

Inserción de litio en superconductores de alta temperatura (SCAT) y materiales relacionados

M. A. ALARIO-FRANCO, E. MORAN, A. VAREZ, M. A. SEÑARIS, U. AMADOR, C. RIAL,
C. J. D. HETHERINGTON, A. M. CHIPPINDALE, P. SAINT-MARD, E. PAHL

Departamento Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas

J. SANTAMARIA

Departamento Física Aplicada. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid, España

RESUMEN.—Inserción de litio en superconductores de alta temperatura (SCAT) y materiales relacionados.

Mediante la inserción química de litio en superconductores de alta temperatura (SCAT) se pueden obtener materiales mixtos que, siendo superconductores, presentan además conductividad iónica de litio. Este procedimiento permite también la preparación de nuevos cupratos relacionados con dichos superconductores. A continuación se presentan el comportamiento de estos materiales litiados como conductores iónicos y la influencia que el proceso de litiación tiene tanto en la T_c como en la microestructura.

ABSTRACT.—Lithium insertion in high temperature superconductors (HTSC) and related materials.

Chemical lithiation of HTSC can produce hybrid materials, which become ionic conductors while retaining their superconducting properties. Moreover, novel cuprates related to these HTSC can be prepared in this way. The behaviour of these chemical lithiation process, both in T_c and in microstructure, are presented.

1. INTRODUCCION

La inserción de litio es una de las áreas de investigación más interesantes de la Química de Estado Sólido, ya que, además del interés intrínseco que presenta la síntesis de nuevos materiales, éstos son potencialmente útiles para la construcción de múltiples dispositivos, tales como baterías, vehículos de propulsión, acumuladores de energía, etc. Para que este tipo de reacciones sean factibles son necesarias al menos dos condiciones: estructuras cristalinas «abiertas», que permitan la difusión del litio hacia el interior y cationes metálicos con varios estados de oxidación posibles de modo que puedan ser reducidos por el litio (1). En este sentido, muchos óxidos cuya estructura está relacionada con el tipo estructural perovskita, y de entre ellos los SCAT y algunos materiales afines, son excelentes candidatos para llevar a cabo este tipo de reacciones. Mediante este proceso se han obtenido materiales «híbridos» que manteniendo sus propiedades superconductoras son buenos conductores iónicos y, en algunos casos, pueden ser considerados como un caso particular de «materiales compuestos» en los que estos fenómenos tienen lugar a diferentes temperaturas (2). Es también importante señalar que las energías de activación para la conductividad iónica que presentan estos materiales son comparables a las observadas en otros electrolitos sólidos (3, 4).

La inserción de litio por vía química permite incluso, en algunos casos, la síntesis de nuevos cupratos relacionados con los SCAT (5). Aunque las propiedades observadas (i.e. T_c , microestructura y conductividad iónica) son fuertemente dependientes de la estructura matriz, se pueden encontrar ciertas tendencias generales, que se presentan en este artículo. Recientemente, se han publicado tres artículos concernientes a la inserción *electroquímica* de litio en los SCAT tipo «123» y tipo Bi (6, 7, 8); pero en ellos no se incluyen estudios de los aspectos microestructurales o de la conductividad iónica, que son la base del presente trabajo.

2. EXPERIMENTAL

Se han preparado materiales litiados basados en las siguientes estructuras: $Ba_2YCu_3O_7$, $Ba_2YCu_4O_8$, $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ y La_2NiO_{4+y} , obtenidos previa-

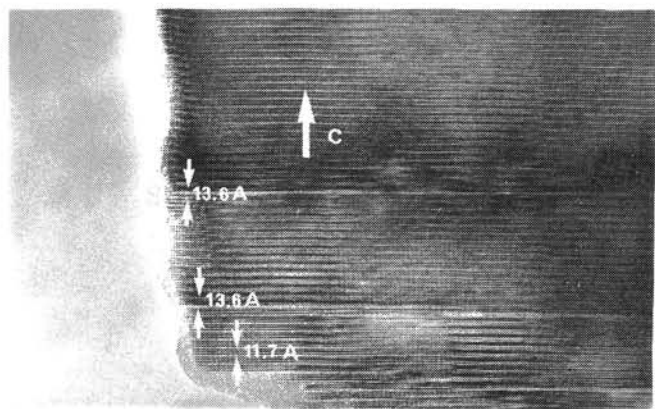
mente por procedimientos cerámicos estándar, en las condiciones requeridas para cada caso. En todos los casos se ha insertado el litio en los óxidos de partida por reacción de los mismos con una solución de n-Butil-litio (n-Buli) en n-Hexano en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Los materiales se han caracterizado por análisis químico, difracción de rayos X de polvo, microscopía electrónica de alta resolución (HREM), difracción de electrones (ED) y microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDAX). La presencia de litio en los cristales se ha confirmado por espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS). El estudio de las propiedades superconductoras se ha llevado a cabo mediante medidas de susceptibilidad magnética y la conductividad iónica mediante espectroscopía de impedancia compleja (2, 3, 4).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. $Ba_2YCu_3O_7$

