



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 5.- OTROS ÓXIDOS.

En el capítulo anterior se ha desarrollado el estudio del método de combustión de geles de acrilamida para dos familias de productos totalmente diferentes. Desde la síntesis de fluoritas simples, como en el caso del $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$, hasta estructuras más complejas, como las dobles perovskitas, la técnica ha demostrado una gran eficacia y sencillez. Es lógico pensar que también será posible la obtención de estructuras con composiciones y requerimientos intermedios. En este capítulo intentaremos demostrar la gran versatilidad que ofrece la combustión de geles mediante la síntesis de diferentes familias de compuestos que cubren un amplio rango de propiedades tecnológicas interesantes.

En el propósito general de este trabajo está no perder de vista nunca las posibilidades reales de aplicación de los materiales construidos. De la misma manera que la síntesis del $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ se ha completado demostrando que es viable para la construcción de pilas de combustible y de sensores de gases, y que el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es un candidato a tener en cuenta a la hora de construir sensores magnetorresistivos, los óxidos que estudiaremos a continuación también se han seleccionado en función de su aplicabilidad o como respuesta al interés de la industria según cada caso.

5.1 Conductores iónicos.

Anteriormente se ha descrito con gran detalle la obtención de óxido de cerio dopado mediante la combustión de geles de acrilamida; es lógico pensar que la técnica será extensible a la síntesis de otras fluoritas sencillas como las que se describen a continuación.

5.1.1 Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}.

En el capítulo 4 se ha introducido suficientemente la utilidad de obtener óxidos de circonio estabilizados en su fase cúbica mediante el dopaje con itrio (YSZ). Podemos obtener el YSZ de forma nanométrica siguiendo el proceso estándar de combustión de geles, tomando únicamente la precaución de partir del $ZrO(NO_3)_2 \cdot n H_2O$ como fuente de circonio, puesto que el más frecuente $ZrOCl_2$ produce impurezas de difícil eliminación. A su vez, la disolución directa de ZrO_2 no resulta práctica ya que debemos utilizar sulfúrico caliente y se generan sulfatos en el medio de reacción que, de nuevo, no interesan.

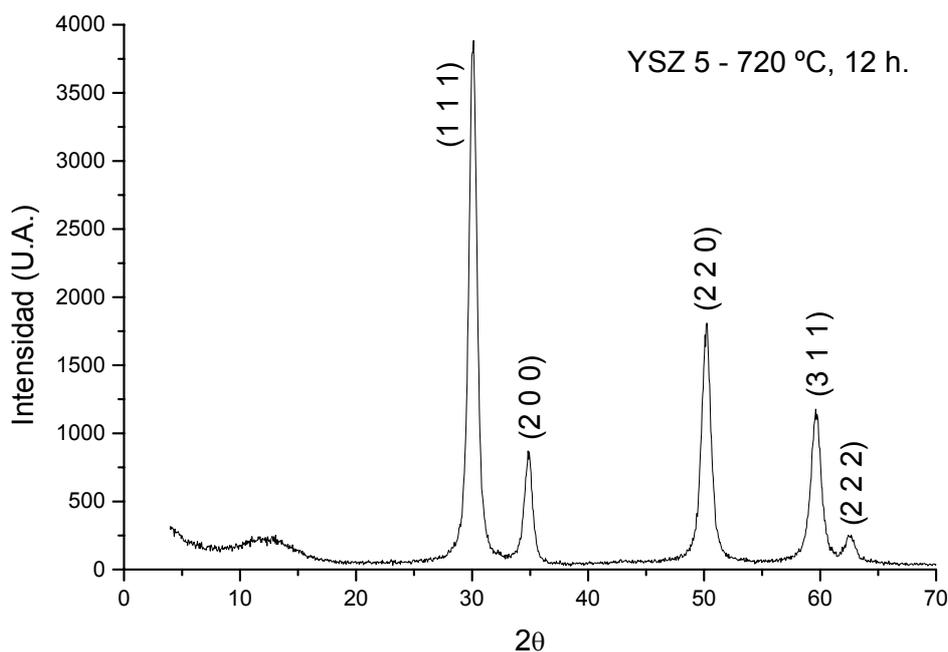


Figura 5-1.- Espectro DRX del YSZ 5, calcinado a 720 °C durante 12 h.

En la figura anterior se muestra el difractograma de uno de los lotes así obtenidos. La relativamente baja temperatura de calcinación produce unos picos de difracción anchos, indicativos de un tamaño de cristalito nanométrico. En efecto, el cálculo del diámetro de partícula por Scherrer ofrece los siguientes valores:

Tabla 5-1.- Tamaño de partícula para YSZ mediante Scherrer.

	Reflexión				media
	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)	
d (nm)	11,9	12,2	10,2	8,9	10,8

Podemos apreciar la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de transmisión en una muestra calcinada a 1050 °C durante 15 horas y que será utilizada en la obtención de sensores de gases.

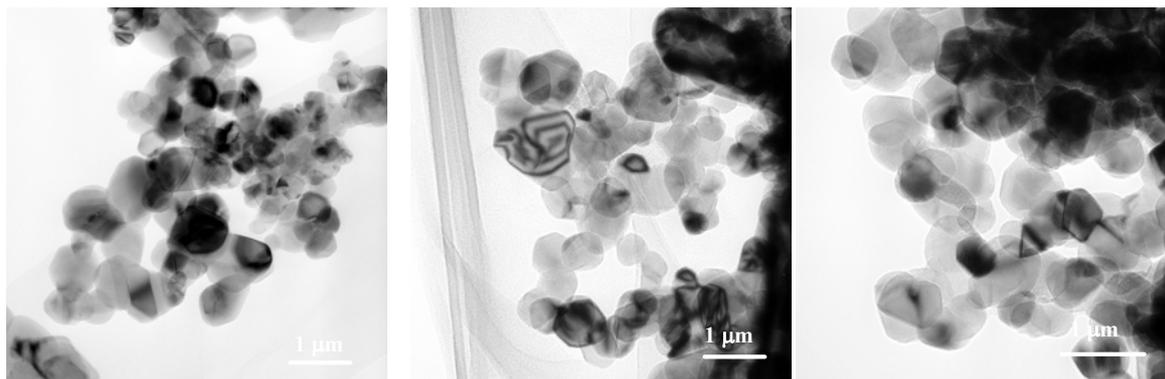


Figura 5-2 .- TEM para muestra de YSZ calcinada a 1050 °C, 15 h.

De nuevo una estrecha dispersión en los tamaños y una morfología facetada son las características del producto.

5.1.2 (RE)_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}; RE = Y, Gd.

El dopado del óxido de cerio con tierras raras distintas del samario también es de interés tanto por las propiedades eléctricas del material resultante, ya que el Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9} (GDC) presenta conductividades similares al Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}, como por la posibilidad de utilizar este refractario como capa tampón entre fases incompatibles químicamente como el caso del Y_{0,15}Ce_{0,85}O_{1,925} (YDC).

En la página siguiente observamos ejemplos de ambos óxidos preparados por combustión de geles y calcinados a distintas temperaturas en función de la aplicación para la que van a ser utilizados.

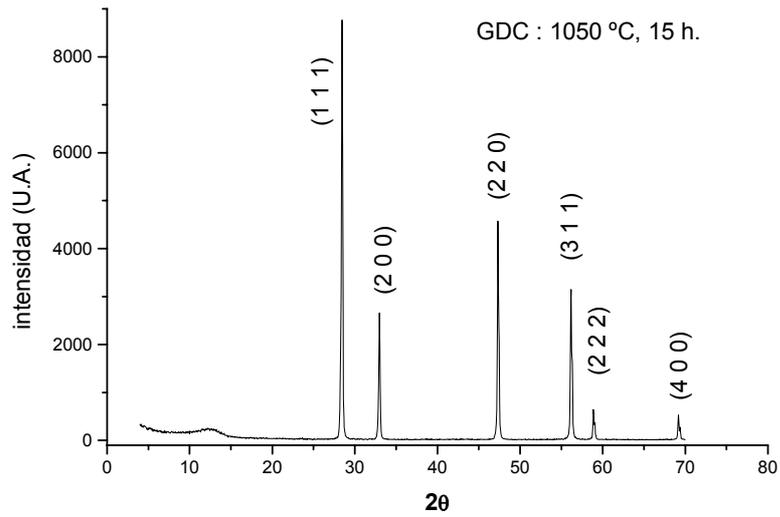


Figura 5-3.- Difractograma de $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ (GDC) calcinado a 1050 °C, 15 h.

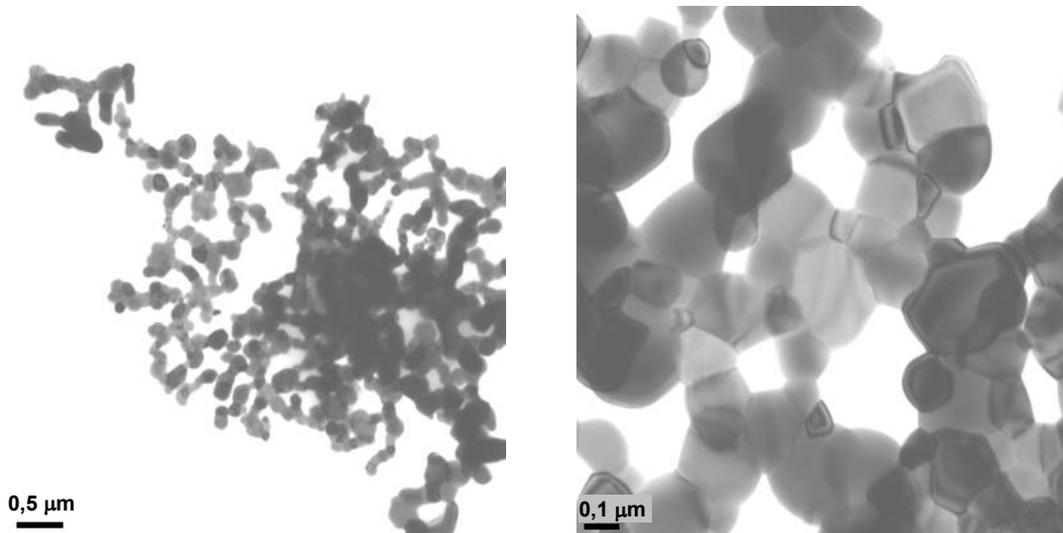


Figura 5-4.- Micrografías TEM para el GDC de la figura anterior.

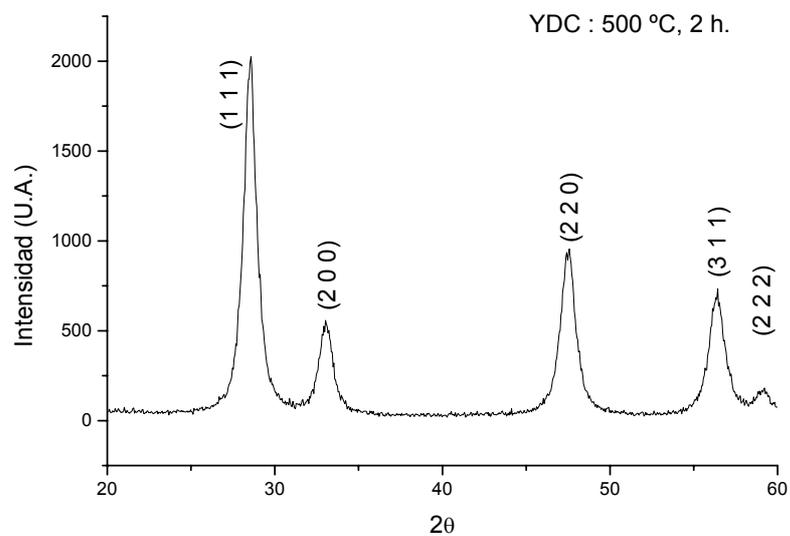


Figura 5-5.- Difractograma para $Y_{0,15}Ce_{0,85}O_{1,925}$ (YDC) calcinado a 500 °C, 2h.

Es destacable el pequeño tamaño de partícula generado en la síntesis del YDC. Se han utilizado dos programas diferentes para ajustar el perfil de los difractogramas de rayos X y poder calcular, mediante la fórmula de Scherrer, el diámetro medio de la partícula, obteniéndose los resultados siguientes:

Tabla 5-2 .- Tamaño de partícula para YDC mediante Scherrer.

d (nm)	Reflexión				media
	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)	
Winfit	9,3	9,3	8,9	9,0	9,1
Origin	9,5	8,6	8,8	9,4	9,1

Ambos ajustes coinciden en un diámetro de partícula cercano a la decena de nanómetros. Comparando este resultado con la envergadura de los granos de GDC en la figura 5-4 (sobre las 200 nm) podemos hacernos una idea de la facilidad con la que se puede modular el tamaño de la partícula, únicamente modificando el tratamiento de calcinación del producto dentro del rango de temperaturas entre 500 y 1000 °C, sin que exista la necesidad de un equipamiento complejo o costoso.

Si comprobamos la variación del parámetro de celda con la composición para el YDC^{1,2}, se puede observar como para porcentajes de itrio menores del 30 %, el cambio en *a* es proporcional a la cantidad de dopante (Figura 5-7). Podremos aplicar en este rango la ley de Vegard a partir del parámetro de celda obtenido mediante el ajuste por el método Rietveld del espectro de difracción de rayos X.

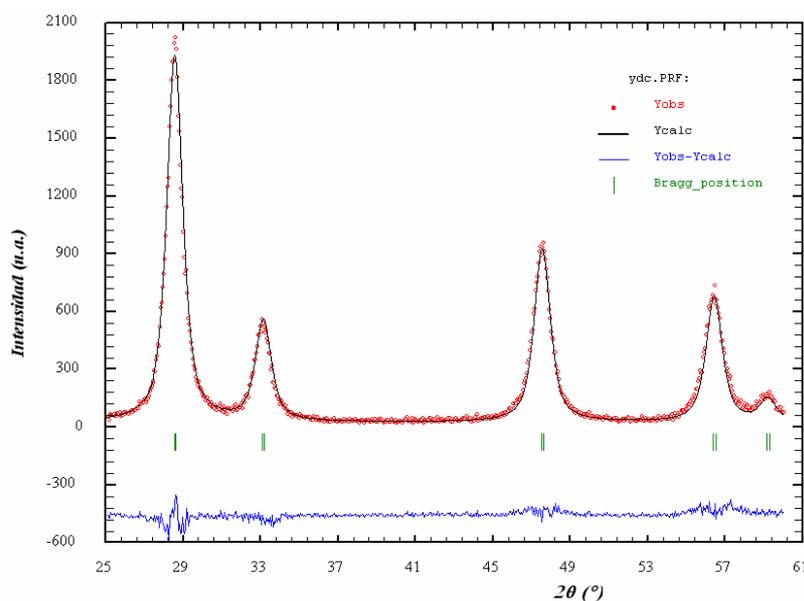


Figura 5-6 .- Ajuste Rietveld para el YDC calcinado 2 horas a 500 °C.

