



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

4.2 Sr₂FeMoO₆.

4.2.1 Consideraciones previas.

En los apartados anteriores, se ha estudiado el efecto de los diversos parámetros de síntesis que pueden afectar a la técnica de calcinación de geles de acrilamida. Para ello se ha trabajado con un material interesante desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones pero sencillo estructuralmente hablando. Para continuar con el trabajo se propone la síntesis de un nuevo óxido esta vez con una estructura altamente ordenada y tres cationes diferentes, con químicas sensiblemente distintas. Esto permitirá determinar la idoneidad de la técnica en procesos de síntesis más complicados y, en cierta manera, establecer el rango de utilidad del proceso.

Se ha determinado mediante el diseño de experimentos que el único parámetro estadísticamente crítico en la síntesis por combustión de geles de acrilamida es la temperatura final de combustión. Basándonos en ese principio, se estudiarán los distintos factores que llevan a la síntesis del Sr₂FeMoO₆ de cara a conocer el intervalo de estabilidad del producto y no tanto para optimizar el proceso, puesto que éste viene modulado principalmente por la temperatura final de calcinación y no por el resto de parámetros. También buscaremos entender el mecanismo de formación del producto para poder modular las características finales del óxido.

4.2.1.1 Requisitos y formato de aplicación.

El hecho que la transición de fase para el Sr₂FeMoO₆ se dé a temperaturas superiores a los 400 K en lugar de los aproximadamente 300 K que presentan las manganitas simples, hace que este material sea más adecuado para aplicaciones en dispositivos que trabajan a temperatura ambiente o algo superior. En concreto, se intenta desarrollar la síntesis de esta doble perovskita para su aplicación en sensores en automoción.

Dichos sensores se manufacturan por serigrafía. El material final, deberá ser apto para realizar una tinta serigráfica, lo cual se traduce en un tamaño de agregados homogéneo y lo más pequeño posible. Se ha visto además que la magnetorresistencia depende en gran medida de los contactos intergranulares y, por consiguiente, interesa que la superficie de dichas regiones sea máxima y por tanto buscamos un tamaño de partícula lo más reducido posible, idealmente inferior a una micra.

Los criterios de aceptación del material vienen dados principalmente por su pureza y su magnetización. En el primer caso controlaremos mediante difracción de rayos X que no exista Fe metálico y que el porcentaje de SrMoO_4 sea menor del 10%³⁷. Asimismo, el producto debe quedar libre de otras impurezas como SrCO_3 , etc. Por su parte, las medidas de magnetización se consideran aceptables si la medida de susceptibilidad magnética da valores por encima del 90 % del valor teórico de $4 \mu\text{B}$ ³⁸.

4.2.1.2 Síntesis

Aunque se ha descrito con anterioridad la sistemática utilizada, la producción de la doble perovskita presenta algunas particularidades que conviene destacar. La síntesis comienza con el pesado de las cantidades estequiométricas necesarias de las sales de los cationes implicados: SrCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. A continuación debemos disolver estas sales en ácido diluido, obteniendo así la disolución madre o disolución de partida.

El siguiente paso consiste en la adición del monómero orgánico que luego formará el gel. En nuestro caso, el hierro y el molibdeno impedirían el proceso por lo que debemos neutralizar su efecto complejándolos con ácido etilendiaminotetraacético (H_4EDTA). En este punto la disolución presenta un pH muy ácido y el H_4EDTA no es soluble en estas condiciones, por lo tanto, hay que proceder a la neutralización con NH_4OH hasta que todo el complejante se ha disuelto. Ahora ya se puede proceder a la adición de la fracción orgánica que posteriormente polimerizará.

Hay que activar térmicamente la reacción para que la gelificación tenga lugar. En concreto, ésta ocurre entre los 70 – 80 °C. Como se puede ver por la DRX de un gel de SFMO, no ha habido cristalización o crecimiento cristalino alguno, exceptuando una señal que se corresponde con el SrMoO_4 . Partimos de un producto amorfo y nanométrico, siendo esta situación ventajosa para la obtención de un sólido de pequeño tamaño de partícula.

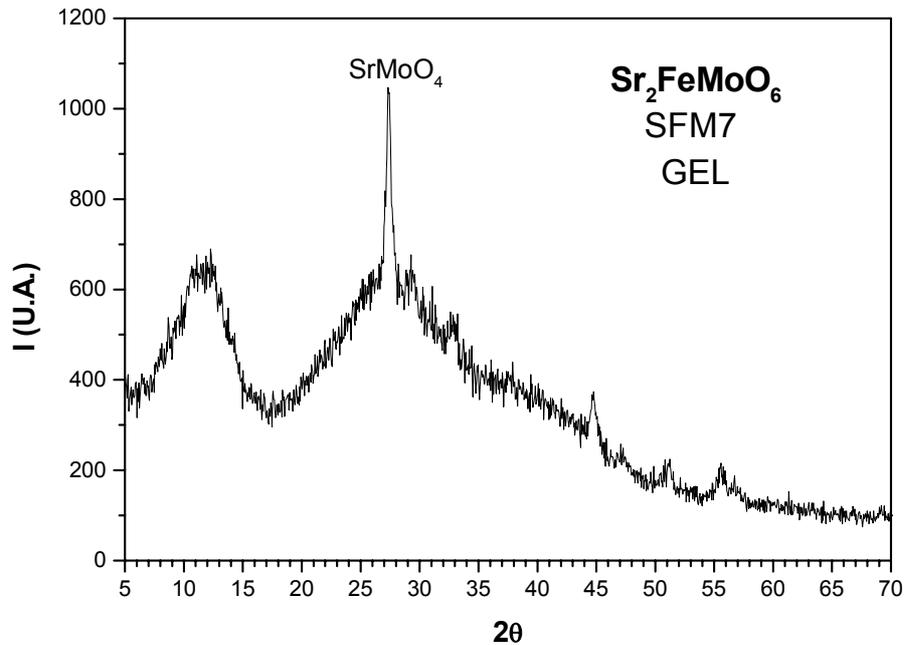


Figura 4-128 .- Diffractograma del gel de acrilamida.

Una vez obtenido el gel es necesario calcinarlo para obtener el precursor del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Se da el caso que al quemar la materia orgánica se desprende gran cantidad de gases que provocan un considerable aumento en el volumen de la muestra, resultando poco práctico introducir el gel en la mufla directamente, ya que la mayor parte del gel termina fuera del contenedor o bien obligando a que la cantidad calcinada cada vez sea más pequeña y ralentizando, por consiguiente, el proceso. Se hace necesario pues, una etapa previa de pre-calcinación en una placa calefactora donde eliminamos la mayor parte de materia orgánica en forma de CO_2 , NO_x , y vapor de agua. Al producto resultante se le denominará, en adelante, *cenizas* para diferenciarlo del óxido totalmente calcinado.

Estas cenizas son una mezcla de óxidos y carbonatos de los cationes de partida y restos de carbono no quemados en la pre-calcinación. Si estudiamos la composición de estas cenizas por DRX observamos la cristalización de SrMoO_4 y de SrCO_3 , mientras que no hay rastro de la presencia del hierro en el sistema. Esto indica que permanece en forma amorfa, probablemente como una mezcla de óxidos.

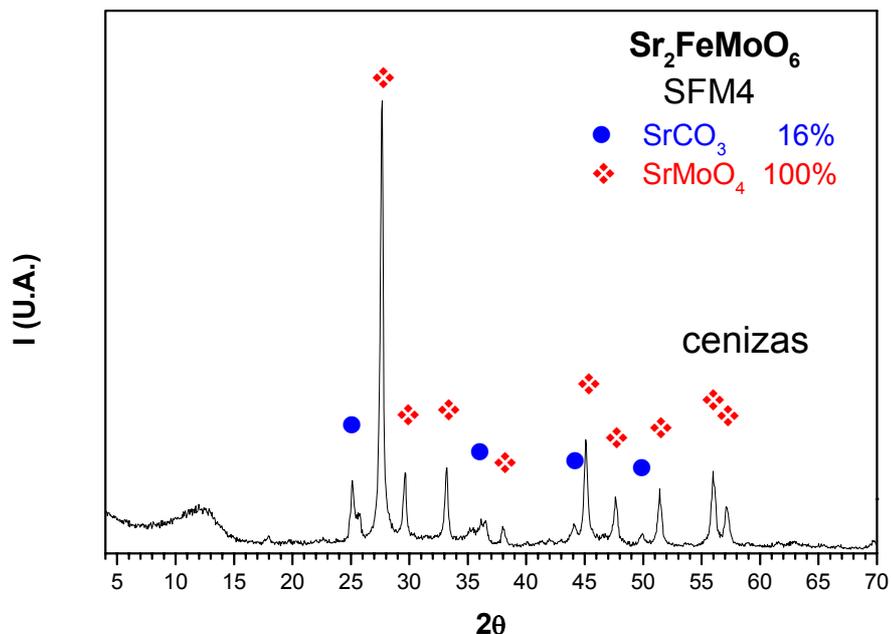


Figura 4-129 .- Difractograma de rayos X de las cenizas.

Microestructuralmente, el aspecto de estas cenizas es el de una esponja, ya que el gran desprendimiento de gases durante la combustión genera una gran cantidad de poros y canales interconectados. Esta estructura conlleva una gran superficie específica y una baja densidad. Estos factores se tendrán en cuenta más adelante.

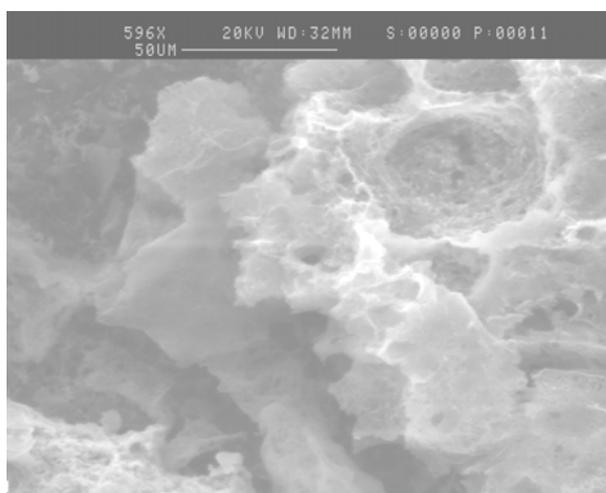


Figura 4-130 .- Micrografía de las cenizas.

Se requiere ahora una etapa de calcinación propiamente dicha. Durante la cual conseguiremos la reacción de los óxidos de partida para dar lugar al precursor, que consiste en una mezcla de SrMoO_4 y SrFeO_{3-x} , según se ha identificado mediante difracción de rayos X de polvo. ($\%A_i = A_i/A_{\text{maximo}}$).

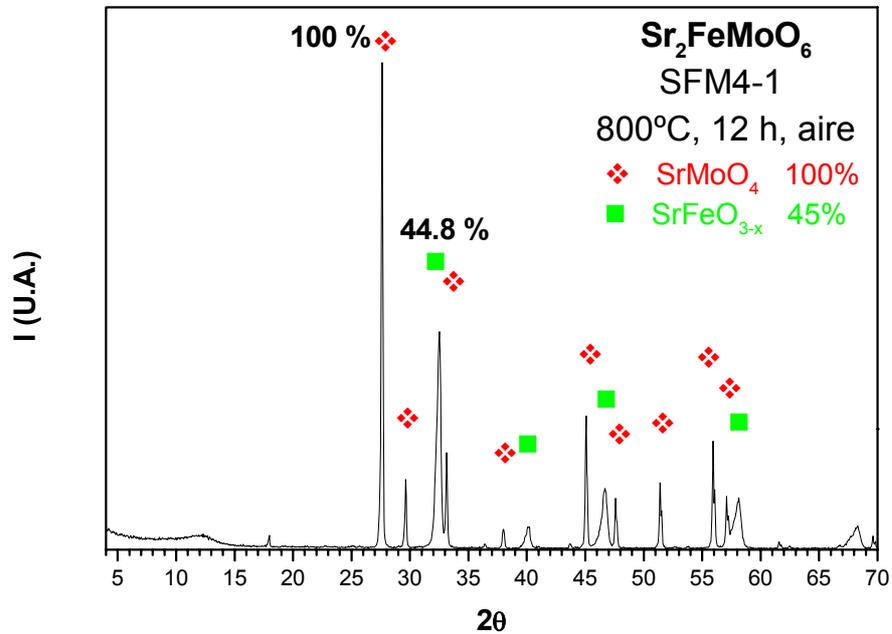


Figura 4-131.- Difractograma de rayos X de las cenizas calcinadas.

Vemos que tras este paso se ha acentuado la cristalización del SrMoO_4 presente en la muestra. Este hecho implica el crecimiento de los núcleos existentes de SrMoO_4 y dificulta el objetivo marcado de obtener partículas lo más pequeñas posible. Por otro lado, vemos que el hierro reacciona para dar una estructura de tipo perovskita que lo acerca más a la estructura del producto final, facilitando la posterior reacción de obtención del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. En este punto el carbonato de estroncio que se detectaba en el espectro de las cenizas ha desaparecido prácticamente en su totalidad, punto importante, ya que es un intermedio de reacción muy estable.

El proceso clave en la síntesis del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ llega a continuación. Se cree que en la doble perovskita el hierro se encuentra como Fe^{3+} y el molibdeno como Mo^{5+} , esto es, el hierro en estado de máxima oxidación y el molibdeno en un estado de oxidación menor, poco estable ya que tiene una gran tendencia a pasar a Mo^{6+} . Debemos pensar un tratamiento que además de permitir la

difusión y la ordenación de los cationes, sea lo suficientemente reductor para mantener el Molibdeno como Mo^{5+} sin reducir el hierro a hierro metálico.

Por DRX podemos ver el difractograma correspondiente a la fase obtenida a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de Ar/H_2 durante 8 horas.

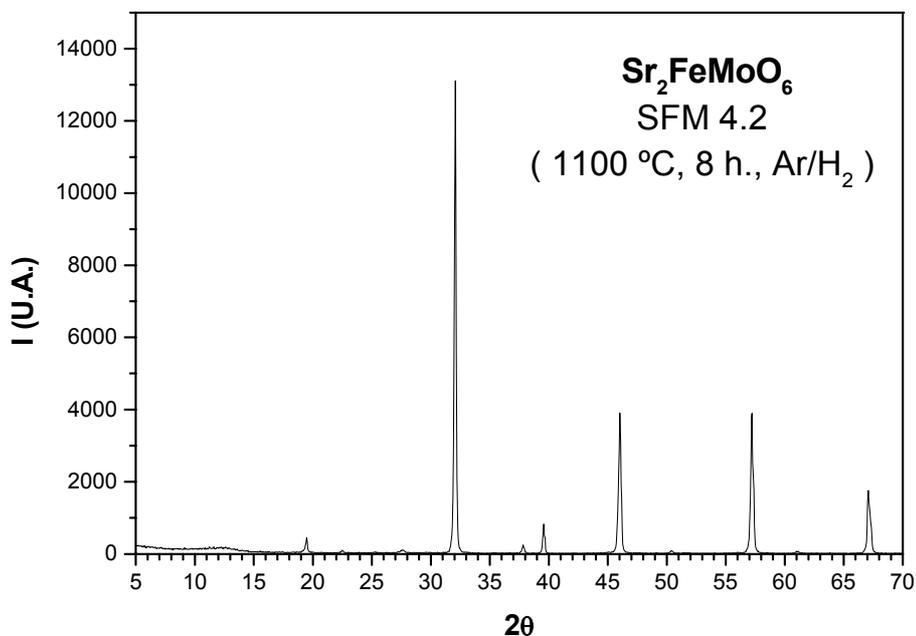


Figura 4-132 .- Difractograma de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

4.2.1.3 Mecanismo de reacción.

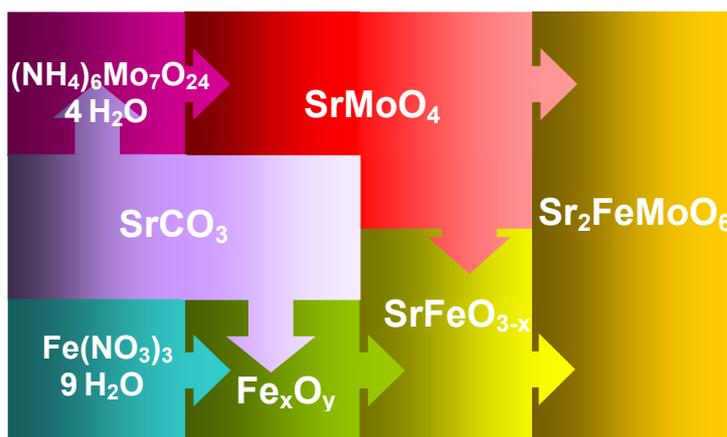


Figura 4-133 .- Esquema del hipotético mecanismo de reacción.

A partir del estudio de las condiciones de síntesis apuntadas anteriormente y los diversos factores que se discutirán en posteriores apartados, se propone un posible mecanismo mediante el cual la reacción puede tener lugar y que nos servirá como hipótesis inicial de trabajo.