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras litiadas son muy semejantes a los del «YBaCuO» de partida, aunque en ellos aparece una segunda fase apenas detectable por este medio. La caracterización mediante HREM y ED de los materiales litiados muestra que contienen las fases «247» y/o «124» bien como defectos extensos desordenados perpendiculares al eje c (figura 1-a) o bien como intercrecimientos desordenados en la matriz «123» (9). Las medidas de susceptibilidad magnética demuestran que los materiales litiados siguen siendo superconductores y con la misma temperatura crítica que el material de partida ($T_c \approx 90$ K). Por otra parte, la espectroscopía de impedancia compleja indica que estos sólidos son conductores iónicos de litio en el rango de temperatura entre 400 y 600 K (figura 2-b) con una energía de activación de 0,5 eV. Relacionando de un modo intuitivo estos aspectos entre sí, podríamos suponer que la superconductividad ocurriría en las zonas de la matriz no afectadas por la litiación mientras que la conductividad iónica se presentaría en los defectos creados al insertar el litio (figura 1-b).

Con el fin de profundizar en estos aspectos se ha llevado a cabo una simulación del movimiento del litio en las estructuras de los materiales $Ba_2YCu_3O_7$ y $Ba_2YCu_4O_8$ (10) empleando un modelo



Lithiated region

(Li⁺ - conductor, non superconductor)

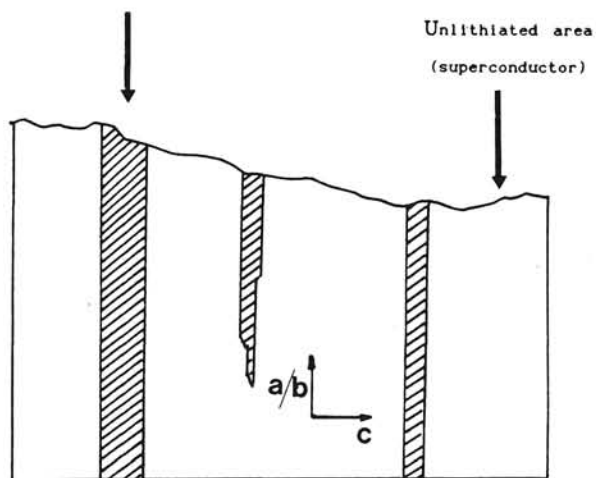


Fig. 1.—a) Defectos extensos originados por la inserción de litio en el «YBaCuO». b) Esquema del modelo propuesto para la inserción del litio en el «YBaCuO».

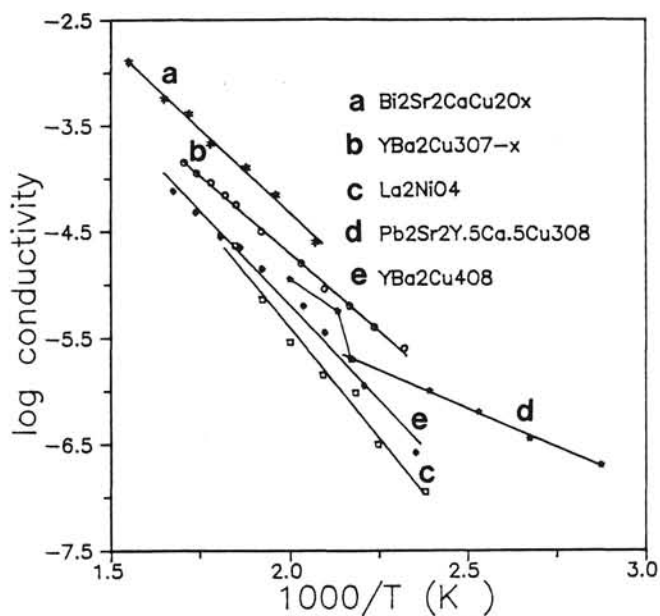


Fig. 2.—Variación de la conductividad con la temperatura para las muestras litadas.