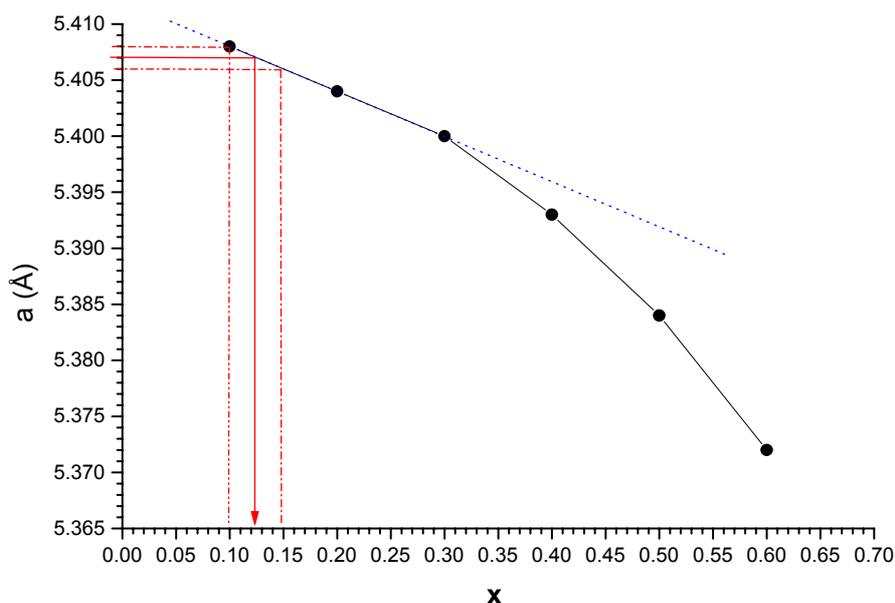


Figura 5-7 .- Determinación de la composición del YDC a partir de la ley de Vegard.

El ajuste Rietveld nos ofrece un valor de $a = 5,407 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Interpolando la abscisa x en la ecuación de la recta, la composición del YDC resulta ser $\text{Y}_{0,13}\text{Ce}_{0,87}\text{O}_{1,94}$, es decir $x = 0,13 \pm 0,02$. Aunque el error asociado a x permitiría decir que la composición nominal y la real son iguales, parece claro que existe un defecto de itrio. Revisando el procedimiento de síntesis, descubrimos que no se ha seguido la estrategia habitual, consistente en pesar el óxido inicial tras haber sido secado en una estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ al menos durante una hora, sino que se ha realizado la pesada directa de los óxidos de partida. La falta de Y en el producto final puede ser debida a que al pesar la humedad y los gases que puede retener el polvo del óxido si no se seca previamente, lo que hacemos en realidad es introducir en el sistema menos Y que el estequiométrico.

El ajuste del parámetro de celda mediante el método de Rietveld (ver figura siguiente) coincide con el descrito en la bibliografía para la misma composición³. En concreto, obtenemos un valor de $a = 5,4243 \pm 0.0003 \text{ \AA}$.

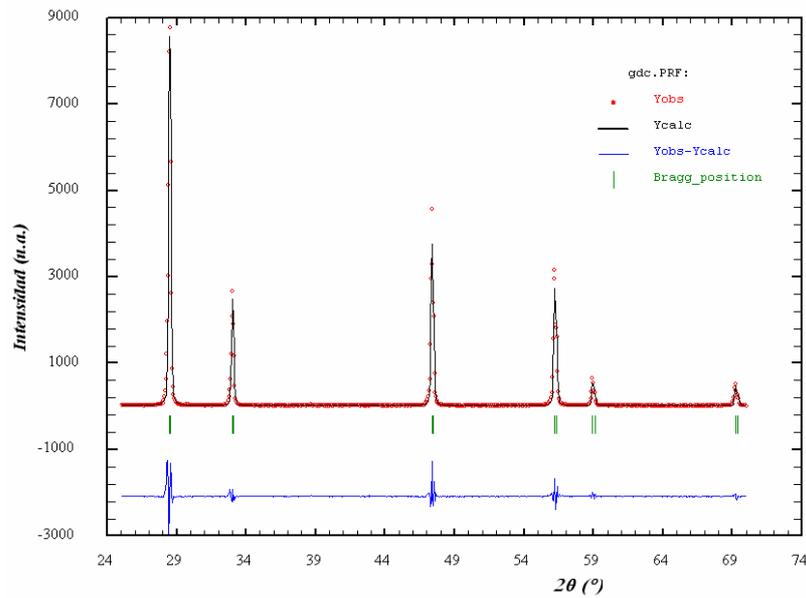


Figura 5-8 .- Ajuste Rietveld para GDC calcinado a 1050 °C durante 15 horas.

5.2 Conductores mixtos.

Nuestro interés en las perovskitas que presentan conductividad mixta se centra en su uso como cátodos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). El problema se centra en escoger, entre la gran variedad de posibilidades existentes, una composición adecuada. Así las perovskitas que contienen cobalto, tienden a exhibir las mayores conductividades iónicas⁴, debido a la mayor concentración de vacantes de óxido que en otros cátodos. La conductividad iónica y electrónica del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ es la que tiene el sobrepotencial de reacción menor y a priori es uno de los óxidos más adecuados para ser utilizados como cátodo. El problema de esta perovskita, aparte del elevado precio del cobalto, es que reacciona químicamente con los electrolitos de YSZ formando zirconatos como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ o SrZrO_3 que son aislantes y disminuyen las prestaciones del material. La solución pasa por utilizar las cobaltitas únicamente con electrolitos de ceria, menos reactivos, mientras que en el caso de los substratos de YSZ debemos considerar más apropiado el uso de cátodos como el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ que, aunque con peores rendimientos eléctricos, la reactividad con el electrolito es menor.

Así pues, intentaremos la síntesis de ambas perovskitas y se estudiará su incorporación sobre los sustratos obtenidos mediante multilaminado.

5.2.1 Manganitas.

Se procede a la obtención de diversos lotes de $\text{La}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{MnO}_3$ (LSM) mediante el método estándar de calcinación de geles de acrilamida. Ni la disolución de los precursores ni el procesado del gel presentan ninguna particularidad o inconveniente que merezcan ser resaltados, rindiendo unas cenizas homogéneas después de la combustión. Debemos destacar en este punto, que las cenizas están formadas, en una gran proporción por la perovskita deseada aunque presentan impurezas de los precursores de reacción.

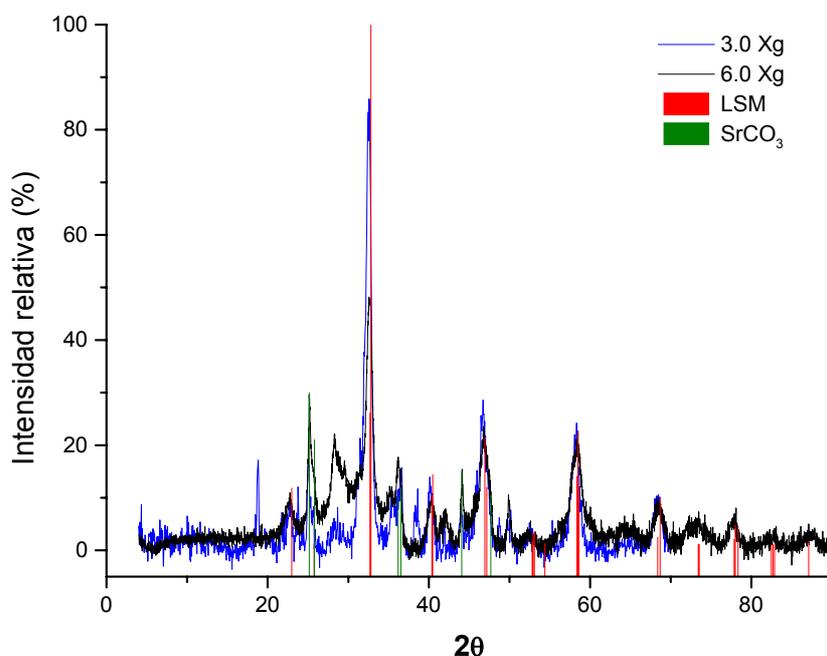


Figura 5-9.- Comparación entre diferentes cenizas de LSM.

Como se observa en la figura superior, las cenizas de la combustión en la placa muestran patrones similares, aún procediendo de diferentes precursores: SrCO_3 para el lote 3.0 y $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ para el lote 6.0. La conversión para el gel 3.0 es mayor que en el caso del gel de acetatos, incluso la presencia de impurezas es menor en el difractograma. El gel 6.0 aparece con muestras claras de que la reacción no está tan favorecida como en el caso anterior puesto que se detectan gran cantidad de carbonatos ($2\theta = 25^\circ$) y

óxidos de lantano ($2\theta = 29^\circ$) o manganeso ($2\theta = 55,5^\circ$). El hecho que debamos disolver el carbonato con ácido nítrico, favorece la autocombustión debido al poder oxidante de los nitratos presentes en el medio. A pesar de este efecto, adverso a priori, será el gel de acetatos el elegido para continuar los estudios puesto que el efecto quelato provocado por los contraaniones permite una mayor estabilización en la disolución de partida. Manteniendo el pH de la disolución por debajo de 4 conseguimos, a diferencia de las disoluciones de carbonato, una gelificación sin contratiempos.

Puesto que, como se ha observado anteriormente de forma experimental, para eliminar los carbonatos de la muestra en un tiempo razonable debemos realizar un tratamiento térmico por encima de los 900°C se ensayan tres temperaturas en el intervalo 930° a 970°C durante 10 horas. Los difractogramas de rayos X se muestran en la figura siguiente:

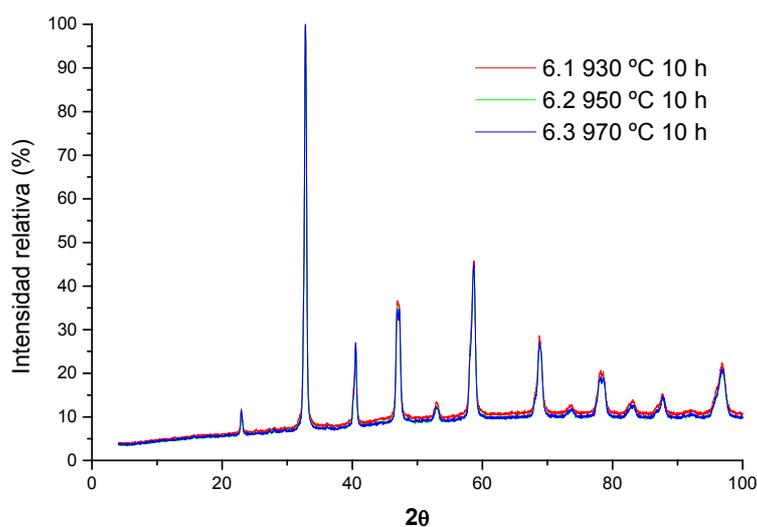


Figura 5-10 .- Calcinación de los xerogeles de LSM.

Como se puede observar, las diferencias entre las tres fracciones son mínimas. Puesto que las mejores condiciones serán aquellas que minimicen el tamaño de las partículas resultantes, se elige como temperatura de síntesis la de 930°C .

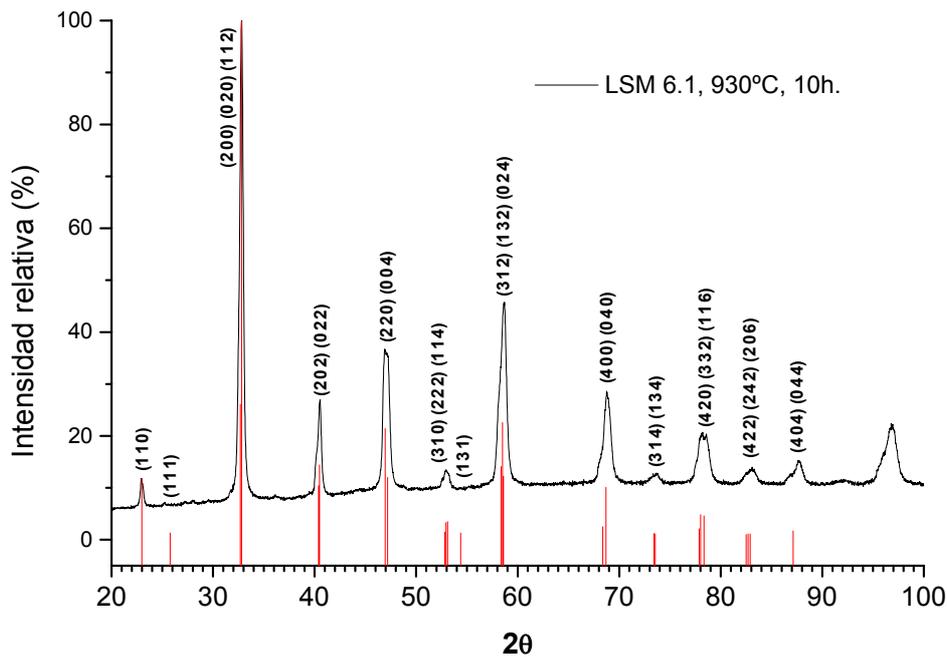


Figura 5-11 .- Indexación de un difractograma correspondiente a LSM.

Se observa cómo la fase aparece pura y bien cristalizada, aunque el ligero ensanchamiento en la base de los picos de difracción sugiere un diámetro pequeño de partícula. La indexación del difractograma de rayos X del producto resultante^{5,6}, puede realizarse a partir de patrones romboédricos o monoclinicos puesto que ambos son distorsiones de la misma red tetragonal. Los espectros para las dos simetrías serán similares en caso desviaciones muy pequeñas de los parámetros de la red tetragonal, como es nuestro caso. En el ejemplo, la combinación de la baja resolución experimental, el ensanchamiento de picos, la gran similitud entre los parámetros a y c y la pequeña desviación de γ , impiden discriminar el tipo de distorsión sufrida.

Se ajusta el espectro a partir del grupo espacial P_{bnm} (sistema ortorrómbico) obteniéndose los parámetros de celda siguientes :

$$\begin{aligned}
 a &= 5.429 \pm 0.0005 \text{ nm} & \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \\
 b &= 5.454 \pm 0.0004 \text{ nm} \\
 c &= 7.754 \pm 0.0006 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Estos valores son consistentes con la bibliografía.

Debemos ahora confirmar que el material sintetizado es potencialmente útil como cátodo en una pila de combustible, es decir, asegurar que podremos depositar una capa del mismo sobre un electrolito, manteniendo la suficiente adherencia e integridad mecánica, a la vez que se evita la reactividad química entre capas. Para ello se procede a la obtención de un prototipo de pila de combustible que se estudia por microscopía electrónica de barrido. Puesto que la optimización de las propiedades eléctricas de la pila cae fuera de los objetivos de este trabajo, no se tendrán en cuenta en el prototipo antes citado consideraciones de densidad o grosor de capa sino que únicamente se estudiará el comportamiento mecánico a nivel macroscópico.

Para obtener la pila se introduce en un molde cilíndrico de 1 cm de diámetro:

0,4 g de una mezcla al 50% en peso de NiO y $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$.

0,15 g de $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$.

0,25 g de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Todos ellos con un 10% de Elvacite® tal y como se ha descrito anteriormente. Se intenta que las respectivas capas queden lo más homogéneas posible y se procede a su prensado uniaxial bajo una presión de 400 kg cm^{-2} . A continuación se procede al tratamiento térmico con el siguiente perfil:

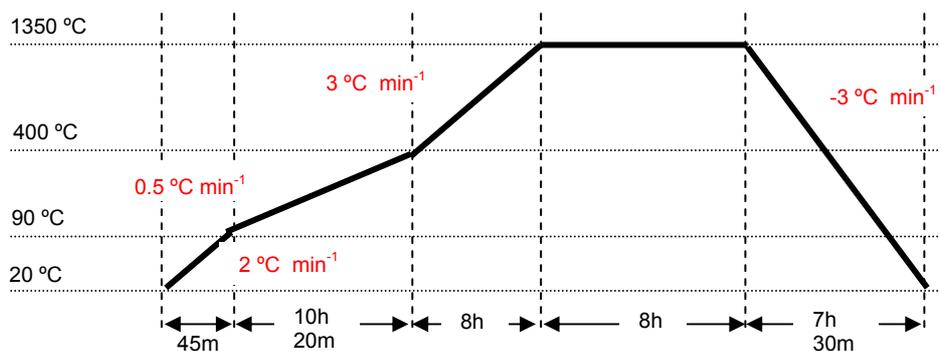


Figura 5-12.- Tratamiento térmico de sinterizado para pila por prensado uniaxial.

