctrica a partir de una reacción química.

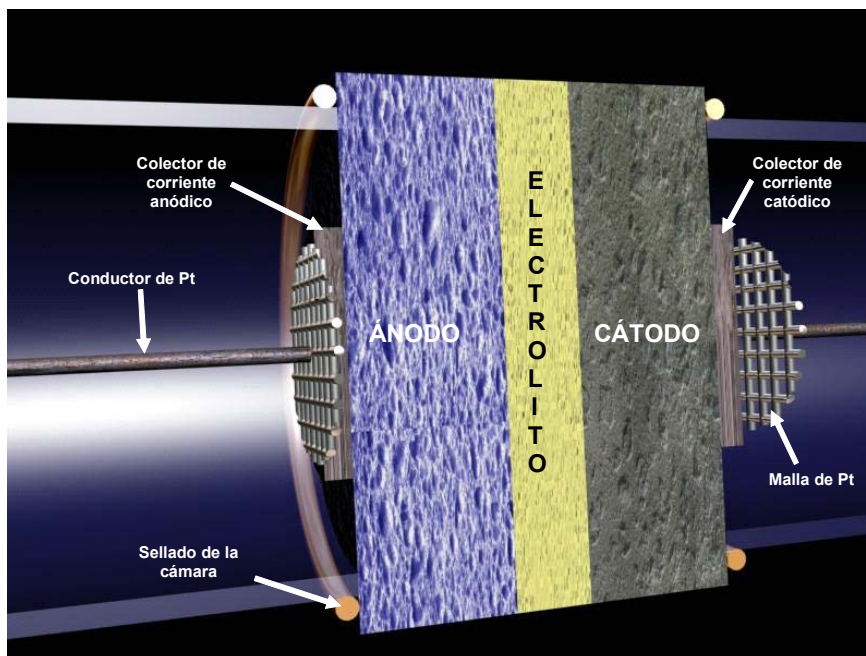


Figura 2-3 .- Esquema de una pila de combustible de óxido sólido.

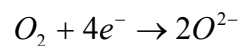
En el montaje básico encontramos tres elementos:

- a) El ánodo. Aquí se produce la reducción del hidrógeno proporcionado por el combustible para dar protones. Para catalizar esta descomposición se suele utilizar Ni mezclado con el mismo material del electrolito para minimizar diferencias en el coeficiente de expansión térmica (TEC).
- b) El cátodo. En este componente el oxígeno, proveniente generalmente del aire, descompone en aniones  $\text{O}^{2-}$ . Se utilizan conductores mixtos ya que deben conducir los aniones generados hasta la interfase con el

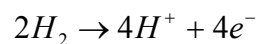
electrolito y drenar por otro lado los electrones producidos hacia el circuito externo. Los materiales más utilizados pertenecen a la familia de las perovskitas, como por ejemplo  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , o  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

- c) El electrolito. Resulta una parte estratégica en una pila de combustible debido a los requisitos a los que está sometido. En particular, debe ser un conductor iónico selectivo para un determinado portador de carga (positiva o negativa en función de la pila). Es muy importante que forme una barrera impermeable a los gases que se introducen en el sistema, ya que de otra manera podría cortocircuitarse el dispositivo. Finalmente debe presentar una conductividad iónica lo más alta posible para minimizar las pérdidas óhmicas en el sistema. El conductor iónico más extensamente utilizado es el YSZ en el que el óxido de itrio confiere estabilidad mecánica al  $\text{ZrO}_2$  frente a los cambios de temperatura y permite la conductividad iónica mediante el mecanismo de generación de vacantes de oxígeno.

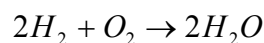
Para las pilas que presentan conductividad aniónica, por ejemplo las conductoras de  $\text{O}^{2-}$ , se produce en el cátodo la reacción de reducción del oxígeno atmosférico:



A continuación ocurre la migración de estos aniones, a través del electrolito hasta que, en la interfase electrolito-ánodo, reaccionan con los protones generados en el ánodo:



La reacción global será pues:



En resumen, a partir de una reacción entre hidrógeno y oxígeno, obtenemos un flujo de electrones, que se puede utilizar como fuente de energía en toda clase de dispositivos, desde electrodomésticos a equipos industriales, pasando por vehículos, tal y como podemos comprobar a continuación.



Figura 2-4 .- Aplicaciones fijas de generación de potencia. a) Central Siemens de 1 MW. b) Central Ballard de 250 KW. c) Central Siemens de 250 KW acoplada a una turbina.



Figura 2-5 .- Aplicaciones de las SOFC en automoción.



Figura 2-6 .- Movilidad de las sofc. a) Locomotora para minas. b) Silla autónoma para minusválidos. c) Unidad auxiliar de potencia comparada con una batería tradicional de 12 V.



Figura 2-7 .- Pilas de inyección directa de metanol (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*) para aplicaciones portátiles.



Figura 2-8 .- Miniaturización de las pilas de combustible.  
a) Mini-SOFC. b) Mini DMFC

Una de las principales ventajas de estos dispositivos es su alto rendimiento termodinámico. El hecho que las reacciones electroquímicas sean más eficientes, en términos energéticos, que las reacciones de combustión, unido a que una pila de combustible carece de partes móviles que provocan generación de calor por rozamiento, eleva el rendimiento teórico de una pila de combustible por encima del 60%. Este valor puede elevarse incluso más allá del 80% si se combina con una turbina capaz de extraer electricidad de los gases calientes de salida del dispositivo (Cogeneración). Comparado con el rendimiento máximo de un motor de combustión, calculado alrededor del 18%, vemos que estos elementos pueden mejorar sensiblemente las prestaciones de los equipos actuales.

En la parte positiva del balance, hay que añadir, además, que las pilas de combustible de óxido sólido (*Solid oxide fuel cells*, SOFC's) se pueden alimentar, en principio, con casi cualquier combustible: hidrógeno, biogas, hidrocarburos, alcoholes,...etc. Podemos introducir directamente en la pila el combustible en la forma deseada ya que las altas temperaturas a las que deben trabajar las pilas de óxido sólido, unido a la actividad catalítica del ánodo, permiten la descomposición de los hidrocarburos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ . Este hidrógeno es el que descompondrá en protones dando lugar a la reacción química. Este reformado interno supone una ventaja frente a otros tipos de pilas que necesitan de una conversión previa a hidrógeno del combustible o

bien catalizadores como el Pt, que hacen que la producción masiva de pilas no sea económicamente viable.

Nada despreciable resulta la circunstancia que los productos de reacción, es decir, los residuos que genera la pila, son inocuos. Idealmente, si se parte de un combustible limpio, especialmente con un bajo contenido en azufre, solamente obtendremos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Si, además, el combustible de partida no proviene de combustibles fósiles, como es el caso del biogás o de los alcoholes producidos por fermentación de materia orgánica, no introduciremos más  $\text{CO}_2$  en el ciclo natural del carbono, con lo que potencialmente se pueden minimizar efectos a escala global como el calentamiento terrestre producido por el efecto invernadero.

Como no existe ningún dispositivo perfecto, también las pilas de combustible tienen su lado negativo. Las desventajas de estos equipos vienen, mayormente, de la alta temperatura que requieren para poder funcionar. En efecto, la conductividad iónica que presentan estos materiales, solo es significativa a temperaturas cercanas a los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para las pilas con electrolito de YSZ. Además de los problemas de ingeniería que conlleva mantener aislada una región del espacio a tan altas temperaturas, debemos añadir el desgaste al que se ven sometidos los componentes por difusión, reacción química o por las tensiones generadas en los ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento. Esta degradación de los materiales provoca una disminución del rendimiento de la pila incluso puede provocar su rotura. Otro inconveniente que presenta esta configuración es la posibilidad de que los electrodos se contaminen con las impurezas que contiene el combustible, generalmente S y N. La formación y posterior deposición de carbón provocada por una reacción incompleta de degradación del combustible en el ánodo puede también afectar seriamente al funcionamiento de todo el conjunto.

Podemos minimizar estos inconvenientes sustituyendo el electrolito por otro que presente similar conductividad, pero a menor temperatura. Las pilas de combustible de óxido sólido con electrolito de  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  se cree que

pueden ser funcionales a temperaturas alrededor de los 600 °C. Con esta temperatura de trabajo son minimizables los inconvenientes anteriormente descritos y el rango de materiales con los que podemos trabajar para construir ánodos, cátodos, interconectores y otros componentes, se amplía enormemente.

### 2.1.3.2 Sensores de gases.

Desde la demostración, hace aproximadamente 50 años, de que la adsorción de un gas en la superficie de un semiconductor puede dar lugar a un significativo cambio en la resistencia eléctrica del material, se han realizado muchos y fructíferos esfuerzos en aras de aprovechar esta circunstancia para la detección de gases.

En este sentido, óxidos metálicos sencillos como el  $ZnO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$  o el  $TiO_2$  son bien conocidos gracias a su gran sensibilidad hacia pequeños cambios en la atmósfera circundante.

La mayoría de detectores comerciales de gases como hidrógeno, metano o dióxido de carbono, disponibles en el mercado, utilizan óxido de estaño como elemento sensible. Suelen operar a temperaturas moderadas, alrededor de los 300 – 400 °C y se consideran *sensores superficiales* debido a que la interacción gas-sólido provocada por la fisorción o quimisorción de las especies, modifica la densidad de electrones o huecos únicamente en una estrecha región de la superficie de la muestra. El dióxido de titanio pertenece a otro tipo de materiales donde la difusión en el cuerpo del material es la que determina la respuesta del sensor. Estos *sensores volumétricos* están controlados termodinámicamente y son capaces de operar en un gran abanico de presiones parciales ( $10^{-18}$  –  $10^5$  Pa). En contrapartida, necesitan temperaturas mucho más elevadas para que la difusión atómica sea significativa; en el caso del dióxido de titanio nos movemos en el rango de 1000-1200 °C.<sup>12</sup>

La detección de gases es probablemente la aplicación de los electrolitos sólidos que mayor implantación práctica ha conseguido. Han sido desarrollados sensores para la detección y cuantificación de una gran diversidad de gases:

O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S...etc. Estos dispositivos se utilizan ampliamente a nivel industrial, como por ejemplo en el control del contenido en oxígeno del acero en la industria siderúrgica, o incluso a mayor escala en el control de la proporción de la mezcla del aire con el combustible en motores de combustión interna, dispositivo conocido como sonda *lambda*, ampliamente introducido en la industria automovilística.

