

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



ESTUDIO QUÍMICO DE COBALTATOS HIDRATADOS SUPERCONDUCTORES

TESIS

Que para obtener el título de:

QUÍMICO

Presenta

Haydar Benyacub Martínez Izquierdo Dyrzo

México D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: M. en C. **MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN**

Vocal: Dr. **GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO**

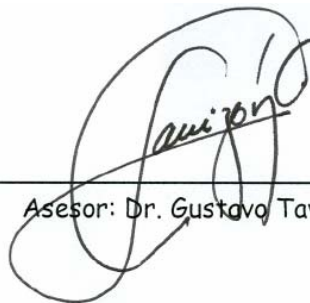
Secretario: Dr. **XIM BOKHIMI (JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ)**

1^{er} Suplente: Dr. **DAVID ENRIQUE RUIZ TREJO**

2^{do} Suplente: Dr. **RAUL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS**

Sitio donde se desarrolló el tema:

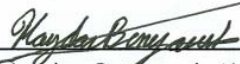
Lab. B. 103. Química Física de sólidos. Dep. Física y Química Teórica.
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



Asesor: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado



Supervisor Técnico: Q. Carlos Cosio Castañeda



Sustentante: Haydar Benyacub Martínez Izquierdo Dyrzo

"И мы, Господи, дети у Тебя в руках,
Научи нас видеть Тебя
За каждой бедой.

Прими, Господи, этот хлеб и вино,
Смотри, Господи, - вот мы уходим на дно;
Научи нас дышать под водой."
Борис Гребеншиков

"Les rois du monde vivent au sommentt
Ils ont la plus belle vue mais y'a un mais
Ils ne savent pas ce qu'on pense d'eux en bas
Ils ne savent pas qu'ici c'est nous les rois. "
Gerard Presgurvic

"On Angel's Wings, an angelical formation
Angel's Wings, like letters in the sky
Now I know no matter what the question
Love is the answer, it's written on Angel's Wings"
J. MacCarthy

"Dibujaría con labios candentes el río que desemboca en ti.
Mordería esa fruta prohibida para dejar mi sabor en ti.
Sufriría por gustar en tu boca ese calor agonizante.
Dejaría mis dos manos ardientes derretirse dentro de ti.
Escalaría tus montañas maternas para probar sus dulces cimas...
Negociaría mi alma por tenerte cerca y darte mi eternidad..."
Beto Cuevas

A papá y mamá.

Agradecimientos:

A Armando Carillo, amigo en la infancia, a Anayetzin Rivera, ejemplo de que los sueños se hacen realidad.

A quienes consideré mi familia en esta facultad, mis compañeros en el primer semestre: A Carlos Moles y a Erick Lavoisier, a quienes admiro profundamente. A Adriana y Lulú, a Luz (Luzclá) Flores (Jefe supremo de los QA's 2000), a Armando, Blanca Lugo y a Edith Gonzáles, quienes fueron tan cercanos a mí, a Alayde, a Sonia, a Olmo, Adrián y Fernando, sin quienes mis años en la facultad no hubieran sido los mismos y quienes me dejaron sin morada en Guanajuato. A Rebeca Pérez Flores, de quien me encantaba como bailaba jazz. A Héctor, quien alcanzó todas sus metas y a Moisés, de quien siempre admire como las matemáticas se rendían ante él. A Cesar Cardoza, Susuki Hinojosa, Abigail Membrillo y Hugo Ibarra, quienes comparten en esta familia conmigo, el poder de la ciencia central.

A cuatro ángeles que estuvieron a mi lado de alguna forma:

A Gabriel Resendiz Vite, mi ángel guardián, que cuidó de mí, estuvo a mi lado y me enseñó una de las más hermosas maneras de orar, la danza jazz.

A Lorena Rodríguez Salcedo, de quien me habría enamorado si no fuera por tantas discusiones, las cuales disfruté mucho, con tu sonrisa siempre ganaste.

A Oscar González Tenorio, durante el tiempo que fuimos amigos, (o como dirías tal vez ahora, el tiempo en que fui tu amigo), fuiste el mejor, nadie escuchaba, nadie era tan sincero, nadie cuestionaba como tú, pero todas las cosas buenas llegan a su fin, y ahora eres mi enemigo, mas yo debo amar a mis enemigos.

A Luz Aldape Becerril, tú fuiste mi musa, tu sola belleza era suficiente para en los momentos de depresión salir adelante, fueron contadas las veces que hablamos pero no puedo negar que estuve enamorado de ti.

A mis compañeros químicos de generación; a José Enrique Barquera, te admiro no solo por todas tus cualidades y por ser el mejor de todos nosotros, si no por que eres capaz de ver a Dios aun en los seres más insignificantes, a Violeta Morales, el amor de quien ve a Dios en todo. A Enrique Baqueiro, mi analítico favorito, a Ricardo Cerón, a Paulina Martínez Alanís, la química más inteligente de mi generación, a Mariana Esquivelzeta, la primera en titularse, a Israel Alfaro, a Alejandro Cruz, a Raúl Huerta Laviorie, a Nessim Kichik, a Ulises Marx Sánchez, con quienes me hubiera gustado convivir más y a quienes respeto y admiro profundamente. A Elisa Reyes, quien soporto todas mis locuras. A Jorge Bernal, a Ángela Camacho, a Ilsa Hernández, a Fernando Rascón, y a Perla Rojas, quienes me soportaron a pesar de todo.

A mis compañeros químicos de otras generaciones: a Idania Vargas, amiga en muchas ocasiones y quien me enseñó coordinación, a Lenny Álvarez, cuya peculiar personalidad me encantó, a Alan Marrufo, mi cristiano no católico favorito, a Israel Lozano, quien me aguantó mucho y con quien tuve maravillosas conversaciones, a José Juan Cruz Martínez, para quien no tengo palabras, a Héctor Saucedo Pastrana, quien me enseñó lo bueno de la cromatografía y a quien apreciaba, a Blanca, quien en su forma tan reservada me encantaba, a Mireya Flores, a quien aprecio y agradezco su apoyo, a Aydee Vega, a quien era un agasajo tenerla en coordinación, a Arturo, a Mariana Luna y Victor Stern, que son ejemplo de que un mexicano puede todo, a Francisco Vigi, por sus opiniones tan atinadas e imparciales, a Sandra a quien agradezco su fascinación por la química y sus ganas de seguir adelante, de ella aprendí que en la ciencia central no debo dejarme vencer. A mis compañeros en la facultad; a Cristian Díaz de León, mi QFB favorito, admiro tu curiosidad, a Beatriz Mora, a Nelly Rodríguez, a Ana Aguirre Munguía, a David Bonilla, a Alejandro Marin, a Cesar, a Dulce, los mejores compañeros de laboratorio que uno puede tener. A Roberto Huerta, José María Santos, Maytonce García, Diana Ruiz, Vladimir Mendoza, Laura Negrete, Valeria Ramírez, Daniela Hernández, Amanda de la Cruz, mis compañeros de materiales quienes me aceptaron en su grupo, ustedes serán grandes IQ's. A Cristian Romero, mi IQ preferido, quien aprendió que no todo lo que entra, sale. A Erasmo Cadena, por todo lo que me hizo hacer, y por confiar en este completo extraño. A Rodrigo Sales, Juan Luis Torres, Luis Gabriel Torres Palafox, José Velasco y Dario Granillo, los verdaderos buscadores de Topanga.