A continuación se muestra un corte transversal de dicha pila:

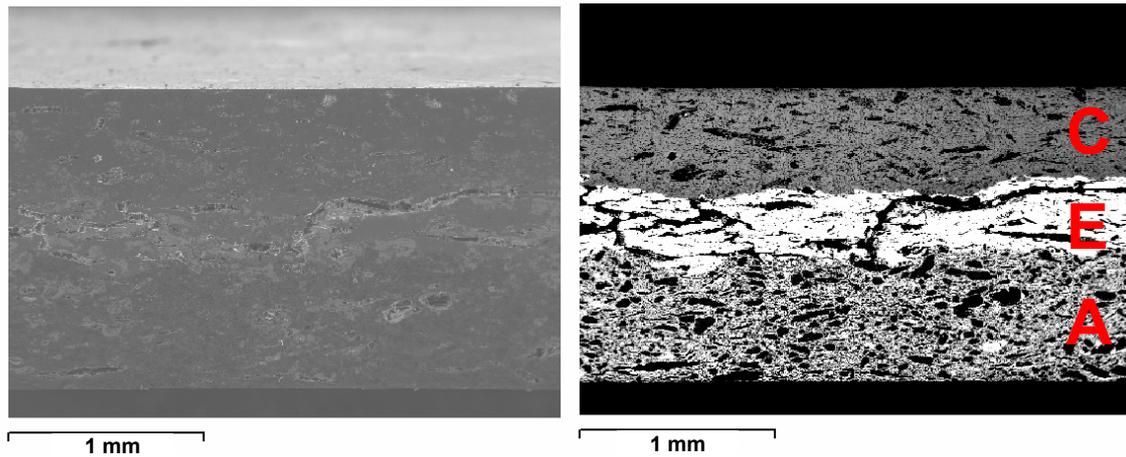


Figura 5-13 .- Sección transversal de la pila prototipo. La micrografía de la izquierda se ha tomado con electrones secundarios, mientras que la derecha corresponde a electrones retrodifundidos. (C) Cátodo, (E) Electrolito, (A) Ánodo.

Las tres capas de la pila aparecen porosas. Esto es favorable para ánodo y cátodo aunque no así para el electrolito, que interesa sea muy denso para evitar cortocircuitos y aumentos en la resistencia eléctrica del material. Las interfases se muestran definidas, sin discontinuidades apreciables y con buena adherencia en toda la longitud de la muestra.

Para asegurar que no ha habido reacción entre las distintas partes, ni una elevada difusión de elementos de una capa en la otra se realiza un mapeado de los elementos presentes en la interfase cátodo-electrolito en la zona descrita por la micrografía siguiente:

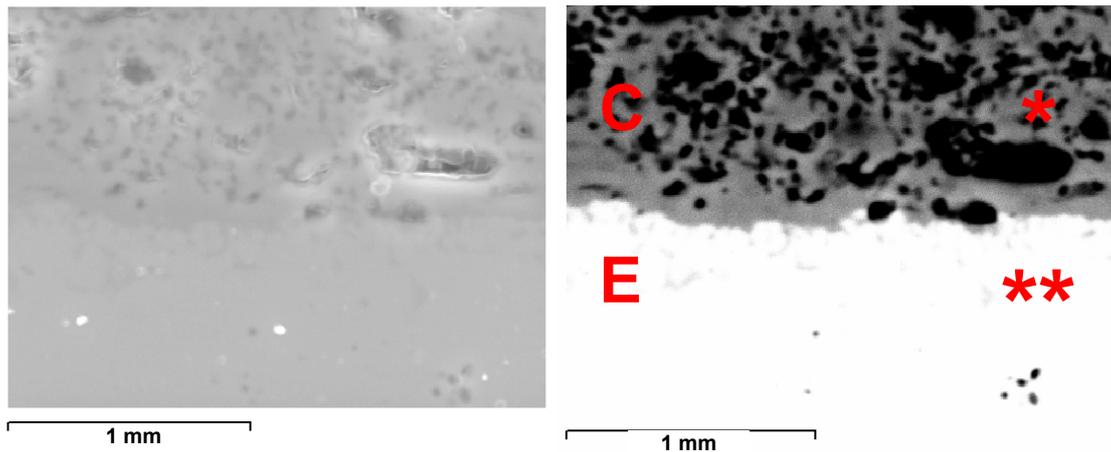


Figura 5-14 .- Detalle de la interfase cátodo-electrolito. Izda. electrones secundarios, dcha. retrodifundidos. Los asteriscos marcan los puntos donde se han realizado los microanálisis por EDS

Comparando la información obtenida de los diferentes mapeados con los espectros EDS de cada capa (página siguiente) podemos concluir que no

existe interdifusión significativa de los elementos. La señal de carbono que aparece en los espectros de la figura 5-16 es debida al recubrimiento realizado sobre la superficie de la muestra para obtener una observación de calidad.

Dado que la reacción entre capas es nula, la adherencia buena y el cátodo resiste el tratamiento térmico de sinterizado sin agrietarse ni despegarse podemos asegurar que, a falta de medidas eléctricas, estas perovskitas serán potenciales candidatos para actuar como cátodo en pilas de combustible de óxido sólido.

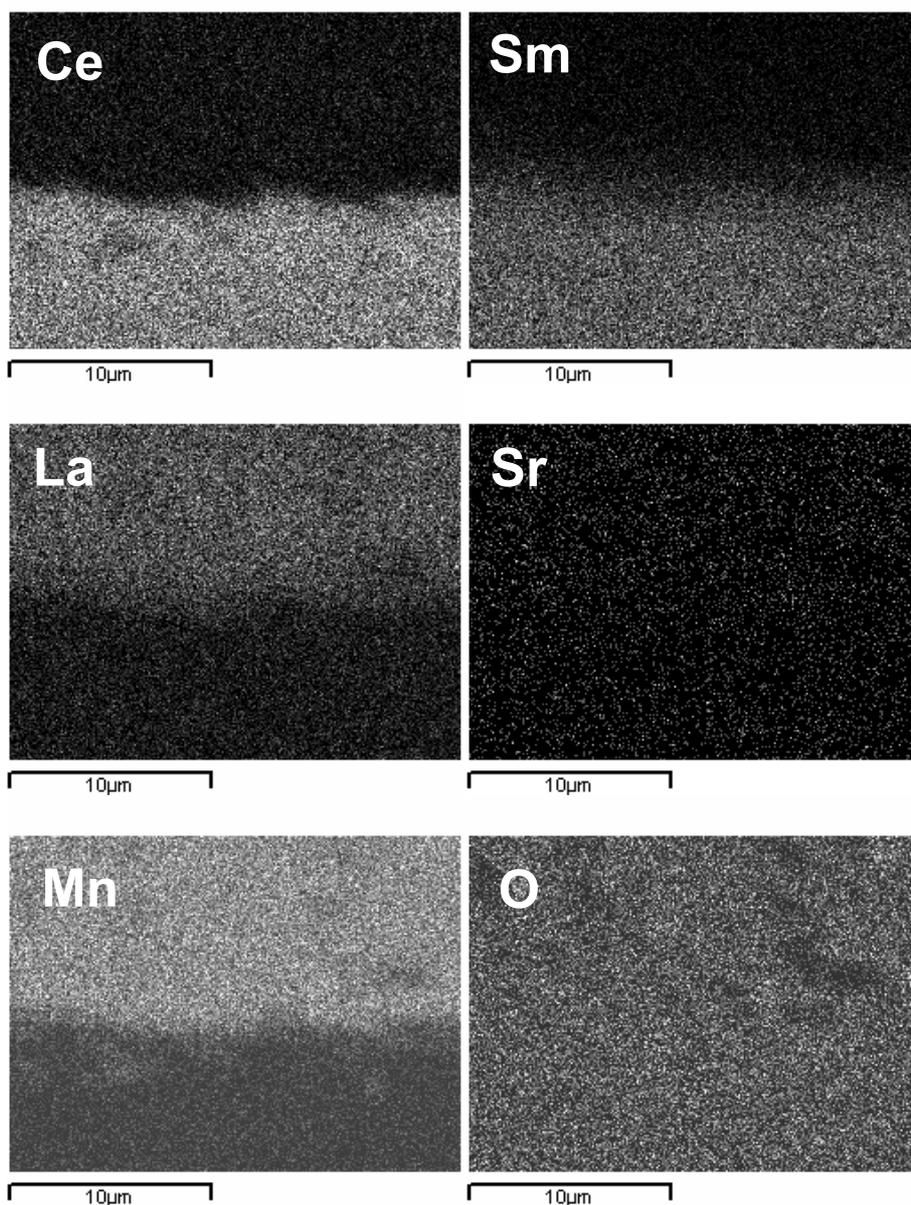


Figura 5-15 .- Mapeado de elementos en la zona de la interfase cátodo-electrolito.

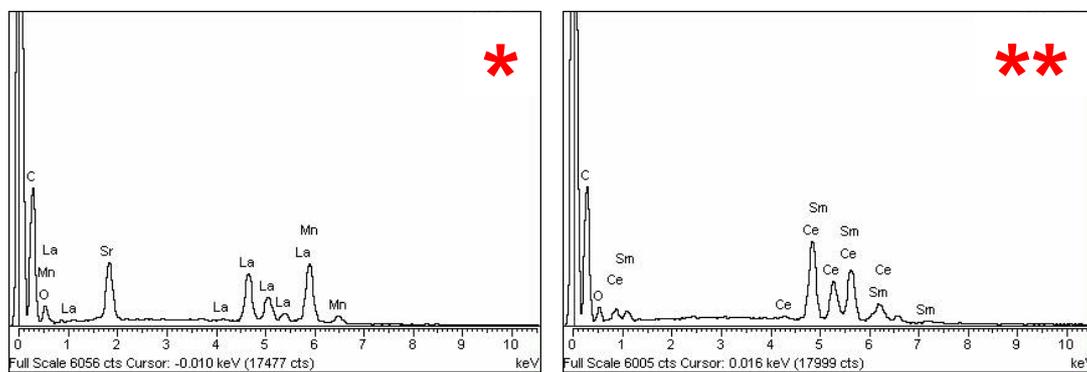


Figura 5-16 .- Espectros EDS del cátodo (izqda.) y del electrolito (dcha.).

5.2.2 Cobaltitas.

Para la obtención de la cobaltita de lantano y estroncio ($\text{La}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{CoO}_3$, LSC) se procede de forma análoga al caso anterior. Una vez optimizado el proceso de gelificación se llevan a cabo una serie de tratamientos térmicos para determinar las condiciones idóneas de calcinación. Las temperaturas, tiempos y espectros de difracción de rayos X considerados se resumen en la siguiente figura:

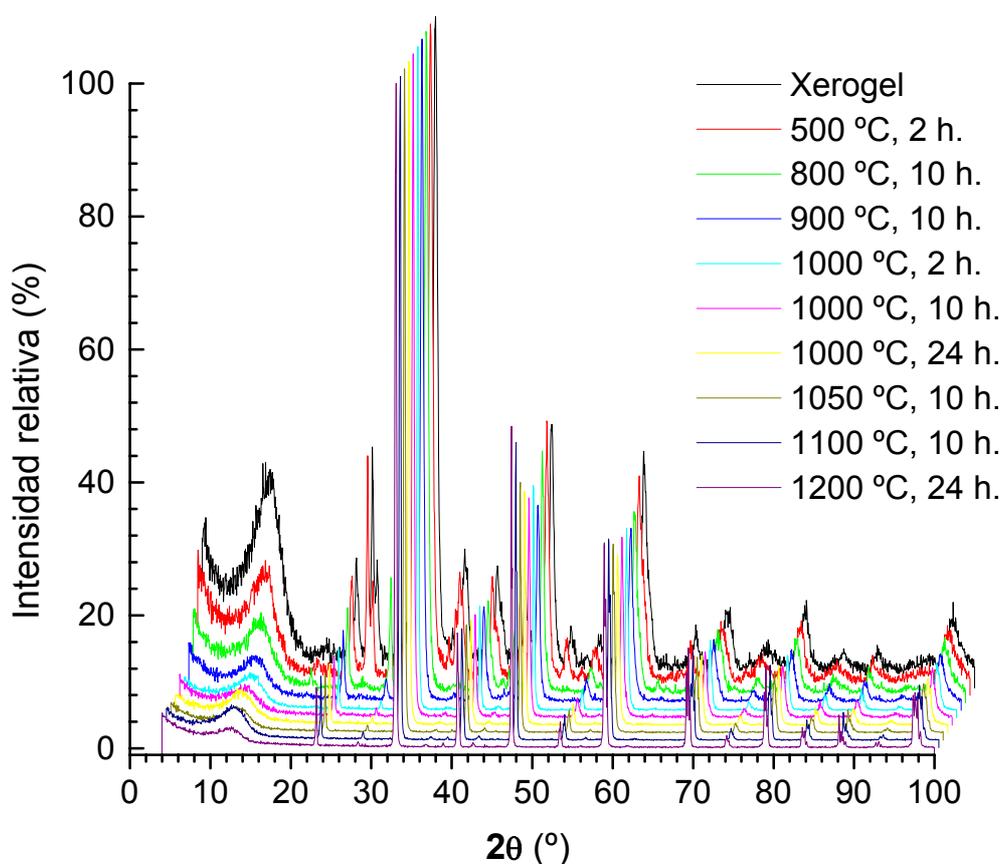


Figura 5-17.- Ensayos para la determinación de las condiciones de tratamiento térmico para las cobaltitas.

Para decidir qué tratamiento es el más indicado para obtener el compuesto monofásico, dividiremos el estudio de los ensayos en tres partes: tratamientos a baja temperatura, barrido de temperaturas y barrido de tiempos a la mejor temperatura.

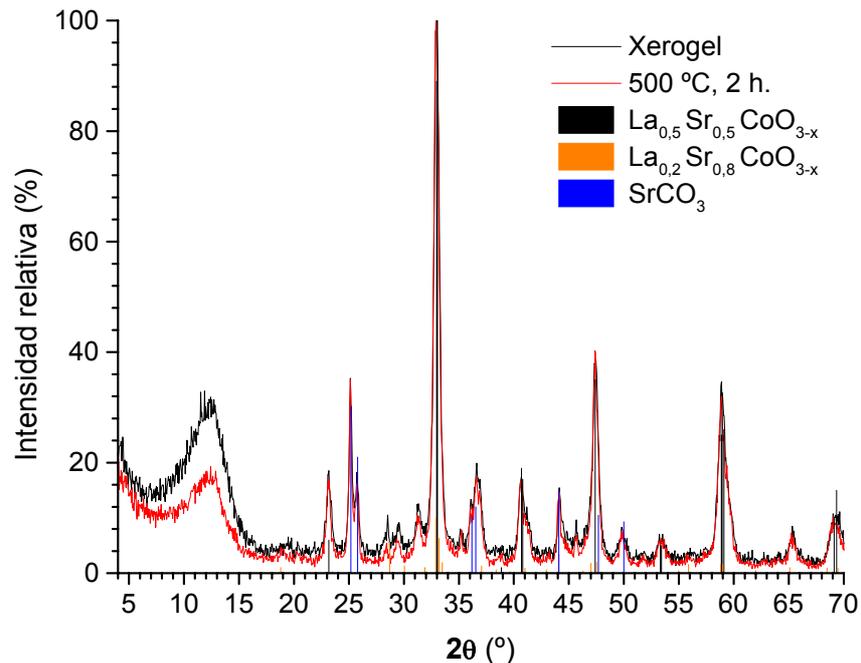


Figura 5-18 .- Tratamientos térmicos de baja temperatura.