iónico simple (11, 12). Dicha simulación está basada en las siguientes consideraciones: cargas puntuales, interacciones atractivas muy fuertes y términos repulsivos débiles debidos al solapamiento de las nubes electrónicas; y permite la localización de las posiciones de mínima energía para los iones litio y el cálculo de la energía de activación para su movimiento a través de la estructura. De la aplicación de este modelo a la estructura «123» se obtiene una energía de activación elevada (≈ 4 eV en la dirección perpendicular al eje c, y ≈ 25 eV en la dirección paralela al mismo), bastante superior al valor medido experimentalmente. Teniendo en cuenta que por microscopía electrónica de alta resolución se observa la formación de la estructura «124» después de la litación de la «123», se puede considerar que la difusión del litio tiene lugar en la estructura «124» formada. La aplicación del modelo a la estructura «124» muestra que el litio podría difundir a lo largo de los túneles 1/2 y 1/4 paralelos al eje b, con una energía de activación del orden de 0,8 eV (en buen acuerdo con el valor hallado experimentalmente) (figura 3).

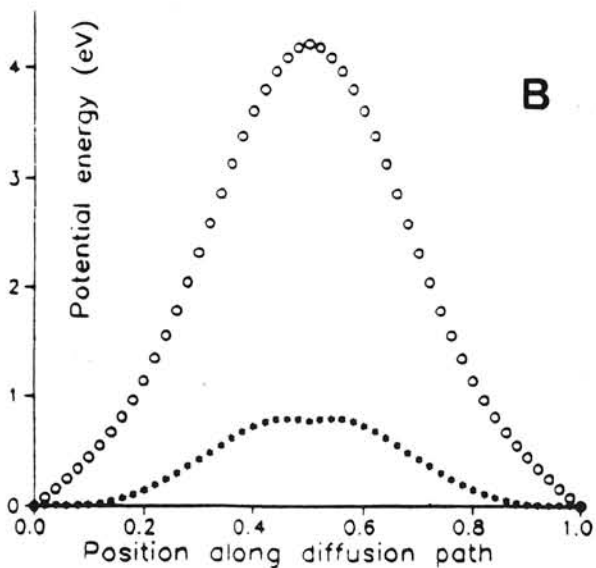
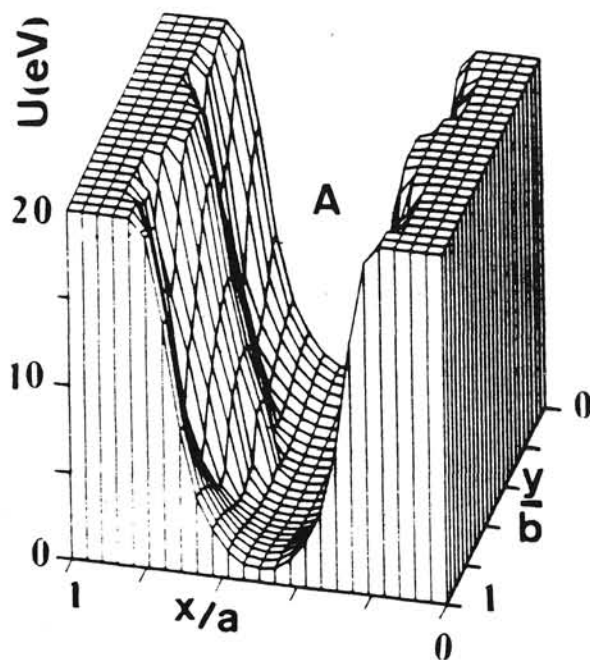


Fig. 3.—a) Representación tridimensional de la energía potencial del litio en el plano basal de la estructura «124». b) Variación de la potencial del litio a lo largo del camino de mínima energía para la difusión en las estructuras «123» y «124».