En función del mecanismo de operación podremos distinguir entre dos tipos de dispositivos: los sensores *amperométricos* y los sensores *potenciométricos*.

Los primeros sensores en ser utilizados fueron los de tipo potenciométrico. En éstos se mide la diferencia de voltaje obtenida entre dos electrodos idénticos. Esta fuerza electromotriz será proporcional a las diferencias composicionales entre las atmósferas a las que se ve sometido cada uno de los electrodos. Este sistema obliga a que uno de ellos esté en un compartimiento separado y bajo una atmósfera de referencia de concentración conocida, normalmente aire (ver figura 2-9-(a)).

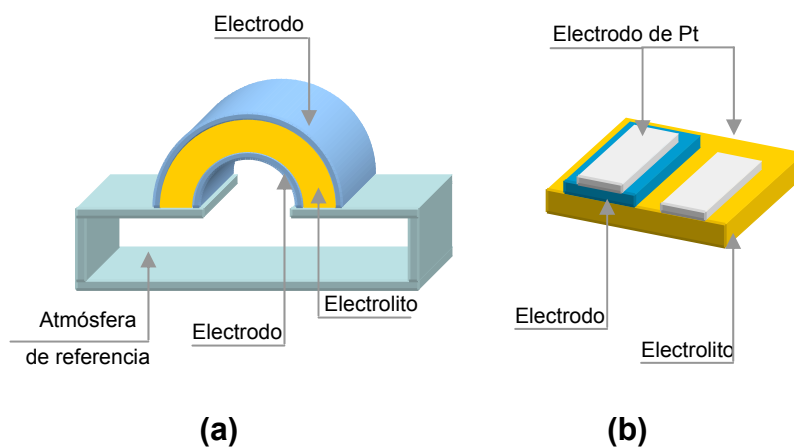


Figura 2-9 .- Configuraciones de sensores potenciométricos

Estos sensores con electrodos en compartimentos separados, generalmente ofrecen una variación logarítmica del potencial y, usualmente, sólo presentan una buena sensibilidad para composiciones cercanas al punto estequiométrico. Esta limitación, junto con la difícil obtención de las geometrías necesarias, han llevado a desarrollar otro tipo de geometrías (ver figura 2-9-(b)). Se han diseñado sensores planos con los dos electrodos en el mismo lado del electrolito. Puesto que ambos se exponen a la misma atmósfera es



imprescindible que exista una respuesta diferencial al gas objetivo. Dos son las estrategias seguidas en este sentido. La primera y más obvia consiste en utilizar una composición diferente para cada elemento, la segunda trata de utilizar el mismo material para los dos electrodos pero con diferentes propiedades (densidad, porosidad, tamaño de partícula, etc.).

Los sensores amperométricos presentan la ventaja de ofrecer una respuesta lineal con la concentración de gas en un rango de concentraciones mucho más amplio.

El principal rasgo que los distingue de los sensores potenciométricos es la existencia de una barrera de difusión sobre el electrodo de medida. Esta barrera puede ser un recubrimiento cerámico (ver figura 2-10-(a)) o bien una pequeña rendija en la cámara donde se aloja dicho electrodo de medida (ver figura 2-10-(b)).

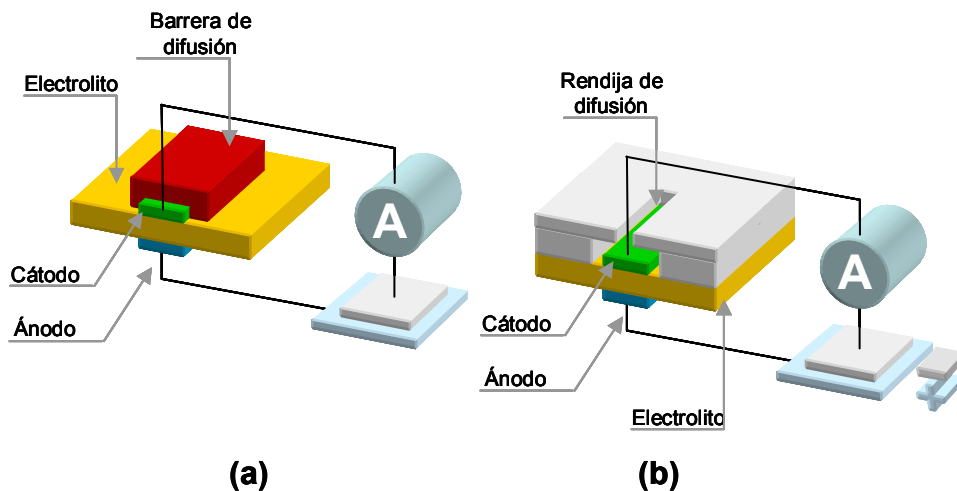


Figura 2-10.- (a) sensor con barrera de difusión. (b) sensor con canal de difusión.

En los dispositivos de tipo amperométrico se aplica un voltaje entre electrodos que provoca que el oxígeno sea bombeado del ánodo hacia el cátodo. La medida de la corriente generada en el proceso es proporcional a las propiedades de la barrera de difusión, así como a la composición del gas atmosférico.

## 2.2 Óxidos magnetorresistivos.

Se denomina magnetorresistencia al fenómeno por el que se observa una variación en la resistencia de un material como respuesta a la aplicación de un campo magnético. Se emplean dos definiciones, en función de la resistividad de referencia.

$$MR(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(H)} \quad MR(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$$

Según sea el sentido de la variación podemos hablar de magnetorresistencia positiva en caso que un aumento del campo magnético provoque un aumento de la resistencia del material y magnetorresistencia negativa en caso contrario.

Si la caída de resistencia que sufre el material es importante se habla entonces de magnetorresistencia gigante o colosal. Un ejemplo típico de este tipo de compuestos son las manganitas del tipo  $A_{1-x}B_xMnO_3$  donde A suele ser un lantánido y B un alcalinotérreo, que nos servirán para exponer el mecanismo que genera la magnetorresistencia.

Dado que la resistencia eléctrica se puede interpretar como un obstáculo al paso de los electrones, debemos buscar un mecanismo que facilite el salto de éstos de un átomo a otro. En este tipo de perovskitas este mecanismo se conoce como doble intercambio (ver figura 2-11).

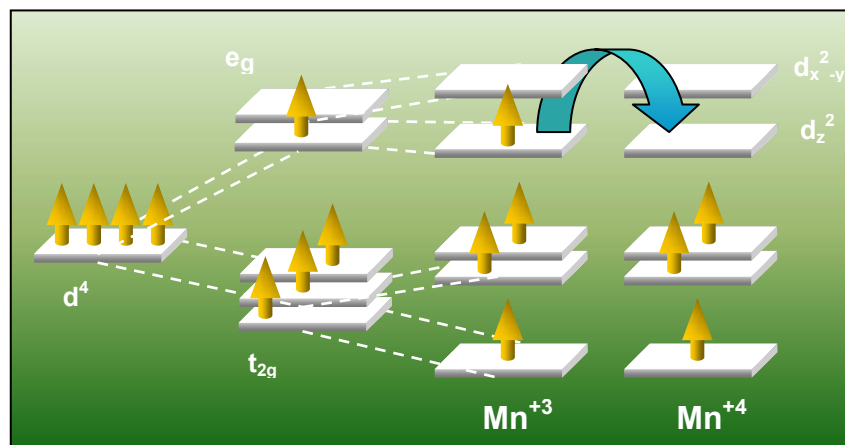


Figura 2-11 .- Mecanismo de doble intercambio.

El campo cristalino generado por los aniones  $O^{2-}$ , que rodean en coordinación octaédrica al  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , provoca, junto con el efecto Jahn-Teller un desdoblamiento de los orbitales atómicos del catión. En este momento, el electrón situado en el nivel  $d_{x^2-y^2}$  puede saltar hacia el mismo orbital de un átomo de manganeso vecino que se encuentre en estado de oxidación +4 siempre que la orientación ferromagnética de este electrón se mantenga. En condiciones donde  $T < T_{Cuire}$  y  $H=0$ , existe una distribución de dominios con diferentes orientaciones de espín que provoca que el salto electrónico sea poco probable. Ahora bien, para un material magnetorresistivo, podemos tener una temperatura por debajo de la cual se dé una transición magnética hacia un estado ferromagnético. En este punto, la actuación de un campo magnético provoca la orientación de espín de una mayoría de los dominios y la probabilidad de que actúe el mecanismo de doble intercambio es mucho mayor, y por tanto la resistencia disminuye pasando de un material semiconductor a otro metálico.

Desafortunadamente, este comportamiento no permanece inmutable. Si elevamos la temperatura por encima de la temperatura de Curie del material ( $T_c$ ), no obtendremos un material en estado ferromagnético sino con un comportamiento paramagnético que conduce a que no se manifieste la magnetorresistencia. En el caso de las manganitas su  $T_c$  es inferior a  $100^\circ C$ , mientras que algunas dobles perovskitas pueden llegar a tener  $T_c$  superiores a  $450^\circ C$ .

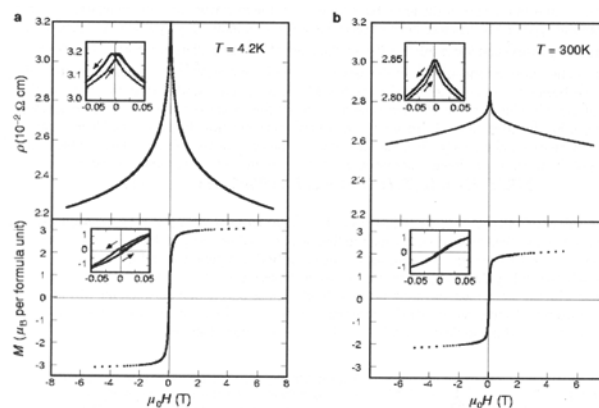


Figura 2-12 .- Diagrama MR vs H.

Si observamos un diagrama de magnetorresistencia<sup>18</sup> en función del campo magnético para un material policristalino, (figura 2-12) podremos observar cómo la variación del efecto no es uniforme con la alteración del campo magnético: se induce un cambio brusco al principio, cuando el campo magnético no tiene un valor absoluto muy grande, que se conoce como “Magnetorresistencia de Bajo Campo” (*Low Field Magnetoresistance*, LFMR). Al aumentar el campo magnético exterior, aparece una disminución más gradual que se corresponde a la polarización material. Esta “Magnetorresistencia de Campo Alto” (*High Field Magnetoresistance*, HFMR) es una medida del comportamiento intrínseco del material.