A mis compañeros de danza-jazz; Julio Arriaga, hay solo dos cosas difíciles en la vida, la física cuántica y la danza clásica, y tú haces las dos, Marcela Franco, de todos nosotros tú fuiste la mejor, la de mayor presencia, me encantó ser tu pareja en las coreografías. Paula Ciellero, mi dulce niña, combinación de timidez, ternura, sensualidad y belleza, a veces pienso que me enamoré de ti. Luciano Sánchez, creo que de todos tú fuiste la mejor interpretación, tú sientes la música, tú eres uno de los más audaces y admirables seres humanos, eres una fuente de inspiración para mí. Rocío Torres y Carlos Espinosa, Hugo Santamaría, Tania Martínez, Rosario Ortega, Yadira Pérez, Dulce de la Vega y Tania Contreras, por todo lo que compartimos, ustedes fueron lo mejor de la UNAM. A Claudia Martínez y a Daniela Campos, es un placer haber bailado con ustedes. A mis maestros de danza, al Mtro. Mauro Ortega, por toda su paciencia, a la Mtra. Paola Picasso, por su amor a la danza, por su técnica y su atención y a la Mtra. Mayte Chávez por enseñarme a usar el cuerpo, sin el cual mi mente no podría ejercer su espiritualidad. A mis compañeros de Condrología, entre ellos a Alejandro. A los médicos José Luis Contreras, Hugo Escobedo, Mario Navarro y Fernando François, a quienes les debo mi salud, gracias por todo su cuidado.

A mis directoras prof. Elisa Paez y sor Margarita Rodríguez Sabih. A la QFB Fanny, quien me enseñó la ciencia central por primera vez, al prof. Alejandro Calderón, al prof. Domingo Mtnez, al prof. Alejandro Bernal, mis maestros en secundaria quienes me enseñaron que el Amor es el poder más grande del cosmos. Al Ing. Arturo Cerón, quien me trató no como un niño, si no como un ser humano. Al Ing. Salvador Mendiola, quien por primera vez me mostró el poder de la química. Al prof. Isaac Alvarado, y la profa Paty Arboleda, quienes me enseñaron inglés, a Светлана Дугар-Жавон, Виктория Лосано y Ángeles Cervantes, quienes me enseñaron ruso. A mis compañeros de ruso; Gabriela, Frida, Aldo, Primosh, Quetzalcoatl, Arturo, Ana, y Victor.

A mis compañeros en PNL; Josefina Ramos, Ramón Miselem, Angelina Sepúlveda, Arturo Queb y David. A la M. Teresa Condreau Barri, quien me enseñó un poder más grande que la ciencia central, el de encausar tu propia mente para ser feliz.

A la M. en C. Araceli Mercado, quien nos dio clases en las condiciones más extremas que un profesor pueda imaginarse, al Q. Gustavo Garduño, al Dr. Germund Höger, al Dr. Sigfrido Escalante, a la M. en C. Ma. Pilar Gutiérrez, al Dr. Alain Queré, quien me dio el arma más importante en la ciencia central, a la Dr. Silvia Pérez, quien tuvo fe en mí, al Ing. Trinidad Rufino, al Ing. Mayo Mtnez Kann, quien me enseñó lo más importante sobre termodinámica, al Dr. Raymundo Cea, quien me enseñó a como pensar en la química, la Dr. Sara Meza, al Dr. Juventino García Alexandre y a la Dr. Marta Sosa, quienes me enseñaron coordinación como nadie, al Dr. Victor Ugaldé, a la M. en C. Torres Aceves, al Dr. Mauricio Castillo, al Dr. Jorge Morgado, al M. en C. Antonio Reyes Chumacero, al M. en C: Salvador Mejía, al M. en C. Eduardo Bonilla y la M. en C. Ruth Martin, al M. en C. Manuel Aguilar, quien me enseñó más sobre el edo. sólido que nadie, y con una humildad sin precedente, a la QFB Marina Vega. Solo estos fueron los maestros que me enseñaron la ciencia central.

A mis amigos del laboratorio de termofísica; A Francisco Pérez, a quien he aprendido a querer en medio de la violencia, si hubiera más flojos como tú, este país sería mucho mejor, tú serás el mejor químico. Al Q. Oliver Martínez y a Melisa Ángeles, quienes día a día hacen divertido el laboratorio, a Paola Arévalo, quien me trajo un "Igor" de España hecho en Vietnam y quien creo que será la mejor en la ciencia de edo. sólido. Al Q. Carlos Cosío (el chino), hermano que te puedo decir, eres demasiado complejo y a la vez sencillo, te imagino en una silla mecadora tejendo un suéter y hablando de física cuántica a la vez, tienes una de las mas grandiosas espiritualidades y a la vez parece que no tienes alma, por estos dos años, por dejarte admirar, gracias. A Adriana Benítez, quien se burlaba de mis mapas mentales, a quien admiro, y tiene una de las dos profesiones mas importantes en este planeta, por favor cuida a Ángel y a Sofía. A Hector Ramirez "el artista", por tus consejos y tu forma de disfrutar la vida, a Erick Sánchez sin quien la mayoría de la informática de la facultad no funcionaría.

A sor Inés Córdova, cuyo ejemplo de seguir hasta el final me impresionó, a Rafael Villareal, quien amó al mundo como un cristiano al estilo de Marx, a mis bisabuelos, cuya fé lo pudo todo, a mis abuelos José Luis Martínez y Enrique Izquierdo, ejemplos de cumplimiento, a mis abuelas Ofelia Almeida y Guadalupe Dirzo, quienes sobrevivieron al siglo XX superando todos sus retos. A mis tíos inteligentes, en especial a Marilú y a Enrique, por su apoyo. A mis padrinos, Carlos, Miguel Ángel, Raúl y también a Victor Alarcón. A todos mis primos, en especial a Ana Paola, Marisol, Karla y Saúl, (quien también es mi ahijado). A Edgar Valentin Méndez Sánchez, la persona que más quiero después de mi familia. A mi jurado por su revisión, siento que no les haya gustado. Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, quien confió en mí, y me trató como un ser humano a pesar de mis calificaciones. Y a mi hermana Heidi, a quien le debo el que esté en este planeta.

Indice General

Jurado.....	II
Indice General.....	VI
Indice Especifico.....	VII
Prefacio.....	XI

Primera parte: Estudio químico del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores

Capítulo I, Introducción.....	3
Capítulo II, Antecedentes.....	6
Capítulo III, Síntesis del cobaltato de sodio hidratado superconductor.....	23
Capítulo IV, Resultados de la difracción de Rayos X	28
Capítulo V, Resultados del análisis químico de la muestra hidratada y sus precursores.....	37
Capítulo VI, Resultados de la resistencia eléctrica.....	47

Segunda parte: Estudio químico de compuestos cuasiisoestructurales al $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Capítulo VII, Intercalación del Na_xCoO_2 con metanol y amoniaco.....	55
Capítulo VIII, Análisis químico de las muestras con metanol y amoniaco.....	62
Capítulo IX, Susceptibilidad magnética en las muestras con metanol y amoniaco.....	67
Capítulo X, Refinamiento de la estructura cristalina del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores.....	72
Capítulo XI, Discusión entorno al $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	78
Capítulo XII, Conclusiones.....	82

Anexos

Anexo I, El fenómeno de la superconductividad eléctrica.....	85
Anexo II, Superconductores tipo I.....	90
Anexo III, Superconductores tipo II.....	94
Anexo IV, Revisión general sobre reacciones de intercalación.....	116

Índice Específico

Jurado II

Índice General VI

Índice Específico VII

Prefacio XI

Primera parte: Estudio químico del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores

Capítulo I, Introducción

3

- 1.1 Justificación del presente trabajo **3**
- 1.2 Objetivos del presente trabajo **4**
- 1.3 Hipótesis de trabajo **4**
 - 1.3.1 Hipótesis 1: sobre las rutas de síntesis **4**
 - 1.3.2 Hipótesis 2: sobre la composición química de los compuestos **4**
 - 1.3.3 Hipótesis 3: sobre las variables de la superconductividad **5**
 - 1.3.4 Hipótesis 4: sobre la intercalación de moléculas en el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ **5**

Capítulo II, Antecedentes

6

- 2.1 Estructura **9**
 - 2.1.1 Lo que dice Takada **10**
 - 2.1.2 Lo que dice Cava **11**
 - 2.1.3 Lo que dice Jorgensen **13**
 - 2.1.4 Lo que dicen en el Max Plank **16**
 - 2.1.5 Lo que dice Park **17**
- 2.2 Susceptibilidad Magnética **18**
- 2.3 Comportamiento eléctrico del Na_xCoO_2 y H_2O **19**
- 2.4 Diagrama de fases electrónico **19**
- 2.5 Superconductividad en el Na_xCoO_2 y H_2O **22**