A grandes trazos se propone que el SrMoO_4 formado en la precipitación posterior al secado y/o pre-calcinación del gel cristaliza. El SrCO_3 va descomponiendo en el rango de temperaturas que va de los 400 a los 750 °C, mientras se da una reordenación del hierro, amorfo hasta este momento para generar el SrFeO_{3-x} isoestructural con el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y que en un posterior tratamiento térmico en atmósfera reductora podrá incorporar al molibdeno (de estructura similar) para dar la doble perovskita que presentará propiedades magnetorresistivas.

4.2.2 Preparación del precursor.

A continuación se discutirá el efecto sobre el producto final de los factores más importantes que afectan a la síntesis del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

4.2.2.1 Disolución y efecto del ácido.

Una de las principales dificultades encontradas al realizar esta síntesis ha sido lograr una disolución estable de los cationes implicados. Los cationes, una vez disueltos serán reprecipitados en forma de sales. Un elemento importante será, pues, el medio en el que se crea la disolución y los contraaniones que ésta genera y que a la postre serán los que acompañen al hierro, al estroncio y al molibdeno una vez llevado el gel a sequedad.

Aunque, como se verá más adelante, el gel se forma a un pH aproximadamente neutro, se hace imprescindible la disolución de los cationes en medio ácido. Esto facilita la disolución del estroncio y permite la del molibdeno, que de otro modo resultaría imposible. Los requisitos que debe cumplir el ácido empleado son:

- No debe generar compuestos insolubles.
- Debe eliminarse fácilmente durante la calcinación en forma gaseosa.

Desde un punto de vista práctico se parte de la premisa que se debe minimizar el volumen de disolución final de cara a trabajar con un gel lo más pequeño posible lo cual hace que se prefieran que busquemos una gran solubilidad en las sales generadas.

A título de comparación, presentamos a continuación una tabla de solubilidades para sales de hierro y estroncio en agua. Cabe destacar que no son las condiciones reales que se dan en esta síntesis, pero se pueden asimilar a la situación de pH neutro comentada anteriormente. Los valores de solubilidad se dan para la valencia más estable del elemento, que es además de la que partimos en la práctica.

Tabla 4-41 .- Solubilidad en agua. (g/l) °C.

	NO ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
Fe ³⁺	150 ^{fría}	246 ⁰	440 ^{fría}	-	-
	↑↑↑	↑↑↑	Descom.	-	-
Sr ⁺	40 ⁰	104 ⁰	0,0113 ⁰	0,011 ¹⁸	36,9 ⁰
	100 ⁸⁹	198 ⁴⁰	0,0114 ³²	0,065 ¹⁰⁰	34,4 ⁹⁷

En la práctica, los ácidos más apropiados para nuestros propósitos son el HCl y el HNO₃ por la gran solubilidad de sus sales comparadas con el sulfúrico y el acético. Además, los dos pueden ser eliminados fácilmente al calentar la muestra en forma de HCl y de NO_x respectivamente.

Así pues realizamos sendos geles con cada uno de los ácidos propuestos para observar sus características.

4.2.2.1.1 Síntesis con HCl.

Se procede a la síntesis de un lote de Sr₂FeMoO₆ utilizando una disolución de HCl como disolvente. Conseguimos una disolución estable a pH aproximado de 6, pero antes de gelificar (sobre los 70 °C) se vuelve turbia y se observa la formación de un precipitado muy fino que se mantiene en suspensión. El proceso rinde un gel de color anaranjado, opaco, poco consistente, que en la placa quema con mucha dificultad. Tras un tratamiento térmico de 12 horas a 800 °C obtenemos un precursor de color negro fuertemente magnético, que analizamos por DRX.

Según el espectro de rayos X se identifica SrMoO₄ como producto mayoritario, además vemos otra colección de picos no identificables a priori. El hecho que sea magnético podría indicar la presencia de magnetita en la muestra, pero ésta no se distingue mediante DRX, al igual que ningún otro óxido de hierro.

Para descartar la presencia de cloruros, disolvemos una pequeña alícuota del lote SFM10 en ácido nítrico y le añadimos nitrato de plata. Se observa la precipitación de un sólido blanco que se puede asimilar a AgCl, prueba de la existencia de cloruros en el material. Lo más probable es que los picos no identificados pertenezcan a oxicloruros de molibdeno mixtos o no estequiométricos que no se encuentran en la base de datos del programa utilizado para interpretar los espectros (EVA).

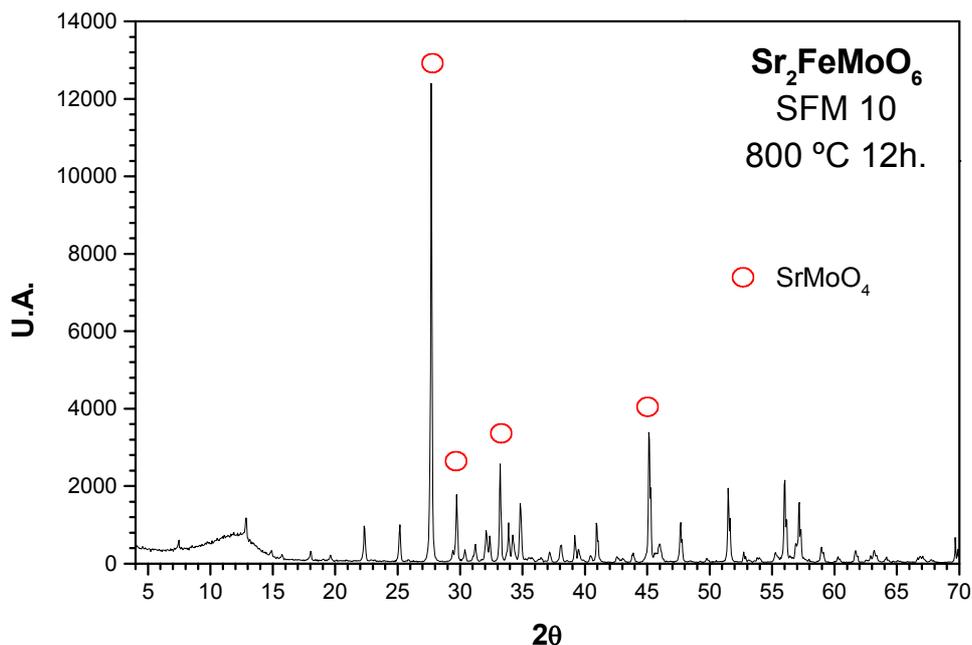


Figura 4-134 .- Diffractograma del precursor vía HCl.

Para comprobar que la aparición de estos picos “fantasma” pertenecen al producto de calcinación y no son debidos a la variabilidad del propio proceso de síntesis, repetimos la gelificación en medio clorhídrico, obteniendo idéntico resultado, como podemos observar en el difractograma siguiente:

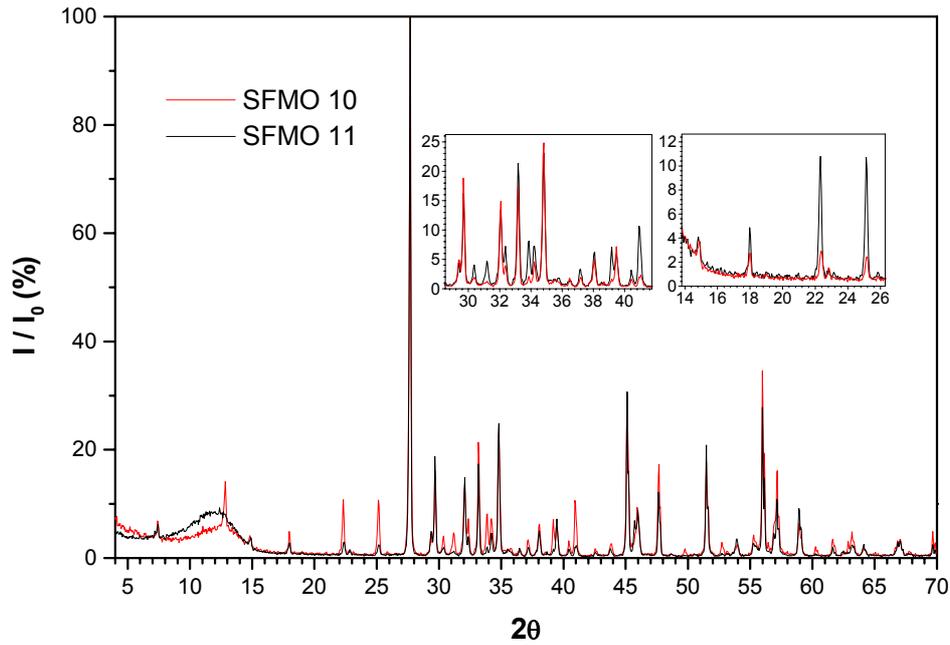


Figura 4-135.- Comparación de precursores de HCl.

Intentamos un nuevo tratamiento térmico para tratar de eliminar la impureza desconocida ya que según el mecanismo propuesto en el apartado 4.2.1.3 todo aquello que no sea SrFeO_{3-x} o SrMoO_4 dificultará la síntesis del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

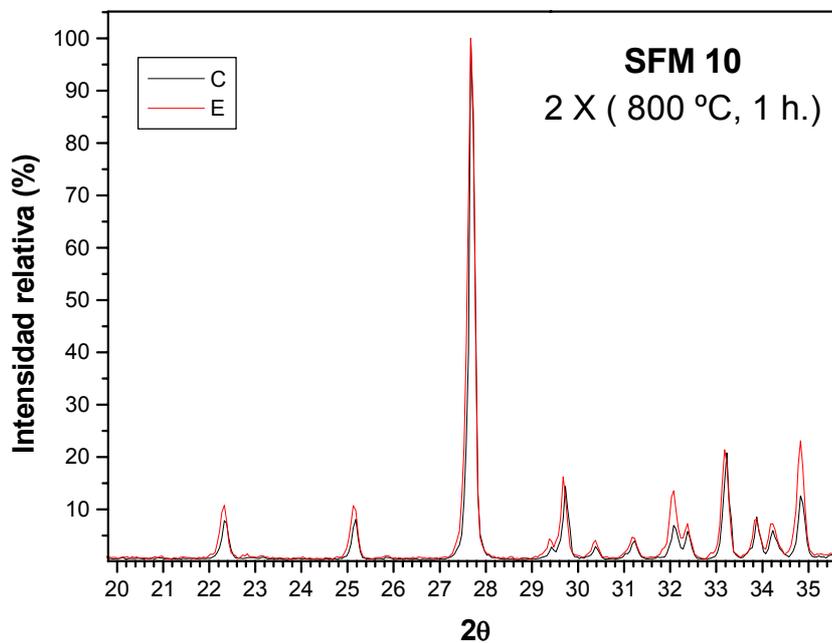


Figura 4-136.- Difractograma del segundo tratamiento térmico.

Según podemos observar en el difractograma anterior la intensidad relativa de los picos de la impureza no sólo no desaparece sino que se incrementa. Ante este hecho renunciamos a intentar la reducción del precursor ya que se debe

realizar un trabajo previo para adecuar el precursor, tal vez un barrido de temperaturas y tiempos para evitar la formación de la fase parásita, que complicará a posteriori la difusión de los cationes para formar la fase deseada. Esto puede implicar que el tratamiento de reducción se deba realizar durante más tiempo provocando un aumento del tamaño de partícula.

4.2.2.1.2 Síntesis con HNO_3 .

Se procede a la gelificación de un nuevo lote utilizando HNO_3 como ácido en la disolución de los componentes. Se obtiene un gel marrón claro, compacto y denso. La gelificación, a diferencia de lo que ocurre con el HCl , se da a partir de una disolución estable y que no precipita durante el proceso. La combustión en la placa es correcta y obtenemos unas cenizas que calcinamos en un tratamiento térmico estándar de $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h.

Una vez obtenido el precursor observamos que en su composición únicamente aparecen SrFeO_{3-x} y SrMoO_4 , no quedan rastros de carbonatos ni de los reactivos de partida.

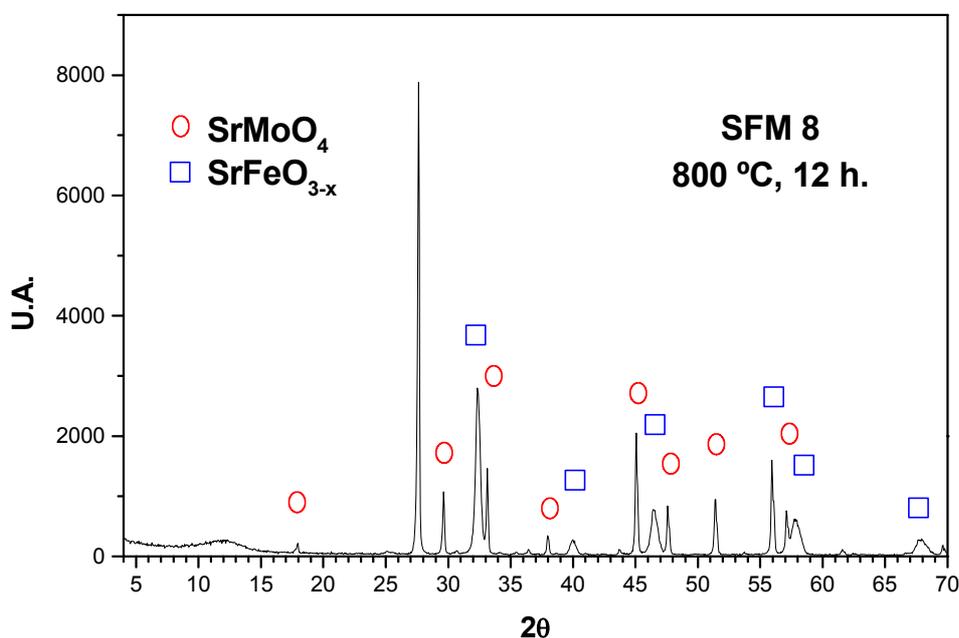


Figura 4-137 .- Diffractograma del precursor vía HNO_3 .

La composición parece adecuada para pasar al proceso de reducción. Además, el paso de gelificación ha sido más sencillo que en el caso de HCl ya que no se han presentado problemas de solubilidad ni de precipitación.

Teniendo en cuenta que trabajando con HNO_3 se obtienen mejores resultados, la síntesis del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se realizará con este ácido.

4.2.2.2 Estudio de las condiciones de gelificación.

4.2.2.2.1 Concentración de la disolución de partida.

Es muy interesante conseguir el mínimo volumen de gel, ya que así minimizamos la cantidad de AA y BAA a utilizar y al mismo tiempo disminuimos la emisión de gases de combustión. Para conseguir esto debemos concentrar la disolución al máximo, pero hay que tener en cuenta que una concentración excesiva de cationes puede malograr la gelificación ya que la gran fuerza iónica que la disolución tiene en ese caso es capaz de impedir el mecanismo radicalario que crea el gel o bien facilitar los mecanismos de nucleación que pueden provocar la precipitación prematura de algún compuesto.

Nos vemos en la necesidad de adoptar un compromiso entre la cantidad de cationes que podemos introducir en el sistema y la capacidad de formar el gel en condiciones adecuadas.

En ese sentido se han probado diferentes concentraciones que se detallan a continuación. Cabe señalar que entendemos por concentración de la disolución la suma total de moles de cationes introducidos en el volumen que presenta la disolución antes de gelificar.

Tabla 4-42 .- Concentración de las disoluciones iniciales.

Lote	[C ⁺] (M)	observaciones
SFM1	0,185	$\text{HNO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
SFM2	0,086	Idem
SFM4	0,172	Idem
SFM5	0,135	Idem
SFM8	0,441	Se parte de acetato de estroncio
SFM9	0,339	Se parte de acetato de estroncio
SFM10	0,104	$\text{HCl} + \text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \dots$
SFM11	0,121	$\text{HCl} + \text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \dots$
SFM12	0,150	Se parte de acetato de estroncio
SFM13	0,450	Se parte de acetato de estroncio

Una primera consecuencia de este ensayo es que la concentración máxima admitida en solución depende de la naturaleza de los contraaniones empleados. Se puede observar que al utilizar acetato de estroncio en lugar de carbonato, la carga de la disolución se multiplica en un factor 2 con respecto a los lotes iniciales e incluso un factor 5 frente a los geles de HCl. Este efecto puede ser debido a la naturaleza quelante del anión acetato que provoca una estabilización adicional a la del EDTA en la disolución permitiendo concentrarla mucho más antes de que se dé la precipitación o simplemente que la solubilidad del acetato de estroncio es mucho mayor reduciendo así la cantidad de solvente necesario.

Por otra parte, se ha podido comprobar que para concentraciones superiores a 0,2 M para los casos en los que se usa SrCO_3 y 0,5 M para los de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, la formación del gel simplemente no se da o bien obtenemos un gel fluido y sin consistencia del que consideramos que no cumple los requisitos estructurales adecuados, ya que si no se forma el retículo tridimensional correctamente, las burbujas que deben contener la disolución son necesariamente demasiado grandes para proporcionar un precursor de escala nanométrica.

Se ha considerado el hecho de caracterizar disoluciones más diluidas, basándonos en el concepto que a mayor dilución, menor cantidad de cationes existirá dentro del poro, lo que puede llevar a precursores con un tamaño de partícula aún más pequeño. Hay dos factores que nos han llevado a descartar esta vía y centrarnos en concentrar al máximo la disolución de partida, que son:

- Si la concentración tiende a cero, el volumen de líquido que hay que manipular se vuelve impracticable, disparándose el consumo de reactivos, de AA y BAA, para obtener una mínima cantidad de producto.