3.2. $Ba_2YCu_4O_8$

Ya que la litación de la estructura «123» produce la «124», es decir, se introduce un plano extra cobre-oxígeno en la estructura del «YBaCuO», el siguiente paso era, obviamente, la reacción de n-Buli con la fase «124» para intentar preparar nuevas fases de la familia del «YBaCuO», aunque éstas aparecieran impuras y desordenadas, como en realidad ocurre: aunque los picos en los diagramas de difracción de rayos X son bastante anchos, lo que indica baja cristalinidad de la muestra, la microscopía y la difracción de electrones junto con el EDAX demuestran la existencia de $(Li_x Y_{1,14(4)} Ba_{2,04(5)} CuO_6 O_y)$ («126»), composición media de seis cristales, y $(Li_x Y_{0,9(1)} Ba_{1,99(3)} Cu_5 O_y)$ («125»), composición media de cinco cristales. La figura 4 muestra un cristal de este material en el que coexisten las fases «124», «125» y «126» como intercrecimiento desordenado. La gran analogía entre las estructuras de estas fases, que tienen un plano ab muy similar y difieren en el número de planos Cu-O a lo largo del eje c (figura 5), parece justificar la facilidad de este intercrecimiento, observado frecuentemente en otras perovskitas (13).

3.3. $Pb_2Sr_2Y_{0,5}Ca_{0,5}Cu_3O_8$

Esta fase, superconductor a 60 K, y cuya estructura puede entenderse como formada a partir de la «123» por intercalación de planos plomo-oxígeno (14), permite también la inserción química de litio. En este caso, como en los anteriores, se producen defectos extensos paralelos al eje c, aunque no parecen estar bien cristalizados. Después de litiado, el material mantiene sus propiedades superconductoras y T_c se mantiene inalterada. Se observa conductividad iónica en el rango de temperatura 425-590 K, con una energía de activación de 0,68 eV (figura 2-d).

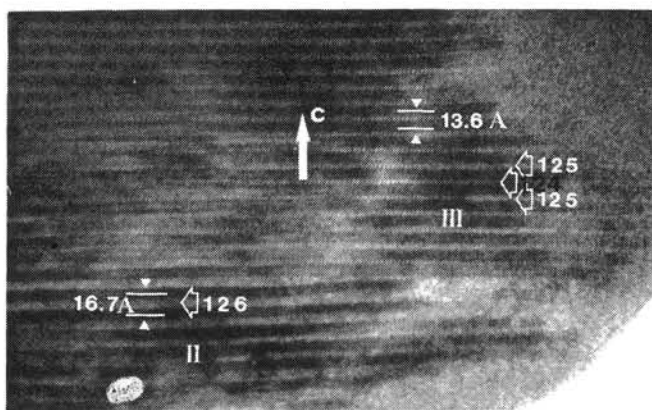


Fig. 4.—Micrografía electrónica de alta resolución mostrando intercrecimientos de las fases «124», «125» y «126».

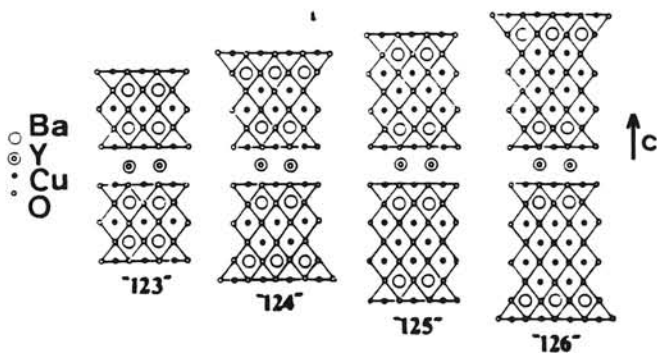


Fig. 5.—Representación esquemática de las estructuras politipoides «123», «124», «125» y el modelo propuesto para la «126» en la familia $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$.

3.4. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ y $Bi_{2-z}Pb_zSr_2Ca_2Cu_3O_y$

En el caso de estas fases, cuya nomenclatura simplificada es «2212» y «2223» respectivamente, y cuya estructura es esencialmente laminar, la reacción con n-Buli es también posible, y el proceso puede considerarse paralelo a la reducción con hidrógeno. En la fase «2212», una cantidad de litio insertada de 0,3 aumenta la T_c desde 80 K a ≈ 90 K. Por otra parte, la inserción de una cantidad de litio similar a la fase «2223» dopada con plomo hace disminuir la T_c desde 110 K (15) hasta 99 K. La T_c máxima de estos materiales se alcanza para una concentración óptima de huecos (16), lo que sugiere que el litio produce una reducción global que afecta al número de portadores en los planos Cu-O.