Capítulo III, Síntesis del cobaltato de sodio hidratado superconductor

23

- 3.1 Síntesis del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ **23**
- 3.2 Síntesis del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ **25**
 - 3.2.1 Oxidación con Br_2 **25**
- 3.3 Síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ y H_2O **26**
 - 3.3.1 Por reacción de intercalación, partiendo del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ **26**
 - 3.3.2 Por oxidación con KMnO_4 **26**
- 3.4 Utilizando I_2 y $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ **27**

- 4.1 Difractograma del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ **28**
- 4.2 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ **29**
- 4.3 Difractograma de los productos obtenidos por las rutas de síntesis propuestas **33**
- 4.4 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ sintetizado via Br_2 **34**
- 4.5 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ sintetizado vía K_2MnO_4 **35**

- 5.1 Contenido de sodio **37**
 - 5.1.1 Método de cálculo **37**
 - 5.1.2 Resultados de la emisión atómica de sodio **38**
- 5.2 Estado de oxidación del cobalto **39**
 - 5.2.1 Yodometría por método indirecto **39**
 - 5.2.2 Metodología para determinar valencia promedio del cobalto **40**
 - 5.2.3 Consideraciones Teóricas **42**
 - 5.2.4 Resultados **42**
- 5.3 Contenido de agua **43**
 - 5.3.1 Termogravimetría **44**
 - 5.3.2 Base del Cálculo **46**

- 6.1 Conductividad eléctrica del Na_xCoO_2 **47**
- 6.2 Susceptibilidad magnética del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ **49**
- 6.3 eléctrica paramagnética (EPR³) del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ **51**

Segunda parte: Estudio químico de compuestos cuasiisoestructurales al $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

- 7.1 Síntesis del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y M, = CH_3OH , Py, CHCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$, NH_3 , CH_3OCH_3 , C_6H_6 , Pipiridina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ **55**
- 7.2 Resultados de la difracción de rayos para las muestras sumergidas en diferentes disolventes **56**
 - 7.2.1 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ intercalado en NH_4OH **56**
 - 7.2.2 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y CH_3OH **57**
 - 7.2.3 Intercalaciones no exitosas **58**

- 8.1 Contenido de sodio **62**
- 8.2 Contenido de cobalto **63**
 - 8.2.1 Comentarios sobre el edo. de oxidación del Co en la muestra intercalada en NH_4OH **63**
 - 8.2.2 Comentarios sobre el edo. de oxidación del Co en la muestra intercalada en CH_3OH **64**
- 8.3 Contenido de metanol **64**
- 8.4 Fórmula mínima y contenido de sodio y cobalto de los compuestos estudiados en esta tesis **65**

Capítulo IX, Susceptibilidad magnética en las muestras con metanol y amoníaco **67**

- 9.1 Susceptibilidad magnética para las muestras intercaladas **67**
- 9.2 Resonancia eléctrica paramagnética (EPR) para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **69**

Capítulo X, Refinamiento de la estructura cristalina del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores **72**

- 10.1 Refinamiento del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ **73**
- 10.2 Refinamiento del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ **74**
- 10.3 Refinamiento del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ **75**
- 10.4 Explicación general de los fenómenos químicos en la red del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ **76**

Capítulo XI, Discusión entorno al $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ **78**

- 11.1 Discusión sobre el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ hidratado **78**
 - 11.1.1 Sobre la reproducibilidad de preparar un superconductor de cobalto **78**
 - 11.1.2 Sobre la síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ **78**
 - 11.1.3 Sobre la composición química del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ **79**
 - 11.1.4 Sobre la estructura del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ **79**
- 11.2 Discusión sobre el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ hidratado con base en sus análogos cuasiisoestructurales **79**
 - 11.2.1 Sobre qué moléculas pueden ser intercaladas **79**
 - 11.2.2 Sobre el comportamiento magnético del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ y sus análogos **79**
 - 11.2.3 Apuntes sobre el estado de oxidación, la distancia interplanar, el contenido de sodio y de agua, con relación a la superconductividad **80**

Capítulo XII, Conclusiones **82**

- 12.1 Conclusión sobre las rutas de síntesis **82**
- 12.2 Conclusión sobre la composición química de los compuestos **82**
- 12.3 Sobre la interacción de otras especies **83**
- 12.4 Sobre el comportamiento eléctrico **83**
- 12.5 Sobre las temperaturas de transición **83**

Anexos

Anexo I, El fenómeno de la superconductividad eléctrica **85**

- A1.1 Hechos **86**
- A1.2 Teorías fenomenológicas sobre superconductividad **87**
- A1.3 Modelo Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) **87**
- A1.4 El estado intermedio **89**

- A2.1 Elementos metálicos superconductores **91**
- A2.2 Aleaciones superconductoras **92**
- A2.3 Soluciones sólidas superconductoras **93**
- A2.4 Sales superconductoras **93**

- A3.1 El Estado Mixto **97**
- A3.2 Cupratos superconductores **98**
 - A3.2.1. Estructura **98**
 - A3.2.2 Variación de la temperatura crítica en función de la estructura **99**
 - A3.2.3 Simetría del parámetro de orden **100**
 - A3.2.4 Acoplamiento superconductor **101**
 - A3.2.5 Principios físicos **102**
- A3.3 Superconductores basados en sistemas de carbono **105**
 - A3.3.1 Sistemas órgano metálicos superconductores **106**
 - A3.3.1.1 Derivados del Tetra-metil-tetra-selenio-fulvaleno **106**
 - A3.3.1.2 Basados en el bis-etileno-ditio-tetra—tiofulvaleno **106**
 - A3.3.2 Fullerenos superconductores **107**
- A3.4 Boruros y Borocarbenos superconductores **107**
 - A3.4.1 Estructura cristalográfica, magnética y superconductor de del RNi_2B_2C **107**
 - A3.4.2 Estructura del MgB_2 **108**
- A3.5 Superconductores en fermiones (FP) **109**
 - A3.5.1 Basados en Cerio **111**
 - A3.5.2 Basados en Uranio **111**
 - A3.5.3 Basados en skutteruditas de tierras raras **112**
- A3.6 Óxidos superconductores **113**
 - A3.6.1 Bismutatos superconductores **113**
 - A3.6.2 Rutenatos superconductores **113**
 - A3.6.3 Óxidos pirocloro superconductores **114**
 - A3.6.4 Cobaltatos superconductores **115**

- A4.1 Sistemas de intercalación **116**
 - A4.1.1 Sistemas de intercalación en tres dimensiones **116**
 - A4.1.2 Sistemas de intercalación en baja dimensionalidad **117**
- A4.2 Propiedades electrónicas de los sistemas de intercalación de baja dimensionalidad **117**
 - A4.2.1 Con red anfitriona aislante **117**
 - A4.2.2 Con red anfitriona de capacidad redox **118**
- A4.3 Mecanismos de intercalación **119**
 - A4.3.1 Estratificado **119**
- A4.4 Métodos de síntesis **120**
 - A4.4.1 Reacción directa **120**
 - A4.4.2 Intercambio iónico **120**
 - A4.4.3 Exfoliación y refloculación **120**
 - A4.4.4 Electrointercalación **121**

Prefacio

El agua hace toda la diferencia

El descubrimiento de la superconductividad a altas temperaturas en cerámica de óxido de cobre ha promovido la investigación en otros óxidos metálicos,

buscando obtener el mismo comportamiento. Investigadores del National Institute for Materials Science y del Science and Technology Corporation, ambos de Japón, piensan que la superconductividad a altas temperaturas la pueden lograr con el compuesto cuya fórmula es $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.35$, $y=1.3$). El material contiene capas bidimensionales de CoO_2 , separadas por una capa de iones Na^+ y moléculas de H_2O . Los investigadores piensan que la gran separación de las capas de CoO_2 , causada por las moléculas de agua, es esencial para la superconductividad del material. (*Materials Today*, May 2003).