- Un tamaño de partícula nanométrico está activado frente a la difusión térmica. Esto en la práctica implica que cuanto más pequeña sea la partícula inicial más puede crecer por efecto de los tratamientos térmicos posteriores. En esta situación no compensa el esfuerzo de diluir la muestra puesto que puede darse la circunstancia que el tamaño final del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sea igual o incluso

mayor que al partir de disoluciones concentradas. En todo caso es una opción que queda por explorar.

4.2.2.2.2 pH final de la disolución.

Al comparar los diagramas de concentración frente al pH podemos adivinar cual será la principal dificultad con la que nos encontraremos a la hora de mantener todos los cationes en disolución de forma estable. Se da el caso que el molibdeno en solución precipita por debajo de $\text{pH} = 5$ en forma de MoO_3 , mientras que a un pH superior a 2,5 el hierro forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, insoluble. Como podemos observar las dos zonas de estabilidad no se solapan; en teoría no podemos obtener una disolución que contenga a la vez hierro y molibdeno en solución. El estroncio por su parte no presenta problemas ya que es soluble en casi todo el rango de pH y únicamente precipitará como $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a partir de pH 13.

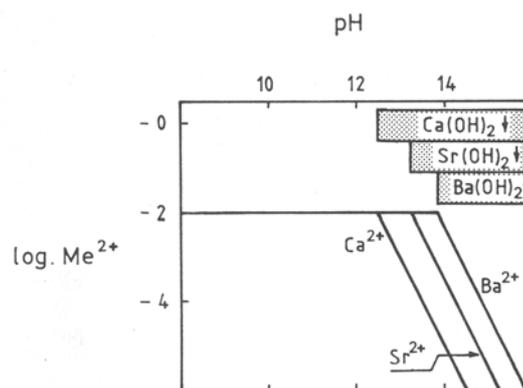


Figura 4-138.- Log C vs. pH para metales alcalinos.

Cabe resaltar también que no se puede formar el gel de acrilamida a pH inferiores a 3 o superiores a 10, ya que en estas condiciones no se da la gelificación del material. Este hecho todavía estrecha más la ventana útil que podemos aprovechar para la síntesis.

La solución pasa por delimitar una zona óptima de trabajo donde la probabilidad de encontrar un precipitado insoluble sea mínima o, si esto es imposible, complejar los cationes de manera que mejoremos sustancialmente su solubilidad mediante el desplazamiento del equilibrio de precipitación gracias a la formación de quelatos.

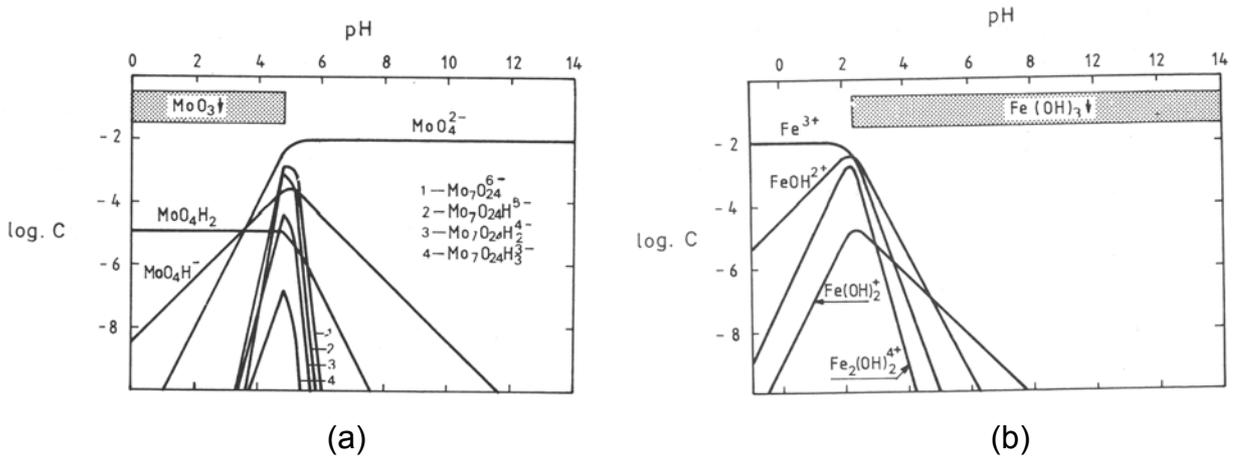


Figura 4-139 .- Log C vs. pH para (a) Mo y (b) Fe.

Podemos ver en la figura 4-139(a) que el molibdeno presenta un máximo de solubilidad a pH aproximadamente 5 o superior, donde la solubilidad del hierro es mínima, presentando especies en solución entre $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 4$ aunque con concentraciones muy bajas (10^{-6} M). Se postula la hipótesis que la zona de pH donde se podrá trabajar es entre $\text{pH} = 3$ y $\text{pH} = 6$, aunque será imprescindible complejar los cationes. Este hecho no representa una dificultad añadida ya que estamos obligados a secuestrarlos con EDTA, tal y como se ha mencionado anteriormente. La forma de encontrar el óptimo real de trabajo será crear una serie de geles a diferente pH y cotejar los resultados. Como resulta poco práctico llevar las disoluciones a un pH concreto, la sistemática se realizará al revés, es decir, utilizaremos el NH_4OH necesario para disolver todo el EDTA añadido, que será diferente en función de la cantidad de producto a sintetizar y de la concentración de cada caso, y una vez estabilizada la solución mediremos el pH. Con esta técnica se obtienen geles en un rango de pH entre 3,5 y 5,5. Para ver si existe alguna correlación entre el pH de síntesis y la concentración de la disolución de salida relacionamos estos parámetros con el siguiente gráfico:

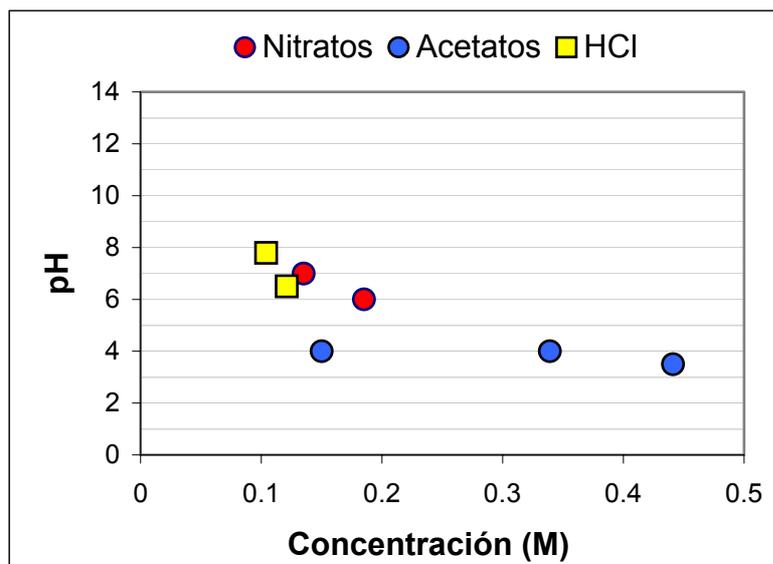


Figura 4-140 .- PH vs. concentración de partida.

En el gráfico se representan los pH y las concentraciones de geles típicos para cada tipo de composición de partida.

Se pueden observar dos efectos interesantes:

En primer lugar parece existir una cierta correlación entre concentración y pH de síntesis. Parece ser que cuanto más concentrada es la muestra, menor pH necesita para estabilizar la solución. Esto puede relacionarse con la estabilización del hierro en solución, ya que con disoluciones concentradas puede formarse más fácilmente un coloide de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, coloide que, por otro lado, se ha observado experimentalmente al añadir un exceso de NH_4OH para disolver el EDTA. Al aumentar la concentración facilitamos la precipitación del hierro, por lo que para poder mantenerlo disuelto necesitamos desplazar el equilibrio hacia especies iónicas. Esto se consigue acidificando el medio.

El otro suceso a destacar es que realmente se detecta el efecto quelato de estabilización de cationes. Podemos comprobar cómo, al utilizar acetato como contraión para el estroncio, lo que provocamos es una disminución del pH de gelificación. Esta disminución podría ser debida a una coordinación molibdeno-acetato preferente a la del hierro-acetato. Al fijar el molibdeno se puede trabajar a pH más ácido ya que no habrá precipitación de este catión. De todas formas, la explicación exacta requiere su tratamiento mediante modelos

computacionales como el software AQUASOL o similares que exceden las motivaciones del presente trabajo.

4.2.2.2.3 Concentración de monómero y reticulante.

La síntesis de nanopartículas puede llevarse a término mediante un gran abanico de técnicas ya implementadas. La novedad en la síntesis aquí propuesta es la introducción de la acrilamida como formadora de geles y la posterior obtención del sólido nanométrico a moderadas temperaturas. En nuestro caso, las proporciones de AA y BAA se han tomado de la bibliografía existente³⁹ y se han fijado en un 10 % p/v de acrilamida sobre el volumen final de la disolución y un 12,5 % p/p de bisacrilamida sobre el peso de AA añadido.

Se ha comentado que el tamaño final de partícula puede estar relacionado con la concentración de la disolución, pero otro factor que podría estar implicado es el volumen de los poros generados al gelificar, dado que, para una misma concentración, un intersticio mayor puede generar una partícula de precursor de mayor tamaño. Sería pues deseable optimizar esta relación y estudiar lo que sucede al variar la proporción de estos dos elementos, alterando así las propiedades características del gel como su viscosidad, porcentaje de materia orgánica frente a producto, etc. Por nuestra parte, estudios en este sentido han mostrado que no es un parámetro crítico en exceso (ver apartado 4.1.3), ya que el posterior tratamiento térmico al que se ve sometido el material diluye las posibles diferencias de partida que pueda tener el producto.

De hecho, creemos que este factor influirá en mayor medida sobre la facilidad con la que el gel se quemará que sobre el tamaño final del producto. Es por esto que se tratará más adelante, al estudiar el sistema de calcinación del gel.

4.2.2.3 Estudio de las condiciones de pre-calcinación.

4.2.2.3.1 Obtención de las cenizas.

El paso siguiente a la obtención del gel es la pre-calcinación de éste tal y como se ha descrito en el apartado 4.2.1.2.

El proceso normal comienza con la partición del gel en pequeños fragmentos de cara a aumentar la superficie de contacto con la placa. Una vez

desmenuzado, el gel se pasa a una placa calefactora capaz de calentar el sistema hasta los 350 °C aproximadamente. En este punto aplicamos calor y al elevarse progresivamente la temperatura se observa cómo aparece un desprendimiento, primero de vapor de agua y más adelante de NOx, fácilmente identificable por su color pardo-rojizo característico. De forma paralela se ve cómo el gel se oscurece hasta que tenemos un producto negro y que se ha hinchado gracias al desprendimiento de gases. Si seguimos calentando, se puede apreciar que el gel, ya seco, sufre una ignición, generalmente con ausencia de llama, y se provoca una brasa, mantenida gracias a que la propia acrilamida actúa de combustible. Es en este paso donde se quema la mayor parte de la materia orgánica y nos queda un precursor, formado por SrMoO₄ y SrCO₃. No aparecen señales de hierro, por lo que se le supone en forma amorfa. Los picos del molibdeno aparecen ensanchados con respecto a lo que es habitual para un material bien cristalizado. Este efecto se produce siempre que se realiza un difractograma sobre una sustancia con tamaño de cristalito por debajo de la micra, indicativo del pequeño diámetro que presenta el SrMoO₄.

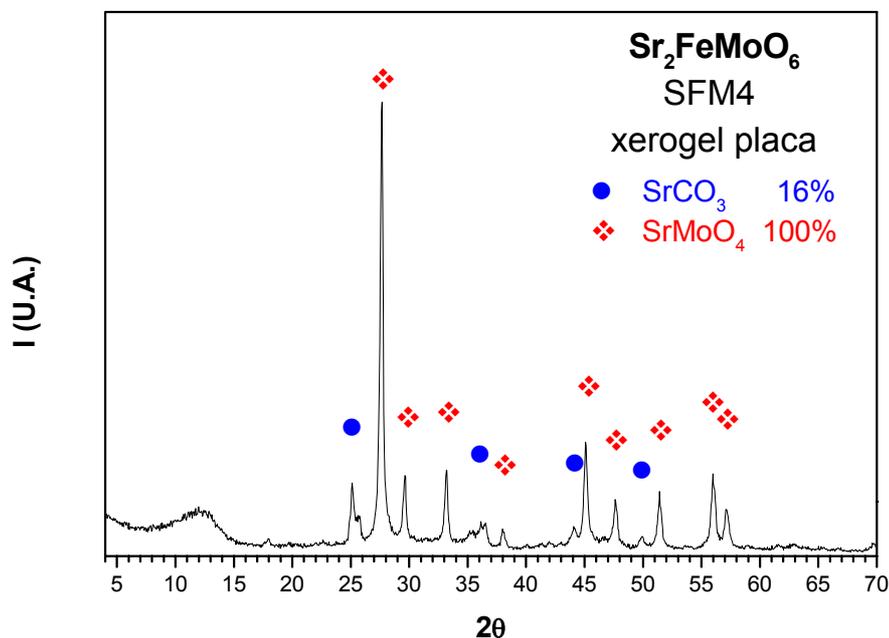


Figura 4-141 .- Difractograma de las cenizas.

Podemos aproximar este diámetro a partir de la fórmula de Scherrer:

Tabla 4-43 .- Tamaño de SrMoO₄ según Scherrer.

Reflexión	1 1 2	2 0 0
Intensidad (%)	100	20
2θ	27,66	33,18
FWHM	0,260	0,266
$\langle L \rangle_{hkl}$	39 nm	37 nm

Se ha observado un fenómeno que se debe destacar. Cuando la combustión se da en atmósferas empobrecidas en oxígeno, bien sea porque ocurre de forma muy rápida, porque existe mucho material a quemar o no llega el oxígeno a todo el gel, se produce una acumulación de CO o CO₂ en el medio, pudiendo darse la situación en la que el ambiente actúe como reductor provocando que una fracción de las cenizas se conviertan en Sr₂FeMoO₆, como se ve en el siguiente ejemplo:

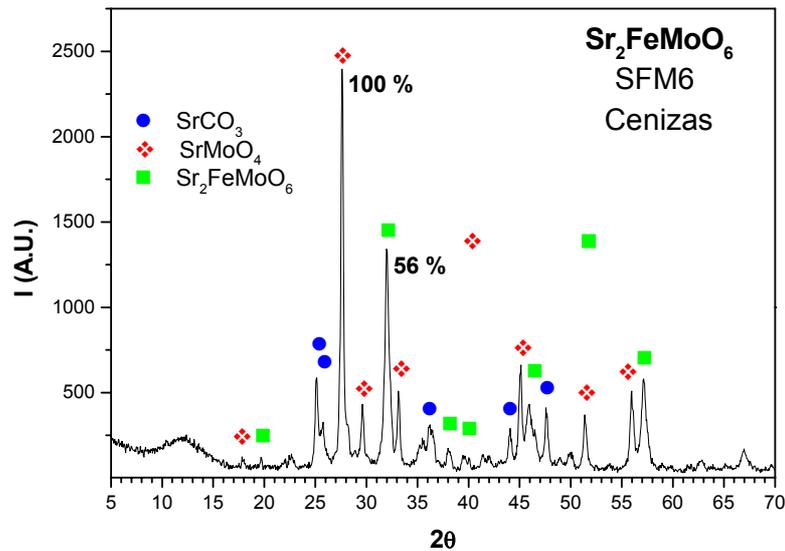


Figura 4-142 .- Difractograma de cenizas ricas en Sr₂FeMoO₆.

Desgraciadamente, no podemos aprovechar este caso para producir directamente la doble perovskita. Si intentamos llevar a cabo la combustión en una atmósfera controlada, de manera que la proporción de comburente sea mínima, nos encontraremos con que no se puede eliminar la materia orgánica en forma de CO₂ puesto que no existe oxígeno para eliminar el carbono, quedando retenido en nuestro producto. Posteriores tratamientos térmicos

pueden dar lugar a la grafitización de ese carbono quedando entonces introducido dentro de la muestra y perjudicando sus propiedades eléctricas y magnéticas, ya que al ser conductor cortocircuita los contactos intergranulares.