La Magnetorresistencia de Campo Bajo es un fenómeno altamente dependiente de la morfología del material<sup>19,20</sup> ya que viene ligada a los contactos intergranulares. A campos bajos los límites de grano se polarizan rápidamente, facilitando el paso de los electrones itinerantes de un grano a otro. A este efecto se le conoce como “*spin-tunneling*”. Para ilustrar la gran relación existente entre las fronteras de grano y la aparición de magnetorresistencia podemos observar en la figura 2-13, la comparación del comportamiento para una misma muestra de  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  si se encuentra en forma policristalina o crecida de forma epitaxial (minimización de los efectos de frontera de grano).

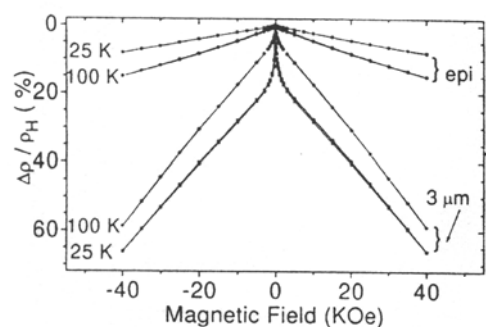


Figura 2-13 .- LFMR vs HFMR.

Se puede ver como en la capa crecida epitaxialmente no existe el efecto de magnetorresistencia a campo bajo, precisamente porque no puede darse el “*spin-tunneling*” que se relaciona con la distribución de fronteras de grano. En la capa policristalina, la posibilidad de alineamiento de estos límites permite una variación mucho más brusca en la magnetorresistencia .

La variación de la resistencia con el campo es extremadamente pequeña para la mayoría de los materiales. Solamente en determinadas condiciones se presenta el fenómeno de la magnetorresistencia. El ejemplo típico es el de las manganitas de fórmula general  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$  donde generalmente A es un lantánido, A' un metal alcalinotérreo, B suele ser de transición y B' el Mn que presenta las mejores propiedades y da nombre a la serie<sup>21</sup>. Otro grupo de materiales magnetorresistivos está formado por compuestos con estructura de doble perovskita, como el caso del  $Sr_2FeMoO_6$ <sup>22</sup> que se estudia en la presente Tesis, el  $Sr_2FeReO_6$ , el  $Sr_2CrMoO_6$ <sup>23</sup>, o mezclas no estequiométricas como la del  $Sr_2Fe_{1-x}Cr_xMoO_6$ <sup>24</sup>.

Pero la magnetorresistencia puede conseguirse mediante la estructuración adecuada de materiales esencialmente no magnetorresistivos. Coexisten actualmente dos tendencias, los sistemas granulares<sup>25</sup>, y los multicapas. Los primeros suelen ser una combinación entre un metal y un no metal o semiconductor como por ejemplo el sistema  $Fe-In_2O_3$ <sup>26</sup> o el formado por  $Fe-Cr-O$ <sup>27</sup>. Como ejemplo de sistemas multicapas existen de tipo Metal-Metal, donde los más frecuentes y los que poseen mayor aplicación práctica son los pares  $Co/Cu$ <sup>28,29</sup> y  $Fe/Cu$ <sup>30</sup>, de tipo Metal-Tierra Rara<sup>31</sup>, o incluso de tipo Metal-Aislante<sup>32</sup>.

Mención aparte merece el denominado Efecto Hall, que consiste en una variación de la resistencia del material, generalmente en metales, al serle aplicado un campo magnético perpendicular a la dirección de la corriente eléctrica. Es también un efecto magnetorresistivo, utilizado actualmente en sensores y dispositivos de microelectrónica<sup>33</sup>.

### **2.2.1 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>**

$Sr_2FeMoO_6$  es una doble perovskita del tipo  $A_2BB'O_6$ , con el Fe y el Mo en las posiciones B' de forma alternada en los tres ejes.<sup>34,35</sup>

Estudios realizados sobre el material sugieren que los estados de valencia para el hierro y el molibdeno son  $Fe^{3+}$  y  $Mo^{5+}$  respectivamente. Medidas magnéticas

muestran momentos magnéticos alrededor de  $3,5 \mu\text{B}$  consistentes con un acoplamiento antiferromagnético entre los momentos del hierro y los del molibdeno ( $5 - 1 = 4 \mu\text{B}$ ).

Mediante estudios de difracción de neutrones se propone una estructura cúbica tipo  $F_{m3m}$ . Se puede describir como un apilamiento ordenado de octaedros de Fe y Mo que comparten vértices donde se sitúan los oxígenos.

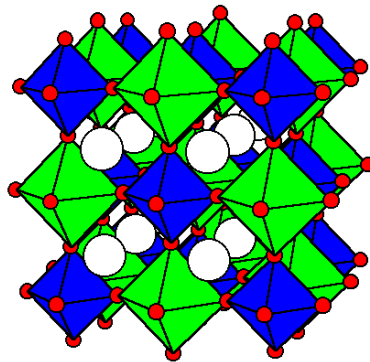


Figura 2-14.- Estructura cristalina para el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

El  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  presenta una transición de fase con una temperatura de Curie ( $T_c$ )  $\approx 400 \text{ K}$ , pasando de una estructura cúbica, magnetorresistiva, de tipo  $F_{m3m}$  a baja temperatura, a otra tetragonal  $I_{4/m}$  por encima de la  $T_c$ . Esta transición estructural se lleva a cabo gradualmente mediante un estiramiento de los enlaces  $c - a$  y una progresiva rotación de los octaedros de  $\text{FeO}_6$ .

### **2.2.2 Aplicaciones**

Desde 1988, cuando se acuña el término magnetorresistencia gigante (GMR) o colosal (CMR) al observarse el efecto en las multicapas alternadas de materiales ferromagnéticos y no ferromagnéticos, se han realizado continuas mejoras en aspectos como la reproducibilidad, el incremento en el cambio de resistencia, la reducción del campo magnético necesario para provocar el efecto, etc. Esto ha hecho que puedan desarrollarse multitud de dispositivos basados en materiales magnetorresistivos en lo que se ha dado en llamar magnetoelectrónica<sup>36</sup>.

Uno de los campos de aplicación de estos materiales con más proyección es el de los sensores. Éstos se construyen en forma de resistores, puentes y semipuentes de Wheatstone, puentes bipolares o sensores de rotación . Los métodos de producción de estos sistemas son los mismos que para los dispositivos microelectrónicos y de hecho se construyen también sensores integrados dentro de circuitos impresos. Otras aplicaciones interesantes son los sensores de posición, los potenciómetros sin rozamiento, etc., que ya se aplican actualmente en la industria automovilística.

Estos materiales también se utilizan ampliamente en cabezas lectoras en discos duros debido a que el incremento en la sensibilidad de los dispositivos ha permitido incrementar la densidad de almacenamiento de datos hasta los 23,8 Gbits por pulgada cuadrada.

Dentro también del campo de la microelectrónica, existe la posibilidad de desarrollar memorias RAM a partir de materiales magnetorresistivos. En realidad estas memorias son una matriz de elementos que deben cambiar entre los estados 0 y 1 al aplicar un campo magnético sin variar el estado de los vecinos; de nuevo una mayor sensibilidad a campos magnéticos menores permite empaquetar mejor el sistema y aumentar su capacidad.

## 2.3 Conductores mixtos.

La tendencia actual a reducir la temperatura de trabajo de las pilas de combustible, requiere el desarrollo de nuevos materiales, especialmente cátodos, con una mayor capacidad catalítica. Estos materiales se caracterizan por ser conductores mixtos, es decir, poseen conductividad iónica además de conductividad electrónica.

Existe un gran abanico de óxidos que presentan conductividad mixta<sup>37</sup>. Entre ellos destacan los óxidos de bismuto ( $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}, \dots$ ), los materiales basados en  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOX) y estructuras tipo brownmillerita, apatitos y pirocloros. Todas estas fases tienen problemas de utilización, puesto que en algunos casos existen transiciones de fase que involucran grandes cambios en el volumen de celda y, por tanto, la rotura del material por acumulación de tensiones, o bien es compleja la obtención de grandes cantidades o de fases puras, etc. La familia de las perovskitas, en cambio, elude la mayoría de estos problemas pues son fases estables, con una gran capacidad de modulación en cuanto a la composición y propiedades. Es por ello que consideramos interesante su empleo como cátodo en las pilas de combustible desarrolladas en este trabajo.

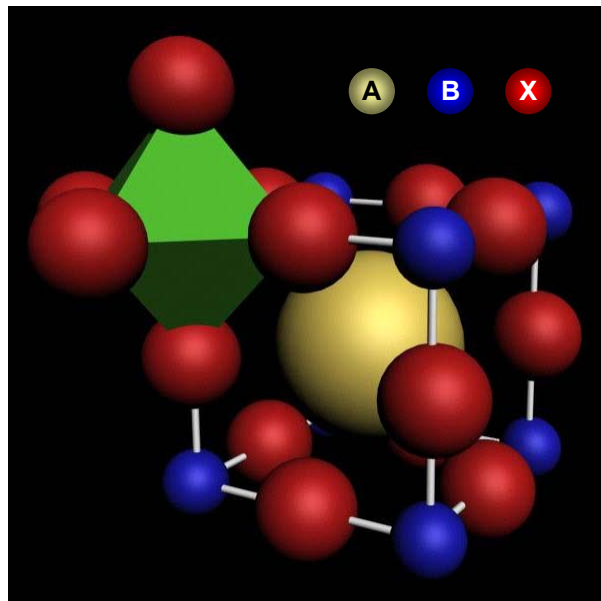


Figura 2-15 .- Estructura típica de una perovskita.



La perovskita general  $ABX_3$  es cúbica, pertenece al grupo espacial  $P_{m-3m}$ . La estructura se visualiza, comúnmente, como una red tridimensional de octaedros  $BX_6$ , que comparten vértices. Los cationes B se encuentran en el centro de los octaedros, mientras que los cationes A se localizan en el interior del hueco dejado entre ellos. Se ha definido a las perovskitas como “*probablemente el ejemplo más simple de estructura que contiene dos cationes distintos*”.<sup>38</sup> La única variable en la estructura es el parámetro de celda. Asimismo, la estructura puede deformarse, perdiendo la simetría cúbica, para acomodar un amplio rango de cationes. Se han identificado tres distorsiones distintas: deformaciones en los octaedros  $BX_6$ , desplazamiento del catión B dentro del octaedro o rotación de los mismos. Estas variaciones estructurales pueden darse de forma conjunta y si se añade la posibilidad de la existencia de más de un catión distinto en las posiciones A o B y la posibilidad de diferentes ordenamientos de los mismos, el número de combinaciones que pueden ocurrir es virtualmente infinito. Se ha dicho que, a excepción de los gases nobles, se pueden encontrar a todos los elementos de la tabla periódica en alguna variante de perovskita.