En la figura anterior aparecen los espectros de los dos tratamientos menos energéticos. El espectro del xerogel corresponde al producto tal y como sale de la combustión en la placa, mientras que el segundo pertenece a un tratamiento térmico de eliminación de la materia orgánica sin provocar crecimiento de partícula (500 °C, 2 horas). Es destacable la gran similitud entre los espectros. Esto se relaciona con que, en la etapa de eliminación de carbono, se alcanzan temperaturas menores que durante la combustión. La estructura del producto prácticamente no se ve alterada en estas condiciones de baja temperatura.

Por lo que respecta a la composición del polvo se observa la formación de la fase deseada de forma mayoritaria. Existe también un elevado porcentaje de carbonato de estroncio, así como señales que se asignan a intermedios de reacción. El tratamiento térmico, como se puede apreciar, es claramente insuficiente para conseguir la fase deseada pura.

En la figura siguiente se muestran los espectros obtenidos para tratamientos térmicos de 10 horas a temperaturas entre 800 y 1100 °C.

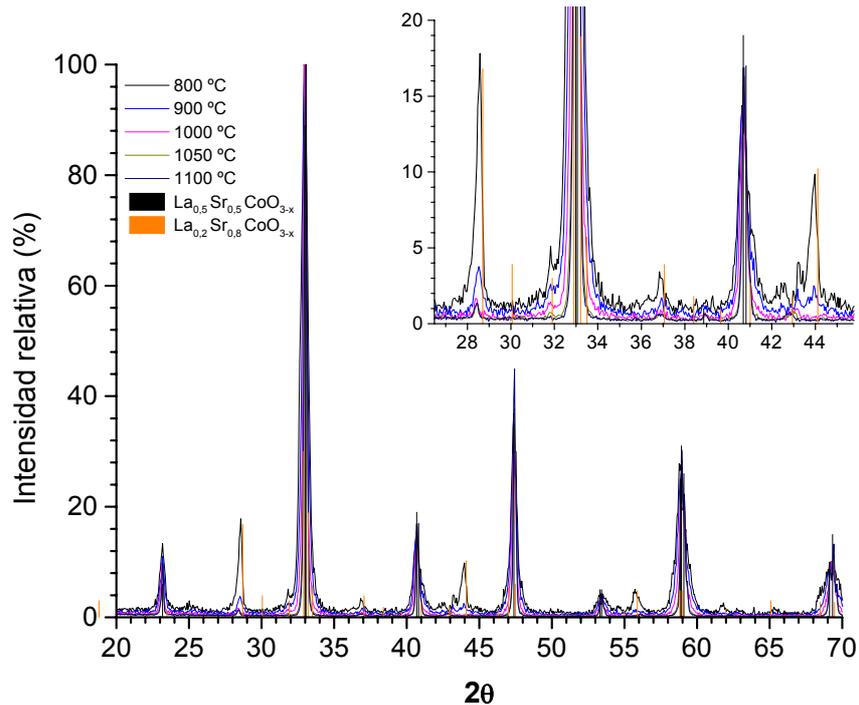


Figura 5-19 .- Barrido de temperaturas. Tratamiento térmico de 10 horas de duración.

Se aprecia que, en ningún espectro aparecen señales de carbonato de estroncio. También se puede ver cómo el contenido de la fase parásita que se detecta claramente a 800 ° y 900 °C disminuye drásticamente al alcanzar los 1000 °C, aunque no puede ser completamente eliminada (intensidad relativa <2%) ni siquiera a temperaturas superiores (ver figura 5-17, espectro a 1200 °C, 24 h.). Se cree que esta fase ha de ser similar al $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-x}$ metaestable y descrito por J. Kirchnerova⁷. Como la variación entre los tres espectros de temperatura más elevada no es significativa, se escoge el tratamiento a 1000 °C como el más adecuado. Para optimizar la duración del mismo se ensayan diferentes tiempos de calcinación.

Como se muestra en la figura 5-20 no hay diferencias significativas en la composición de la muestra con la duración del tratamiento térmico. Dado que el tratamiento más corto será también el más económico, se eligen 1000 °C y 2 horas como las condiciones de síntesis de la cobaltita más adecuadas.

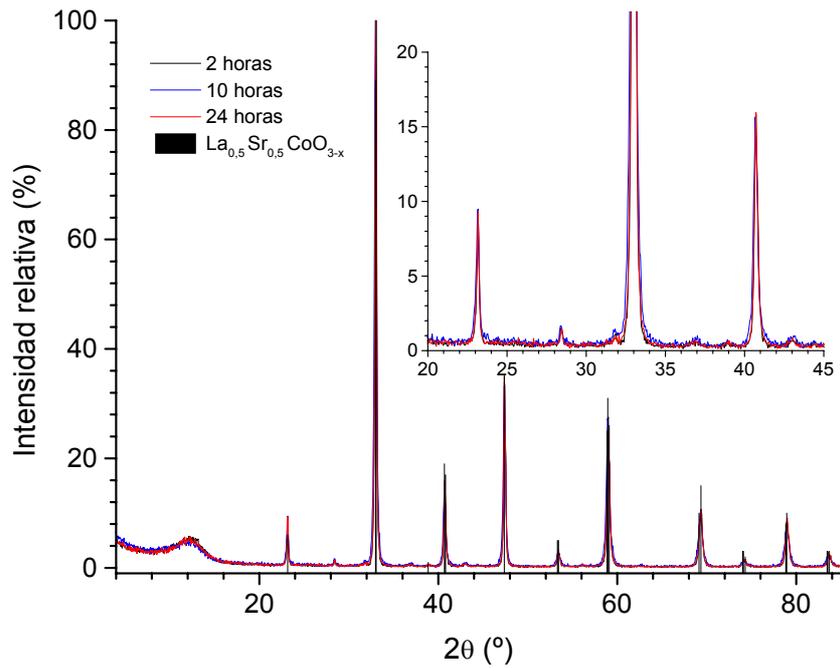


Figura 5-20 .- Barrido de tiempos para tratamiento térmico a 1000 °C.

Para finalizar, se muestra a continuación la indexación del espectro de la cobaltita así obtenida y que coincide con el patrón de difracción número 48-0122 correspondiente a la estequiometría deseada ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$)⁸ con una simetría ortorrómbica $R_{-3c}(167)$.

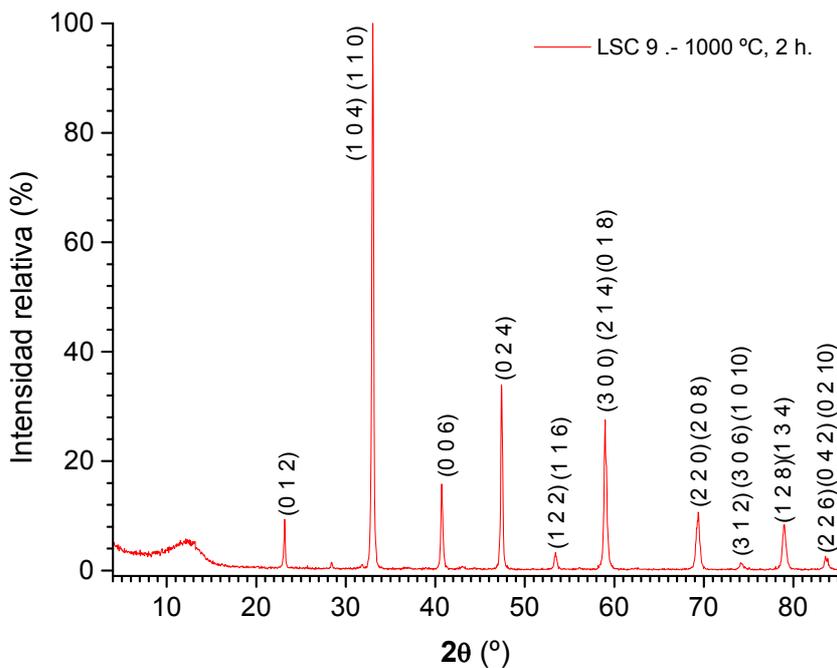


Figura 5-21 .- Indexación del $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ obtenido.

5.3 Óxidos magnéticos.

De toda la colección de ferritas descritas en el capítulo 4, y en colaboración con ATIPIIC y Euroquímica de Bufí i Planas S.L. se ha procedido a la síntesis de las ferritas de Mn y Zn con composición nominal $Mn_{1-x} Zn_x Fe_2 O_4$ (MZF) para su incorporación en forma de pinturas en filtros de ondas electromagnéticas para teléfonos móviles.

De acuerdo con la empresa colaboradora, se propone estudiar la síntesis de la ferrita con distribución nano y micrométrica para determinar cuál de ellas es la idónea para realizar la tinta cerámica. Para ello se emplearán dos técnicas de química húmeda que nos permitirán, además de obtener los tamaños de partícula adecuados en cada caso, establecer el método más adecuado para llevar a la práctica la síntesis a gran escala.

Para la síntesis del lote micrométrico se ha optimizado la técnica del atrapamiento catiónico con alcohol polivinílico, seguido de una reducción en atmósfera reductora y, posteriormente, un tratamiento térmico de oxidación. El lote submicrónico se ha realizado mediante la técnica de combustión de geles, optimizando la calcinación de los mismos, de forma que el producto no requiere tratamientos térmicos adicionales.

5.3.1 Síntesis de MZF micrométrico.

El objetivo de la síntesis es obtener un producto homogéneo y de tamaño de partícula cercano a la micra. Este requisito nos obliga a descartar la síntesis por estado sólido ya que las elevadas temperaturas y los largos tiempos que requiere el proceso llevarían a un crecimiento excesivo del grano. Nos vemos, pues, enfocados hacia técnicas de química húmeda como la coprecipitación. El hecho de que en la estructura debamos colocar ordenadamente tres cationes diferentes, con solubilidades y comportamientos redox distintos, implica que se debe realizar un importante esfuerzo al ajustar la disolución de partida para poder asegurar que la estequiometría que precipite sea la adecuada. Para evitar este paso nos hemos dirigido hacia un método que provoca una precipitación cuantitativa de los iones de la solución. Es por esto que utilizamos la técnica del **atrapamiento catiónico con alcohol polivinílico**⁹.

La adición de PVA a una disolución de los cationes tiene como objetivo retrasar al máximo el crecimiento de las partículas de precursor que precipitan a medida que evaporamos el disolvente. Para conseguir este objetivo debemos buscar aquellas condiciones donde el crecimiento de la partícula de precipitado esté desfavorecido frente a la nucleación de nuevas partículas. El PVA actúa, en primer lugar, dispersando los núcleos de precipitación generados lo que dificulta la coalescencia entre partículas y, en segundo lugar, aumentando la viscosidad de la solución obstaculizando la difusión de los cationes hacia los núcleos formados. Los cristales obtenidos entonces serán más pequeños, comparados con la precipitación sin el PVA, asegurando además la homogeneidad composicional de los mismos. Un tratamiento térmico posterior elimina la materia orgánica existente, obteniéndose el producto deseado o un precursor altamente activado frente a la difusión.

En la práctica, la síntesis del MZF se lleva a cabo disolviendo en agua y ácido nítrico, la cantidad estequiométrica de:

- | | | |
|-------------------------------------|------------------|---------|
| - MnCO ₃ | Quality Chemical | >99 % |
| - ZnO | Quality Chemical | >99.9 % |
| - Fe(NO ₃) ₃ | Quality Chemical | >99 % |

En el momento que tenemos los cationes en disolución, añadimos el alcohol polivinílico (4-88, Fluka, M_w = 31000), en una proporción de 1 mol de PVA por cada 4 moles de cargas positivas¹⁰. Se ensayan diferentes concentraciones adoptando finalmente 0,17 M en MZF.

Una vez que el PVA se ha disuelto, colocamos el reactor sobre una placa calefactora y evaporamos la solución hasta sequedad. Poco antes de la evaporación total, ocurre la formación de una espuma que contiene los precursores precipitados. El análisis por difracción de rayos X de esta muestra figura 5-22 indica que la mayor parte del material se encuentra sin cristalizar (en forma amorfa) puesto que la intensidad del espectro es muy pequeña

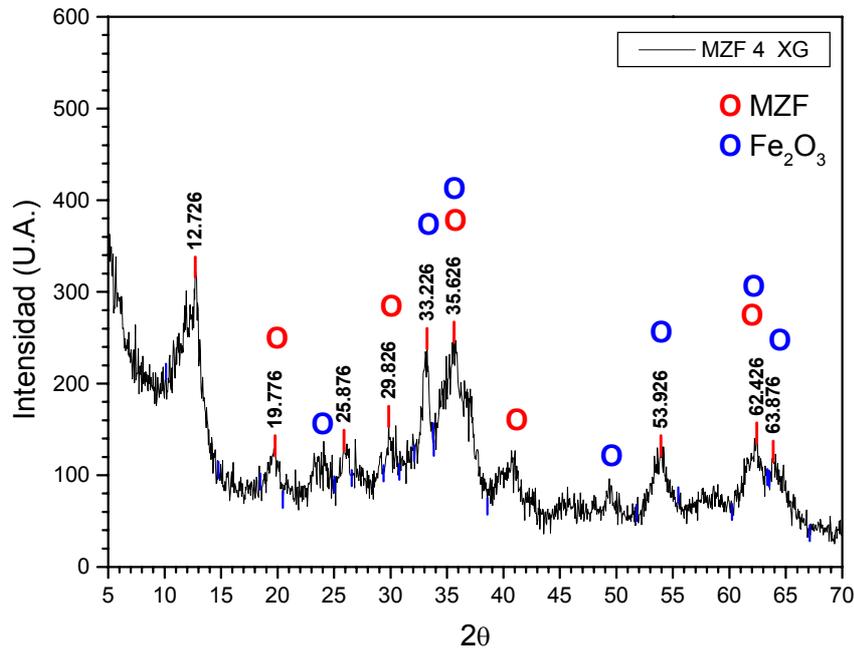


Figura 5-22 .- DRX después de evaporación.

También podemos ver que se han formado pequeñas cantidades de óxido de hierro (Fe_2O_3) y de la ferrita deseada. Tanto la intensidad como la anchura de los picos de ambos indican un tamaño de cristalito nanométrico.

La producción de la espuma implica un considerable aumento del volumen que ocupa el material. Para reducir éste y a la vez eliminar el carbono procedente del PVA y los óxidos de nitrógeno que provienen de la descomposición de los nitratos generados al evaporar el disolvente, sometemos dicha espuma a un breve tratamiento al aire, a 500 °C durante 2 horas.

Debemos ahora diseñar un tratamiento térmico que permita al material adoptar la forma definitiva deseada. Desafortunadamente, hemos podido constatar que cualquier tratamiento que realicemos en una atmósfera que contenga oxígeno produce la ferrita mezclada con grandes cantidades de óxidos de hierro.