En relación con la conductividad iónica que muestran estos materiales, las energías de activación observadas son del orden de 0,6 eV.

3.5. $La_2NiO_{4+\delta}$

De la inserción de litio en el material oxidado, de color negro y simetría tetragonal ($\delta=0,17$), se obtiene un sólido de color marrón y simetría ortorrómbica, que por reacción con una solución de yodo en acetonitrilo vuelve a originar el compuesto inicial. La cantidad de litio insertada parece estar en relación con la cantidad de oxígeno extra (δ), de forma que el límite de la inserción parece estar controlado por la cantidad de Ni^{3+} presente en la muestra.

Por otra parte, la difracción de neutrones (17) muestra la presencia de reflexiones magnéticas en los materiales litiados; algo totalmente análogo a lo que sucede en el caso de la reducción con hidrógeno del La_2NiO_4 , por lo que es probable que, al igual que en el caso comentado, dichas reflexiones se deban a un orden antiferromagnético.

3.6. $La_{1,8}Ba_{0,2}CuO_4$

Los resultados preliminares obtenidos en este material parecen indicar que sólo se puede insertar en él una cantidad de litio comparativamente pequeña. No parecen originarse defectos extensos sino que el litio debe estar uniformemente distribuido en los cristales.

4. CONCLUSION

Los presentes resultados muestran que la reacción de los SCAT y los materiales relacionados con n-Buli es una útil vía de preparación de conductores iónicos de litio, los cuales, en su mayoría, son también superconductores. Las sutiles diferencias existentes entre los diferentes SCAT que se han estudiado dan lugar a diferentes modos de comportamiento. De esta forma, los sólidos de tipo «YBaCuO» originan materiales híbridos que son, bien conductores iónicos o bien superconductores, dependiendo de la región del cristal y del rango de temperatura. Más sorprendente aún es la formación de nuevas fases por medio de la reacción de litiación a temperatura ambiente, como las nuevas fases «125» y «126». En el caso de los materiales basados en la estructura tipo K_2NiF_4 la situación es diferente, y la reacción con litio parece producir una reducción global, lo que puede justificar la aparición de un orden antiferromagnético en el material no superconductor La_2NiO_4 . En este caso no se forman defectos extensos. Es interesante puntualizar que en los denominados superconductores de bismuto, más parecidos desde este punto de vista a los materiales tipo K_2NiF_4 que a los tipos «YBaCuO», todo el cristal se reduce y la T_c se modifica, aumentando o disminuyendo con respecto al valor máximo como consecuencia de la modificación del estado de oxidación del cobre. De esta forma, y tal como ha sido indicado por Strobel y col. (8), el litio se comporta en estos últimos casos de forma similar al hidrógeno, mientras que en los casos anteriores el comportamiento parece distinto.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación económica al Programa Midas, a la CICYT y a las Fundaciones Ramón Areces y Domingo Martínez. También agradecemos al Centro de Microscopía Electrónica de la UCM su ayuda técnica.

BIBLIOGRAFIA

1. WHITTINGHAM, M. S. y JACOBSON, A. J.: Intercalation chemistry. Edit. Academic Press, New York, 1982.
2. ALARIO FRANCO, M. A., MORÁN, E., VÁREZ, A., SANTAMARÍA, J. y SÁNCHEZ QUESADA, F.: Lithium insertion in $Ba_2YCu_3O_{7-y}$. *Solid Stat. Ionics*, 44 (1990), 73-80.
3. VÁREZ, A., MORÁN, E., ALARIO FRANCO, M. A., SANTAMARÍA, J., GONZÁLEZ DÍAZ, G. y SÁNCHEZ QUESADA, F.: *Solid Stat. Comm.*, 76 (1990), 4, 917-920.
4. VÁREZ, A., AMADOR, U., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A. Lithium insertion in La_2NiO_{4+y} . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 210 (1991).
5. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., CHIPPINDALE, A. M., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A.: A novel «126» phase of the family of $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ high temperature superconducting materials. *Physica C*, 172 (1991), 477-480.
6. VONDRAK, J., JAKUBEC, I., BLUDSKA, J. y SKACEL, V.: The electrochemical insertion of alkali metals into $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. *Electrochim. Acta*, 35 (1990), 6, 995-998.