La mayoría de investigaciones se centran en las manganitas y cobaltitas de lantano. Como cátodos alternativos, se han propuesto multitud de composiciones con lantánidos, Sr o Ca en posiciones A y Mn, Fe, Co, o Ni en posiciones B. Se puede ver como la conductividad de óxidos se incrementa al crecer el contenido en Sr o el radio de la tierra rara. La difusión de óxidos en ferritas y cobaltitas es varios órdenes de magnitud mayor que para las manganitas, pero éstas presentan menor reactividad y un menor coeficiente de expansión térmica que concuerda mejor con los electrolitos de YSZ, los más ampliamente utilizados en la actualidad.

Tabla 2-3 .- Coeficiente de expansión térmica (TEC), conductividad electrónica ( $\sigma$ ) e iónica ( $\sigma_o$ ) de diversas perovskitas a 800 °C en aire <sup>39</sup>.

Composición	TEC ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Log $\sigma$ (S/cm)	$\sigma_o$ (S/cm)	$E_a(\sigma_o)$ (eV)
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3-x}$	21,5	2,47	0,133	0,82
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_{3-x}$	20,2	1,46	0,064	0,87
$\text{Sr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	18,5	1,59	0,016	1,00
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	18,9	1,94	0,04	-
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-x}$	25,0	2,96	0,76	-
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-x}$	22,3	3,13	0,093	-
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-x}$	20,5	3,2	0,22	-
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	14,9	2,20	$4 \cdot 10^{-3}$	0,85
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-x}$	16,3	2,11	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,75
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	17,5	2,48	$8 \cdot 10^{-3}$	1,32
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	20,3	2,69	-	-
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$	21,4	2,43	-	-
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	13,9	1,50	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,33
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	14,8	1,94	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,34
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-x}$	19,3	3,00	$4 \cdot 10^{-3}$	-
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-x}$	17,6	2,55	-	-
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	12,8	1,88	$1,54 \cdot 10^{-3}$	1,58
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	10,9	1,92	$3 \cdot 10^{-3}$	0,87
$\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-x}$	11,6	2,32	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,19
$\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	11,1	2,3	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,81
$\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	10,8	1,98	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-x}$	12,3	2,01	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	9,5	1,9	$3,1 \cdot 10^{-5}$	-
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$	11,6	-1,00	0,10	0,73
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{Ga}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$	13,0	-1,02	0,095	0,71
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	11,4	-1,00	0,10	0,73

### Conductividad eléctrica.

La conductividad de las manganitas de lantano y de praseodimio, en función de la presión parcial de oxígeno. es alta e independiente de  $p\text{O}_2$  para altas y medias presiones de oxígeno ( $70 - 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). A medida que el contenido en oxígeno disminuye por debajo de  $10^{-6} - 10^{-8} \text{ Pa}$ , la conductividad decrece en función de  $p\text{O}_2^{1/4}$ , lo cual se corresponde con una conductividad de tipo p. La conductividad de ferritas y cobaltitas es mínima para las ferritas de Sr y aumenta al hacerlo el contenido en Co ( $>100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Al disminuir la  $p\text{O}_2$ , incluso a presiones parciales de oxígeno elevadas, se reduce la conductividad del material. Esto se relaciona con la pérdida de oxígeno que sufre el material.

### Conductividad iónica.

La conductividad iónica de las manganitas sobre los 800 °C se sitúa sobre los  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Incrementando el contenido en Sr podemos incrementar este valor,

mientras que la variación del contenido en Co, o la sustitución de La por Pr, parece tener poca influencia. Las cobaltitas de estroncio con fase cúbica alcanzan conductividades iónicas específicas cercanas a  $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , tan altas como las que se consiguen en electrolitos de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ .

Esto se debe a que estas cobaltitas presentan la mayor concentración en vacantes de oxígeno. La máxima conductividad para este producto se ha observado en la fase  $\text{SrCoO}_3$  a alta temperatura ( $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) aunque decrece drásticamente al bajar de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , presumiblemente debido a una transformación de fase. Al aumentar el grado de sustitución de Co por Fe, se rebaja la conductividad iónica en uno o dos órdenes de magnitud.

M. Mogensen *et al.*<sup>40</sup> ofrecen una explicación a estos valores de conductividad. Según los autores las perovskitas pueden acomodar cationes de radio iónico y valencias muy dispares; así se consiguen altas densidades de vacantes que dan lugar a grandes conductividades iónicas. En una perovskita ideal, los cationes A y los aniones óxido tienen el mismo tamaño, constituyendo un empaquetamiento cúbico compacto de esferas. Los huecos octaédricos, que se encuentran rodeados únicamente de oxígenos, se ocupan con el catión B, más pequeño. Cuando los radios de los cationes A y B satisfacen el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $G_t=1$ ), la perovskita es estable y presenta una simetría cúbica.

Para que un óxido pueda saltar de una posición a otra vacante, debe pasar a través del hueco formado entre tres cationes. El radio de este hueco se denomina radio crítico ( $r_c$ ). En las perovskitas típicas, el valor del radio crítico para el plano 110 (ver figura 2-16) es, aproximadamente,  $1,05 \text{ \AA}$ . Este valor es significativamente menor que el valor del radio de un ión óxido hexacoordinado ( $1,40 \text{ \AA}$ ). Incluso teniendo en cuenta que en la etapa intermedia el ión adopta una coordinación triangular, reduciendo el radio hasta  $1,36 \text{ \AA}$ , parece claro que las vibraciones térmicas de la red de cationes juegan un papel importante en la migración del anión a través del hueco. La amplitud del movimiento térmico de un catión dado, se incrementa con el inverso de la raíz cuadrada de la masa de dicho catión. Por tanto, la conductividad iónica debería reducirse al incrementarse la masa del metal implicado.

Todos los factores que influyen en la conductividad iónica pueden racionalizarse considerando las tensiones a las que se ve sometida la red cristalina. Una red libre de tensiones, ofrecerá la máxima conductividad iónica. Hemos visto como en el empaquetamiento cúbico compacto existente en las perovskitas ideales, el cation A debe ser igual en tamaño a los aniones, es decir lo más próximo posible a 1,40 Å. Esto explicaría por qué el  $\text{La}^{3+}$  ( $r=1,36$  Å) y el  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r=1,44$  Å) son, habitualmente, los cationes en los lugares A que maximizan la conductividad. El tamaño y la carga de los iones B también son parámetros importantes a tener en cuenta, dado que los octaedros B-O constituyen el esqueleto de la estructura perovskita y que el enlace B-O es mucho más fuerte que el A-O. En una estructura libre de defectos, el ión B se debe ajustar al “radio” del hueco octaédrico donde se aloja ( $r_{\text{oh}}=0,58$  Å). En analogía con las bien conocidas fluoritas, y considerando altas densidades de vacantes, se considera ideal un radio un 10% mayor a  $r_{\text{oh}}$ , es decir alrededor de 0,64 Å.  $\text{Al}^{3+}$  resulta ser muy pequeño ( $r=0,54$  Å),  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  y  $\text{In}^{3+}$  son demasiado grandes (0,78; 0,75 y 0,80 Å, respectivamente) mientras que cationes del tipo  $\text{Ga}^{3+}$  (0,62 Å),  $\text{Mn}^{4+}$  (0,67 Å) y  $\text{Co}^{4+}$  (0,67 Å) encajan de forma adecuada explicando la estabilidad y alta conductividad de estos óxidos. En el trabajo de Hayashi *et al* <sup>41</sup> encontraremos un exhaustivo estudio sobre la conductividad iónica de multitud de perovskitas.

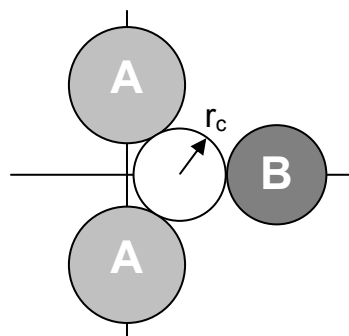


Figura 2-16 .- Radio crítico en una perovskita cúbica.

### 2.3.1 Aplicaciones.

Actualmente, la principal aplicación de estos óxidos se centra en su utilización como cátodos en sistemas electroquímicos que operen a elevadas temperaturas como las pilas de combustible de óxido sólido y los sensores de oxígeno. A pesar de ello, existe un amplio campo de usos donde estos

productos son muy útiles. Son conocidas desde hace mucho tiempo las propiedades piezoeléctricas de algunas perovskitas. El ejemplo más típico es el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) utilizado en la fabricación de condensadores cerámicos que han permitido la miniaturización de los circuitos electrónicos hasta poder ser empleados en ordenadores portátiles o teléfonos móviles. La mezcla formada por zirconato y titanato de plomo conocida como PZT ( $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ ) es el piezoeléctrico más ampliamente utilizado en la actualidad: está presente en sensores (sónar, encendedores de gas...) y en actuadores (sistemas de posicionamiento de precisión, inyectores de gasolina, impresoras de chorro de tinta...). La reciente preocupación por el medioambiente, está llevando a la sustitución del PZT por nuevos piezoeléctricos libres de plomo<sup>42</sup>.

En menor medida, también encontramos perovskitas como catalizadores<sup>43,44,45</sup> en resonadores de microondas y en memorias magnéticas<sup>46</sup> ( $\text{Sr}(\text{Co},\text{Ti})\text{O}_3$ ). Hemos visto anteriormente como pueden ser utilizadas en dispositivos magnetoresistivos<sup>47,48</sup> (especialmente las manganitas y cobaltitas). Más adelante veremos como los óxidos superconductores también están relacionados con las perovskitas.

## 2.4 Óxidos magnéticos. Ferritas.

Los óxidos con estructura de ferrita han alcanzado un papel importante en la industria actual debido a que son de forma simultánea materiales ferrimagnéticos y dieléctricos. Este hecho los diferencia de otros materiales magnéticos que, por su carácter metálico, son a la vez conductores eléctricos por lo que se imposibilita, como veremos más adelante, que sean usados para un amplio espectro de aplicaciones.