La figura 5-23 representa el porcentaje de Fe_2O_3 presente en la mezcla para diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico al aire. El valor se calcula como tanto por ciento de intensidad relativa del máximo del Fe_2O_3 frente al máximo de la ferrita (MZF) en cada difractograma.

$$\% Fe_2O_3 = \frac{I_{Fe_2O_3}}{I_{MZF}} \times 100$$

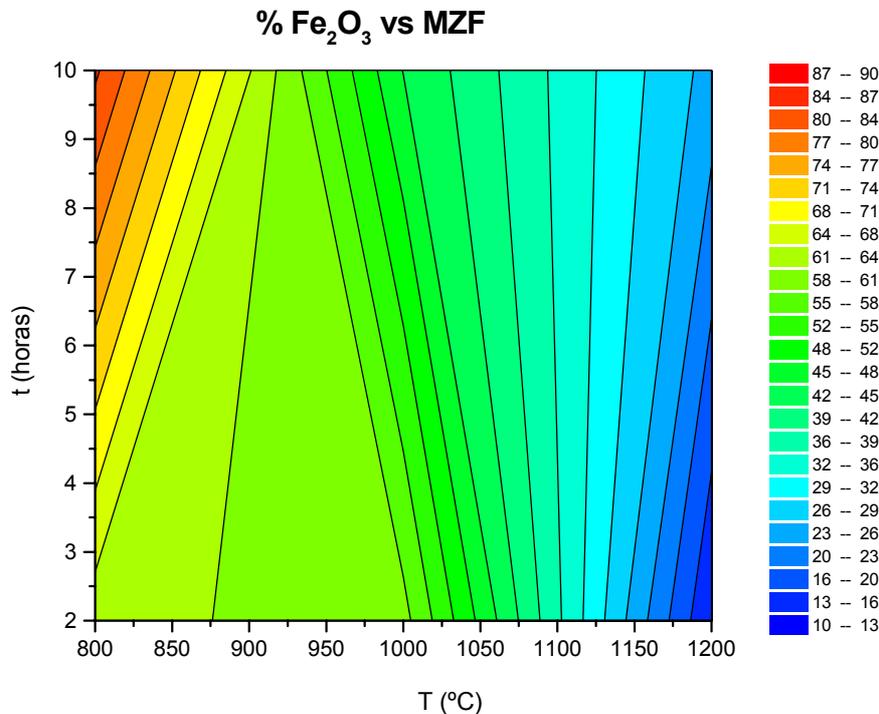


Figura 5-23.- Relación T - t - %Fe₂O₃ para el Mn_{0.5}Zn_{0.44}Fe₂O₄.

De la figura se deriva que para obtener una ferrita pura debemos elevar la temperatura de síntesis por encima de los 1200 °C. Este hecho presenta el inconveniente que encarece el procesado del material puesto que por encima de 1100 °C no podemos usar hornos convencionales de resistencias. Además, una temperatura tan elevada dispararía el tamaño de la partícula al estar la difusión sumamente activada.

La alternativa a este obstáculo pasa por utilizar atmósferas protectoras, evitando así el paso del hierro a Fe₂O₃, proceso que en condiciones normales parece estar favorecido frente a la incorporación de éste a la estructura de la espinela. Después de estudiar diferentes alternativas, llegamos a la conclusión que una opción válida es el tratamiento térmico en atmósfera de CO/CO₂.

El tratamiento de reducción se lleva a cabo a 800 °C. El tiempo que el material debe permanecer a esta temperatura se ha demostrado muy dependiente de la cantidad de muestra que se trata en cada ensayo, así como de la forma en la que se introduce en el horno (uno o más crisoles, más o menos superficie de exposición a la atmósfera, etc.). A título orientativo, un tratamiento aceptable sería 5 horas para 200 gramos de precursor repartidos en dos crisoles.

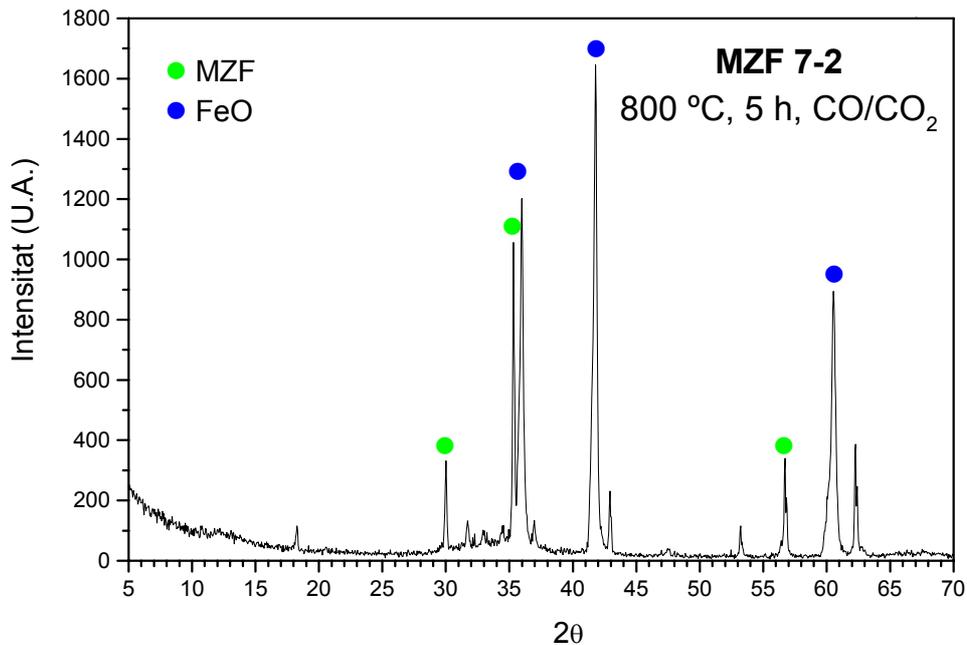


Figura 5-24 . - DRX reducción con CO/CO₂ para tiempos de reducción cortos.

Debemos ajustar la duración del tratamiento térmico para eliminar cualquier rastro de Fe³⁺. De los resultados obtenidos, se deduce que, para obtener la ferrita, es más conveniente tener el hierro en forma reducida y oxidarlo posteriormente, que partir de hierro en un estado de oxidación alto. Diagramas de difracción que presenten únicamente señales de FeO (Fe²⁺), como el que se observa en la figura 5-25, son susceptibles de presentar la espinela correctamente, aunque la reducción se haya dado en exceso.

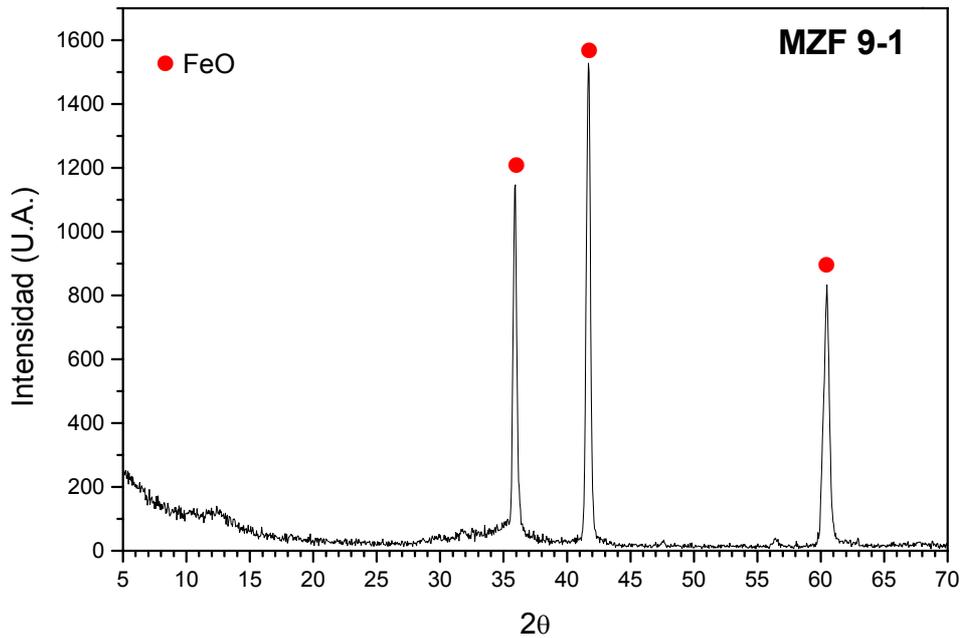


Figura 5-25 . - DRX para tiempos de reducción largos.

Una vez conseguido un precursor de calidad, el siguiente paso a realizar es una oxidación controlada del material con el fin de que adopte la estructura de la ferrita diseñada inicialmente, así como permitir la eliminación del carbono que no haya sido eliminado en la etapa de calcinación del PVA.

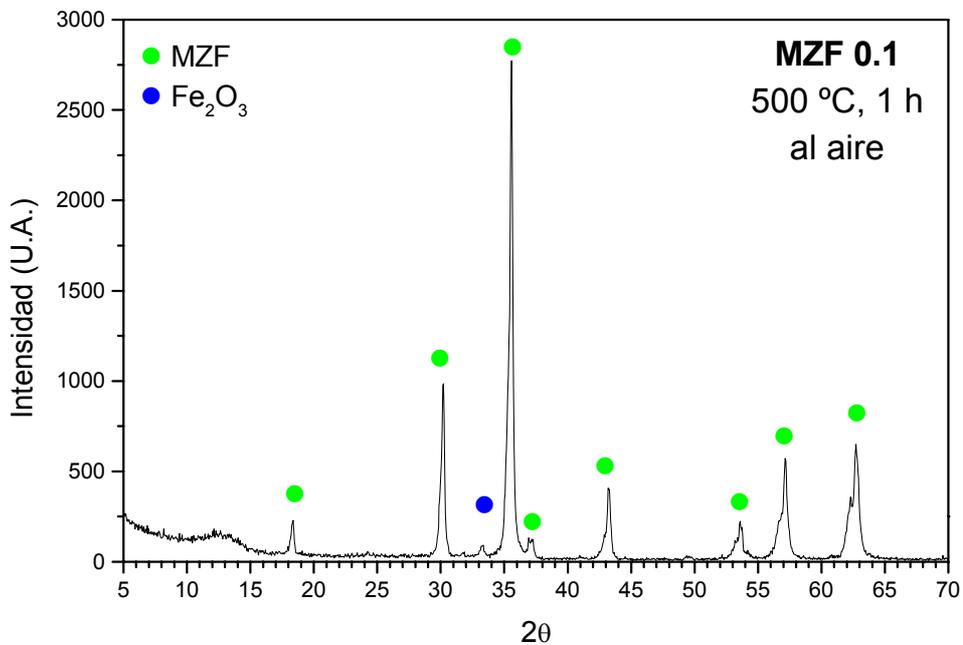


Figura 5-26 . - DRX del producto final.

Sometemos el material a un nuevo proceso a 500 °C al aire, donde los posibles restos de carbono se combinan con el oxígeno ambiental, esta vez en exceso, para dar CO_2 , y el Fe^{2+} pasa a Fe^{3+} , incorporándose a la estructura tipo espinela de la ferrita buscada.

De nuevo el procedimiento es sensible a la cantidad de muestra tratada. En el caso de la figura 5-26, se tratan aproximadamente 100 g de precursor, pero para lotes de 350 g debemos alargar la estancia del precursor en la mufla hasta las dos horas y media.

Una vez conseguido el producto, debemos caracterizarlo en cuanto a distribución de tamaños de partícula. En un principio se piensa en utilizar la dispersión láser como técnica de caracterización. Con ese motivo se llevan a cabo unas mediciones preliminares con y sin dispersante, obteniendo resultados muy poco coincidentes con los esperados. Un análisis más detallado del proceso muestra que la agregación magnética entre las partículas, falsea la medida puesto que obtenemos resultados del tamaño de los aglomerados y no de las partículas individuales.

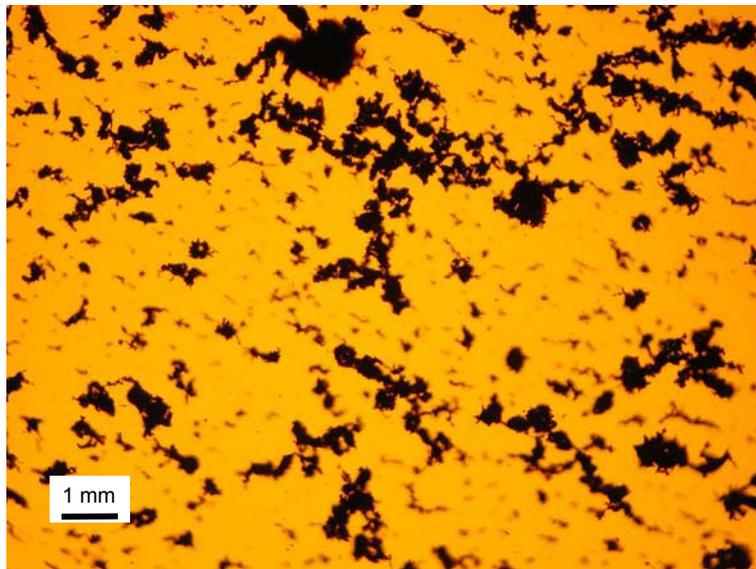


Figura 5-27 . - Imagen de microscopía óptica (X 10). Agregados de partículas.

En una imagen a mayores aumentos del mismo producto, vemos como los agregados están formados por cúmulos de partículas mucho más pequeñas que no somos capaces de mantener separadas el tiempo suficiente para realizar la medida por dispersión láser.

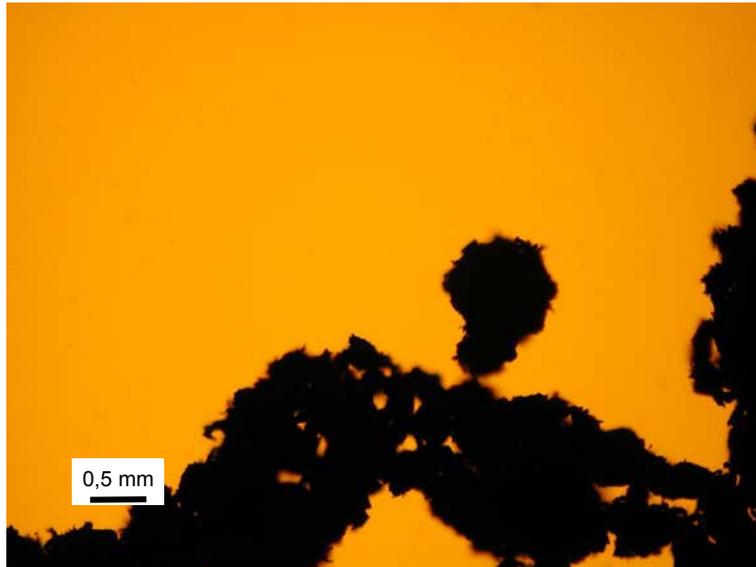


Figura 5-28 . – Imagen de microscopía óptica (X 20). Cúmulos de partículas después de ultrasonidos.

Para poder caracterizar el tamaño real que produce nuestra síntesis, se decide llevar a cabo una inspección mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), que permitirá visualizar las partículas directamente y extraer conclusiones sobre tamaños y su distribución.

Según se desprende de la observación de las micrografías, la muestra la forman principalmente agregados de partículas con un diámetro medio entre 1 y 2 μm , apareciendo también un elevado número de fragmentos, tanto por encima como por debajo del rango descrito, lo que hace pensar en una distribución de tamaños relativamente ancha.