Columna que apareció en la revista *Materiales avanzados*, Num. 1, año 1, p. 6, editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. En el se hace mención del $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ por primera vez en español.

En marzo del 2003 Takada, Sakurai, Takayama, Izumi, Dilanian y Sasaki¹ reportaron haber convertido el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, en un material superconductor, el Na_xCoO_2 y H_2O , al introducir moléculas de agua, con la consiguiente reducción en la cantidad de iones Na, y el aumento de la distancia entre los planos de los óxidos de Cobalto. De nuevo se estaba ante un fenómeno bidimensional, pues se pensó que el alejamiento de los planos de óxido de cobalto (si se compara la distancia de dichos planos con la distancia en la estructura cristalina de su predecesor), era el responsable del fenómeno superconductor.

Se reportaba una temperatura crítica cercana a los 5 K, se decía que la preparación de material superconductor era relativamente sencilla, se preparaba el cobaltato de sodio, se oxidaba en una disolución de bromo en acetonitrilo, por supuesto el cobaltato de sodio era insoluble, por lo que su filtración era relativamente fácil, se lavaba con acetonitrilo y posteriormente con agua. Al hacer esto se obtenía un Na_xCoO_2 hidratado.

Investigaciones que procedían principalmente de Norteamérica, Japón y China empezaron a reportar lo que en el laboratorio estábamos viendo, que la síntesis por sí sola no daba un compuesto hidratado², o si lo daba, se obtenía con otras fases menos hidratadas, (es decir tenían menos agua que la requerida para ser superconductor). Fue así como se vio que se tenían tres tipos de reacciones intermedias para obtener nuestro producto.

¹ Takada, K.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Izumi, F.; Dilanian, R.A.; Sasaki, T. "Superconductivity in two dimensional CoO_2 layers" *Nature* **2003**, 422, 53-55.

² Foo, M. L.; Schaak, R.E.; Miller, V. L.; Klimczuk, T.; Rogado, N.S.; Wang, Y.; Lau, G. C.; Craley, C.; Zandbergen, H.W.; Ong, N. P.; Cava, R. J. "Chemical instability of the cobalt oxyhydrate superconductor under ambient conditions" *Solid State Communications* **2003**, 127, 33-37.

Estudio químico de cobaltatos hidratados superconductores

Una oxidación, una reacción de intercalación, y una hidratación. Las primeras dos se daban en el seno de la disolución y nos arrojaban dos intermediarios: un cobaltato oxidado de sodio no hidratado [anhidro] y uno parcialmente hidratado respectivamente. Estos compuestos eran los que correspondían a las otras fases de la mezcla. Y eran conseguidos por investigadores en otras partes del mundo al someterse a aire seco el compuesto hidratado.³

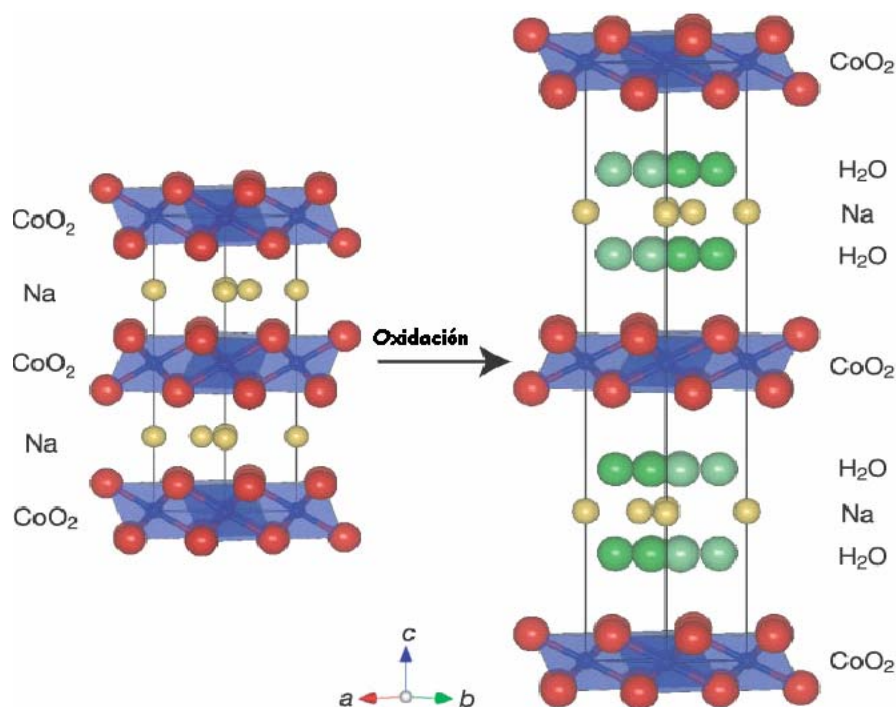


Figura propuesta por Takada y sus colaboradores donde se muestra la transformación del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ en $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, aquí se ve como las moléculas de agua se introducen y hay un aumento en la distancia interplanar.

Mientras continuaba con la síntesis, la comunidad científica arrojaba más información, se destacaba que la cantidad apropiada para sintetizar de bromo era 40 veces la cantidad estequiometría que se necesitaba.⁴

La temperatura crítica, se creía, era función del contenido de sodio de tal manera que se tenía una zona para la superconductividad, si el contenido de sodio era mayor a 0.25 moles por mol de CoO_2 y menor a 0.45 había transición, y se tenía un máximo de T_c a 0.31.⁵

Se reportaba que la pérdida de agua era dramática, bastaban 35°C durante 30 minutos para matar el efecto superconductor. Si el compuesto tenía menos de 0.6 moles de agua por mol de cobaltato de sodio, el material no era superconductor.

³ Cmaidalka, J.; Baikalov, A.; Xue, Y. Y.; Meng, R. L.; Chu, C. W. "Water content and superconductivity in $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " *Physica C* **2004**, 403, 125-131.

⁴ Lynn, J.W.; Huang, Q.; Brown, C. M.; Miller, V. L.; Foo, M. L.; Schaak, R.E.; Jones, C. Y.; Mackey, E. A.; Cava, R. J. "Structure and Dynamics of Superconducting Na_xCoO_2 Hydrate and its Unhydrated Analog" *Physical Review B* **2003**, 68, 214516.

⁵ Schaak, R. E.; Klimczuk, T.; Foo, M. L.; Cava, R. J. "Superconductivity phase diagram of $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ " *Nature* **2003**, 424, 527-529.

Prefacio

Al mismo tiempo yo obtenía una T_c de 2.4 K, era verano en la ciudad de México, y era fácil suponer que la temperatura era la causante de la baja en nuestra T_c . Sin embargo había otras posibilidades o no había la cantidad de Na deseada, o los reactivos no eran lo suficientemente puros.

En los círculos académicos se sugirieron múltiples estructuras. Dónde la gran variante era la forma en cómo el agua, debía estar dentro de la celda: como cristales de hielo planos de agua que envolvían a los planos de sodio⁶, un solo plano combinado de sodio y agua, e incluso agua con iones hidronio,^{7, 8} pues era la única manera de explicar un estado de oxidación de cobalto, que el sodio, por la cantidad que viene en la celda, no podía explicar.

Hay incluso científicos que llegaron a pensar que la estructura cambiaba a temperaturas tan bajas, sus experimentos vieron que esto no sucedía, sin embargo se hablaba de la llamada frustración magnética como responsable de la transición al estado superconductor.⁹

Para el 2004, se había descubierto un cobaltato de sodio que también era superconductor y que en fórmula mínima era igual; sin embargo su estructura cristalina era bastante diferente.¹⁰

Además se habían descubierto dos rutas para sintetizar el cobaltato de sodio oxidado a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$: utilizando permanganato,¹¹ a partir de la deintercalación electroquímica en medio alcalino.¹²

Mientras todo esto pasaba, yo confirmaba y desechaba ideas, sintetizaba, analizaba, discutía con mi asesor y experimentaba. El trabajo que verán a continuación se llevó a cabo en un tiempo de 4 semestres escolares. Éste describe la síntesis, la caracterización estructural, las propiedades eléctricas y magnéticas, el análisis químico, del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, y de los compuestos sintetizados a partir de él, por medio de reacciones de oxidación e intercalación. El objetivo de este trabajo fue encontrar las variables químicas que hacían del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, un superconductor.