4.2.2.3.2 Sistema de precalcinción.

A continuación intentaremos establecer las mejores condiciones de precalcinción. Para ello realizaremos en paralelo un ensayo de autoignición en una placa caliente (P) y en una mufla (M, 500 °C, 30 min.). Además, para testar la influencia del porcentaje de combustible durante la combustión, se someten a tratamiento térmico muestras con diferente cantidad de acrilamida. El esquema del estudio es el siguiente:

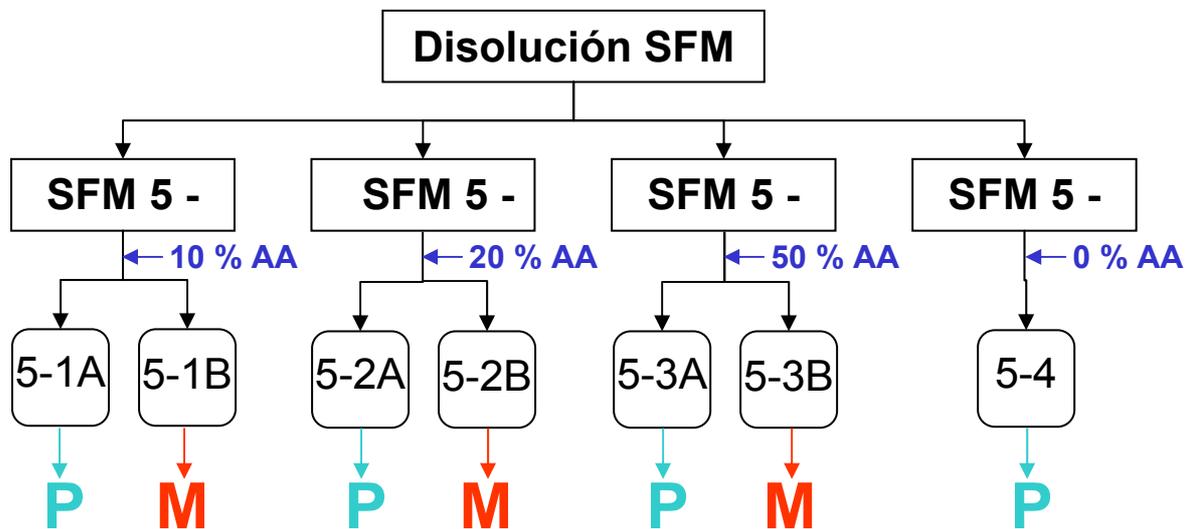


Figura 4-143 .- Esquema del ensayo de calcinación.

La razón por la que escogemos 500 °C, es que es la temperatura a la que ya se ha completado la combustión de la materia orgánica, aunque se justificará detalladamente más adelante.

Tal y como cabría esperar, a medida que el porcentaje de monómero crece, el gel presenta una apariencia más rígida, deja de tener aspecto de goma para parecerse más a un plástico. Durante la combustión se percibe cómo el proceso es más lento según incrementamos la cantidad de materia orgánica. Para un 20 % de AA el gel no produce llama alguna y para un 50 % la autoignición del gel es muy breve. La muestra SFM5-4, a la que no se ha

añadido acrilamida, se deja evaporar a sequedad para estudiar la posible formación de un gel de EDTA. Mientras dura la evaporación del disolvente, la muestra se vuelve turbia y acaba por formar una espuma que se incendia, provocando pequeñas explosiones (seguramente debido a la presencia de nitratos amónicos que descomponen de esa manera en presencia de materia orgánica). Llegados a este punto detenemos el secado.

Presentamos a continuación las comparaciones entre los distintos tratamientos, así como el difractograma de rayos X de la muestra con 0 % de acrilamida.

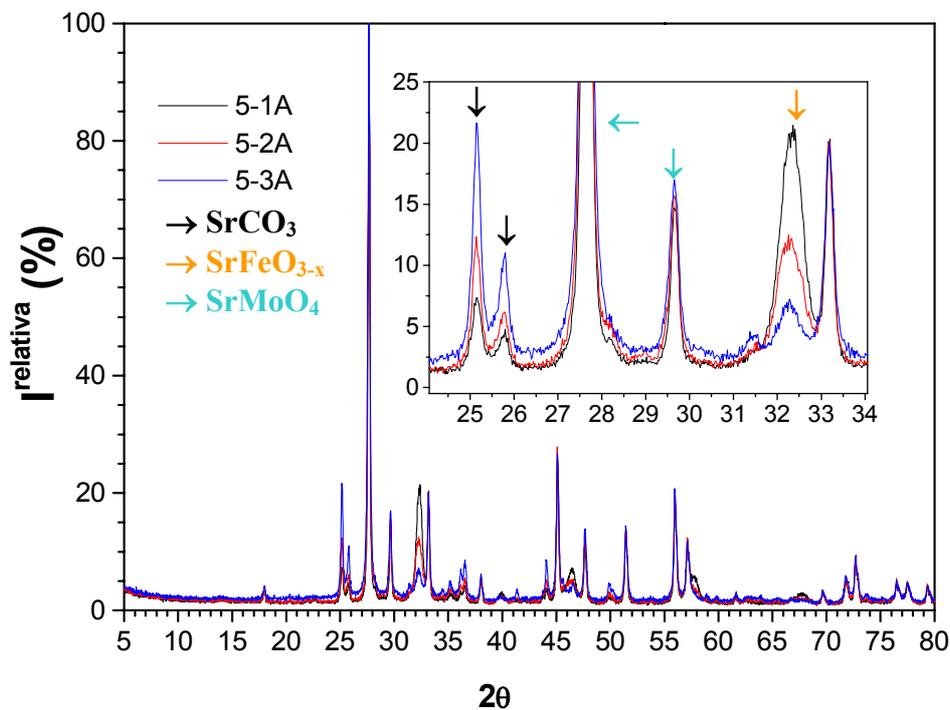


Figura 4-144.- Difractogramas para los distintos tratamientos de precalcinación.

Podemos apreciar que existe una correlación clara entre la cantidad de combustible presente en el gel y la composición de las cenizas después de la precalcinación. Distinguimos que al aumentar el contenido de acrilamida, la proporción de carbonato de estroncio en la muestra es mayor, así como se advierte una clara disminución del SrFeO_{3-x} a medida que la combustión se vuelve más fría y lenta. Para los geles quemados en la mufla también se observa esta tendencia. Podemos afirmar entonces que el aumento del porcentaje de acrilamida no es beneficioso para la síntesis del Sr₂FeMoO₆ puesto que genera unas cenizas ricas en carbonatos y disminuyen la formación

del SrFeO_{3-x} , lo que redundará a la larga en la necesidad de aplicar tratamientos térmicos más largos o a mayor temperatura.

La comparación entre métodos de ignición también muestra diferencias según se lleve a cabo en la placa calefactora o en la mufla:

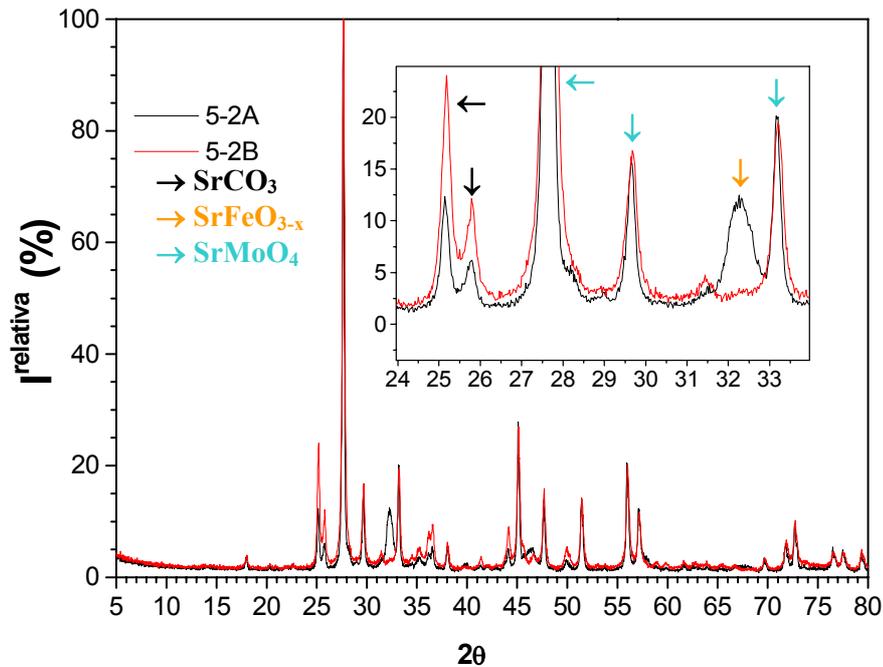


Figura 4-145.- Difractogramas de comparación entre precalcinación en placa y en mufla.

Para todas las muestras tratadas en la mufla se detecta un porcentaje mayor de carbonato y menor de SrFeO_{3-x} que en sus análogas quemadas en la placa. Se demuestra así que la hipótesis de que el tratamiento en la mufla, que en principio se podría pensar más efectivo por la mayor temperatura y homogeneidad térmica del horno frente a la placa, es falsa.

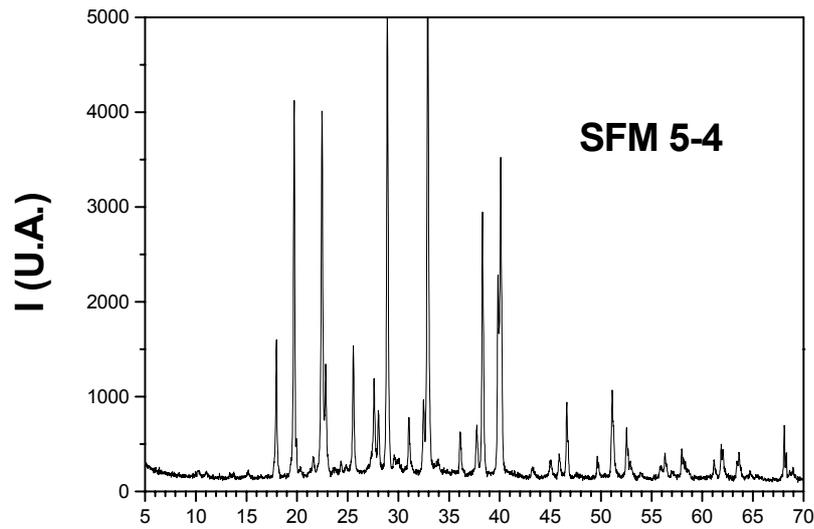


Figura 4-146.- Difractograma de la muestra con 0% de AA.

Por lo que respecta a la fracción 5-4, podemos ver en el difractograma anterior que no existe señal de carbonatos, los picos más intensos son debidos a nitratos de estroncio y de amonio. Dado que la desecación de la disolución en estas condiciones puede llegar a ser un tanto peligrosa, se desiste de continuar por esta vía, ya que no será un método práctico para obtener grandes cantidades de Sr_2FeMoO_6 .

Podemos concluir que la precalcinación en una placa calefactora de geles de acrilamida al 10 %, es la opción más satisfactoria puesto que nos ofrece unas cenizas de mayor calidad.

Todos los datos de presencia de carbono en las muestras vienen confirmados por el análisis de C y N, realizados sobre las cenizas obtenidas, mediante técnicas cromatográficas de análisis elemental. Los valores obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4-44.- Contenido en C y N de las cenizas.

		C (%)		N (%)	
SFM 5 1A	10 % AA (P)	1,983	2,015	0,3380	0,348
SFM 5 2A	20 % AA (P)	3,346	3,317	0,6130	0,615
SFM 5 3A	50 % AA (P)	16,092	17,925	6,6100	6,572
SFM 5 1B	10 % AA (M)	1,949	1,964	0,2680	0,248
SFM 5 2B	20 % AA (M)	4,097	3,712	0,8580	0,629
SFM 5 3C	50 % AA (M)	2,831	3,714	0,3030	0,290
SFM 5 4	gel EDTA	1,204	1,378	26,3330	26,128
SFM 4 TT	800 °C 10 h.	0,293	0,277	0	0

Podemos ver que las medidas de carbono se ajustan al perfil observado por difracción. A modo de comparación se adjunta también el valor obtenido para un tratamiento de calcinación. Se debe notar que el valor de carbono que queda en este punto no es nulo, aunque sí notablemente inferior al producto sin calcinar.

4.2.2.4 Estudio de las condiciones de calcinación.

Se ha citado anteriormente que la magnetorresistencia es un fenómeno altamente dependiente de la cantidad y calidad de las interfases entre partículas. Así pues, cualquier elemento que pueda variar las propiedades de los contactos intergranulares modificará la magnitud de la magnetorresistencia que presenta el material. En ese sentido, el carbono supone un inconveniente puesto que al ser conductor cortocircuita las interfases provocando una disminución del “spin-tunneling” y debe ser eliminado de los precursores antes de proceder a la reducción del precursor. Como hemos visto anteriormente, la cantidad de carbono y de nitrógeno que queda en las cenizas después de su precalcinación, es aproximadamente 20000 ppm y 3400 ppm respectivamente, procedentes del SrCO_3 y de los restos de la combustión incompleta de la materia orgánica. Estos valores son excesivamente elevados y recomiendan la realización de un tratamiento térmico en atmósfera oxidante para minimizarlos.

4.2.2.4.1 Estudio calorimétrico de descomposición de geles.

Para poder establecer las condiciones adecuadas de calcinación, se estudia la combustión del gel mediante técnicas de calorimetría diferencial (DSC). Llevamos a cabo sendos ensayos sobre el mismo gel de partida variando la atmósfera. En un caso utilizamos aire sintético mientras que para el otro se usa oxígeno. Para todas las pruebas se trabaja con un caudal de gas de 50 ml min^{-1} y una rampa de calentamiento de 10°C min^{-1} .

A continuación se muestran dos ejemplos de los experimentos, así como una tabla donde se resumen los resultados obtenidos.

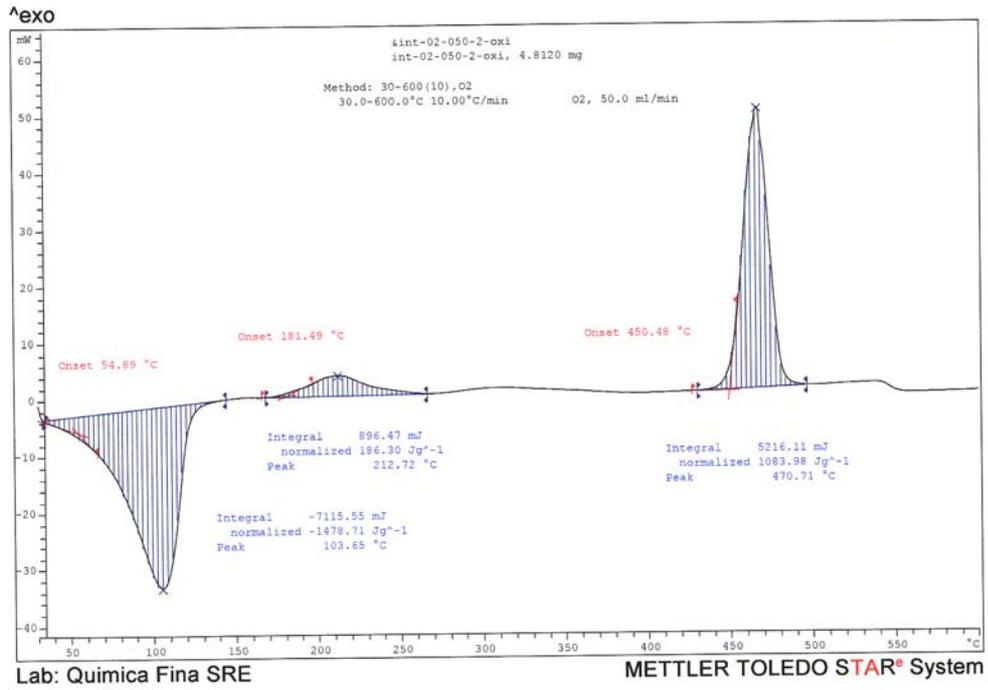


Figura 4-147 - DSC de un gel de Sr₂FeMoO₆ calcinado en O₂.

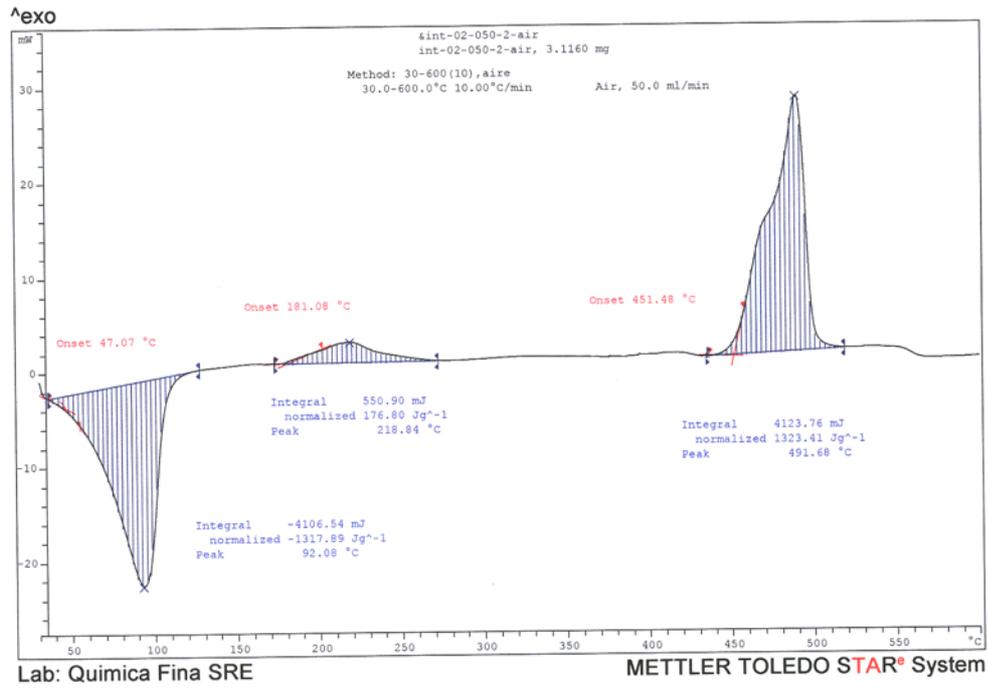


Figura 4-148 .- DSC de un gel de Sr₂FeMoO₆ calcinado en aire.