Para entender las propiedades magnéticas de las ferritas, debemos considerar el modelo de Néel del ferrimagnetismo<sup>49</sup>. En las ferritas (espinelas con fórmula general  $AB_2O_4$ ) las interacciones entre un catión y el metal vecino ocurren de forma indirecta a través del oxígeno intermedio, este fenómeno es conocido como *superintercambio* y el acoplamiento depende del solapamiento entre los orbitales  $p$  del oxígeno y los  $d$  del metal. Existen tres tipos de interacción entre cationes: A-A, B-B y A-B, siendo esta última la más importante de todas. Este enlace resulta en una alineación antiparalela de los momentos magnéticos de A y B si ambos iones tienen 5 o más electrones  $3d$ , como es el caso de los cationes más comunes en las ferritas ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ). Como el número de sitios B ocupados es el doble que el de A, es el comportamiento de este metal el que domina en las ferritas normales, obteniendo un material ferrimagnético. Para las ferritas inversas, ( $B^{3+}\uparrow [A^{2+}\downarrow B^{3+}\downarrow]O_4$ ) el momento magnético de B queda anulado y el momento global es el del metal A.

Uno de los aspectos más atractivos de las ferritas es que podemos modular sus propiedades mediante cambios de composición. Podemos regular los momentos magnéticos, la fuerza del superintercambio, la temperatura de Néel, el grado de inversión, etc. Por ejemplo, el  $ZnFe_2O_4$  es una espinela normal, donde el Zn ocupa la totalidad de huecos octaédricos. El Zn no es magnético y el acoplamiento antiferromagnético de los átomos de hierro, hace que el momento magnético global resultante sea cero. Pero si el Zn es añadido a una ferrita inversa, ocupará los sitios A reemplazando a los iones  $Fe^{3+}$ , los iones desplazados se mueven a sitios B sustituyendo a los  $Fe^{2+}$ . Como resultado, el momento magnético es ahora la suma de dos  $Fe^{3+}$  en los huecos B.

Paradójicamente, la magnetización aumenta al aumentar la sustitución con un elemento diamagnético.

Las sustituciones típicas que modifican las propiedades magnéticas de las ferritas son: Al que reduce la magnetización, Co que reduce la anisotropía magnética, Mn que disminuye las pérdidas dieléctricas y Zn que incrementa la magnetización aunque, desafortunadamente, disminuye la  $T_{\text{Neel}}$ .

### 2.4.1 (AA')B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Una ferrita puede considerarse un material derivado de la magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) donde se da la sustitución del  $\text{Fe}^{2+}$  por otro metal divalente y la del  $\text{Fe}^{3+}$  por metales trivalentes o con valencias distintas si se compensa la carga mediante la apropiada alteración de la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . La primera serie de elementos de transición son los principales iones que sustituyen al hierro divalente, especialmente Mn, Co, Ni, Cu y Zn, pero también Mg, Cd o Ge. Para ocupar las posiciones del hierro (III), se recurre principalmente a Al, Cr y Mn.

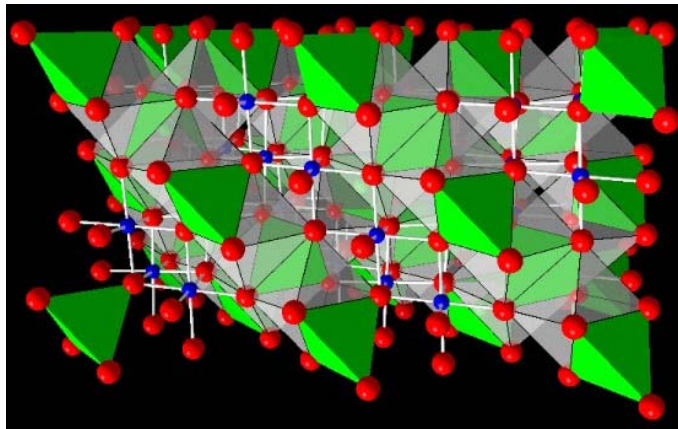


Figura 2-17 .- Estructura cristalográfica de una espinela.

Las ferritas presentan una estructura cristalina análoga a la del mineral denominado espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) donde los metales divalentes reemplazan al Mg y los trivalentes al Al. En general los  $\text{M}^{2+}$  ocupan los sitios tetraédricos, que en la figura 2-17 corresponden al centro de los tetraedros verdes, mientras que los  $\text{M}^{3+}$ , en azul, se distribuyen ocupando la mitad de las cavidades octaédricas. Los octaedros grises corresponden a los huecos octaédricos que quedan desocupados. Si la distribución de cationes sigue la estructura descrita anteriormente se denomina “normal” pero puede darse el caso en que los

huecos tetraédricos se llenen con el catión  $M^{3+}$ , quedando los divalentes en cavidades octaédricas. En tal caso hablaremos de una espinela “*inversa*”. La distribución de átomos en uno u otro tipo de posiciones es determinada por un delicado equilibrio dependiente de parámetros como el radio iónico o las configuraciones electrónicas de los átomos implicados.

### **2.4.2 Aplicaciones.**

Existen dos grandes ámbitos de aplicación de las ferritas,<sup>50,51,52</sup> el primero de ellos está estrechamente relacionado con la tecnología de microondas. Existe una creciente demanda del mercado de dispositivos de procesamiento de señales en sistemas de radar y en aparatos de comunicación y consumo doméstico. La tecnología de microondas se desplaza progresivamente hacia frecuencias más altas y mayores anchos de banda. En este terreno es esencial disponer de materiales no conductores para asegurar la total penetración de los campos electromagnéticos evitando interferencias y absorciones no deseadas. Los óxidos ferrimagnéticos combinan las propiedades de un material magnético con las de un aislante eléctrico y se presentan como una excelente opción debido a su muy alta resistencia específica, una remarcable flexibilidad a la hora de modular sus propiedades magnéticas, su relativa facilidad de obtención y un interesante precio de coste.

Las ferritas presentan un comportamiento *no-recíproco*, es decir existe una marcada anisotropía de las propiedades eléctricas, como por ejemplo la constante dieléctrica, en función de la dirección de propagación de la onda. Esta peculiaridad divide a los dispositivos de microondas en dos clases, aquellos en que esta anisotropía juega un papel esencial para su funcionamiento (dispositivos no-recíprocos) y el resto.

Como ejemplos de dispositivos recíprocos o *magnetoestáticos* existen sistemas de control de señal como atenuadores variables, interruptores, variadores de fase, y especialmente filtros de radiofrecuencia. El gran desarrollo que han sufrido las comunicaciones, así como la tendencia actual a utilizar sistemas sin cables ha llevado a que el espectro electromagnético se encuentre saturado. Se multiplica la probabilidad de que existan interferencias que deben ser filtradas o incluso surge la necesidad de apantallar equipos e instalaciones. De



nuevo las ferritas aparecen como una excelente opción puesto que puede escogerse, prácticamente a voluntad, qué región del espectro debe ser eliminada. Además, los óxidos cerámicos pueden ser utilizados en forma de capa fina e incluso como una pasta que puede ser pintada de forma que ni el peso ni las dimensiones del dispositivo se vean prácticamente alterados.

Las aplicaciones no-recíprocas, por su parte, son las que centran mayor atención puesto que, a diferencia de los dispositivos magnetoestáticos, no tienen un elemento semiconductor que presente propiedades similares y, por tanto son los únicos materiales accesibles hoy día. En general, se trata de circuladores y aislantes de señal ampliamente utilizados en telefonía móvil y que permiten que un mismo equipo trabaje al mismo tiempo como receptor y como emisor.

En los usos no relacionados con las microondas,<sup>53,54</sup> se destaca la utilización de ferritas como catalizadores, resonadores magnetomecánicos, transductores transformadores y especialmente aquellas aplicaciones relacionadas con las propiedades magnéticas del material. En este último caso se suele clasificar a las ferritas en función de su comportamiento B/H (magnetización/campo aplicado) y en concreto con la forma que presenta su ciclo de histéresis.

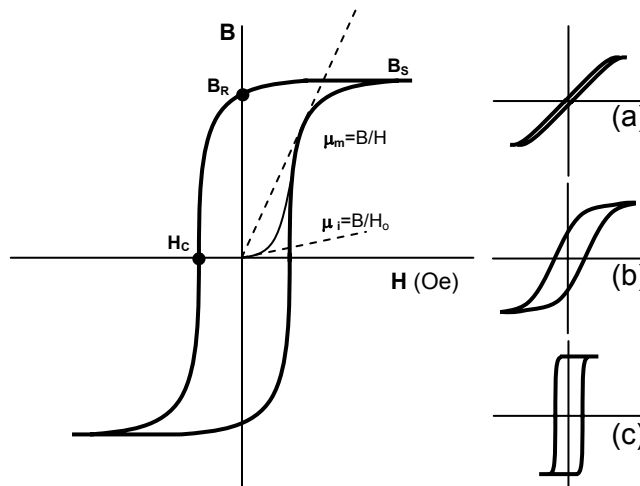


Figura 2-18 .- Ciclo de histéresis para un material magnético. (a) Comportamiento lineal. (b) Ciclo no lineal (c) Ciclo cuadrado.

Podemos hablar de tres categorías:

- a) Ciclo lineal. Baja densidad de flujo magnético.
- b) Ciclo no lineal. Densidad de flujo de media a alta.
- c) Ciclo altamente no lineal. Ciclo cuadrado o rectangular.

En la región lineal se desea tener una alta estabilidad de la permeabilidad a bajos campos ( $\mu_i$ ) y unas pérdidas bajas para poder usar el material como inductores de alta calidad, antenas, circuitos resonantes, cabezas lectoras y grabadoras, etc. Mientras que se requieren altas permeabilidades para transformadores. En la región no lineal el parámetro importante es la permeabilidad en la zona del codo ( $\mu_m$ ) y los materiales con este comportamiento se utilizan en transformadores de televisión, grandes inductores, etc. Para ferritas de ciclo cuadrado, un alto ratio entre la magnetización remanente y la de saturación ( $B_R/B_S$ ) y un campo coercitivo controlado ( $H_C$ ) es adecuado para núcleos de amplificadores, memorias magnéticas y interruptores. Se ofrece un resumen a continuación:

Tabla 2-4 .- Ferritas para aplicaciones no relacionadas con las microondas <sup>55</sup>.