⁶ Jorgensen, J.D.; Avdeev, M.; Hinks, D.G.; Burley, J.C. and Short, S. "Crystal structure of the sodium cobaltate deuterate superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 4x \text{D}_2\text{O}$ ($x = 1/3$)" *Physical Review B* **2003**, 68, 214517.

⁷ Takada, K.; Fukuda, K.; Osada, M.; Nikai, I.; Izumi, F.; Dilanian, R.A.; Kato, K.; Takata, M.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Sasaki, T. "Chemical composition and crystal structure of superconducting sodium cobalt oxide bilayer hydrate" *Journal of Materials Chemistry*. **2004**, 14, 1448-1453.

⁸ M Asako, Karppinen.; Motohashi, I.; H, T. Yamauchi. "Oxidation State of Cobalt in Na_xCoO_2 -d y H_2O Superconductor" *Chemistry of Materials*. **2004**, February. 16.

⁹ Ka, Ma.; Mierzejewski, M.; Andrzejewski, B.; Foo, M. L.; Cava, R. J.; and Klimczuk T. "Possible singlet-to-triplet pairing transition in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ " *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 144516.

¹⁰ Foo, M. L.; Klimczuk, T.; Li, L.; Ong, N. P.; Cava, R. J. "Superconductivity in three layer $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ "

¹¹ Liu, C.J.; Liao, C.-Y.; C- Huang, L.; Su, C. -H.; Neeleshawar, S.; Chen, Y.-Y. "A novel route to phase formation of cobalt oxyhydrates using KMnO_4 as an oxidizing agent" *Physica C* **2004**, 416, 43-46.

¹² Chou, .F. C.; Cho, J. H.; Lee, P. A.; Abel, E.T.; Matan, K. and Lee, Y. S.; "Thermodynamic and Transport Measurements of Superconducting $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1:3 \text{H}_2\text{O}$ Single Crystals Prepared by electrochemical Deintercalation" *PhysRevLett*. **2004**, 92, 157004.

Estudio químico de cobaltatos hidratados superconductores

Para ello, busqué además la inclusión de otros entes químicos en la estructura del Na_xCoO_2 , pues la primera pregunta tenía que ver, en sí ¿por sí sólo el aumento de la distancia interplanar, era el responsable de la superconductividad?, ¿O si el agua tenía un papel activo en este estado?, ¿O si también tendríamos superconductividad si intercalábamos moléculas que pudieran donar densidad electrónica?, ¿De qué dependía la inclusión de una molécula?

El sistema era muy interesante y planteaba otras interrogantes, ¿Era posible la intercalación sin oxidación?, ¿había otras maneras de oxidar?, ¿por qué nadie había intentado preparar directamente por estado sólido el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$? A lo largo de esta investigación, se respondieron éstas preguntas, pero quedaron muchas otras abiertas, a nuestro favor puedo decir, que éstas competen más a los físicos.

Aún no sé que estaban haciendo Takada y sus colaboradores al descubrir un superconductor hidratado, lo más seguro es que hicieran investigación en baterías, termoeléctricos o en algún otro dispositivo electrónico; como dijo un conocido nuestro ¿quién hubiera imaginado que al meterle agua a “algo así”, se obtuviera un superconductor?

En el presente trabajo escrito se describe mi investigación en torno a este superconductor. Está dividida en dos partes. La primera presenta la introducción, los antecedentes y nuestra investigación acerca del superconductor hidratado; mientras que la segunda parte, habla de la intercalación de entes químicos diferentes al agua en el cristal Na_xCoO_2 , creándose así, compuestos cuasiisoestructurales (es decir que tienen casi la misma estructura). Presenta también la discusión final y las conclusiones. Al final de este trabajo escrito, se presentan capítulos anexos, los cuales muestran información en general sobre el fenómeno de superconductividad y sobre los superconductores descubiertos hasta el 2004, así como una revisión de las reacciones de intercalación, con el fin de situar en el tema al lector inexperto.

El escrito que leerán contiene las características que se pide en una tesis experimental, se sigue el método científico. Y se presenta en el formato propuesto en el “Instructivo de Titulación”, sin embargo los resultados se presentan con sus correspondientes discusiones en los capítulos correspondientes en forma de un circuito de retroalimentación o TOTE.¹³, debido a que muchas veces para avanzar en el procedimiento experimental se tenía que comprender primero el resultado previo. Por supuesto hay una discusión general en el capítulo XI, y las conclusiones están ubicadas en el XII

Esta tesis por lo tanto es más parecida a las tesis que son presentadas en ciencias sociales. Ya que en estas disciplinas la experimentación llega a ser nula; la forma de avalar o refutar una hipótesis es básicamente la argumentación, en la cual se confrontan tesis y antítesis, para ello hay múltiples referencias y comentarios en torno a éstas. A mi parecer esta forma puede dar un poco más de precisión en el lenguaje. Sobre el lenguaje, podrán percibir que algunas veces hablo en plural y en singular.

¹³ Por sus siglas en inglés, Test Operate Test Exit, modelo básico en la cibernética y en la programación neurolingüística. Dilts. R. B. “Strategies of genius.” Metapublications. 1994. USA.

Prefacio

También verán que pocas veces escribo de manera impersonal y reflexiva, como se acostumbra escribir en los textos científicos en español; la razón es que, en base a la programación neurolingüística, el lenguaje representa nuestro modelo del mundo. Newton nos enseñó a hacer ciencia como si nosotros fuéramos ajenos al universo, más esto no es así, los resultados de un experimento dependen en gran medida de cómo se haya hecho. Por lo mismo no leerán “la reacción se hizo”, sino “hicimos la reacción”. Siendo sólo, lo que nosotros no controlamos directamente, lo que se escribió en forma reflexiva. Por ejemplo “la molécula se insertó...”

La tesis está escrita para que la entienda un egresado de la carrera de química, por eso se explican conceptos, que aunque son comunes en la jerga de los físicos, de los científicos en materiales o en materia condensada, son desconocidos por los químicos.

Finalmente agradezco al proyecto PAPIIT IN112005 intitulado “ $\text{Na}_x(\text{Co},\text{M}')\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; un estudio teórico-experimental” por el apoyo económico recibido que ayudó en la compra de material, reactivos y equipos usados en esta tesis.

Mis más sinceras gracias por la enseñanza, apoyo, entusiasmo y dedicación del Dr. Gustavo Tavizón, la ayuda y consejos del Q. Carlos Cosío. El apoyo y enseñanza del M. en C. Manuel Aguilar, los equipos facilitados por el Dr. Roberto Escudero (SQUID, Instituto de Materiales UNAM), el Dr. Xim Bokhimi, (Difracción de Rayos X, Instituto de Física UNAM); la M. en C. Margarita Portilla (Termogravimetría, USAI-FQ UNAM), la Q. Araceli Tovar (Absorción Atómica, USAI-FQ UNAM), el Dr. Alejandro Solano (Resonancia del electrón paramagnético), a la M. en C. Cecilia Salcedo (Difracción de Rayos X, USAI-FQ UNAM), y los disolventes orgánicos que nos donó la Dr. Silvia Pérez Casas y el Dr. Juventino García Alejandre.

Agradezco los comentarios y la revisión que realizó mi jurado; a la M. en C. María Asunción Castellanos Román, al Dr. Gustavo Tavizón, al Dr. Xim Bokhimi, al Dr. Enrique Ruiz Trejo y al Dr. Raúl Valenzuela Monjarás.

“*Chemia alit industriam*”

Haydar B. Martínez

Cd. Universitaria D. F. Febrero 14, 2006.