Tabla 4-45 .- Valores obtenidos del ensayo de DSC .

		Pico endotérmico	Pico exotérmico1	Pico exotérmico 2
Aire 1	Onset (°C)	47,1	181,1	451,5
	E (J g ⁻¹)	-1317,9	176,8	1323,4
	Pico (°C)	92,1	218,8	491,7
Aire 2	Onset (°C)	59,1	179,2	475,2
	E (J g ⁻¹)	-1636,5	235,7	2172,2
	Pico (°C)	100,6	220,8	498,9
O₂ 1	Onset (°C)	54,9	181,5	450,5
	E (J g ⁻¹)	-1478,7	186,3	1084,0
	Pico (°C)	103,7	212,7	470,7
O₂ 2	Onset (°C)	66,08	186,53	459,29
	E (J g ⁻¹)	-1482,3	163,0	1429,2
	Pico (°C)	104,8	222,0	486,0

Según se puede apreciar en los espectros existen tres procesos básicos. El primero de ellos es una etapa endotérmica que muestra un valle sobre los 100 °C correspondiente a la deshidratación del gel. El segundo pico, esta vez exotérmico, es característico en la combustión de polímeros orgánicos, tiene lugar sobre los 220 °C y se asigna a la oxidación parcial de las cadenas poliméricas. Esta señal nos marca, por ejemplo, el paso de grupos CH_x y grupos amida a especies más oxidadas como carbonilos, etc.

Hasta el momento las dos series de experimentos rinden resultados similares, siendo en el segundo pico exotérmico donde aparecen las diferencias. En el primer caso el pico aparece desdoblado alrededor de los 495 °C; esto es indicativo de que coexiste más de un proceso en esta zona de temperaturas, En concreto aquí se da la desnitración del material junto con la combustión total de la materia orgánica que nos lleva a la transformación de las cenizas en el precursor. Si ahora miramos el perfil del experimento con O₂, sólo se puede apreciar un único pico, que además es más estrecho y se da a temperaturas ligeramente menores (sobre los 480 °C). Esta circunstancia implica que los dos

procesos descritos anteriormente, se dan de forma simultánea y además de forma más rápida al quemar el gel en O₂ que al hacerlo en aire.

En cualquier caso, el tratamiento térmico debería llevarse a cabo a temperaturas por encima de 500 °C para eliminar completamente el carbono (siempre que no aparezca como carbonato) y preferentemente en atmósfera de oxígeno. Sin embargo, para poder calcinar en oxígeno necesitamos un reactor estanco, que sea capaz de resistir las temperaturas de combustión y un filtro que evite que las partículas se vean arrastradas por la corriente de gas. A pequeña escala, la complicación experimental que introduce trabajar en atmósfera controlada no compensa la relativamente pequeña mejoría en las condiciones de la síntesis.

4.2.2.4.2 Descarbonatación del precursor.

Desde la perspectiva de eliminar el carbono, bien se encuentre en forma de carbonato de estroncio como de hollín, se plantea la posibilidad de suprimirlo en un único tratamiento térmico. Éste debe realizarse a temperaturas superiores a 500 °C puesto que a esa temperatura aún no se ha descompuesto el carbonato. A tal efecto realizamos un barrido de temperaturas para conseguir la desaparición del carbono a la mínima temperatura. También se explora la posibilidad de calcinar las cenizas en atmósfera de oxígeno.

En la práctica realizamos la combustión en una mufla durante 10 horas para las diferentes temperaturas. El experimento con atmósfera controlada se lleva a cabo en un horno tubular con un flujo de oxígeno industrial (99,5 % de pureza). A continuación cuantificamos la cantidad de carbonato presente como la relación de intensidades que existe entre la señal de carbonato y el pico de SrMoO₄, que es el mayoritario en el difractograma de rayos X.

$$\% \text{ SrCO}_3 \text{ Relativo} = \left(\frac{I_{\text{SrCO}_3}}{I_{\text{SrMoO}_4}} \right) \times 100$$

Los valores así obtenidos son:

Tabla 4-46 .- % de carbonato presente detectado por DRX.

	T	% SrCO ₃
SFM2-0	400	16,9
SFM2-1	650	3,5
SFM2-2	750	1,8
SFM2-9	800	0,9
SFM2-3 *	675	6,75

* calcinación en atmósfera de O₂

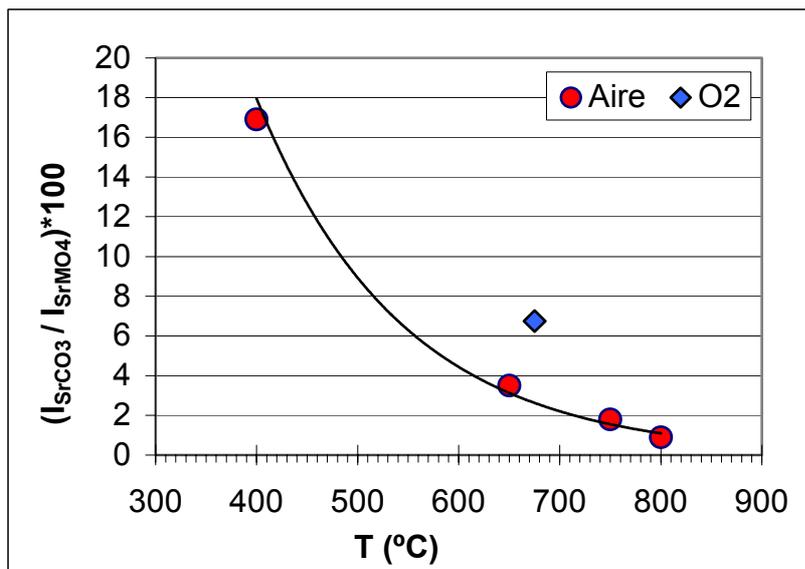


Figura 4-149 .- Descarbonatación de las cenizas.

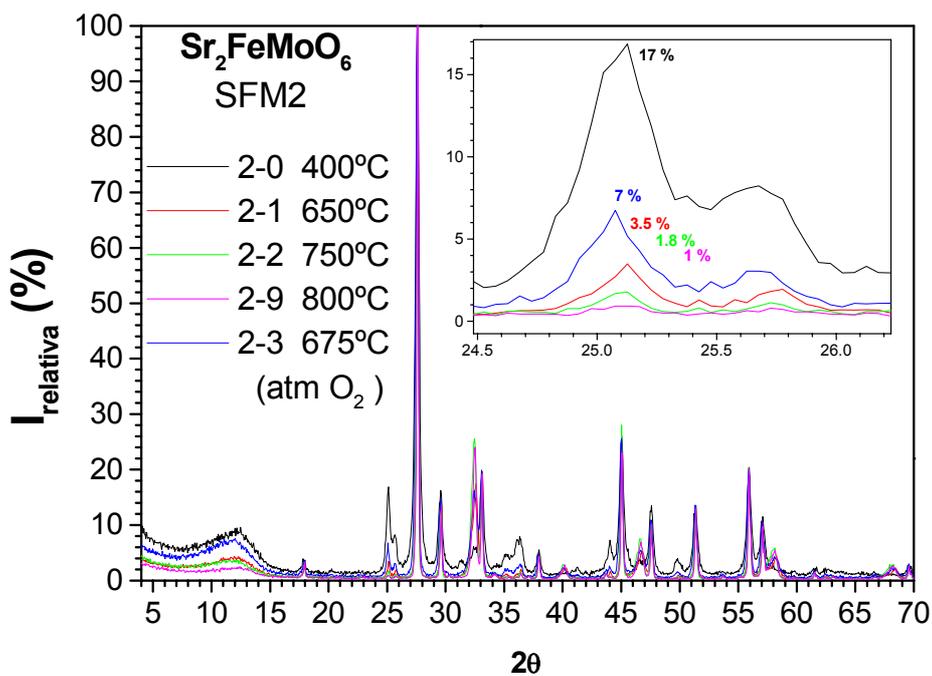


Figura 4-150 .- Comparación entre tratamientos de descarbonatación.

Tanto en el espectro de rayos X, como en la representación del porcentaje de carbonato frente a la temperatura se observa una clara tendencia a la desaparición del carbonato a medida que se aumenta la temperatura, hasta el punto que a 800 °C el parámetro estudiado cae por debajo del 1 %, valor que consideramos aceptable.

Por su parte, el tratamiento en atmósfera de oxígeno proporciona un precursor con un mayor contenido en carbonatos, probablemente debido a que la calcinación crea una atmósfera rica en CO₂ generado al combinar el oxígeno con el carbono que queremos eliminar.

Para la obtención del precursor se propone un tratamiento térmico al aire, concretamente, a 800 °C durante 10 -12 horas, véase la muestra SFM4TT de la tabla 4-44 en cuanto a contenido de C y N. Mediante este método obtenemos precursores prácticamente libres de carbonatos como el que podemos ver en el difractograma siguiente:

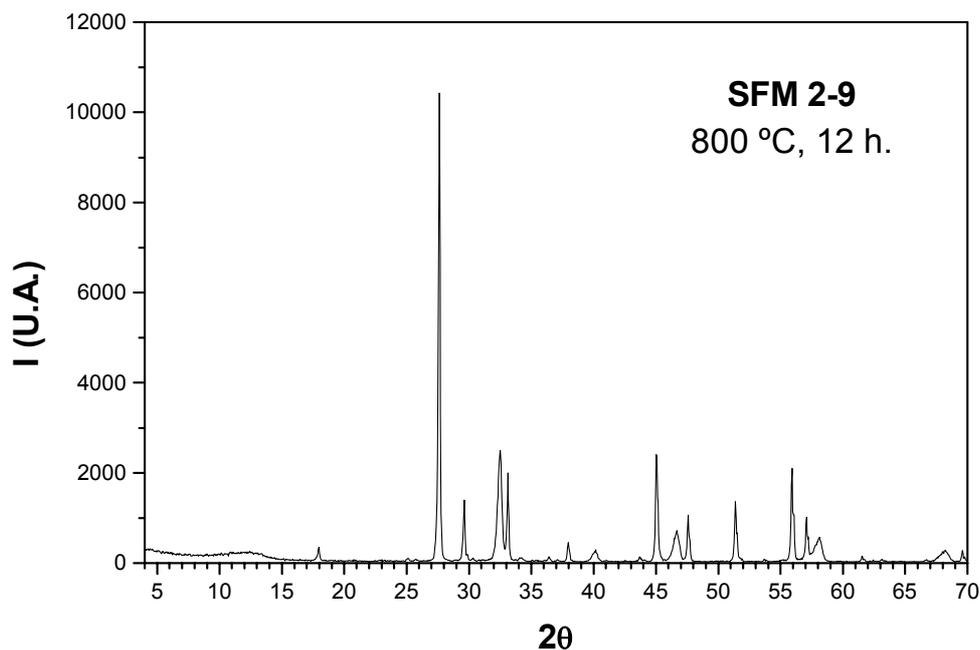


Figura 4-151 .- Difractograma de una muestra correctamente descarbonatada.

4.2.3 Reducción del precursor y obtención del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

El proceso que sigue a la obtención del precursor es la reacción entre el SrFeO_{3-x} y el SrMoO_4 para dar la doble perovskita, este paso debe ocurrir en una atmósfera reductora, puesto que el molibdeno en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se encuentra en forma de Mo^{5+} . Nos encontramos ante una reacción que conlleva

un proceso redox condicionado por la interdifusión de las especies. De cara a detectar cuál de los dos es la etapa limitante en la reacción global realizamos pruebas con el precursor en polvo y prensado en forma de pastillas cilíndricas de 12 mm de diámetro y grosor variable. Se demuestra que en el caso del precursor en polvo no hay evidencia de la formación del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mientras que los ensayos con polvo prensado muestran señales de haberse iniciado la reacción aunque en ningún caso ésta es completa. Parece ser que la etapa que limita la formación de la doble perovskita es de tipo difusivo, puesto que al aumentar la densidad del polvo de partida se consigue activar la reacción. Así pues, salvo que se indique expresamente lo contrario, los ensayos de optimización de la etapa de reducción se llevarán a cabo con muestras prensadas.

La reducción del precursor se ha realizado con dos atmósferas diferentes, en concreto CO/CO₂ (A) y Ar/H₂ (B). Además ésta última se ha probado en dos montajes experimentales distintos:

B₁.- en un horno tubular.

B₂.- Mediante la técnica de reducción en crisol.

Este abanico de posibilidades permite establecer las mejores condiciones de síntesis y mejorar el conocimiento del sistema.

4.2.3.1 Reducción en atmósfera de Ar/H₂.

4.2.3.1.1 Horno tubular.

Debemos determinar en primer lugar la temperatura óptima de síntesis del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. A tal efecto realizamos un barrido de temperaturas desde 800 a 1300 °C con tratamientos térmicos de 8 horas. El hecho de testar temperaturas superiores a 1100 °C no permite trabajar con las muflas de las que disponemos, por lo que recurrimos a un horno tubular con resistencias de MoSi₂ que puede alcanzar los 1600 °C. El montaje utilizado es el siguiente:

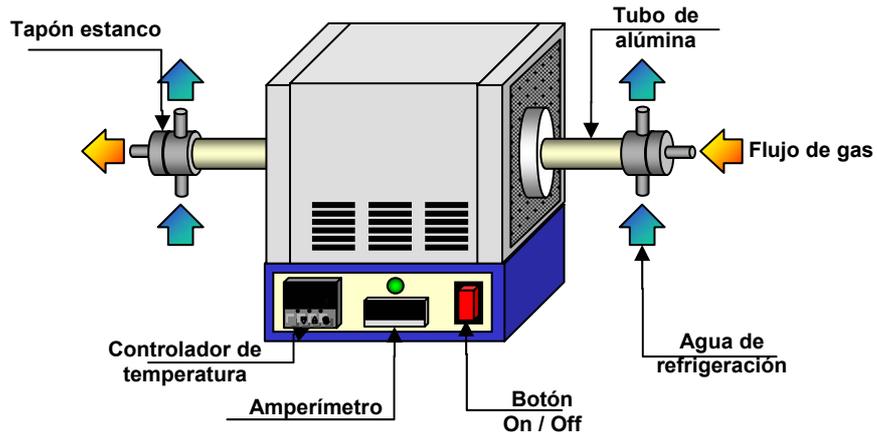


Figura 4-152 .- Esquema del horno tubular de alta temperatura.

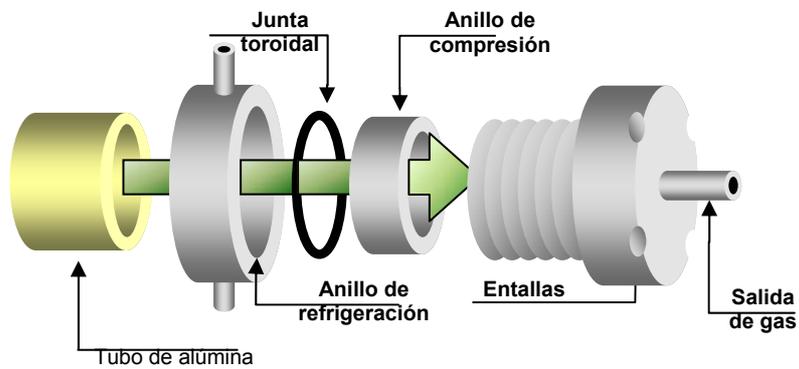


Figura 4-153 .- Detalle del cabezal estanco de inserción de gases.

Como gas reductor se utiliza una mezcla de Ar/H₂ al 5 % y se fija un caudal de 500 ml·min⁻¹ para todos los ensayos, obteniendo la serie de espectros que se muestra a continuación.

Horno tubular.- Barrido de temperaturas.

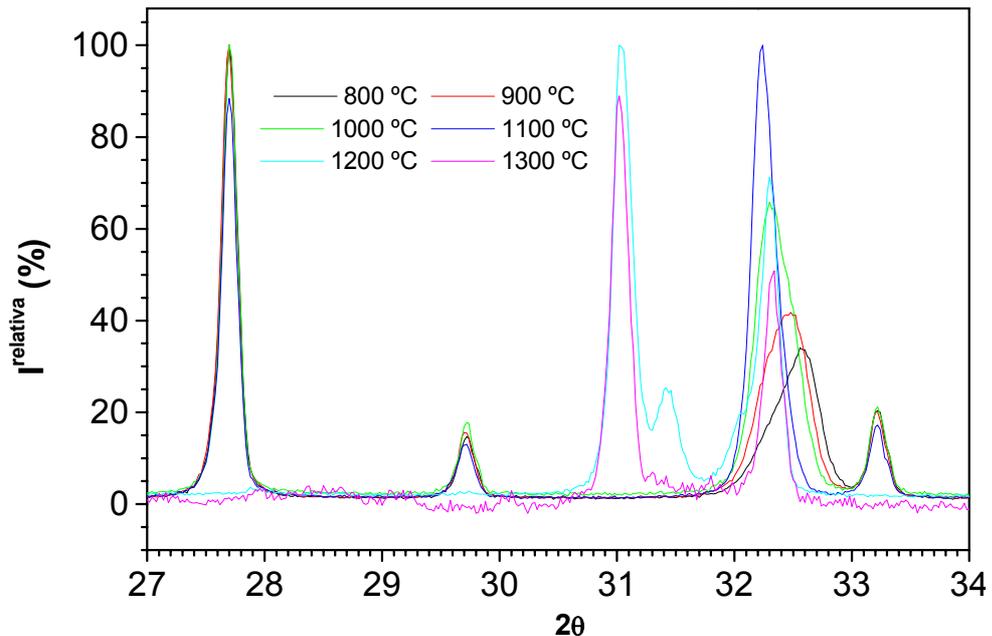


Figura 4-154 .- Difractogramas de los distintos tratamientos de reducción.