Composición	Dispositivo	Función	Frecuencia	Propiedades deseadas
B/H lineal. Bajas densidades de flujo				
MnZn, NiZn	Inductor	Selección de frecuencias Filtros y circuitos resonantes	<1MHz (MnZn) ~1-100 MHz (NiZn)	$\uparrow\mu$ , $\uparrow\mu_Q$ , $\uparrow$ estabilidad de $\mu$ con T y t.
MnZn, NiZn	Transformadores	Transformación de V e I. Acoplamiento de impedancias	> 500 MHz	$\uparrow\mu$ , $\downarrow$ pérdidas por histéresis
NiZn	Antenas	Receptor de ondas electromagnéticas	> 15 MHz	alta resistividad.
MnZn	Bobinas de carga	Impedancias de carga	Audio	$\uparrow\mu$ , $\uparrow B_S$ , $\uparrow$ estabilidad de $\mu$ con T, t y dc bias
B/H no lineal. Flujo medio-alto				
MnZn, NiZn	Transformadores "flyback"	Conversión de potencia	< 100 kHz	$\uparrow\mu$ , $\uparrow B_S$ , $\downarrow$ pérdidas por histéresis
MnZn	Deflectores	Desvío de haces electrónicos	< 100 kHz	$\uparrow\mu$ , $\uparrow B_S$
MnZn, NiZn	Supresores	Bloqueo de señales ac no deseadas	> 250 MHz	$\uparrow\mu$ , $\uparrow B_S$ , $\downarrow$ pérdidas por histéresis
MnZn, NiZn	"Choke coils"	Separación de señales ac y dc	> 250 MHz	$\uparrow\mu$ , $\uparrow B_S$ , $\downarrow$ pérdidas por histéresis
MnZn, NiZn	Cabezas de grabación	Almacenaje de información	> 10 MHz	$\uparrow\mu$ , $\uparrow$ densidad, resistencia al deterioro
MnZn	Transformadores de potencia	Conversión de potencia	< 60 kHz	$\uparrow B_S$ , $\downarrow$ pérdidas por histéresis
B/H no lineal. Ciclos cuadrados.				
MnMg, MnMgZn, MnCu, MnLi, etc.	Núcleos de memorias.	Almacenaje de información	Pulsos	$\downarrow$ coeficiente de inversión. $H_C$ controlado
MnMgZn, MnMgCd	Núcleos de interruptores	Transformadores de acceso a memorias	Pulsos	$H_C$ controlado
MnZn	Amplificadores magnéticos			

## 2.5 Óxidos superconductores.

La principal característica de los materiales superconductores es su capacidad para conducir corriente sin presentar resistencia al paso de los electrones por debajo de una temperatura determinada (Temperatura crítica,  $T_c$ ). En 1957, Bardeen, Cooper y Schieffer postulan una de las primeras teorías que explican el fenómeno de la superconductividad en lo que se conoce como teoría BCS<sup>57</sup>. En ella se explica cómo unos determinados modos de vibración de la red cristalina (fonones) permiten que dos electrones con momentos y espines opuestos formen un par con momento y espín total cero. Estas parejas, o pares de cooper, pueden desplazarse por la red acoplándose a los fonones sin encontrar resistencia a su paso. A medida que elevamos la temperatura, las vibraciones de la red se intensifican de tal forma que no se puede mantener la coherencia de los pares y la superconductividad desaparece.

Fenomenológicamente, los superconductores se pueden dividir en dos familias según sea su comportamiento frente al campo magnético<sup>58</sup>:

*SC Tipo I.* Son generalmente metales puros con  $T_c$  muy baja (por debajo de la temperatura del He líquido) y presentan una transición del estado superconductor al estado normal muy estrecha. También se caracterizan por presentar un diamagnetismo perfecto, es decir son capaces de expulsar de su interior campos magnéticos por debajo de un valor conocido como campo crítico ( $H_c$ )

*SC Tipo II.* Pertenecen a este grupo las aleaciones metálicas y ciertos cupratos. Se caracterizan por poseer dos valores de campo crítico ( $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ ): entre 0 K y  $H_{c1}$  el material se comporta como los de tipo I, por encima de  $H_{c2}$  el material se encuentra en estado normal, es decir no superconductor, mientras que para valores de campo comprendidos entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  se tiene un estado intermedio donde el campo magnético penetra en el interior del superconductor en forma de pequeños tubos denominados vórtices, formados por una matriz de electrones en el estado normal y unas corrientes circulares superconductoras que la envuelven.

Para que el material permanezca en estado superconductor debemos trabajar por debajo de la temperatura crítica ( $T_c$ ), con campos magnéticos inferiores al campo crítico ( $H_{c2}$ ) y con una densidad de corriente menor que la densidad de corriente crítica ( $j_c$ ). Estos tres parámetros varían en función del material y de su conformado y de cara a su aplicabilidad interesa que sean lo más altos posible.

Tabla 2-5.- Propiedades físicas de algunos HTSCs.

Material	$(La_{0,25}Sr_{0,75})_2CuO_4$	$YBa_2Cu_3O_7$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	$Tl_2Sr_2CaCu_2O_8$
Temperatura crítica $T_c$ (K)	38	92	85	106
Campo crítico superior $B_{c1}$ a 0 K (T)	125 (//ab) 24 (//c)	674 (//ab) 122 (//c)	533 (//ab) 22 (//c)	1400 (//ab) 42 (//c)
Campo crítico inferior $B_{c2}$ a 0 K (T)	0,007 (//ab) 0,03 (//c)	0,025 (//ab) 0,085 (//c)	- 0,085 (//c)	- -
Conc de portadores $n$ ( $cm^{-3}$ )	$6 \cdot 10^{21}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{21}$	$4 \cdot 10^{21}$
Longitud de coherencia $\xi_{GL}$ a 0 K (nm)	3,2 (//ab) 0,27 (//c)	1,15 (//ab) 0,15 (//c)	3,8 (//ab) 0,16 (//c)	2,8 (//ab) 0,08 (//c)
Penetración $\lambda$ a 0 k (nm)	250	142 (//ab) >700 (//c)	300 (//ab) $1 \cdot 10^5$ (//c)	221 (//ab) -

Otra propiedad potencialmente interesante, es la capacidad de los materiales superconductores de tipo II de anclar un campo magnético externo en posiciones estables, lo que permite que se den fenómenos de levitación.

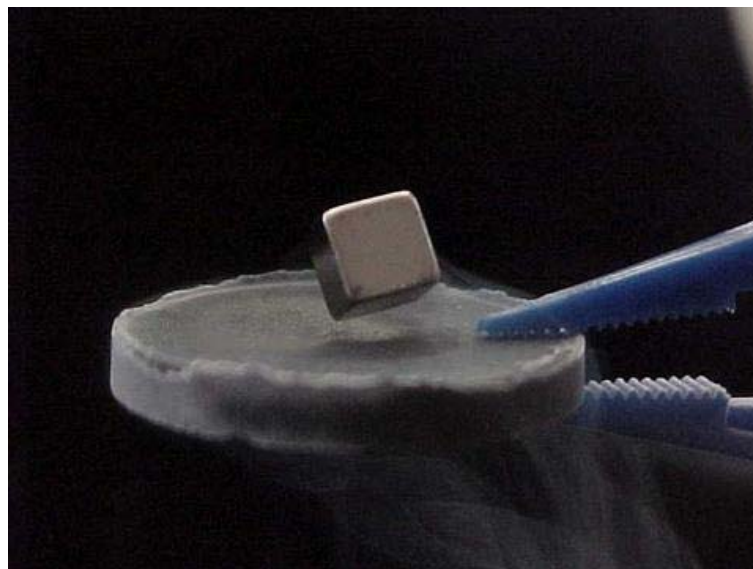


Figura 2-19 .- Iman levitando sobre una pastilla de material superconductor.

### 2.5.1 Cupratos superconductores.

Por razones de espacio nos restringiremos solamente a los materiales superconductores cerámicos de tipo II de la familia del  $(La,Ba)_2CuO_4$ ,<sup>59</sup> descubierto por Bednorz y Muller en 1986. Esta familia de materiales se denominó superconductores de alta temperatura (HTSCs) puesto que presentan una temperatura de transición mucho más elevada que los materiales existentes hasta aquel momento.

En 1987, en la Universidad de Houston, se descubrió el  $YBa_2Cu_3O_7$ , cuya temperatura de transición ( $T_c$ ) es de 92 K. Esta temperatura se encuentra por encima de la del nitrógeno líquido y abre una puerta a la aplicación práctica de estos materiales, puesto que se puede obtener de una manera fácil y económica. Posteriormente se caracterizaron las propiedades superconductoras en los sistemas Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O con  $T_c$  de 110 K, Tl-Ba-Ca-Cu-O con  $T_c$  de 125 K y  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$  con transiciones a 134 K (164 K a altas presiones).

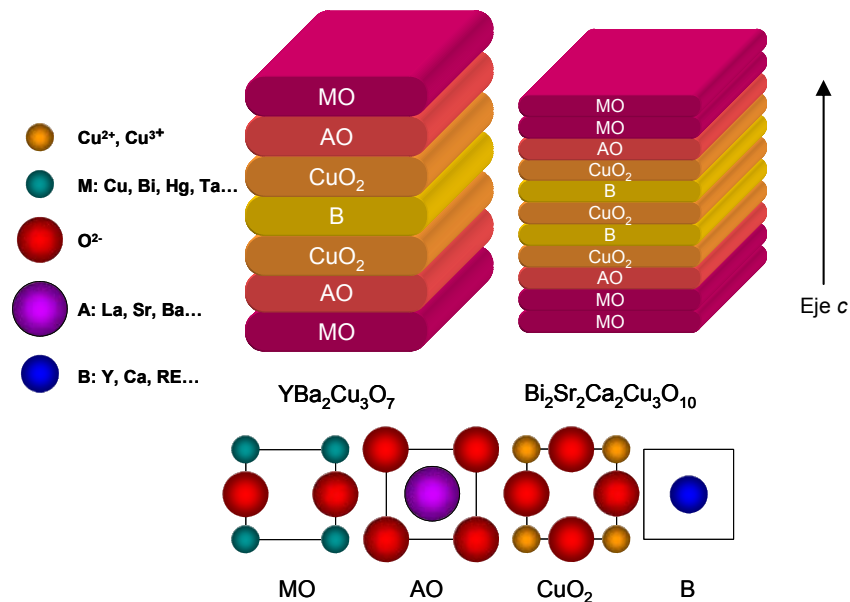


Figura 2-20.- Estructura en capas de superconductores de alta temperatura.