7. WHITNEY, T. A. y col.: Electrochemical cells, U.S. patent No. 4 833 050 (1989).
8. STROBEL, P., BONNET, B., MOUGET, G. y SOULETIE, B.: Optimization of hole density and T_c in $Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_{8+y}$ by lithium electrochemical reduction. *Physica C*, 172 (1990), 193-198.
9. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., HETHERINGTON, C. J. D., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A.: The structural consequences of the chemical reaction of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ with b-Butyl lithium. *J. Solid Stat. Chem.* (1991) (en prensa).
10. AMADOR, U. J., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A.: A simulation of lithium mobility in $Ba_2YCu_3O_7$ lithiated materials. *J. Mat. Chem.* (enviado para su publicación).
11. FLYGARE, W. H. y HUGGINS, R. A.: Theory of ionic transport in crystallographic tunnels. *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973), 1.199-1.204.
12. WANG, J. C., GAFFARI, M. y CHOY, S.: On the ionic conduction in β -alumina: potential energy curves and conduction mechanism. *J. Chem. Phys.*, 63 (1975), 772-778.
13. ALARIO FRANCO, M. A.: Extended defects in inorganic solids. *Proc. Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* (1987), 1-19.
14. CAVA, R. J. y col.: Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides. *Nature*, 336 (1988), 211-215.
15. GROEN, W. A. y DE LEEUW, D. M.: Oxygen content, lattice constants and T_c of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$. *Physica C*, 159 (1989), 417-421.
16. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., GARCÍA ALVARADO, F., MORÁN, E., ALARIO FRANCO, M. A., GONZÁLEZ, M. A., VICENT, J. L. e IBÁÑEZ, J.: The effect of lead addition to the Bi-Cu HTSC: Phase Separation. *Physica C*, 162-164 (1989), 85-86.
17. AMADOR, U.: Tesis doctoral (resultados no publicados).

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6, 449-454

Propiedades magnéticas y eléctricas de materiales superconductores de alta temperatura crítica

F. LERA, A. BADIA, L. A. ANGUREL, G. F. DE LA FUENTE, C. RILLO, J. BARTOLOME, R. NAVARRO

ICMA, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España

RESUMEN.—Propiedades magnéticas y eléctricas de materiales superconductores de alta temperatura crítica.

Se presenta una revisión no sistemática de las propiedades eléctricas y magnéticas más comunes de los materiales superconductores de alta temperatura crítica (SAT). El estudio abarca materiales en formas cerámicas, monocristalinas, láminas delgadas y fibras de las familias de SAT; Y-Ba-Cu-O y Bi-Sr-Ca-Cu-O. La caracterización de las propiedades macroscópicas se ha hecho con medidas magnéticas (susceptibilidad ac, análisis armónico e imanación) y medidas eléctricas (resistividad ac y dc y curvas I-V). Se realiza un análisis crítico de los resultados obtenidos con distintas técnicas y su interpretación.

1. INTRODUCCION

El descubrimiento en 1986 de los Superconductores de Alta Temperatura crítica (SAT) (1) despertó un enorme interés tanto por sus aspectos fundamentales como por la posibilidad de desarrollar sistemas económicamente inviables con los clásicos, o nuevas aplicaciones basadas en sus propiedades específicas. En los cinco años

ABSTRACT.—Magnetic and electric properties of high temperature superconductor ceramics.

A non systematic review of the more common electric and magnetic properties of High Temperature Superconductors (HTS) is presented. The study uses ceramics, single-crystal, thin films and fiber materials of the Y-Ba-Cu-O y Bi-Sr-Ca-Cu-O families. A characterization of the macroscopic properties by means of magnetic (ac susceptibility, harmonic analysis and magnetization) and electric (ac and dc resistivity and I-V curves) has been done. A critical analysis of the results derived with different techniques is realized.

transcurridos desde entonces, el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de los SAT ha demostrado sobradamente su valor como herramienta primordial de caracterización permitiendo el conocimiento de los factores tecnológicos limitantes de algunas aplicaciones, como son los valores de las densidades críticas de corriente, J_c , de los materiales y su rápido decrecimiento con los campos aplicados, H. Además, la variada fenomenología presente