La sucesión de espectros muestra un proceso de migración del pico que se corresponde con el SrFeO_{3-x} a $2\theta = 32,5^\circ$, hacia valores próximos a los 32° que es donde aparece el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Esta progresión tiene su valor máximo para 1100°C . No obstante, a partir de aquí la intensidad de este pico remite y regresa de nuevo hacia los $32,5^\circ$. Además, para $T=1200$ y 1300°C cristaliza una nueva fase no deseada a un 2θ de 31° . Por su parte, en la señal de SrMoO_4 , que se halla aproximadamente a 27° , no se aprecia variación hasta los 1100°C cuando comienza a remitir, habiendo desaparecido totalmente a temperaturas de 1200°C o superiores.

A la vista de estos resultados, se puede deducir que la mejor temperatura a la que podemos llevar a cabo la síntesis es la de 1100°C . En las condiciones del ensayo no se obtiene el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puro, si bien su pico es mayoritario en el espectro correspondiente. Esta situación no se repite en los otros experimentos: a temperaturas inferiores, el SrMoO_4 aún no ha comenzado a reaccionar mientras que a partir de 1200°C , aunque no queden trazas de SrMoO_4 , se favorece la formación de otras fases que no son de nuestro interés de forma preferente a la doble perovskita.

Aunque se ha logrado obtener un lote con la estructura de la doble perovskita, el producto no puede ser dado por bueno ya que las medidas de susceptibilidad magnética solamente alcanzan un valor del 50 % sobre el valor teórico ($2,0 \mu\text{B}$ sobre $4 \mu\text{B}_{\text{teóricos}}$), lo que indica que la estructura está desordenada y debemos ajustar aún más las condiciones de síntesis.

El espectro de difracción correspondiente a este lote se muestra en el difractograma siguiente:

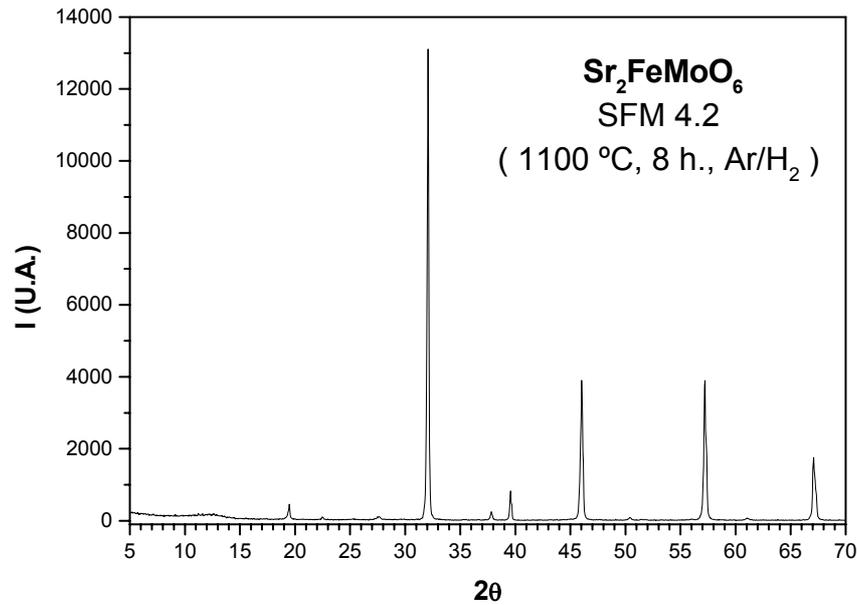


Figura 4-155 .- DRX de muestra obtenida en el horno tubular.

En la práctica, nos encontramos con limitaciones a la hora de asegurar la repetibilidad de los experimentos debido a la dificultad de mantener la estanqueidad en el tubo cerámico así como controlar de forma precisa el caudal aportado, además un horno tubular no es una buena opción para obtener grandes cantidades de material por las limitaciones de espacio que impone el tubo. Estos factores aconsejan intentar otro método de producción donde las condiciones de trabajo no sean tan críticas.

4.2.3.1.2 Reducción en crisol.

Una variación del método anterior consiste en trabajar en una cámara más pequeña que el tubo del horno y con un caudal mayor de gas de manera que la sobrepresión generada sea la encargada de mantener la atmósfera reductora en todo momento. Para este fin preparamos el siguiente montaje:

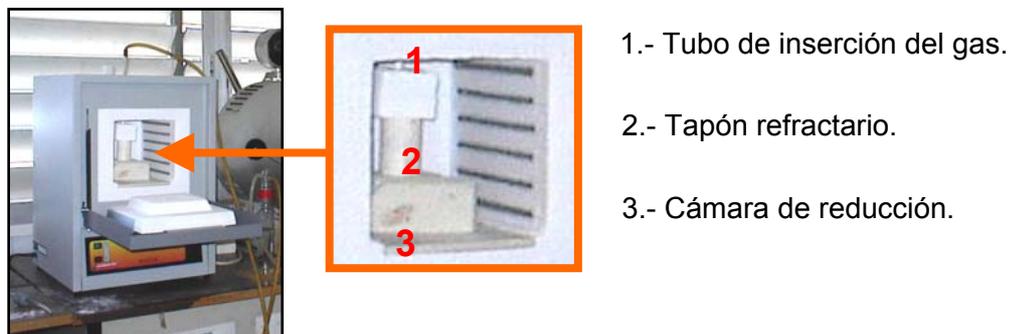


Figura 4-156 .- Horno de reducción en crisol.

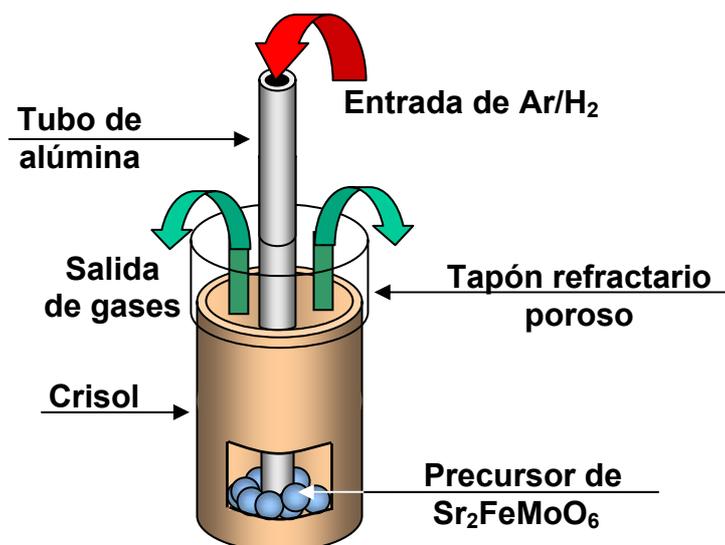


Figura 4-157 .- Cámara de reacción.

Antes de introducir la mezcla de Ar/H₂ al 5% en la cámara de reacción, se hace pasar por un burbujeador lleno de agua para saturar de humedad el gas entrante y así rebajar el poder reductor del hidrógeno para evitar la formación de hierro metálico. También se debe destacar que las pastillas de precursor se trituran ligeramente, en un mortero de ágata, para aumentar la superficie de contacto con el H₂. En este material, situado en el fondo de un crisol de alúmina densa, enterramos un tubo cerámico que conecta con el exterior del horno y que es por donde introducimos la mezcla reductora. Completamos el montaje con un tapón refractario poroso que permite la salida del exceso de gas. Este método supone un contacto más íntimo entre el gas y el precursor, a la vez permite calcinar cantidades mayores de Sr₂FeMoO₆ en cada tratamiento y será más fácil de escalar a posteriori.

Con esta técnica se realiza una batería de ensayos variando, entre otros factores, el caudal de gas y el tiempo de reacción. Los resultados más destacados se resumen a continuación:

Tabla 4-47 .- Características de los lotes producidos por reducción en crisol.

Referencia	Cantidad inicial (g)	Tratamiento	Flujo en burbujas / s	Pureza DRX			M a 5 K (μ_B) 4,0 teórico
				%SFMO	%SrMoO ₄	%Fe	
SFMO 4-2	1,0	1100°C/8 h	1	100	1	0	2,0 (50%) (*)
SFMO 7-3	0,7	1100°C/ 8 h	3	100	2	0	3,4 (85%)
SFMO 7-6	1,0	1100°C/ 16 h	3	100	6	0	3,3 (83%)
SFMO 7-8	13,0	1100°C/ 16 h	3	100	11	0	3,1 (78%)
SFMO 7-10	16,3	1100°C/ 24 h	3	100	10	0	3,1 (78%)
SFMO 8-1	50,0	1100°C/ 24 h	5	100	5	0	3,6 (90%)
SFMO 9-1	23,0	1100°C/ 24 h	5	100	6	0	3,9 (98%)
SFMO 9-2	1,5	1100°C/ 32 h	5	100	11	0	N.D.
SFMO 9-3	1,5	1100°C/ 32 h	5	100	4	0	3,4 (85%)
SFMO 12 B2 R	0,5	1100 °C /32 h	5	100	1	0	3,9 (98%)

(*) lote fabricado en el horno tubular, indicado aquí para comparar.

Escogemos como parámetro de calidad del producto final la magnetización a 5 K obtenida, ya que es un indicador del avance de la reacción y nos informará de hasta qué punto el Sr₂FeMoO₆ responderá correctamente al campo magnético aplicado y, por tanto, si presenta o no las propiedades magnetorresistivas exigidas al material.

Esta magnetización se maximiza al incrementar el flujo de gas, el tiempo de reacción y la velocidad de calentamiento del horno. Los valores que consideramos adecuados para el tratamiento final de reducción son:

Tabla 4-48 .- Condiciones de reacción.

Temperatura	1100 °C
Tiempo de reacción	32 horas
Caudal de Ar/H ₂ al 5%	700 cm ³ min ⁻¹
Rampas de calentamiento	±15 °C min ⁻¹
Cantidad máxima de producto	50 g / lote

La caracterización del Sr₂FeMoO₆ final comienza con el estudio del difractograma de rayos X, donde se comprueba que la estructura de doble

perovskita aparece limpia de impurezas, a excepción de una mínima cantidad de SrMoO_4 . Podemos localizar, con una intensidad relativa del 5%, el pico indexado como (111), que aparece siempre que existe una correcta ordenación catiónica y que por ese motivo se denomina pico de orden o de superestructura.

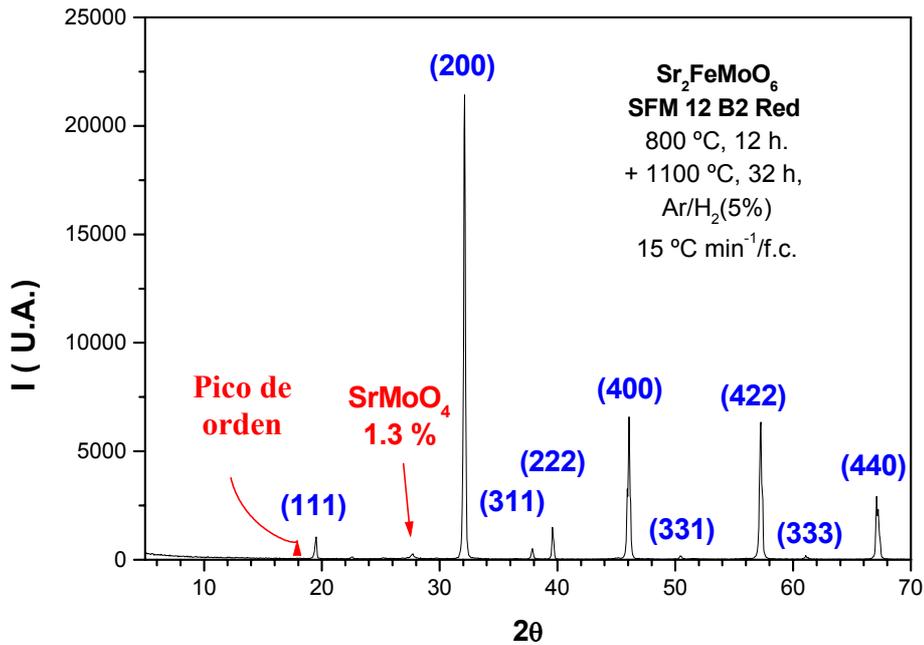


Figura 4-158 .- DRX del producto final.

Procedemos a continuación a determinar la morfología del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ así obtenido mediante microscopía electrónica tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM).

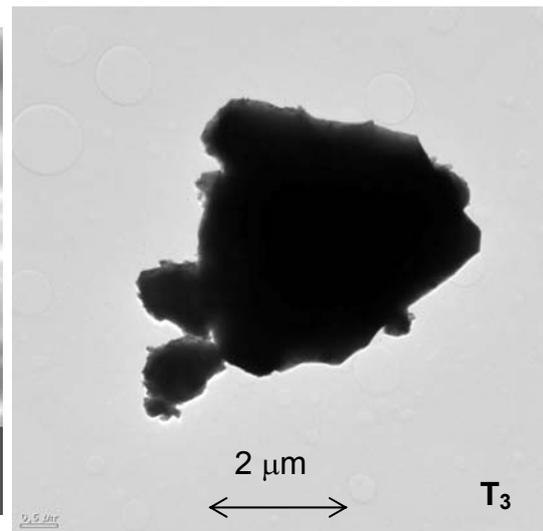
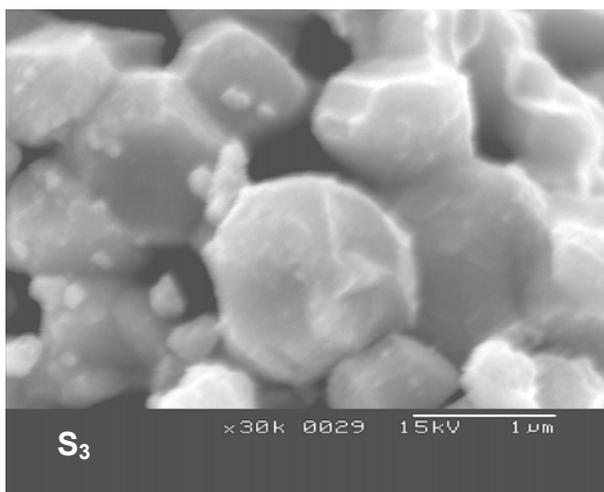
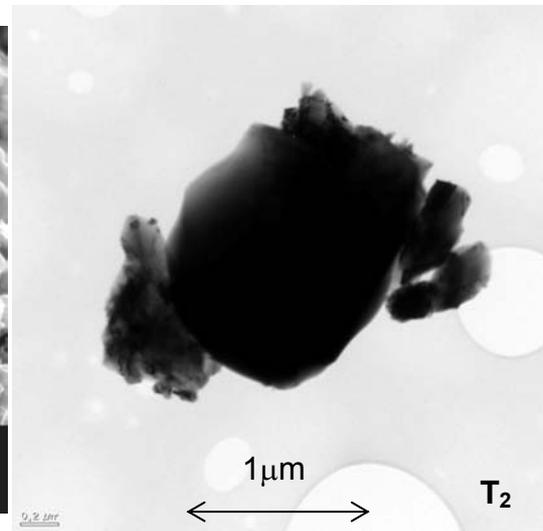
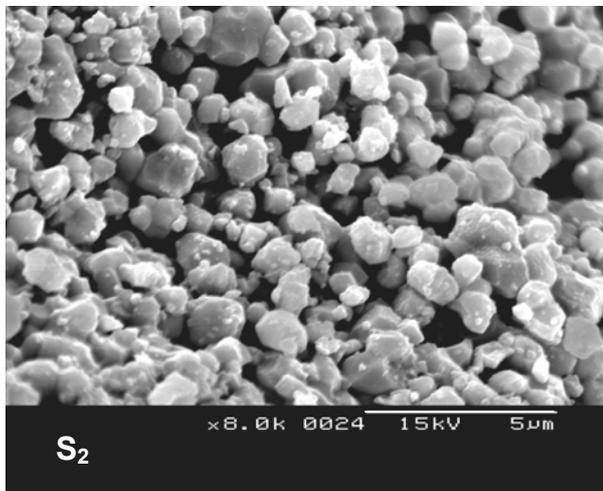
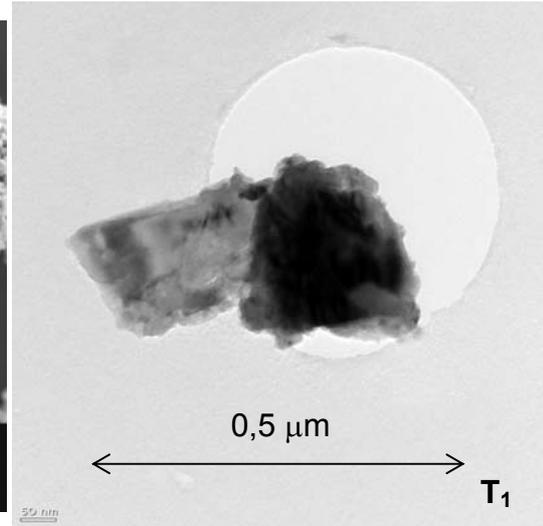
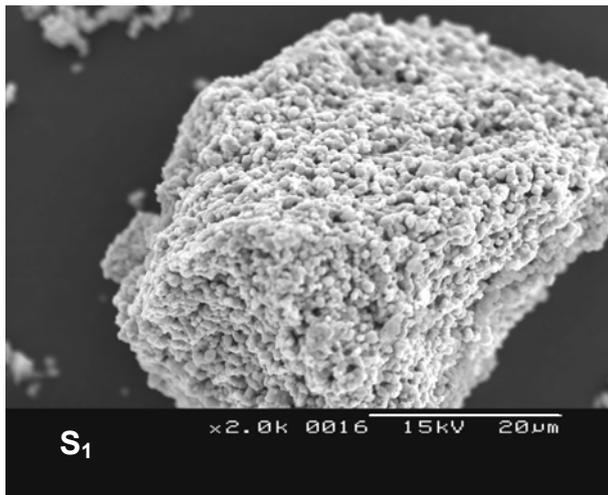


Figura 4-159 .- Micrografías SEM del SFMO.