Los HTSCs son, estructuralmente hablando, cristales iónicos formados por apilamiento de capas, como se puede ver en la figura 2-20. Todos ellos contienen un plano de  $\text{CuO}_2$  en sus estructuras, alineados en el eje  $c$  se encuentran otros tres tipos de capas. En las capas MO encontramos oxígenos y un metal, generalmente cobre u otro de radio iónico similar (Bi, Tl, Hg...). La capa AO contiene oxígeno y cationes de radio relativamente grande fácilmente ionizables (La, Sr, Ba...). Finalmente, la capa B contiene únicamente cationes relativamente pequeños y polarizantes como el Y, tierras raras y eventualmente el calcio.

La estructura cristalina, grupo espacial, parámetros de celda, así como los principales datos cristalográficos de los HTSCs más representativos se resumen a continuación.

Tabla 2-6.- Datos cristalográficos de los principales HTSCs.

Material	Estructura	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Grupo espacial
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	Ortorómbica	0,5336	0,5421	1,316	Fmmm
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	Tetragonal	0,3942	-	1,212	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Ortorómbica	0,38177	0,38836	1,16827	Pmmm
$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	Tetragonal	0,37859	-	1,2104	P4/mmm
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	Tetragonal	0,3847	-	1,2771	P4/mmm
$\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	Tetragonal	0,38093	-	1,5273	P4/mmm
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	Tetragonal	0,3853	-	1,5913	P4/mmm
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_5$	Tetragonal	0,38791	-	0,95159	P4/mmm
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	Tetragonal	0,3860	-	1,2693	P4/mmm
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	Tetragonal	0,3854	-	1,5855	P4/mmm
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tetragonal	0,541	-	3,079	A2aa
$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tetragonal	0,541	-	3,705	Bbmb

### 2.5.2 Aplicaciones.

Aunque la utilización a gran escala de estos materiales está lejos de ser una realidad, hoy día existen ya diversas aplicaciones que introducen la tecnología de superconductores aprovechando sus interesantes propiedades eléctricas y magnéticas.

Quizás los usos más espectaculares y conocidos de la utilización de los superconductores son aquellos relacionados con la levitación. Especialmente populares son los trenes levitantes como el que se muestra en la figura siguiente.



Figura 2-21 .- Prototipo de tren superconductor fabricado en Japón capaz de alcanzar los 581 km/h.

Este prototipo sería capaz de recorrer los 550 km que separan Tokio y Osaka en menos de una hora. Este *maglev* recurre a bobinas de materiales superconductores tipo I para su funcionamiento, que se deben refrigerar con helio líquido, lo que encarece considerablemente el proyecto y es uno de los principales inconvenientes que existen a la hora de hacerlo comercialmente viable.

Otros dispositivos, menos populares pero con mayores perspectivas de utilización a medio plazo y que aprovechan los fenómenos de levitación, son los acumuladores de energía mediante volantes de inercia o “fly-wheels”. Es conocido que uno de los principales inconvenientes que presenta la generación de electricidad es que la producción debe adaptarse al consumo puesto que no es factible almacenar electricidad de forma eficaz. Una forma de paliar el problema consiste en utilizar motores eléctricos para hacer rotar un disco sobre su propio eje. Mediante esta transformación de energía eléctrica en cinética podemos recuperar el exceso de energía en el momento más conveniente, simplemente decelerando el disco y revirtiendo el proceso. Desafortunadamente, suelen existir demasiadas pérdidas por rozamiento entre las piezas móviles del equipo, frenando constantemente el disco, como para que el proceso sea rentable energéticamente. Si se utiliza un disco de material superconductor, se pueden utilizar campos magnéticos para mantenerlo suspendido, acelerarlo y frenarlo. Al no existir piezas móviles, minimizamos el rozamiento al que está sometido el sistema. En teoría, un disco girando en el vacío, podría mantenerse en ese estado eternamente, permitiendo el almacenaje de la electricidad que se produce en aquellos momentos donde el

consumo es reducido (horas valle) y devolviéndola a la red en aquellos instantes donde la demanda es alta (horas pico). Siguiendo un principio parecido, un motor construido con un rotor superconductor sería considerablemente más eficiente que otro tradicional donde el rotor disipa gran parte de su rendimiento en forma de rozamientos. Este tipo de motores permiten reducir dramáticamente el peso (hasta 1/5) y el tamaño (hasta 1/10) de los motores utilizados hasta el momento a la vez que se incrementa la eficiencia en el consumo de combustible. La aplicación de este tipo de maquinaria en barcos de transporte, tanto de mercancías como de pasajeros, se apunta como una de las principales vías de introducción de esta tecnología dado que resultan navíos más silenciosos y con mayor capacidad de carga.



Figura 2-22 .- Motor superconductor de 5000 KV. Sumitomo Electrics (Japón).

Aunque la levitación magnética nos ofrece diversas y muy interesantes alternativas, el destino de los mayores esfuerzos en desarrollo de aplicaciones se centra en el transporte y distribución de corriente, especialmente en el campo de media y alta tensión. El principal objetivo es transportar grandes densidades de corriente sin que existan pérdidas de tipo resistivo, además las elevadas densidades de corriente que soportan los superconductores permitirían multiplicar la capacidad de las redes de distribución eléctrica. A tal efecto se están desarrollando cables con superconductores de alta temperatura. Se presentan, básicamente, dos arquitecturas distintas:



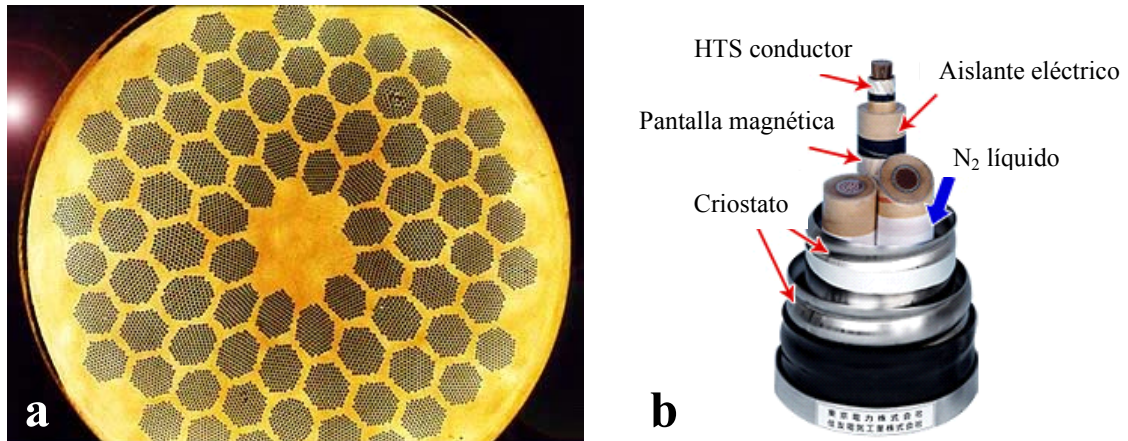


Figura 2-23 .- (a) Cable de Nb-Ti construido mediante la técnica del "powder in tube". (b) Estructura típica de un cable superconductor construido mediante el bobinado de láminas texturadas.

Los cables superconductores de baja temperatura ya se comercializan en la actualidad; los cables de alta temperatura se fabrican en longitudes de varios kilómetros (American Superconductors) y se espera su introducción a medio plazo.

En el marco del proyecto europeo BRITE EURAM *BYFAULT* el grupo al que pertenezco ha desarrollado, juntamente con otros grupos de investigación como el ICMAB-CSIC (España), el FZK (Alemania) o el CNRS (Francia) y, por otra parte, empresas del sector hidroeléctrico como Schneider Electric (Francia) y Hidroeléctrica del Cantabro (España) un limitador de corriente de falta superconductor de alto voltaje (*High Voltage Superconductor Fault Current Limiter, HVSFCL*) que mejora las prestaciones de los limitadores de corriente que se utilizan actualmente en las subestaciones transformadoras ya que ha demostrado una mayor velocidad de respuesta que los dispositivos tradicionales. El aparato actúa como un fusible a gran escala: mientras se encuentra en estado superconductor la corriente circula a través de él como si no estuviera conectado a la red, puesto que no genera resistencia eléctrica. En el momento que en algún punto de la línea se produce un cortocircuito, se genera un pulso de intensidad que viaja por el cable provocando la destrucción de todo equipo que se encuentre en su camino. Si en ese punto existe un HVSFCL, el material superconductor recibe una densidad de corriente mayor que la  $j_c$  y se da la transición del estado superconductor al estado normal (resistivo) en cuestión de milisegundos, lo que hace que la  $I_{max}$  se reduzca en

comparación con tecnologías más lentas. Así, el exceso de electricidad se disipa en forma de calor y el pulso de corriente queda detenido en el limitador. Al estar sumergido en nitrógeno líquido el material vuelve a enfriarse por debajo de la  $T_c$  y se recupera el estado superconductor. Este comportamiento reversible contrasta con los limitadores tradicionales ya que en estos debe restituirse manualmente la pieza que actúa como fusible, cada vez que el dispositivo entra en funcionamiento.

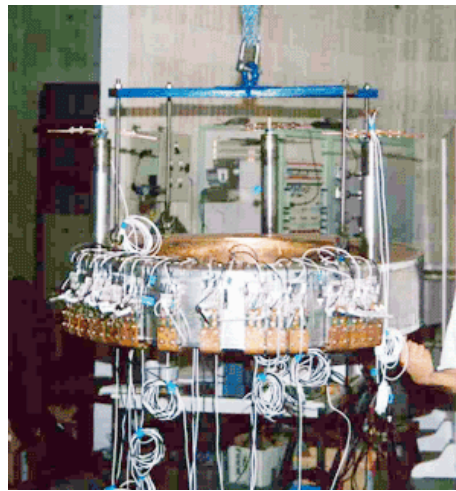


Figura 2-24 .- HVSFCL construido en el proyecto BYFAULT.

Por otro lado los elevados campos magnéticos que pueden ser generados con electroimanes superconductores se aprovechan ya en aparatos de resonancia magnética (RMN, RMI) y en tomografía (TAC). Para la detección de campos magnéticos más sutiles todavía se han desarrollado los sensores magnéticos SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) que son, hoy por hoy, los dispositivos con mayor sensibilidad en la determinación de señales magnéticas.