ESTUDIO QUÍMICO
DE
COBALTATOS
SUPERCONDUCTORES

PRIMERA PARTE

ESTUDIO QUÍMICO DEL $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ Y SUS PRECURSORES

Capítulo I

Introducción

“En la red de cristal que la estrangula,
ahí, como en el agua de un espejo,
se reconoce;
atada ahí, gota a gota,
marchito el tropo de espuma en la garganta.
¡qué desnudez de agua tan intensa,
qué agua tan agua,
está en su orbe tornasol soñado,
cantando ya una sed de hielo justo!”
Muerte sin fin, José Gorostiza.

1.1 Justificación del presente trabajo

Los motivos por los cuales escogimos estudiar el sistema $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ y el enfoque, (que es químico), que le dimos los exponemos a continuación:

- i) Existe, de nueva cuenta (como en los cupratos superconductores de alta temperatura de transición) un sistema de valencia mixta en un catión $3d$.
- ii) La estructura cristalina de los cobaltatos superconductores presenta, al igual que la de los cupratos, un arreglo bidimensional en el que ahora las estructuras laminares están formadas por capas de octaedros $[\text{CoO}_6]$ que comparten aristas.
- iii) El valor máximo de la temperatura crítica se obtiene para un contenido de Na de $x=0.3$, pero este valor depende fuertemente del contenido de agua en el cristal; el valor óptimo es de 1.3 moléculas de agua por fórmula unitaria del cobaltato de sodio. Por esta razón se dice que estos compuestos son “superconductores de agua”.
- iv) El diagrama de fases electrónicas del sistema Na_xCoO_2 es muy rico y complejo. La existencia de superconductividad en un sistema con un catión con momento magnético se ha explicado por la existencia de un estado de frustración magnética por geometría.
- v) El papel que desempeñan las moléculas de agua en la estructura del superconductor es aún poco entendida
- vi) El interés que desde un problema químico representa el sistema Na_xCoO_2 hidratado, va desde las rutas de síntesis mismas hasta la estabilización de fases con un cierto contenido de agua u otras moléculas de inclusión.

- vii) No se ha reportado la inclusión de otras especies químicas en la estructura de los cobaltatos de sodio, ni tampoco el efecto que éstas tengan en el comportamiento eléctrico y magnético de los compuestos resultantes.

1.2 Objetivos del presente trabajo

Por los motivos arriba expuestos en el desarrollo del presente trabajo me propongo

- 1) Sintetizar y caracterizar química y estructuralmente el sistema $\text{Na}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$); establecer las rutas de síntesis para su obtención, así como definir las variables que hacen de él un superconductor a bajas temperaturas (2-5K).
- 2) Una vez que la ruta de síntesis y la caracterización química y estructural del sistema $\text{Na}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ nos permitan establecer como depende la temperatura de transición superconductora con el contenido de Na y de H_2O , obtener compuestos isoestructurales con la inserción de moléculas del tipo R-OH, donde suponemos que R comprenderá del grupo metilo al propilo.

En el escrito de este trabajo reportamos por lo tanto, el trabajo experimental con respecto al punto 1), en el resto de ésta primera parte. Mientras que la segunda parte trata del punto 2).

1.3 Hipótesis de trabajo

Este trabajo no se realizó en una estructura lineal del método científico, sino en una estructura de retroalimentación, donde, como se definió en el objetivo 1) se plantea definir variables. Por esta razón nuestras hipótesis no son concluyentes; es decir no atisbamos a que nuestro trabajo las refute o afirme. Tan solo las utilizamos como guía en nuestro estudio.

1.3.1 Hipótesis 1: sobre las rutas de síntesis.

Si el proceso de obtención del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ involucra la oxidación, deintercalación e hidratación del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$; entonces existirán otros oxidantes que disueltos en agua a una concentración óptima puedan también permitir su obtención.

1.3.2 Hipótesis 2: sobre la composición química de los compuestos

Para el compuesto $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, así como para sus derivados, (dado que las reacciones por el método de estado sólido son en aire, y la oxidación e intercalación en acetonitrilo o en medio acuoso), se considerará que el contenido de oxígeno es una constante de todas las muestras.

1.3.3 Hipótesis 3: sobre las variables de la superconductividad

Para que el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ sea superconductor es necesario que se cumpla por lo menos alguna de las siguientes condiciones, si no es que incluso las tres:

- a) que el cobalto esté con valencia mixta en un estado de oxidación óptimo que contemple los estados de oxidación III y mayores que III.
- b) que exista un aumento en la distancia entre los planos de CoO_2 óptima con respecto a la distancia existente en el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_1$.
- c) que el compuesto este hidratado, de tal manera que el agua tenga un papel decisivo en la transición superconductor.

1.3.4 Hipótesis 4: sobre la intercalación de moléculas en el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$

Existirán moléculas que puedan intercalarse dentro del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ las cuales deberán ser relativamente pequeñas y de carácter polar (constante dieléctrica relativamente alta). Las cuales no deformarán la red hospedera; de manera tal, que después de la intercalación, la red siga siendo clasificada dentro del grupo espacial $P6_3/mmc$.

Así que " querido e interesantísimo $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ " estás bajo mi mira, condenado a enfriarte, calentarte, electrocutarte, analizarte, condenado a un escrutinio, donde tu familia atestiguará por ti.¹

¹ Hay puntos en ciencia antagonistas, sobre animizar el objeto de estudio. Al respecto tenemos el siguiente comentario. "Existió una época precientífica en la que se adoraba al sol, después vino la época científica, y se dieron cuenta que el sol no era dios, ni siquiera estaba vivo. Vino luego una época mística y vino Francisco de Asís y llamó hermano al sol." De Mello, A. "El canto del pájaro" Sal Terrae. 2000. México.

Capítulo II

Antecedentes

“C’est à ce dernier que nous devons les nouveaux accumulateurs qui condensent, les uns la force contenue dans les rayons solaires, les autres l’électricité emmagasinée au sein de notre globe, ceux-la, enfin, l’énergie provenant d’une source quelconque, chutes d’eau, vents, rivières et fleuves, etc.”¹
La journée d’un journaliste américain en 2889., Jules Verne

A una distancia donde el sol prácticamente no se diferencia de las otras estrellas, la Voyager sigue su camino hacia fuera del sistema solar; alguna vez su energía estuvo dada por unos cuantos generadores termoeléctricos radioisotópicos (RTG).² A una distancia mucho menor la sonda Cassini devela los misterios de Titán, su fuente son también los RTG.³ Estos generadores a base de $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2$ $(\text{Te}_{(1-x)}\text{Se}_x)_3$ son materiales termoeléctricos, y convierten el calor de la fisión atómica del plutonio en electricidad. Por supuesto, un termoeléctrico puede utilizar cualquier fuente de calor. El problema con estos materiales es que su eficiencia es, cuando mucho, de un 25 %.

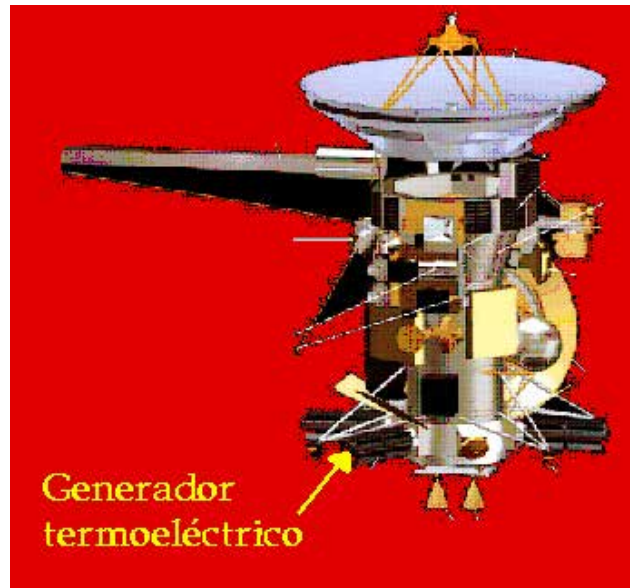
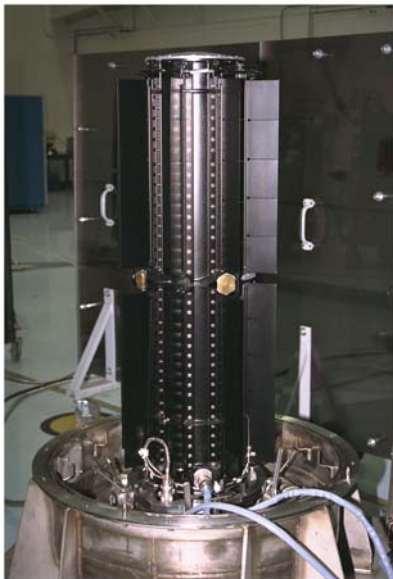


Fig. 2.1 Izq. Modulos Termoeléctricos usados en la sonda Cassini en su misión a Júpiter y Saturno. Der. Ubicación del RTG en la sonda. Foto tomada de. Brian Sales “Progress in New Thermoelectric Materials” http://www.cemg.ornl.gov/library/pdf_talk/2004/Boston2004.ppt. 9.II.2006, 16:06.