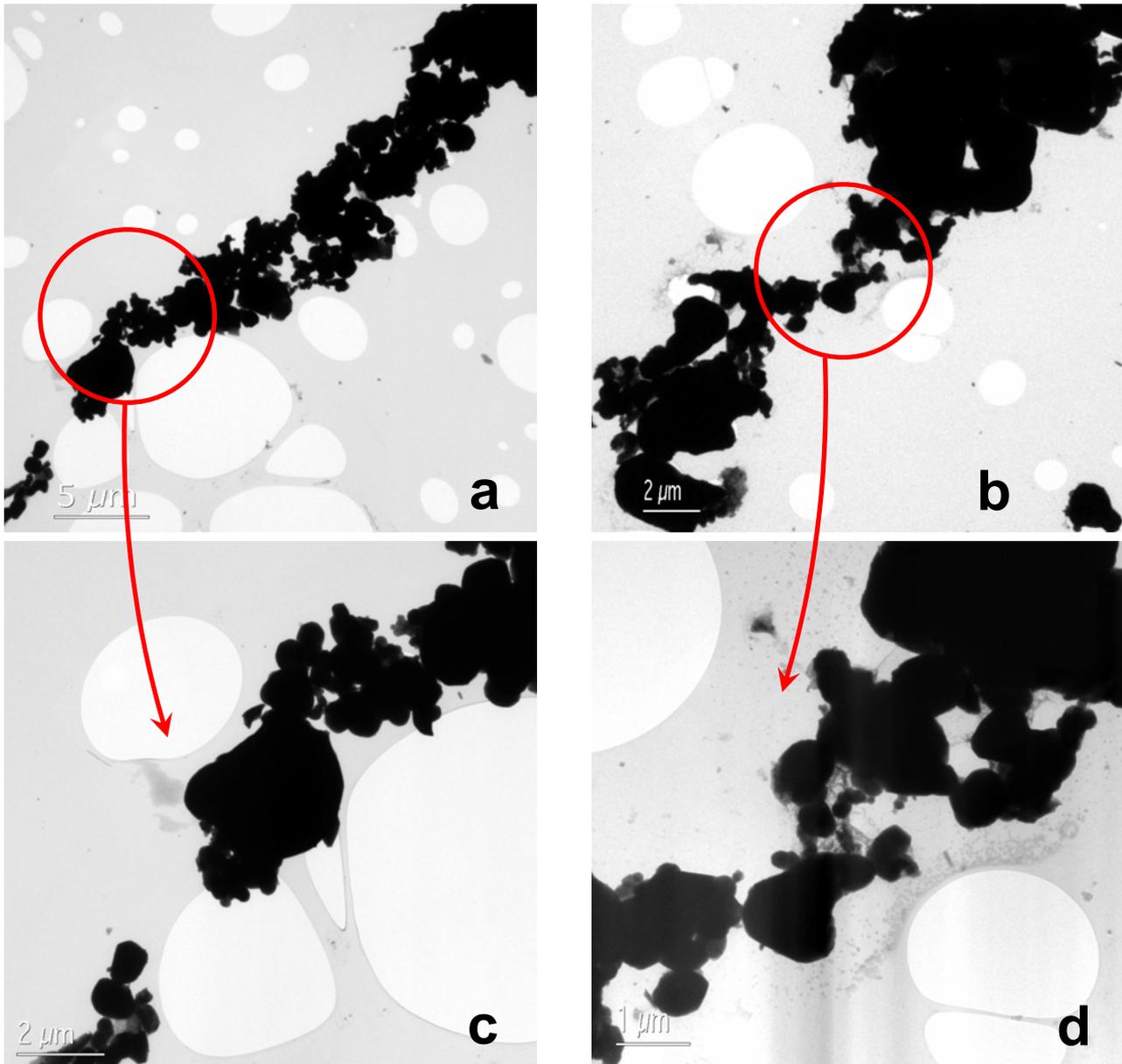


Figura 5-29 .- Micrografías TEM para el MZF. (a) y (c) Zona 1 y ampliación (x4000, x9000).
(b) y (d) Zona 2 y ampliación (x6000, x15000).

5.3.2 Síntesis de MZF nanométrico.

Se plantea a continuación la síntesis del mismo producto, esta vez con la restricción del tamaño de partícula, que debe ser submicrónico. Esta limitación hace que el método de atrapamiento catiónico no nos sea útil, puesto que el elevado número de tratamientos térmicos a alta temperatura provoca un substancial crecimiento de grano. Debemos buscar, por tanto, un procedimiento que implique tiempos alta temperatura lo más cortos posible.

Se propone como técnica de síntesis una modificación del método de combustión de geles de acrilamida descrito en el capítulo 4, ya que durante el proceso aparecen problemas de precipitación,. El procedimiento se inicia con la disolución en medio acuoso acidificado con ácido nítrico, de la cantidad estequiométrica de los cationes implicados. El paso siguiente es añadir ácido etilendiaminotetraacético (H₄EDTA) que actuará complejando los cationes y estabilizando la disolución. Neutralizamos con NH₄OH, hasta la total disolución del EDTA , momento en que añadimos los compuestos orgánicos que debieran formar el gel al elevar la temperatura.

- Acrilamida	(AA)	Merck.	10 % p / V _{disolución}
- Bisacrilamida	(BAA)	Merck.	12.5 % p/p vs AA.
- Azoisobutironitrilo	(AIBN)	Merck.	Trazas.

Aquí es donde nos alejamos del método de combustión típico. Puesto que no buscamos gelificar la mezcla, únicamente calentamos la disolución hasta que evaporamos la mayor parte del disolvente. En este momento se produce un gran aumento de volumen (más de cinco veces el volumen inicial de disolución), obteniendo un material con aspecto de esponja, color negro y densidad muy baja. El estudio mediante DRX del producto en este momento (ver figura 5-30) muestra un material totalmente amorfo, con trazas de Fe₂O₃ y de la ferrita. A partir de este precursor, una calcinación rápida en una atmósfera no oxidante debería proporcionar el producto final de forma pura y con tamaños de partícula adecuados.

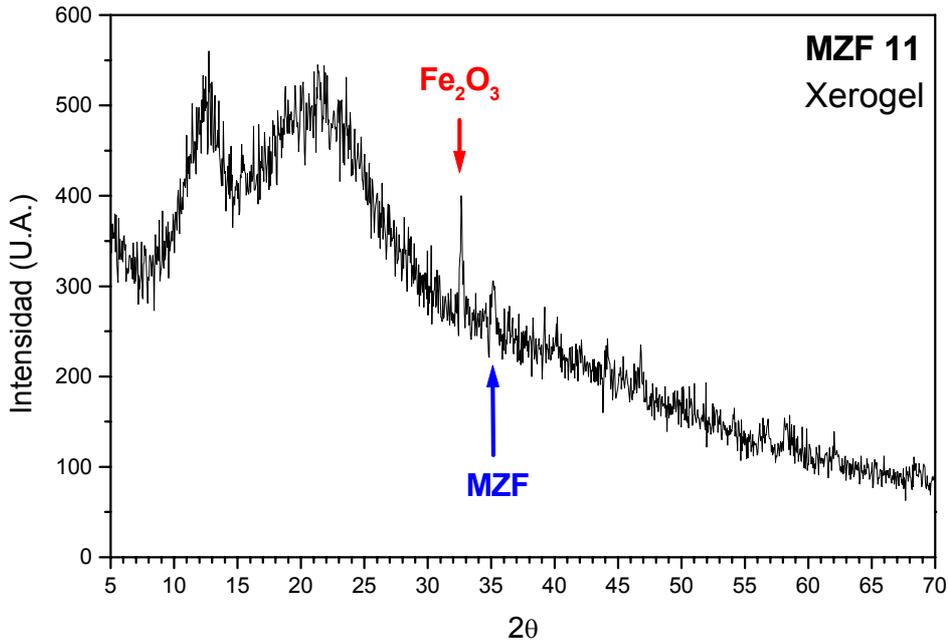


Figura 5-30 .- DRX del producto previo a la calcinación.

El sistema de calcinación que mejores resultados ha ofrecido es la aplicación directa sobre el material de una llama de propano. La figura 5-31 muestra la estructura del producto final en este punto. Como se puede observar la ferrita aparece prácticamente pura, con la excepción de un pequeño pico de Fe_2O_3 . El ensanchamiento observado en los picos de difracción hace pensar además que el tamaño de partícula será reducido.

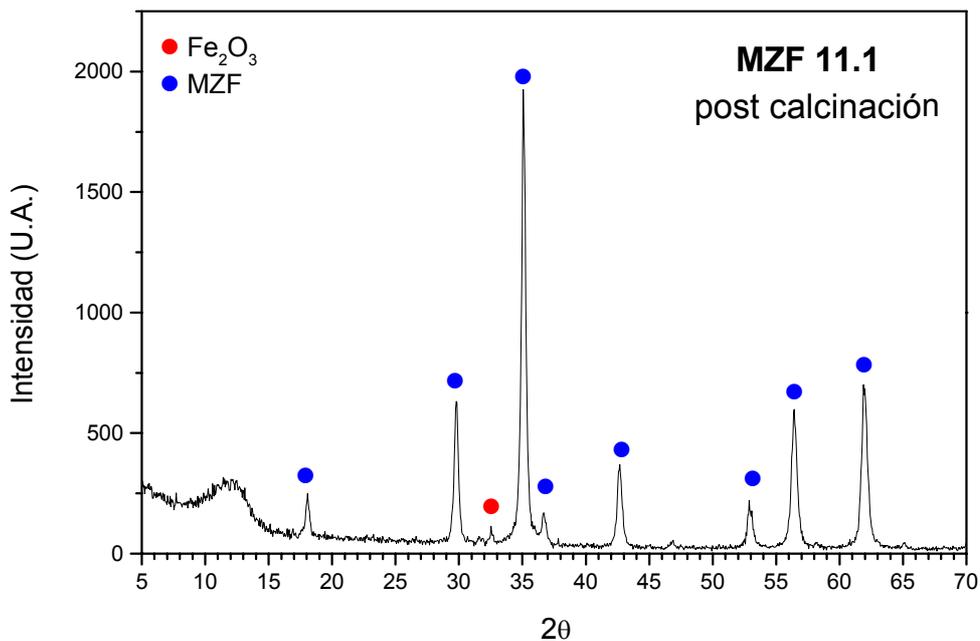


Figura 5-31 .- DRX del producto después de la calcinación.

De nuevo utilizaremos la microscopía de transmisión para caracterizar la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas.

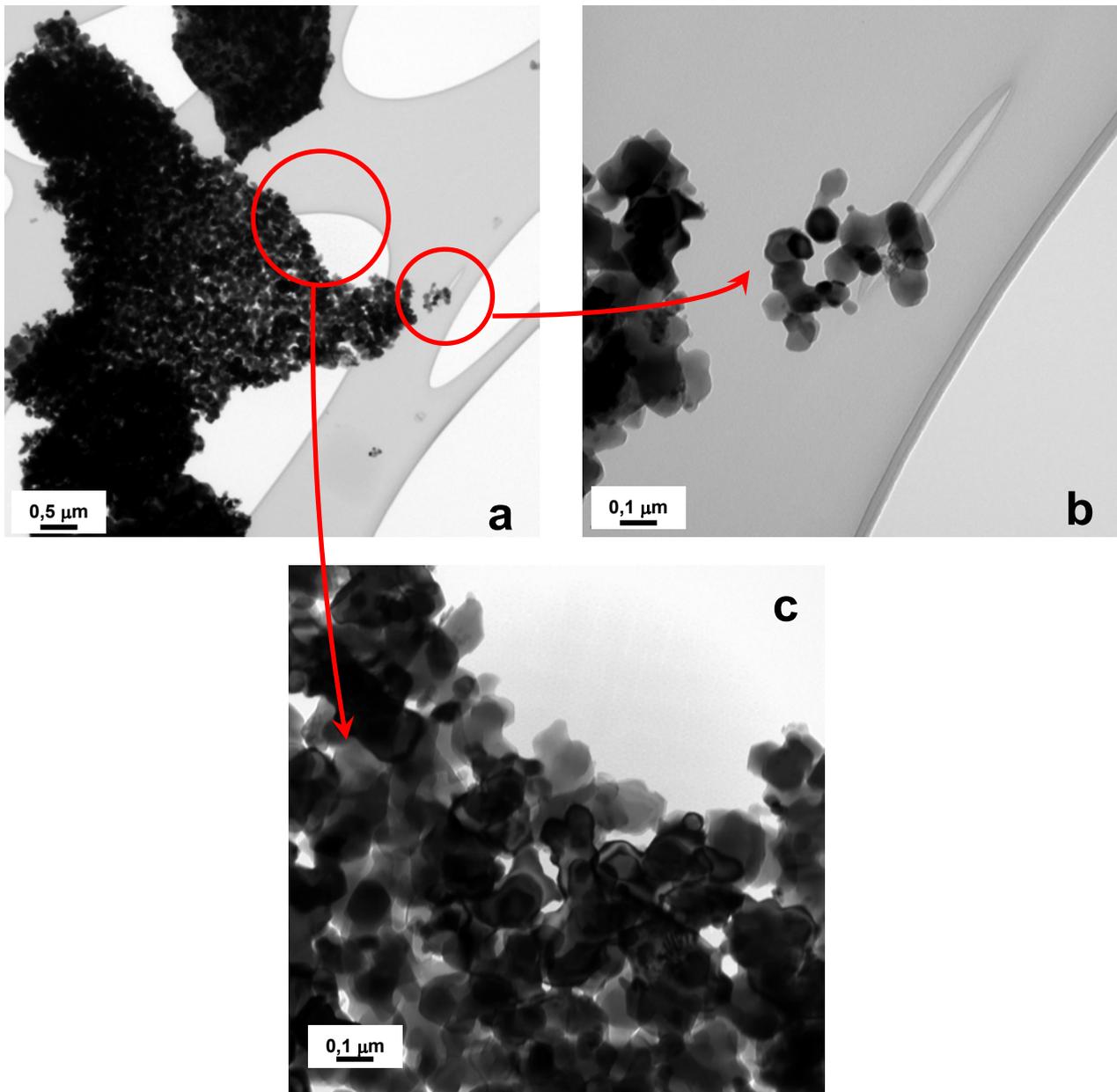


Figura 5-32 .- Micrografías TEM para MZF vía combustión de geles.
Zona 1 (a) x15000, (b) y (c) x80000.

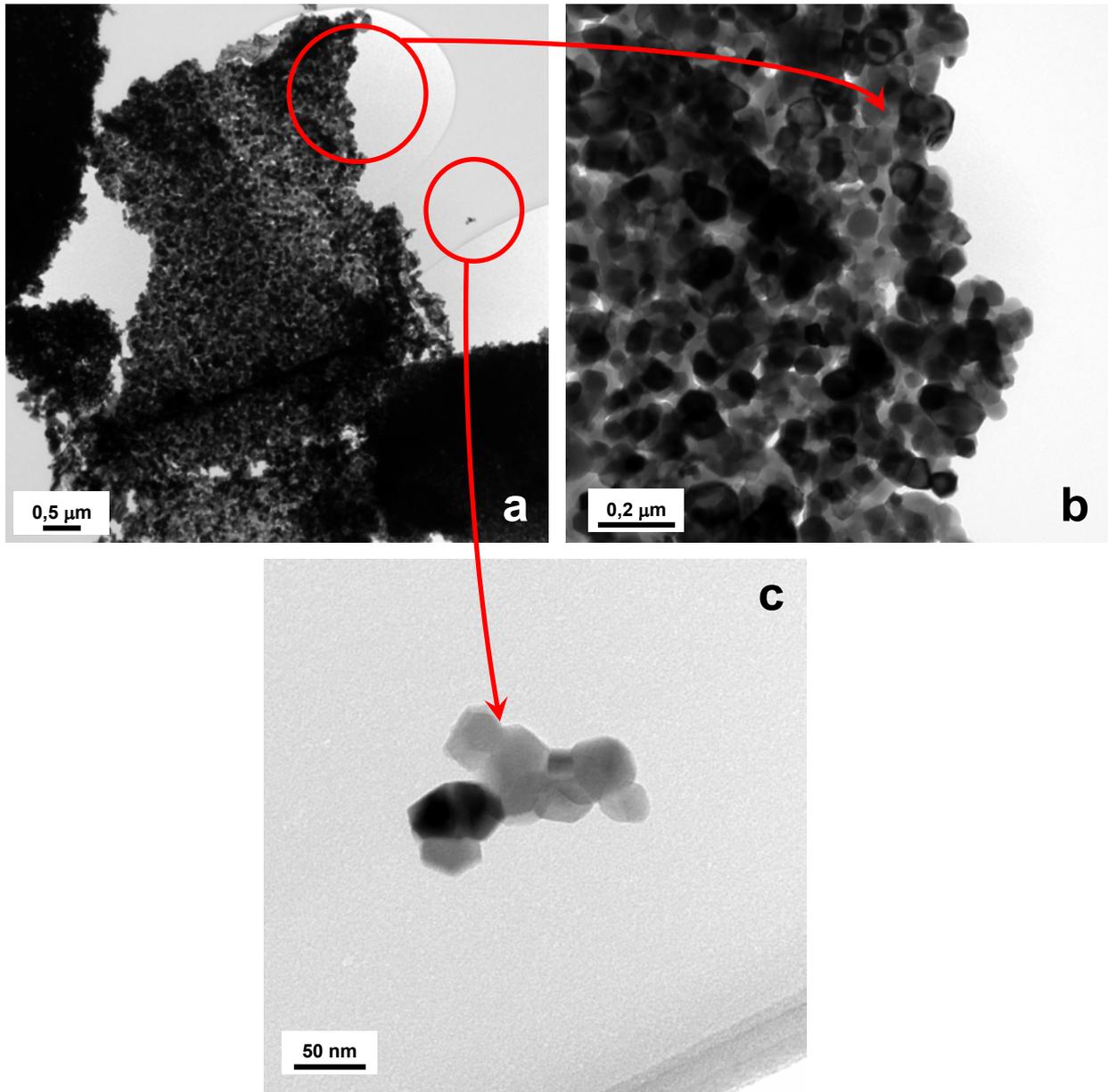


Figura 5-33 .- Micrografías TEM para MZF vía combustión de geles.
Zona 1 (a) x15000, (b) x80000, (c) x300000.