## 2.6 Bibliografía.

- <sup>1</sup> H. Nitani, T. Nakagawa, M. Yamanouchi, T. Osuki, M. Yuya, T. A. Yamamoto. **XAFS and XRD study of ceria doped with Pr, Nd and Sm.** *Materials Letters*. **58**, (2004), 2076 – 2081.
- <sup>2</sup> J.B Goodenough. **Oxide-ion electrolytes.** *Annual Review on Material Research*. **33**. (2003), 91-128.
- <sup>3</sup> JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. Ficha nº 75-0158.
- <sup>5</sup> R. Peng, C. Xia, D. Peng, G. Meng. **Effect of powder preparation on  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$  thin film properties by screen-printing.** *Materials Letters*. **58**, (2004), 604 – 608.
- <sup>6</sup> Y. Wang, T. Mori, J. Li, Y. Yajima. **Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  ceramics.** *Science and technology of advanced materials*. **4**, (2003), 229 – 238.
- <sup>7</sup> H.G. Bryan Balazs, R.S. Glass. **ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria.** *Solid State Ionics*. **76**, (1995), 155 – 162.
- <sup>8</sup> J. van Herle, D. Seneviratne, J. McEvoy. **Lanthanide Co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour.** *Journal of the European Ceramic Society*. **19**, (1999), 837 – 841.
- <sup>9</sup> W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt. **Properties of sol-gel prepared  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  solid electrolytes.** *Solid State Ionics*. **100**. (1997), 23 – 27.
- <sup>10</sup> Ranran Peng, Changrong Xia, Qingxi Fu, Guangyao Meng, Dingkun Peng. **Sintering and electrical properties of  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$  powders prepared by glycine-nitrate process.** *Materials Letters*. **56**. (2002). 1043-1047.
- <sup>11</sup> S. Zhao, R.J. Gorte. **The effect of oxide dopants in ceria on *n*-butane oxidation.** *Applied Catalysis*. **248**, (2003), 9 – 18.
- <sup>12</sup> K. Zakrzewska. **Mixed oxides as gas sensors.** *Thin Solid Films*. **391**, (2001), 229 – 238.
- <sup>18</sup> K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. **Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered-perovskite structure.** *Nature*. **395**, (1998), 677-680.
- <sup>19</sup> A. Gupta, G.Q. Gong, G. Xiao, P.R. Ducombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, J.Z. Sun. **Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films.** *Physical Review B*. **54(22)**, (1996), R15629.
- <sup>20</sup> R. Maresh, R Mahendiran, A.K. Rayachandhuri, C.N.R. Rao. **Effect of particle size on the giant magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .** *Applied Physics Letters*. **68(16)**, (1996), 2291 - 2293.
- <sup>21</sup> M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, Y. Tokura. **Magnetism and structural distortion in the  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  metallic ferromagnet.** *Physical Review B*. **53(21)**, (1996), 14285 – 14290.
- <sup>22</sup> D.D. Sarma, E.V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini, T.N. Guru Row. **Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .** *Solid State Communications*. **114**, (2000), 465-468.
- <sup>23</sup> A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao. **Magnetoresistance in the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ .** *Journal of Solid State Chemistry*. **155**, (2000), 233-237.

- <sup>24</sup> J. Blasco, C. Ritter, L. Morellon, P.A. Algarabel, J.M. De Teresa, D. Serrate, J. García, M.R. Ibarra. **Structural, magnetic and transport properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{6-y}$** . *Solid State Sciences*. **4(5)**, (2002), 651-660.
- <sup>25</sup> J.V. Lopes, J.M.B. Lopes Dos Santos, Y. G. Pogelov. **Dipolar interactions and anisotropic magnetoresistance in metallic granular systems**. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. **66(6)**, (2002), 064416.
- <sup>26</sup> L. Zhang, B. Huang, Y. Liu, L. Zhang, R. Zhang, L. Mei . **Giant magnetoresistance in  $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$  granular films** . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **261(1-2)**, (2003), 257-262.
- <sup>27</sup> Y. Liu, L. Xi, C. Liu, S. Ge . **Tunneling-MR in Fe–Cr–O metal-nonmetal granular systems** . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **226-2301(Parte 1)**, (2001), 685-687.
- <sup>28</sup> M. Su, C. Huang, J. Chang, S. Wang. **Microstructure evolution analysis in Co/Cu layers during the annealing process**. *Journal of Applied Physics*. **93(8)**, (2003), 4556-4575.
- <sup>29</sup> M. Marszalek, J. Jaworski, A. Michalik, J. Prokop, Z. Stachura, V. Voznyi, O. Bolling, B. Sulkio-Clef. **Structural and magnetoresistive properties of Co/Cu multilayers** . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **226-230 (Part 2)**, (2001), 1735-1737.
- <sup>30</sup> B. Huang, K.N. Ishihara, P.H. Shingu. **Bulk nano-scale Fe/Cu multilayers produced by repeated pressing-rolling and their magnetoresistance** . *Journal of Materials Science Letters*. **19(19)**, (2000), 1763-1765.
- <sup>31</sup> F.E. Stanley, M. Perez, C.H. Marrows, S. Langride, B.J. Hickey. **Inverse giant magnetoresistance in rare-earth/transition metal multilayers** . *Europhysics Letters*. **49(4)**, (2000), 528-533.
- <sup>32</sup> M. Sirena, M. Granada, L.B. Steren, J. Guimpel. **Metal/insulator manganite multilayers** . *Physica B: Condensed Matter*. **320(1-4)**, (2002), 172-174.
- <sup>33</sup> A. Granovsky, A. Kalitsov, A. Khanilaev, H. Sato, Y. Aoki. **Temperature dependence of the extraordinary Hall effect in magnetic granular alloys** . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **257(2-3)**, (2003), 306-312.
- <sup>34</sup> O. Chmaissem, R. Kurk, B. Dabrowski, D.E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J.D. Jorgesen, C. Kimball. **Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$**  . *Physical Review B* . **62**, (2000), 14197.
- <sup>35</sup> C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellons, J. Blasco, J. García, J.M. de Teresa. **Structural and magnetic properties of double perovskites  $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$  ( $\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$  and  $\text{Ca}_2$ )**. *Journal of Physics. Condensed Matter* . **12**, (2000), 8295.
- <sup>36</sup> J.M. Daughton, A.V. Pohm, R.T. Fayfield, C.H. Smith.. **Applications of spin dependent transport materials** . *Journal of Physics D: Applied Physics*. **32(22)**, (1999), R169-R177.
- <sup>37</sup> V.V. Kharthou, F.M.B. Marques, A. Atkinson. **Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review** . *Solid State Ionics*. **174**, (2004), 135 – 149.
- <sup>38</sup> C.J. Howard, H.T. Stokes. **Structures and phase transitions in perovskites – a group-theoretical approach** . *Acta Chystallographica. Section A*. **61**, (2004), 93 – 111.
- <sup>39</sup> H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou. **Correllation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes**. *Solid State Ionics*. **138**, (2000), 79 – 90.

- <sup>40</sup> M. Moguensen, D. Lybye, N. Bonanos, P.V. Hendriksen, F.W. Poulsen. **Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides** . *Solid State Ionics*. **174**, (2004), 279 – 286.
- <sup>41</sup> H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa. **Structural considerations on the ionic conductivity of perovskite-type oxides** . *Solid State Ionics*. **122**, (1999), 1 – 15.
- <sup>42</sup> T. Takenada, H. Nagata. **Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics** . *Journal of the European Ceramic Society*. **25**, (2005), 2693 – 2700.
- <sup>43</sup> A. Weidenkaff. **Preparation and application of nanostructured perovskite oxides** . *Advanced Engineering Materials*. **6(9)**, (2004), 709 – 714.
- <sup>44</sup> R.J. Bell, G.J. Millar, J. Drennan. **Influence of synthesis route on the catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$**  . *Solid State Ionics*. **131**, (2000), 211 – 220.
- <sup>45</sup> M.A. Peña, J.L.G. Fierro. **Chemical structures and performance of perovskite oxides** . *Chemical Reviews*. **101**, (2001), 1981 – 2017.
- <sup>46</sup> J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohya, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto. **Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$**  . *Solid State Ionics*. **132**, (2000), 167 – 180.
- <sup>47</sup> A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. **Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$**  . *Physical Review B*. **51(29)**, (1995), 14013 – 14109.
- <sup>48</sup> J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. **Structural phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$  : Relationship to magnetic and transport properties**. *Physical Review B*. **54(9)**, (1996), 6172 – 6183.
- <sup>49</sup> M. Pardavi-Horvath. **Microwave applications of soft ferrites**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **215-216**, (2000), 171 – 183.
- <sup>50</sup> E. Schloemann. **Advances in ferrite microwave materials and devices**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **209**, (2000), 15 – 20.
- <sup>51</sup> G.F. Dionne. **Properties of ferrites at low temperatures**. *Journal of Applied Physics*. **81(8)**, (1997), 5064 - 5069.
- <sup>52</sup> T. Aichele, A. Lorenz, R. Hergt, P. Gönert. **Garnet layers prepared by liquid phase epitaxy for microwave and magneto-optical applications – a review**. *Crystal Research and Technology*. **38(7)**, (2003), 575 - 587.
- <sup>53</sup> R. Olar, M. Baeda, L. Diamandescu, E. Cristurean, D. Marinescu, D. Mihaila-Tarabasanu, N. Stanica, M. Brezeanu. **Soft chemical synthesis and characterisation of some substituted ferrites**. *Journal of Alloys and Compounds*. **365**, (2004), 257 – 262.
- <sup>54</sup> P.I. Slick. **Ferromagnetic Materials**. E.P. Wohlfarth. (1980). Cap. 3.
- <sup>55</sup> P.I. Slick. **Ferromagnetic Materials**. E.P. Wohlfarth. (1980). Cap. 3.
- <sup>57</sup> J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schieffer. **Theory of superconductivity** . *Physical review*. **108(5)**, (1957), 1175-1204.
- <sup>58</sup> L. Green, B. Bagley. **Physical properties of high temperature superconductors**. *World Scientific*. (1990).

<sup>59</sup> Burtrand, L. Sridhar, K. **Chemical Processing of Ceramics.** *Taylor & Francis Group.* Second edition. (2005). Cap. 23.