¹Es a este último que debemos los nuevos acumuladores que condensan, unos la continua fuerza de los rayos solares, los otros la electricidad almacenada en el seno de nuestro globo, aquellos, por último, la energía proveniente de algún recurso, las corrientes de agua, vientos, ríos y lluvias, etc.

²Por sus siglas en inglés: radio isotopic generator.

³Citado en www.cemg.ornl.gov

Antecedentes

Los materiales que son candidatos para aplicaciones termoeléctricas son generalmente malos conductores térmicos y, al mismo tiempo, buenos conductores eléctricos. Su eficiencia es determinada por la llamada figura de mérito ZT , que depende sólo de las propiedades del material:

$$ZT = S^2 T \sigma / k$$

donde S = coeficiente de Seebeck⁴, σ es la conductividad eléctrica y k es la conductividad térmica.

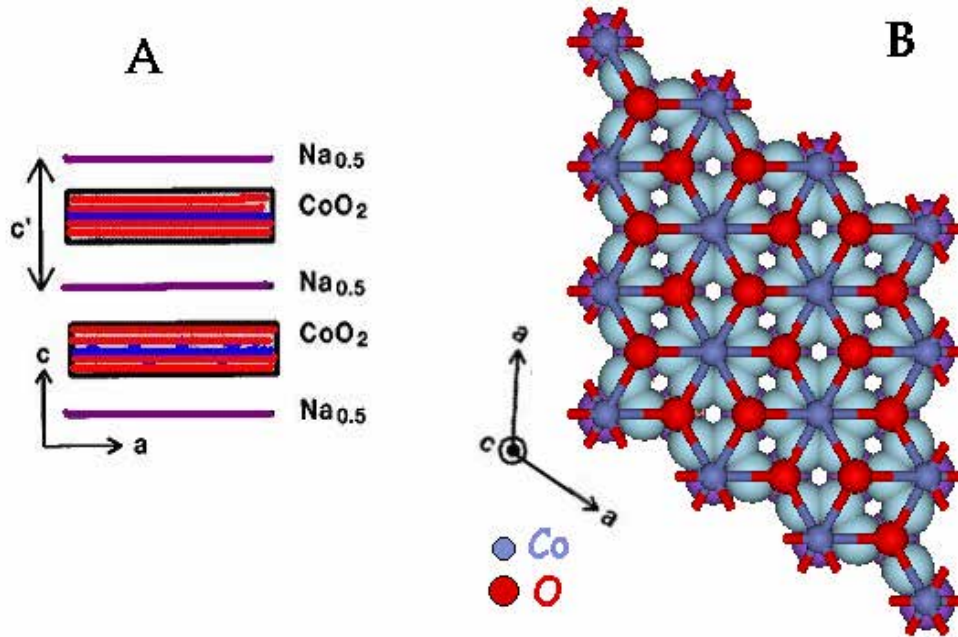


Fig. 2.2.A) Esquema de los planos de Na intercalados entre los planos de CoO₂. B) Representación de la red triangular del CoO₂, el Co está al centro de un octaedro degenerado, donde los oxígenos forman los vértices. Tomado de I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R12 685.

En 1997 se descubrió un tipo de termoeléctricos que tenían una eficiencia relativamente alta, tenían un poder termoeléctrico grande (100 μ /K a 300 K) que coexistía con una baja resistividad eléctrica, (200 $\mu\Omega$ cm a 300 K),⁵ su composición química era NaCo₂O₄.⁶ Pero este material resultó más interesante de lo que se creía.

Su estructura, de planos de sodio (ocupados al 50%) entre capas de CoO₂, (fig. 2.2 izq.) recordó desde el principio a los superconductores de alta temperatura formados por cupratos. Por eso se esperó que sus propiedades físicas fueran de naturaleza bidimensional. Sin embargo, la capa de CuO₂ es una red cuadrada en dos dimensiones, mientras que la de CoO₂ es una red triangular en dos dimensiones. (fig. 2.2 der.)

⁴ Definido como el voltaje producido por un circuito abierto entre dos puntos del conductor, donde una diferencia de temperatura uniforme de 1 K existe entre estos puntos. Seebeck, T.J. "Magnetische Polarisation der Metalle und Erzedurch Temperatur-Differenz." *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 1822. p. 265-373.

⁵ Que es comparable a la resistividad eléctrica de los superconductores de altas temperaturas.

⁶ Terasaki, I.; Sasago, Y. and Uchinokura, K. "Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals". *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R12 685.

Estudio químico de cobaltatos hidratados superconductores

Efectivamente, la resistividad es anisotrópica, la relación ρ_c / ρ_a es de alrededor de 200 a 2.2 K, que es comparable a los valores de los sistemas $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y Sr_2RuO_2 .

El Poder termoeléctrico de este material es diez veces mayor que la típica S de los metales. Varios parámetros físicos del NaCo_2O_4 son comparables a los del Bi_2Te_3 un termoeléctrico típico. (Tabla 2.1)

Parametros	Unidades	NaCo_2O_4	Bi_2Te_3
ρ	m Ω cm	0.2	1
[S]	$\mu\text{V}/\text{K}$	100	200
S^2/ρ	$\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$	50	40
μ	cm^2/Vs	13	150

Tabla 2.1 Comparación de algunos de los parámetros importantes para el NaCo_2O_4 y el Bi_2Te_3 , un material termoeléctrico típico.

Los compuestos no estequiométricos estaban siendo estudiados como cátodos para las baterías de sodio. Para 1999, se recordó el hallazgo de una S grande en el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ⁷, con una resistividad de 2-4 m Ω cm a 300 K, pensando ahora en este material como un posible termoeléctrico.⁸

Se pensó entonces, en probar la hipótesis de que en los compuestos Na_xCoO_2 ; a mayor contenido de sodio, mayor sería S . Para el 2001, no sólo se comprobó esta idea, sino incluso se había descubierto que conforme x aumentaba, la resistividad disminuía.⁹(fig. 2.3)

Hasta ese momento, a pesar de su parecido con los sistemas $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Sr_2RuO_4 y $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$, era claro que el sistema Na_xCoO_2 no era superconductor. La gran sorpresa ocurrió en el 2003, cuando Takada, Sakurai, Takayama-Muromachi, Izumi, Dilanian y Sasaki del Instituto Nacional para Ciencia de Materiales de Japón, descubrieron que el sistema era superconductor a una temperatura alrededor a los 5 K, cuando se hidrataba y $X = 0.35$.¹⁰

A continuación haremos una revisión de lo que la comunidad científica ha reportado sobre este material, como se percatarán, en algunos casos las opiniones son contrarias.