Podemos apreciar una gran homogeneidad en lo que se refiere a tamaño de partícula (la mayoría de las partículas miden entre 50 y 100 nm) así como una morfología equiaxial para todos los granos. Una característica importante es el elevado estado de agregación magnética y/o electrostática así como la aparición de algunos cuellos de sinterizado. Esto implica que se deberá realizar un esfuerzo en la desaglomeración del material a la hora de preparar las pinturas.

5.4 Óxidos superconductores de alta temperatura.

5.4.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

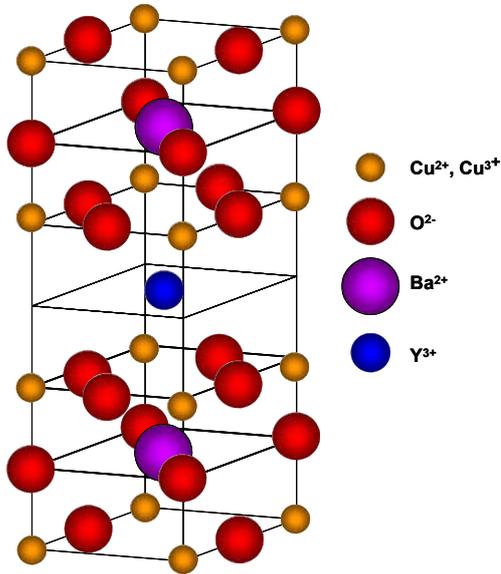


Figura 5-34.- Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y_{123}) es un óxido superconductor que presenta una relativamente alta T_c (92 K). Esta propiedad, junto con las facilidades que presenta su síntesis, lo han hecho uno de los HTSCs más estudiados y probablemente sea el más ampliamente utilizado en el desarrollo de aplicaciones prácticas. La obtención típica de este material se lleva a cabo mediante reacción en estado sólido a partir del Y_2O_3 , BaCO_3 y CuO , mezclados en

proporciones estequiométricas. La mezcla se somete a un pretratamiento de calcinación aproximadamente a 900 °C durante una 20 horas para descomponer el carbonato de bario. A continuación el polvo se moltura y prensa en pastillas que se calcinan de nuevo a temperaturas entre 900 y 930 °C durante un mínimo de 10 horas. Finalmente se procede al enfriamiento lento de las muestras en atmósfera de oxígeno para que el óxido pueda presentar superconductividad ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; $0 < \delta < 0,2$). En total, el proceso dura más de 48 horas y que implica dos tipos de atmósfera diferentes, una molturación y un prensado. Con el proceso de combustión de geles se pretende por un lado reducir el tiempo de calcinación así como el número de etapas intermedias necesarias para la obtención de la fase pura. Incluso se puede dar un paso más allá y obtener mezclas de fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ($\text{Y}_{123} - \text{Y}_{211}$), aunque para entender este propósito se hace necesaria una pequeña introducción sobre la forma y requisitos de utilización del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Hemos visto en el apartado 2.5 que la longitud de coherencia (ξ), es decir, la longitud de estructura desordenada que pueden atravesar los electrones superconductores sin que haya degradación en la conducción, es extremadamente corta, del orden de nanómetros. Esto plantea problemas en la práctica puesto que los electrones no pueden cruzar las fronteras de grano. Se ha demostrado¹¹ que la corriente crítica que fluye entre dos granos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ disminuye al aumentar el ángulo de desorientación de los mismos, además de ser un orden de magnitud menor en la frontera que en el interior del grano. Esto obliga a texturar el material de forma biaxial para elevar la corriente crítica lo suficiente para que sea útil en la práctica. Otra solución es trabajar con el material en forma monolítica siempre que trate de un monocristal, caso ideal, o de un monodominio, caso más frecuente, donde todos los granos crecen en la misma dirección con una mínima desorientación.

Se añade además el hecho que las líneas de campo magnético que cruzan el material deben anclarse para que no disipen energía, generando por tanto resistencia al paso de los electrones. Como sitios de anclaje, además de defectos puntuales y extendidos (el defecto debe ser del orden de ξ) debe emplearse la adición de una fase no superconductora y que pueda ser fácilmente dispersable en su seno en forma de partículas del menor diámetro posible. Es aquí donde la combustión de geles puede resultar ventajosa puesto que podemos intentar la síntesis de ambas fases a la vez, con el incentivo que la fase no superconductora quedará repartida homogéneamente en forma de partículas diminutas en la matriz de Y_{123} .

El óxido habitual es el Y_2BaCuO_5 (Y_{211}) debido a que minimizará las tensiones con la matriz de Y_{123} . El Y_{211} funde a una temperatura superior que el Y_{123} con lo cual permanecerá inalterado a la temperatura de conformado del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La composición más usual y que ofrece mejores propiedades superconductoras es 70 % (p/p) de Y_{123} y 30 % (p/p) de Y_{211} ¹². A esta composición se le añaden pequeñas fracciones de otros óxidos como el CeO_2 o el PtO_2 para modular propiedades como la viscosidad de la mezcla en estado fundido, etc.

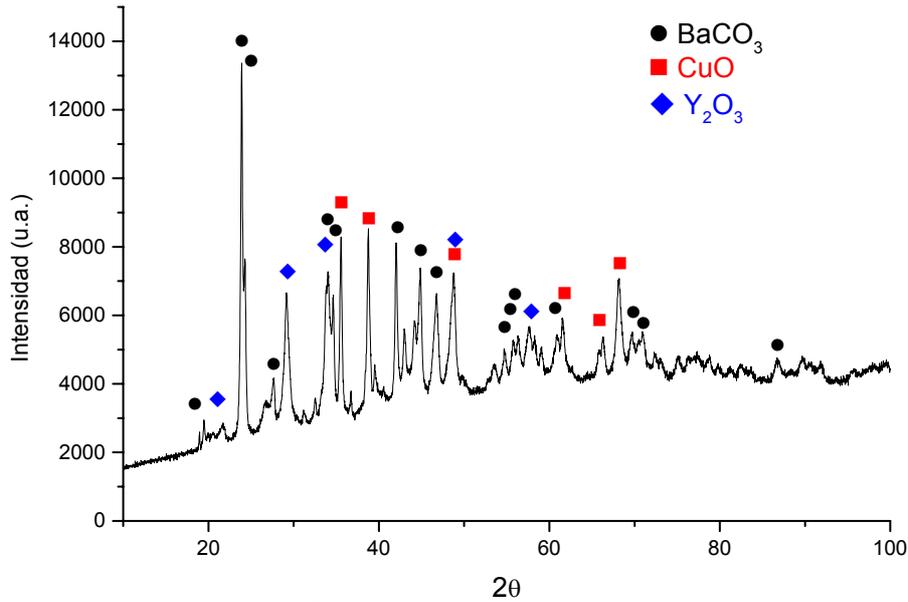


Figura 5-36.- DRX para xerogel de Y_{123} - Y_{211} .

Efectivamente, tras un único tratamiento térmico al aire a 930 °C durante 24 horas obtenemos un polvo que mediante su análisis por rayos X presenta la siguiente estructura:

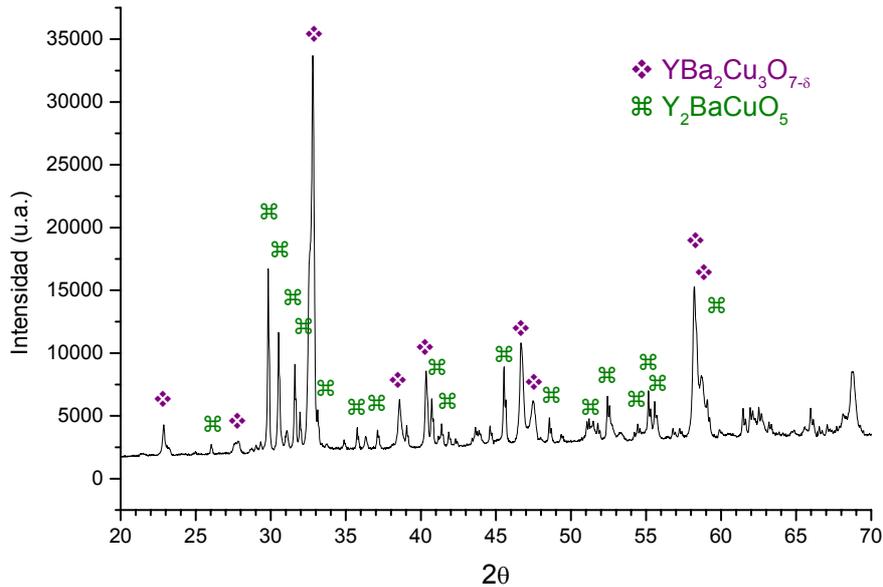


Figura 5-37 .- DRX para Y_{123} - Y_{211} después del tratamiento térmico.

La muestra aparece bien cristalizada. Se observan únicamente las señales correspondientes a Y_{123} y Y_{211} , completamente libre de carbonatos y con compuestos intermedios. De nuevo se demuestra la eficacia del método para la síntesis propuesta. El hecho de disponer de algún sistema de producción en continuo de las cenizas, como se discutirá en capítulos posteriores, puede

hacer que la combustión de geles se presente como una alternativa viable a la síntesis tradicional por estado sólido para la obtención de grandes cantidades del producto.

El producto final obtenido, ha sido utilizado en la fabricación de monodominios superconductores, obteniéndose propiedades similares a las obtenidas mediante reacción en estado sólido, pero con un proceso mucho más rápido y, en consecuencia, menos costoso.

5.4.2 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

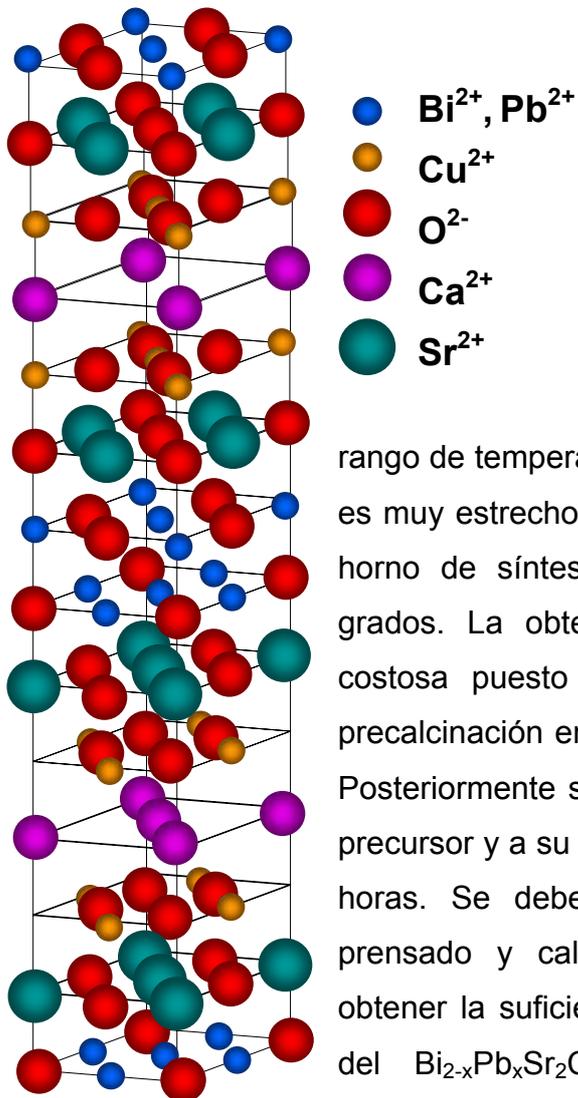


Figura 5-38.-
Estructura cristalina del
 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

La alta T_c descrita para la fase $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi_{2223} , $T_c=110$ K) lo hace a priori más atractivo que el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Sin embargo este compuesto es más difícil de obtener puesto que el

rango de temperaturas donde conseguimos la fase 2223 es muy estrecho y se debe controlar la temperatura del horno de síntesis con una precisión de muy pocos grados. La obtención por estado sólido es larga y costosa puesto que necesitamos de una etapa de precalcación en aire a 800°C durante unas 20 horas. Posteriormente se procede al prensado en pastillas del precursor y a su calcinación en aire a 836°C durante 50 horas. Se debe repetir el proceso de molturación, prensado y calcinación diversas veces para poder obtener la suficiente fracción de 2223. La T_c más baja del $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi_{2212} , $T_c=85$ K) se ve compensada con una mayor estabilidad y, por tanto, con un rango de condiciones de síntesis mucho más amplio.

Es por ello que se utiliza de forma extensiva en la fabricación de cables superconductores fabricados con la técnica del “*powder-in-tube*” (ver figura 5-39). Mediante el laminado y trefilado de pequeños tubos

de plata rellenos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ y su posterior tratamiento térmico conseguimos alinear uniaxialmente los cristales obteniendo altas corrientes críticas. Actualmente, se han fabricado por este método longitudes de cable superiores al kilómetro (American Superconductor¹³, EHTS¹⁴, THEVA¹⁵, Nexans¹⁶, etc.).

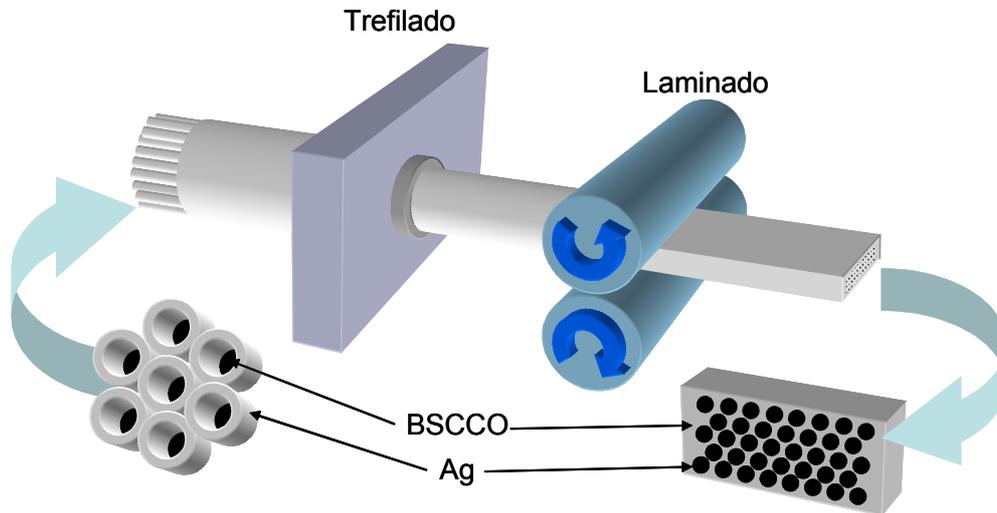


Figura 5-39.- Técnica del "powder-in-tube" para la obtención de cables superconductores.