Figura 4-160 .- Micrografías TEM del SFMO.

Por microscopía de transmisión distinguimos partículas poliédricas, con un rango de tamaños que comprende de 0,2 micras hasta las 2 micras aunque lo más usual es encontrarnos con partículas de alrededor una micra de diámetro, perlas de agregados de menor tamaño. Este tamaño resulta sensiblemente inferior al conseguido mediante difusión en estado sólido y implica una mejora de las propiedades magnetoresistivas del material.

Para la muestra SFM12 B2 R se realiza también un estudio mediante SEM para poner de manifiesto el estado de agregación y estudiar el tamaño medio de las partículas. En la figura 4-159 se muestra un cúmulo de partículas sinterizadas. Estos agregados son la forma en que mayoritariamente se presenta el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Una inspección a mayores aumentos nos permite determinar el tamaño medio de la partícula. Una media de cuatro muestras ofrece un diámetro medio de $0,95 \mu\text{m}$. También es apreciable un alto grado de sinterización entre partículas, hecho éste que será de gran importancia a la hora de preparar una buena tinta de serigrafía para su aplicación posterior ya que deberemos considerar una etapa intermedia de molturación.

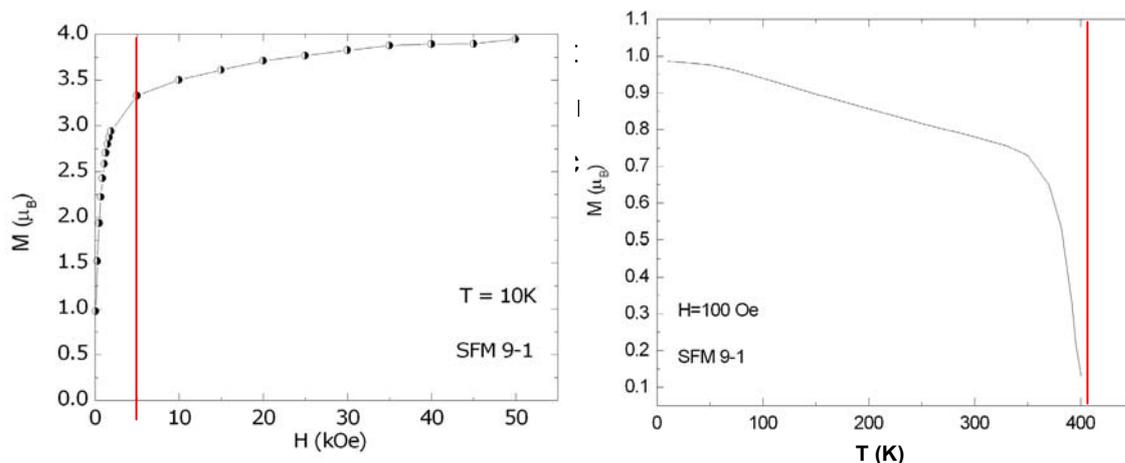


Figura 4-161 .- Medidas de la magnetización del material.

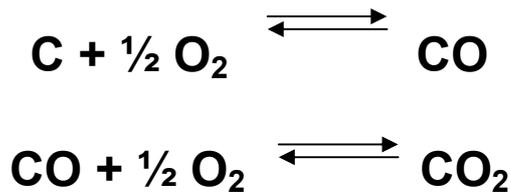
De la figura 4-161 se puede determinar la magnetización a un campo determinado que en nuestro caso se define como 5 T (50 kOe). Para este valor obtenemos $3,9 \mu\text{B}$, lo que se corresponde con un 98 % de la magnetización teórica esperada. De igual forma, para el gráfico contiguo podemos conseguir el valor de temperatura crítica (T_c) definida como el valor de temperatura donde la magnetización cae a cero. Este valor se corresponde con la transición metal-

semiconductor que se produce en nuestro material sobre los 410 K. Esta T_c es consistente con la bibliografía, que ofrece valores entre 410 y 420 K^{40,41,42}.

4.2.3.2 Reducción en atmósfera de CO / CO₂.

Durante el desarrollo del estudio se plantea la posibilidad de conseguir una atmósfera reductora sin necesidad de trabajar con un aporte continuo de gas, es decir intentar generar el ambiente adecuado in situ. Esta situación facilitaría el montaje experimental y reduce el número de parámetros a controlar puesto que evitaríamos variables como el caudal y concentración del gas reductor, mejoraríamos la difusión de éste en la muestra, etc.

El concepto se basa en el equilibrio presente entre el C, O₂, CO y CO₂ cuando se encuentran a alta temperatura:



A elevada temperatura, la formación de CO₂ provoca la desaparición del oxígeno ambiente y la generación del CO, de naturaleza reductora. De hecho se trata del mismo principio utilizado en los altos hornos para la fabricación del acero.

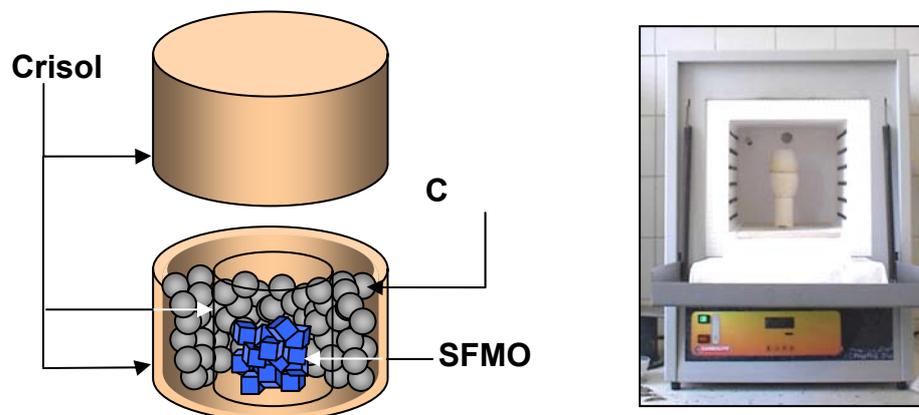


Figura 4-162 .- Esquema del montaje de síntesis.

El sistema de síntesis es sencillo, consta de un crisol de alúmina en cuya parte central depositamos el precursor a reducir, seguidamente se tapa con otro crisol más pequeño invertido y se rellena el espacio sobrante con carbón activo, a continuación cerramos el conjunto con otro crisol invertido de manera que generamos una cámara cerrada pero no hermética. Al elevar la temperatura, el carbono comienza a consumir oxígeno para formar el CO, se mantiene así una atmósfera reductora con una cierta P_{O_2} . El hecho que la cámara de reacción no esté sellada, y por tanto, aislada del exterior, es importante ya que permite la entrada de oxígeno, asegurando un aporte suficiente de éste para que la formación del monóxido sea continua. En el caso de una cámara hermética, al agotarse el oxígeno se establecería un equilibrio entre las presiones de vapor de los gases que impediría el avance de la reacción.

Se lleva a cabo una serie de experimentos variando el tiempo de reacción, un resumen de los cuales se muestra a continuación:

Tabla 4-49 .- Características de los lotes producidos por reducción con CO.

Referencia	Cantidad inicial (g)	Tratamiento térmico (T / t)	Pureza DRX			M a 5 K (μ B)
			% SFMO	% $SrMoO_4$	% Fe	
SFMO 7-4	0,3	1100 °C / 3 h.	100	21	0	
SFMO 7-5	1,0	1100 °C / 8 h.	100	94	0	
SFMO 7-7	1,0	1100 °C / 16 h.	100	5	5	2,2 (58% v.t.)
SFMO 7-9	1,0	1100 °C / 48 h.	SFMO + $SrCO_3$ + Fe			

A tiempos inferiores a 8 horas se detecta la formación de Sr_2FeMoO_6 aunque no es cuantitativa, pues siempre viene acompañada de una importante cantidad de $SrMoO_4$, Para tiempos más largos, el tratamiento ha resultado demasiado drástico puesto que parte del Fe^{3+} se ha reducido a hierro metálico. En el caso de la muestra SFMO 7-7 se ha medido la magnetización a 5T, resultando ser aproximadamente del 60 % respecto al valor teórico de 4 μ B.

Es remarcable la circunstancia que en los lotes 7-7 y 7-9, donde la reducción ha sido excesiva, se detecta la presencia de $SrCO_3$, tal y como muestra en la figura siguiente. Este hecho junto con la remanencia de grandes cantidades de

SrMoO_4 en las muestras con tratamientos inferiores a las ocho horas nos lleva a replantearnos el mecanismo mediante el cual transcurre la reacción de reducción.

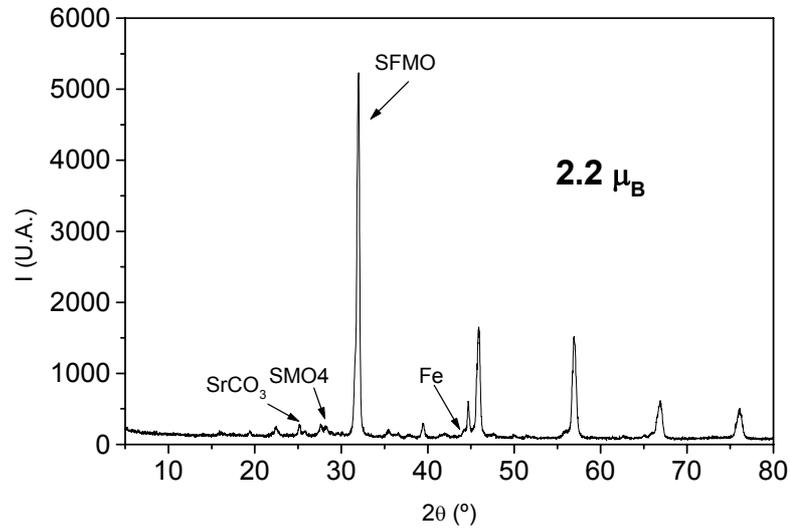


Figura 4-163 .- Difractograma de una muestra típica, reducida con CO.

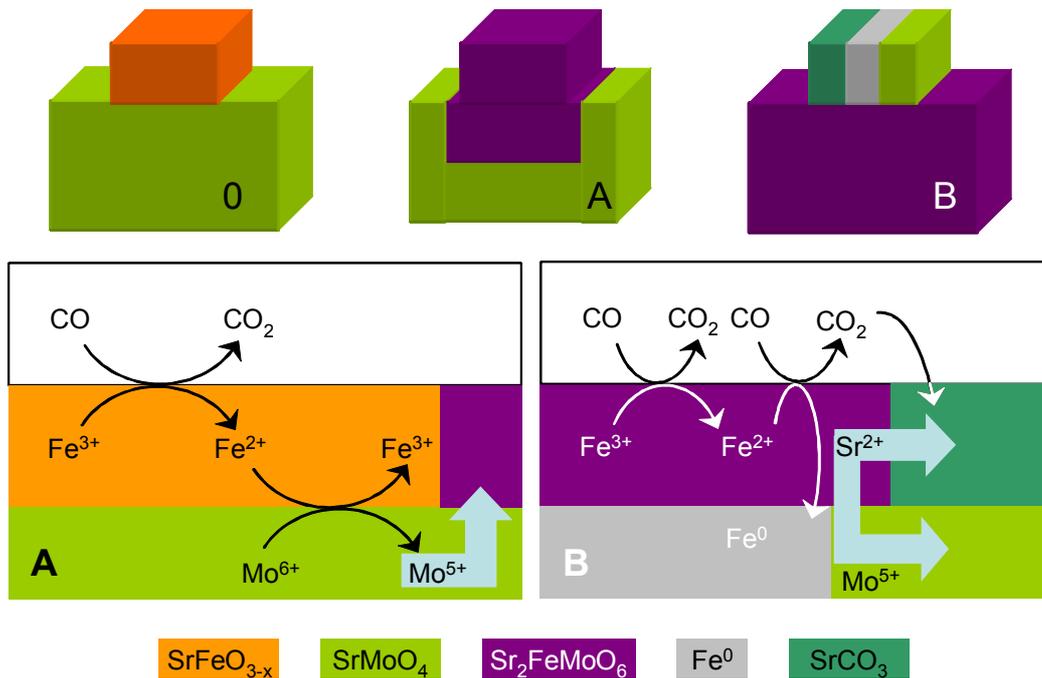


Figura 4-164 .- Mecanismo propuesto para la síntesis del SFMO.

Partimos de la hipótesis que el tamaño de cristalito de SrFeO_{3-x} es mucho menor que el del SrMoO_4 (Figura 4-164(0)). Esta suposición está justificada por difracción de rayos X al comparar las anchuras a media altura de ambos picos. Consideramos ahora la interfase entre una partícula de SrFeO_{3-x} y otra de SrMoO_4 . A grandes rasgos, el mecanismo arranca con la reducción de un Fe^{3+} interfacial mediante el CO generado en la cámara de reacción (Figura 4-164(A)). Como el propio SrFeO_{3-x} ya posee una parte de Fe^{2+} su estructura no se ve alterada. Ahora este Fe^{2+} puede retornar a su valencia más estable a base de reaccionar con un Mo^{6+} vecino, reduciéndolo a Mo^{5+} . Recordamos que el SrFeO_{3-x} es isoestructural con el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, con lo que la incorporación del Mo^{5+} , puede ser ahora relativamente sencilla puesto que la interdifusión de los componentes a 1100 °C ha de estar fuertemente activada. Este proceso se repite hasta que toda la partícula de SrFeO_{3-x} ha pasado a ser de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. En este momento deberíamos tener una mezcla de la doble perovskita con el SrMoO_4 que por estar demasiado lejos de la interfase no ha podido reaccionar. Esta circunstancia es precisamente la que aparece para tiempos cortos de reacción como muestra el experimento 7-5. Si continuamos la exposición al agente reductor (Figura 4-164(B)), el Fe^{3+} superficial puede verse de nuevo reducido por el CO hasta Fe^{2+} , como ahora no logra formar un par redox con los Mo^{5+} vecinos, un nuevo aporte de CO conseguirá llevarlo a Fe^0 . A su vez, el exceso de Sr generado al desaparecer el hierro de la estructura tiene la posibilidad de combinarse con el CO_2 del ambiente para dar SrCO_3 . Eliminado el hierro y el estroncio de la estructura el molibdeno únicamente puede quedar como SrMoO_4 , esta es de nuevo la situación que describen los difractogramas de 16 y 48 horas.

Se debe indicar que este mecanismo también es válido para la reducción en atmósfera de Ar/H_2 . En este caso el papel de reductor lo adopta el hidrógeno en lugar del monóxido de carbono, tenemos además la ventaja que no se puede formar el carbonato de estroncio puesto que no existe CO_2 en el ambiente, si además modulamos el poder reductor del hidrógeno humedeciendo la atmósfera podemos encontrarnos con un rango de estabilidad para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mayor y permitir la reacción de forma completa antes de que se inicie la degradación del producto.

Finalmente queda por remarcar que aunque fenomenológicamente, el mecanismo propuesto es posible, aun debe ser validado mediante un estudio más completo que incluya cálculos sobre las energías libres de formación y los potenciales de reducción de los compuestos implicados, diagramas de fases, DRX, etc.

En resumen, se encuentra que la mejor manera de obtener un precursor correcto es precalcinar el gel en una placa calefactora y calcinar posteriormente las cenizas resultantes en un horno tipo mufla, con atmósfera de aire a 800 °C durante 12 h.

Se establece una etapa de reducción en crisol con atmósfera de Ar/H₂ al 5% a 1100 °C durante 32 horas, que rinde el Sr₂FeMoO₆ con una pureza y magnetización adecuadas.

Se caracteriza el material mediante técnicas de microscopía electrónica y se muestra que es necesaria una etapa posterior de molturación para que el material sea adecuado a la preparación de tintas serigráficas.