El punto débil de este material, juntamente con su baja T_c , es la debilitación de la capacidad de anclaje de campos magnéticos a temperaturas por encima de 20 K. Las aplicaciones de alta temperatura se ven limitadas a dispositivos que no involucren campos magnéticos intensos, en cuyo caso debemos trabajar por debajo de dicha temperatura. Estudios recientes demuestran que esta limitación puede ser minimizada mediante la precipitación de fases secundarias en la matriz de 2212¹⁷.

En la práctica, la principal aplicación del Bi,Pb-2212 es servir de precursor para la síntesis de la fase 2223, que presenta mayor potencial. Se ha descrito¹⁸ que el dopaje con plomo, especialmente para x entre 0,2 y 0,4 promueve la formación de la fase 2223 cuya síntesis se estudia a continuación.

Se parte de las cantidades adecuadas de Bi_2O_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaCO_3 y CuO para obtener sendos lotes de $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ y $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Se sigue el procedimiento habitual de disolución, gelificación y combustión en placa. Para determinar la temperatura idónea de

calcinación se realizan ensayos al aire con temperaturas de 820, 840 y 860 °C durante 10 horas.

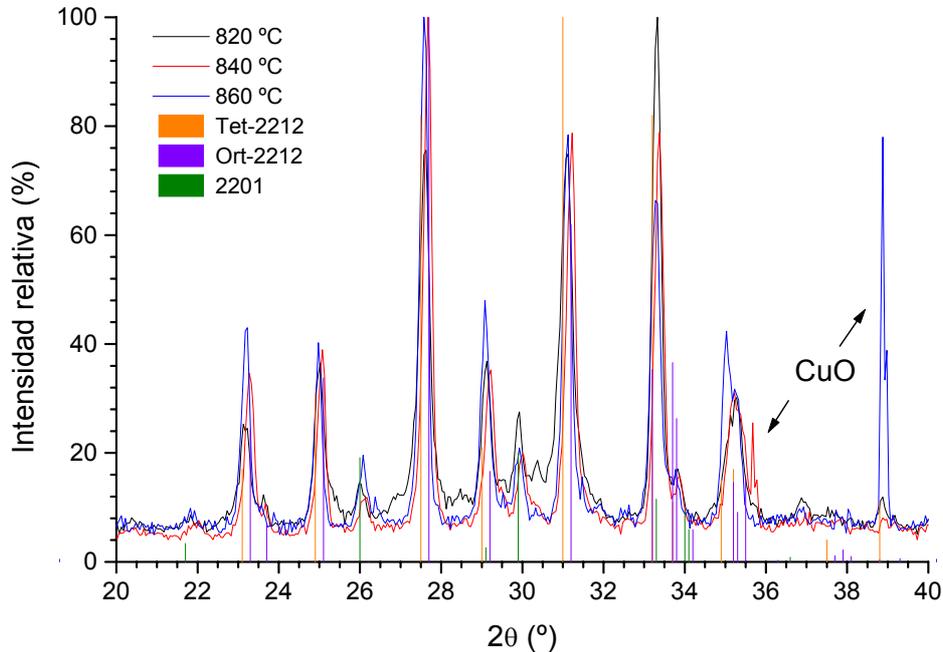


Figura 5-40 .- DRX para 2212 con x=0,2 a diferentes temperaturas de calcinación.

El intervalo de temperaturas de calcinación se centra sobre los 850 °C, temperatura a la cual el Pb presenta un máximo de solubilidad¹⁹. Al contrario que la síntesis por reacción en estado sólido, donde a temperaturas por encima o por debajo de la señalada no se produce la reacción completamente, en nuestro caso se observa la obtención de la fase deseada a una temperatura de 820 °C. Calcinaciones a mayores temperaturas provocan la aparición de señales en el difractograma que se han asignado a óxidos de cobre. Se escoge, en consecuencia, 820 °C al aire, como temperatura de síntesis.

Un análisis más detallado del espectro de difracción de rayos X (Figura 5-41) para la muestra de 2212 con x=0,2 calcinada al aire a 820 °C durante 10 horas, nos revela que la fase no aparece completamente pura puesto que se detectan picos que según Gibson *et al*²⁰ pertenecen a $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (en adelante 2201). Por otro lado, se acusa una transición desde la estructura ortorrómbica hacia una tetragonal, delatada por un desdoblamiento de los picos indexados como (h00) hacia (h00) y (0k0), así como por un ligero ensanchamiento en las

reflexiones (113), (115) y (117). Según la literatura, esta transición ocurre siempre que x es mayor del 0,1²¹.

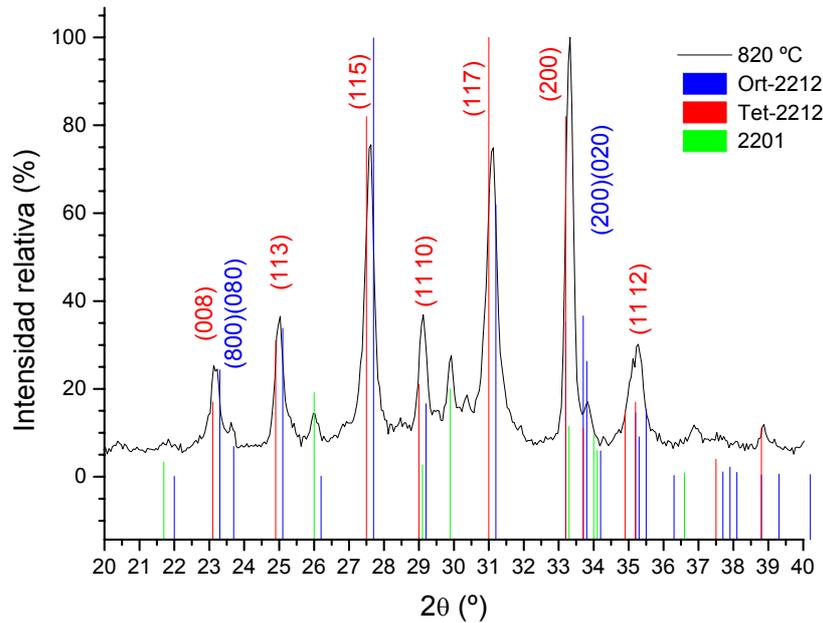


Figura 5-41 .- DRX de 2212 con $x = 0,2$. Tratamiento térmico al aire de 10 horas a 820 °C.

Si a continuación comparamos el mismo tratamiento para las dos composiciones, podemos ver que la que tiene un mayor contenido en plomo presenta un aspecto totalmente diferente:

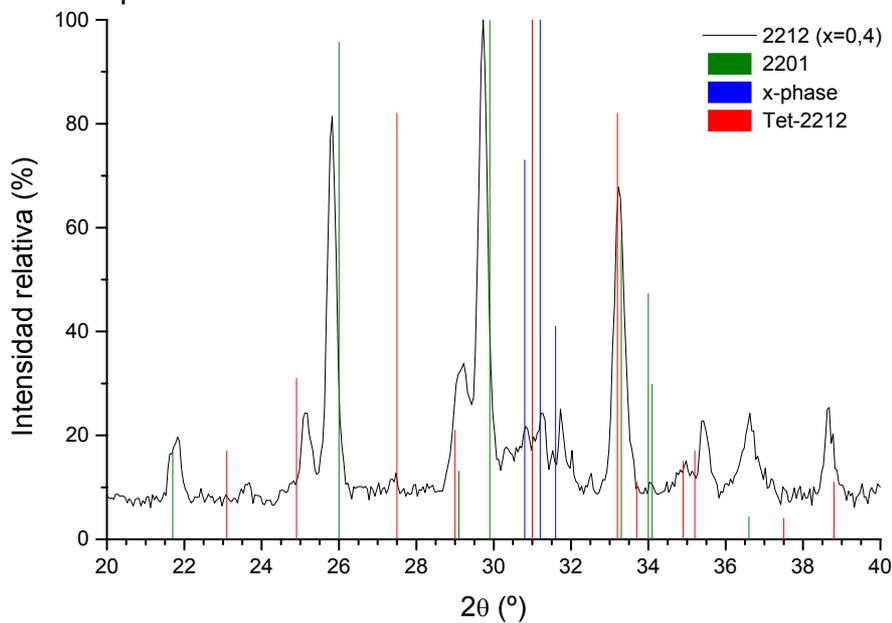


Figura 5-42 .- DRX de 2212 con $x = 0,4$. Tratamiento térmico al aire de 10 horas a 820 °C.

Prácticamente no se ha formado la fase 2212, mientras que hay un claro predominio de la fase 2201. También existen picos que se pueden atribuir al

$Pb_4Sr_5CuO_{10}$ (451 o x-phase). Esta fase se forma durante el recocido del precursor rico en plomo cuando el 2212 descompone formando el 451 y 2212 con bajo contenido en plomo. Al aumentar la temperatura la solubilidad del Pb aumenta y ambas especies reaccionan para formar de nuevo la fase 2212⁵. Este hecho parece indicar que el tratamiento térmico ha sido insuficiente. Se propone incrementar la temperatura del tratamiento para incrementar la solubilidad del Pb y mejorar el rendimiento del proceso. Este estudio se está llevando a cabo aún y por el momento no existen resultados destacables. Aunque se deben ajustar todavía más las condiciones de síntesis para los compuestos de $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_8$ para poder obtener la fase completamente pura, los resultados obtenidos hasta el momento son alentadores, especialmente en el caso de $x=0,2$, puesto que se reducen enormemente los tratamientos y tiempos de calcinación. Sirva de ejemplo la tabla mostrada a continuación.

Tabla 5-3.- Comparación entre métodos de obtención del $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_8$.

	Y. Iwai <i>et al.</i> ⁷	A.. Qidwai <i>et al.</i> ²²	H.L. Su <i>et al.</i> ³	A. Jeremie <i>et al.</i> ⁴	Este trabajo
Método de síntesis	Calcinación de nitratos	Calcinación de óxidos	Calcinación de óxidos	Calcinación de óxidos	AA
Precalcinación	800 °C, 24 h.	750 °C, 24 h.	750-850 °C, 24 h.	No	No
Prensado de pastillas	Si	Si	Si	Si	No
Molturación intermedia	Si	Si	Si	Si	No
Calcinación	740 °C, 24 h	860 °C, 72 h.	850 °C, 60 h.	720-780 °C(*) 840-860 °C(##) 144 h.	820 °C, aprox. 10 h.
Nº de ciclos de calcinación	3	1	2	1	1
Atmósfera	P _{O2} variable	Aire	Aire	Argón (*) Aire(##)	Aire

5.5 Bibliografía.

- ¹ JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. Fichas nº 75-0174 a la 75-0179.
- ² J.F.Q. Rey, E.N.S. Muccillo. **Lattice parameters of yttria-doped ceria solid electrolytes.** *Journal of the European Ceramic Society.* **24.** (2004). 1287 – 1290.
- ³ J. Li, Y. Wang, T. Ikegami, T. Mori, T. Ishigaki. **Reactive 10 mol %. RE₂O₃ (RE = Gd and Sm) doped CeO₂ nanopowders: Synthesis, characterization, and low-temperature sintering into dense ceramics.** *Materials Science & Engineering.* **B121.** (2005). 54 – 59.
- ⁴ H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto. **Ln_{1-x}Sr_xCoO₃ for the electrode of solid oxide fuel cells.** *Solid State Ionics.* **100.** (1997). 283 – 288.
- ⁵ JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. Ficha nº 49-0595.
- ⁶ A.Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. **Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃.** *Physical Review B.* **51(20).** (1995). 14 103 – 14 109.
- ⁷ J. Kirchnerova, D.B. Hibbert. **Vacancy ordering in La_{1-x}Sr_xCoO₃ prepared by calcination of freeze-dried powders of nitrates.** *Materials Research Bulletin.* **25.** (1990). 585 – 592.
- ⁸ JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. Ficha nº 48-0122.
- ⁹ A. Calleja, M. Segarra, I.G. Serradilla, X.G. Capdevila, A.I. Fernández, F. Espiell. **Exploring the polyvinyl method for preparing cuprates and manganites.** *Journal of the European Ceramic Society.* **23.** (2003). 1369 – 1373.
- ¹⁰ A.I. Fernández, A. Calleja, J.M. Chimenos, M.A. Fernández, X.G. Capdevila, M. Segarra, H. Xuriguera, F. Espiell. **Preparation of Ultra-Fine CuO: Comparison of Polymer Gel Methods and Conventional Precipitation Processes.** *Journal of Sol Gel Science and Technology.* **36.** (2005). 11 – 17.
- ¹¹ D. Dimos, P. Chaudhari, J. Manhart, F.K. Legoues. **Orientation dependence of grain-boundary critical currents in YBa₂Cu₃O_{7-δ}.** *Physical Review Letters.* **61.** (1988). 219 – 222.
- ¹² I.G. Serradilla, A. Calleja, X.G. Capdevila, M. Segarra, E. Mendoza, J. Teva, X. Granados, X. Obradors, F. Espiell. **Synthesizing the Y-123 / Y-211 composite by the PVA method.** *Superconductor Science and Technology.* **15.** (2002). 566 – 571.
- ¹³ <http://www.amsuper.com/products/htsWire/index.cfm>
- ¹⁴ <http://www.bruker-ehts.com/index.php?id=36>
- ¹⁵ http://www.theva.com/index.php?option=com_content&task=view&id=Itemid=12
- ¹⁶ <http://www.nexans.es/index/internet/Navigate.nx?id=1015>
- ¹⁷ H-L. Su, P. Majewski, F. Aldinger. **Precipitation and pinning in Pb doped Bi2212 ceramics.** *Physica C.* **249.** (1995). 241 – 246 .
- ¹⁸ A. Jeremie, K. Alami-Yadri, J.C. Grivel, R Flükiger. **Bi,Pb(2212) and Bi(2223) formation in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system.** *Superconductors Science and Technology.* **6.** (1993). 730 – 735.
- ¹⁹ P. Majewski. **Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag.** *Superconductors Science and Technology.* **10.** (1997). 453 – 467.

²⁰ K. Gibson, P. Ziegler, H.J. Meyer. **Syntheses of the Bi(Pb)-2212 high- T_c superconductor through a novel oxide nitrate route.** *Superconductors Science and Technology*. **17**. (2004). 787 – 790.

²¹ Y. Iwai, Y. Hoshi, H. Saito, M. Takata. **Influence of the oxygen partial pressure on the solubility of PbO in the (Bi, Pb)₂ Sr₂ Ca Cu₂ O_{δ+y} superconducting oxides.** *Physica C*. **170**. (1990). 319 – 324.

²² A.A. Qidwai, M. Humayun, M.W. Akhtar, D. Ahmad, A. Saghir. **Synthesis and x-ray powder diffraction analysis of high- T_c superconducting Bi_{1.6} Pb_{0.4} Sr_x Ca Cu₂ O_δ systems with x=1 and 2.** *Superconductors Science and Technology*. **6**. (1993). 803 - 806.