4.2.4 Aplicaciones. Sensores sin contacto.

Se han apuntado con anterioridad diversas posibilidades de aplicación de los óxidos magnetorresistivos. En este trabajo nos centraremos únicamente en la fabricación de sensores sin contacto de Sr₂FeMoO₆ y su potencial aplicación en la industria de la automoción. El proyecto se ha llevado a cabo en colaboración entre la Universidad de Barcelona, el Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) y la empresa Piher-Nacesa de Tudela, Navarra, puntera en desarrollo y comercialización de todo tipo de potenciómetros y otros componentes electrónicos (Proyecto DIMOS).

Hoy día, el número de dispositivos electrónicos empleados en el automóvil es elevado y crece sistemáticamente con la implementación de las nuevas tecnologías. Además del desarrollo de nuevas aplicaciones, es altamente interesante trabajar en el perfeccionamiento de los componentes con los cuales se construyen estos elementos. Actualmente los sensores y los reguladores de posición se utilizan en los elevadores eléctricos, reguladores de altura de luces

y de posición de los asientos, airbag, etc. Estos dispositivos suelen ser de tipo potenciométrico, es decir, existe una pista de material con una resistencia total conocida y un puntero en contacto con ella. En función de la posición del puntero el sistema leerá una resistencia determinada. Más tarde este valor puede ser traducido a posición, intensidad, etc. El hecho que el puntero esté en contacto con la pista resistiva provoca que, a la larga, el rozamiento termine por desgastar el componente debiendo ser sustituido. Los sensores magnetoresistivos, al no tener elementos en contacto evitan este inconveniente, a la vez que un tratamiento digital de la señal obtenida puede ofrecer mejor sensibilidad y un ajuste más fino.

En esencia un sensor de estas características consta de un imán (en este diseño, sextupolar), que gira sobre una pista de material magnetorresistivo. A 90° y lejos de la influencia del imán se dispone otra pista idéntica que actuará como referencia (ver figura 4-165). Al pasar de una zona de polaridad positiva a otra negativa, o viceversa, cruzamos una franja donde el campo magnético es nulo. Como el material que conforma la pista es sensible a las variaciones del campo magnético circundante, provocamos una variación en la resistencia propia del material que puede ser convertida en variación de potencial mediante el circuito apropiado y por tanto susceptible de ser medida. En nuestro ejemplo, un giro completo del imán provoca seis cambios de signo y por tanto son leídos seis picos de señal. En un conmutador equivaldrían a seis posiciones diferentes y en un potenciómetro se pueden asimilar a seis niveles de intensidad de respuesta del dispositivo acoplado por cada vuelta.

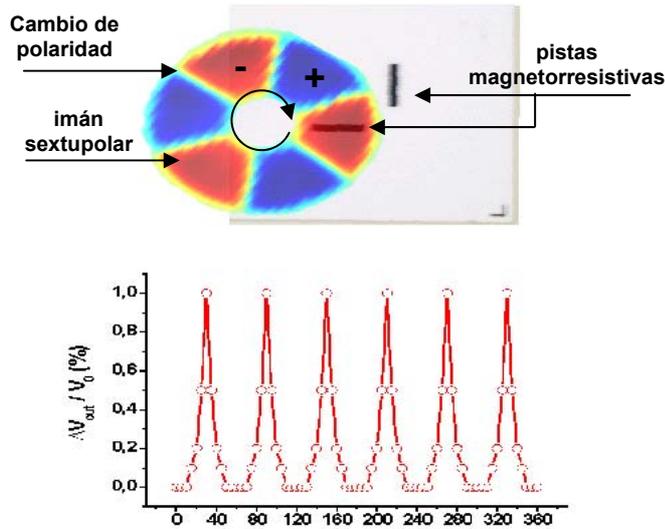


Figura 4-165 .- Simulación del funcionamiento de un sensor magnetorresistivo.

A continuación se muestra un diseño del sensor completo, listo para ser comercializado.

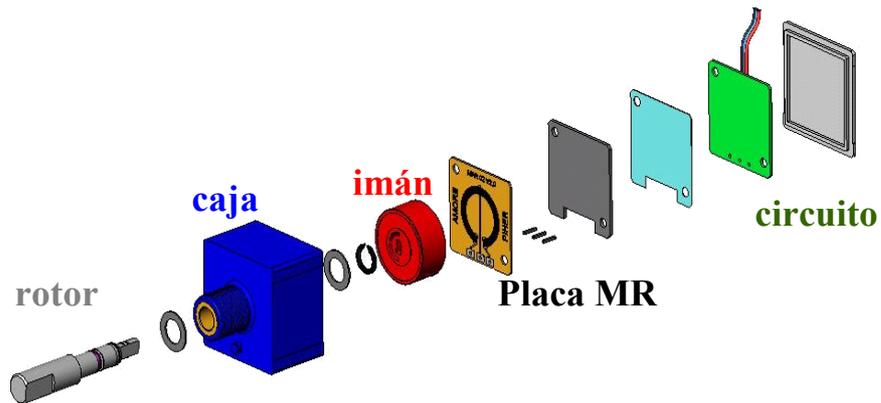


Figura 4-166 .- Esquema de construcción de un sensor de posición magnetorresistivo. Proyecto DIMOS.

Para pasar de la etapa de diseño a la construcción del primer prototipo, debemos conseguir tintas de serigrafía estables y que permitan obtener capas, uniformes, densas y sin grietas. Tras una serie de pruebas, la optimización de tratamientos térmicos y la inserción de una capa tampón entre el sustrato de alúmina y la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, se consiguieron capas aceptables como la que se muestra seguidamente:

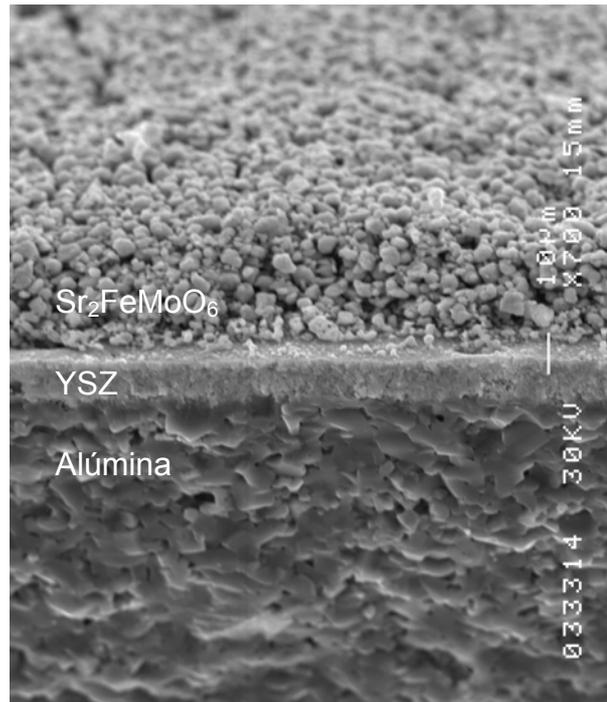


Figura 4-167 .- Corte transversal de la capa de SFM serigrafiada sobre alúmina.

Por otro lado, se ha medido en el laboratorio la respuesta magnetorresistiva de estas capas proporcionando un cambio en el valor de la resistencia del 2% a 1kOe y del 4,5% a 5 kOe, (ver figura 4-168), valores que se consideran aceptables para la fabricación de este tipo de sensores.

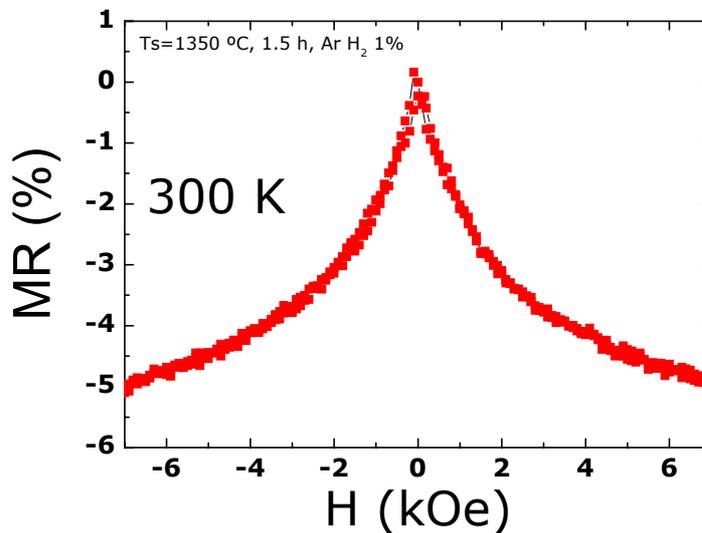


Figura 4-168 .- Variación de la resistencia con el campo magnético para una capa de SFM.

4.3 Bibliografía.

- ¹ M.J. Caulfield, X. Hao, G.G. Qiao, D.H. Solomon. **Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide.** *Polymer.* (2003). **44.** 1331 – 1337.
- ² M.J. Caulfield, X. Hao, G.G. Qiao, D.H. Solomon. **Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gels.** *Polymer.* (2003). **44.** 3817 – 3826.
- ³ Wu, S. Liu, Y. He, L. Wang F.. **Preparation of β -spodumene-based glass-ceramic powders by polyacrylamide gel process.** *Materials Letters.* (2004). **58(22-23).** 2772-2775.
- ⁴ Yang M. **The two-Stages Thermal Degradation of Polyacrylamide.** *Polymer Testing.* (1998). **17.** 191-198.
- ⁵ Dean, J.A. **Lange's handbook of chemistry.** McGraw Hill Inc. Fifteen edition. (1999). Tablas 5.23.
- ⁶ Dean, J.A. **Lange's handbook of chemistry.** McGraw Hill Inc. Fifteen edition. (1999). Tabla 3.2.
- ⁷ G.A. Mun, Z.S. Nurkeeva, V.V. Khutoryanskiy, G.S. Sarybayeva, A.V. Dubolazov. **pH effects in the complex formation of polymers I. Interaction of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide).** *European Polymer Journal.* (2003). **39.** 1687 – 1691.
- ⁸ Dean, J.A.. **Lange's handbook of chemistry.** McGraw Hill Inc. Fifteen edition. (1999). Tablas 8.2 y 8.13.
- ⁹ Pourbaix, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** Pergamon Press. (1974). Capítulo IV, sección 6.
- ¹⁰ JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Dat. Fichas nº 75-0157 a 75-0160.
- ¹¹ T.S. Zhang, L.B. Kong, Z.Q. Zeng, H.T. Huang, P. Hing, Z.T. Xia, J. Kilner. **Sintering behaviour and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ with a small amount of MnO_2 doping.** *Journal of Solid State Electrochemistry.* (2003). **7.** 348 – 354.
- ¹² J. Cheng, S. Zha, X. Fang, X. Liu, G. Meng. **On the green density, sintering behaviour and electrical property of tape cast $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ electrolyte films.** *Materials Research Bulletin.* (2002). **37.** 2437 – 2446.
- ¹³ J. Cheng, S. Zha, J. Huang, X. Liu, G. Meng. **Sintering behaviour and electrical conductivity of $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ powder prepared by the gel-casting process.** *Materials Chemistry and Physics.* (2002). **37.** 2437 – 2446.
- ¹⁴ R.E. Mistler, E. Twiname. **Tape Casting. Theory and Practice.** The American Ceramic Society. Westerville, OH, USA. (2000).
- ¹⁵ J. A. Lewis. **Colloidal Processing of Ceramics.** *Journal of the American Ceramics Society.* **83 (10).** (2000). 2341-2359.
- ¹⁶ D.M. Liu. **Adsorption, rheology, packing and sintering of nanosize ceramic powders.** *Ceramics International.* **25.** (1999). 107-113.

- ¹⁷ A. Mukherjee, B. Maiti, A. Das Sharma, R.N. Basu, H.S. Maiti. **Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilized zirconia**. *Ceramics International*. **27**. (2001). 731-739.
- ¹⁸ N.H. Menzler, D. Lavergnat, F. Tietz, E. Sominski, E. Djurado, W. Fischer, G. Pang, A. Gedanken, H.P. Buchkremer. **Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomateriales for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuel cell**. *Ceramics International*. **29**. (2003). 619-628.
- ¹⁹ I.R. Gibson, G.P. Dransfeld, J.T.S. Irvine. **Sinterability of commercial 8% ittria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity**. *Journal of Materials Science*. **33 (17)**. (1998). 4297-4305.
- ²⁰ J.A. Lewis, K.A. Blackman, A.L. Ogden. **Rheological property and stress development during drying of tape-cast ceramics layers**. *Journal of the American Ceramic Society*. **79 (12)**. (1996). 3225-3234.
- ²¹ K.Y. Lim, D.H. Kim, U. Park, S.H. Kim. **Effect of the molecular weight of poly(ethyleneglicol) on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO₃ and poly(vinylbutyral)**. *Materials Research Bulletin*. **38**. (2003). 1021-1032.
- ²² T.L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie, W. Huang. **Characterization of YSZ electrolyte membrane tubes prepared by a vacuum casting method**. *Journal of Alloys and Compounds*. **337**. (2002). 23-236.
- ²³ T. He, Z. Lu, Y. Huang, P. Guan, J. Liu, W. Su. **Material research for planar SOFC stack**. *Solid State Ionics*. **148**. (2002). 513-519.
- ²⁴ Y.L. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor, S.P. Jiang, P. Cheang. **Effect of characteristics of Y₂O₃/ZrO₂ powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells**. *Journal of Power Sources*. **117**. (2003). 26-34.
- ²⁵ A.K. Maiti, B. Rajender. **Terpineol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder**. *Materials Science and Engineering A*. **333**. (2002). 35-40.
- ²⁶ M. Trunec, P. Dobšák, J. Cihlář. **Effect of powder treatment on injection moulded zirconia ceramics**. *Journal of the European Ceramic Society*. **20**. (2000). 859-866.
- ²⁷ F.T. Ciacchi, K.M. Crane, S.P.S. Badwal. **Evaluation of commercial zirconia powders for solid oxide fuel cells**. *Solid State Ionics*. **73**. (1994). 49-61.
- ²⁸ Y. Du, N.M. Sammes, G.A. Tompsett. **Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes**. *Journal of the European Ceramic Society*. **20**. (2000). 959-965.
- ²⁹ L.A. Salam, R.D. Matthews, H. Robertson. **Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in thermoelectric green tapes**. *Journal of the European Ceramic Society*. **20**. (2000). 1375-1383.
- ³⁰ M.N. Rahaman. **Ceramic processing and sintering**. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. (1995).
- ³¹ S. Subbanna, P.C. Kapur, S. G. Malghan. **Population balance model for solid state sintering I. Pore shrinkage and densification**. *Ceramics international*. **27**. (2001). 57-62.
- ³² S. Sibakumar, S. Subbanna, S.S. Sahay, V. Ramakrishnan, P.C. Kapur, S. G. Malghan. **Population balance model for solid state sintering II. Grain growth**. *Ceramics international*. **27**. (2001). 63-71.

- ³³ J.G. Li, T. Ikegami, T. Mori. **Low temperature processing of dense samarium-doped CeO₂ ceramics: sintering and grain growth behaviors.** *Acta Materialia*. **52**. (2004). 2221-2228.
- ³⁴ J. Nowotni, M. Rekas, T. Bak. **Defect chemistry and defect-dependent properties of undoped and stabilized zirconia. Bulk vs interface.** *Zirconia Engineering Ceramics, Ed. By E. Kisi, Trans Tech Publications Ltd. Switzerland* . (1998). 223.
- ³⁵ X. Qi, Y. S. Lin. **Electric conductivity and oxygen permeability of modified cerium oxides.** *Journal of Materials Science*. **38**. (2003). 1073 – 1079.
- ³⁶ R. Mukundan, E.L. Brosha, D.R. Brown, F.H. Garzon. **Ceria-electrolyte based mixed potential sensors for the detection of hydrocarbons and carbon monoxide.** *Electrochemical and Solid State Letters*. **2(8)**. (1999). 412-414.
- ³⁷ W.H. Song, J.M. Dai, S.L. Ye, K.Y. Wang, J.J. Du. **Preparation and magnetic properties of the double-perovskite A₂FeMoO₆ (A=Ca, Sr, Ba) polycrystals with nanometer-scale particles.** *Journal of Applied Physics*. (2001). **89(11)**. 7678 – 76802.
- ³⁸ M.T. Causa, A. Butera, M. Tovar, J. Fontcuberta. **ESR of double-perovskite Sr₂FeMoO_{6+δ}.** *Physica B*. (2002). **320**. 79 – 82.
- ³⁹ A. Sin, P. Odier. *Advanced Materials*. **12** (2000) 649.
- ⁴⁰ D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, R.D. Sánchez, J. Fontcuberta. **Enhancement of the low field magnetoresistance by grain boundary modification in Sr₂FeMoO_{6+δ}.** *Physica B*. (2002). **320**. 107 – 110.
- ⁴¹ M.S. Moreno, J.E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers, G. Zampieri. **Electronic structure of Sr₂FeMoO_{6+δ}.** *Physica B*. (2002). **320**. 43 – 46.
- ⁴² A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. **Intragrain and intergrain magnetoresistance in Mn, Fe/Mo and Co simple, double and oxygen deficient perovskite oxides.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (2000). **211**. 173 – 179.