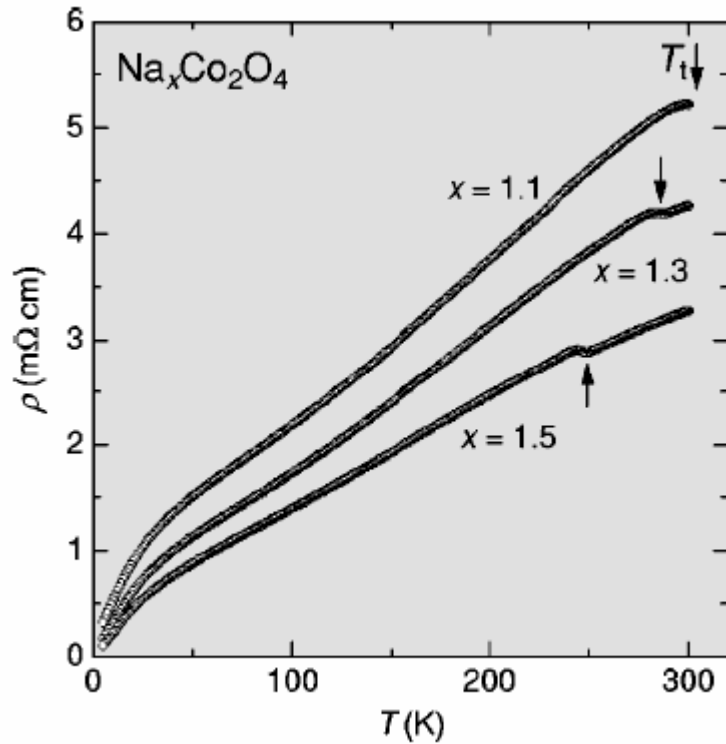
⁷ Molenda, J.; Delmas, C. and Hargenmuller, P. *Solid State Ionics* **1983**, 9&10, 431.

⁸ Kawata, T., Iguchi, Y.; Ito, Takahata, T. and Terasaki, I. *Phys. Rev. B* **60** **1999**, 10 584,

⁹ Motohashi, T.; Naujalis, E.; Ueda, R.; Isawa, K.; Karpinen, M. and Yamauchi, H. "Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ by controlling Na nonstoichiometry" *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 10.

¹⁰ Takada, K.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Izumi, F.; Dilanian, R.A.; Sasaki, T. "Superconductivity in two dimensional CoO_2 layers" *Nature* **2003**, 422, 53-55.

Fig. 2.3. Resistividad en función de la temperatura para el $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ cuando $x= 1.1, 1.3$ y 1.5 . Notese que a mayor x , menor es la resistividad. Tomada de ¹ Motohashi, T *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 10.

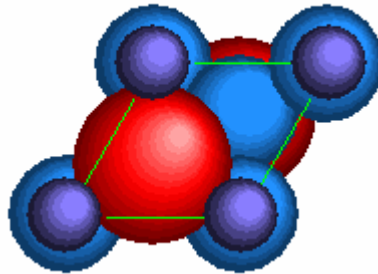


2.1 Estructura

Todo el mundo está de acuerdo que el cobaltato superconductor $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ se puede indexar bajo el mismo grupo espacial, el $\text{P6}_3/\text{mmc}$, que el de su compuesto progenitor $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$.¹¹ (fig. 2.4 y 2.5) Las desavenencias consisten del lugar donde se encuentra el agua dentro de la celda.

Fig. 2.4 Vista de la celda $\text{P6}_3/\text{mmc}$, desde c del compuesto progenitor $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Generada en CaRIne v3.1. Los colores asignados para los átomos son:

Co morado
Na azul
O rojo



¹¹ Esto implica, que su celda unitaria es hexagonal; sobre el eje c , al girarla cada 60° , volvemos a obtener el cobalto y el sodio en la misma posición, cada 120° , obtenemos al oxígeno en la misma posición, tiene un plano de inversión, es decir si se gira 180° sobre el plano ab , obtenemos la misma celda, y tiene un centro de simetría.

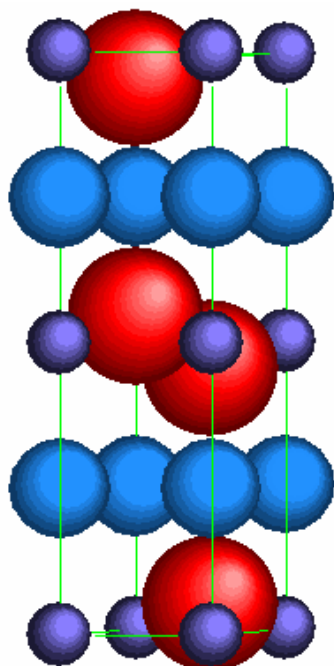


Fig. 2.5 Vista frontal de la celda $P6_3/mmc$ del compuesto progenitor $Na_{0.7}CoO_2$.

Generada en CaRine v3.1. Los colores asignados para los átomos son:

Co morado
Na azul
O rojo

2.1.1 Lo que dice Takada

En el artículo original Takada y colaboradores establecen que el agua se encuentra en el sitio de Wyckoff 12k, esto con base a la distribución de densidad electrónica calculada por el método de máxima entropía. Quedando entonces una capa de agua entre el sodio y el CoO_2 . (fig. 2.6) en base a esta idea, él y sus colaboradores refinaron por el método de Rietveld obteniendo los siguientes valores (tabla 2.2).

átomo	sitio	x	y	z	g	$U(\text{Å}^2)$
Co	2a	0	0	0	1	0.0063(6)
O	4f	1/3	2/3	0.0451(3)	1	0.0162(12)
Na1	2d	2/3	1/3	1/4	0.159(4)	$U(O)$
Na2	2b	0	0	1/4	0.192	$U(O)$
WO1†	12k	0.174(13)	$2x(WO1)$	0.1793(2)	0.070(12)	$U(O)$
WO2†	12k	0.370(12)	$x(WO2)/2$	$z(WO1)$	0.176(12)	$U(O)$

Tabla 2.2 Posiciones atómicas calculadas por el método de Rietveld. El sitio del agua se asignó por el método de máxima entropía.

Para enero del 2004 observando el patrón de difracción al bajar temperaturas de hasta 12.5 K, se observó que no había cambio estructural. En ese entonces el análisis químico de sodio y cobalto dejaron en claro que para conservar la electroneutralidad de la celda debería existir un contraión, el cual debería ser el $(H^+)^{12}$. Pues el estado de oxidación del cobalto era 3.4, con un contenido de sodio de $x = 0.3$.

¹² Takada, K.; Fukuda, K.; Sasaki, T. "Chemical composition and crystal structure of superconducting sodium cobalt oxide bilayer hydrate" *Journal of Materials Chemistry*. **2004**, 14, 1448-1453.
Karpinen, M.; Asako, I.; Motohashi, T.; Yamauchi, H. "Oxidation State of Cobalt in Na_xCoO_{2-d} y H_2O Superconductor" *Chemistry of Materials*. **2002** February. 16.

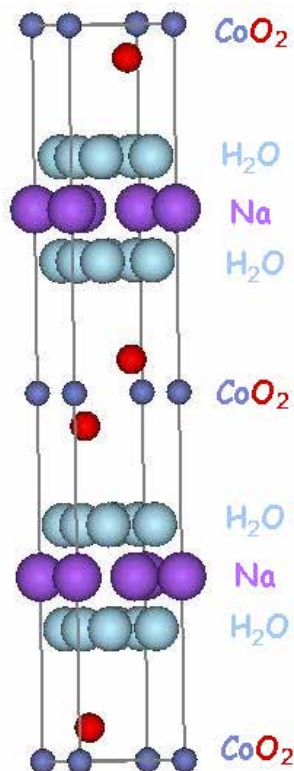


Fig. 2.6, Idea original, donde se establece que el agua ocupa planos entre el Na y el CoO_2 , ocupando el sitio 12k. Generada en Cirius.®

No se consideró como posible la existencia de vacancias de oxígeno.

Con base en lo anterior Takada decidió poner en los sitios 2d y 2b, no sólo al sodio, sino al ión hidrónico, de manera que refinó utilizando la dispersión que darían tres hidrógenos y un oxígeno.¹³

El resultado fue la asignación del sitio 4e (en vez del sitio 2b) para el sodio y el hidrónico, aunque este era un sitio altamente preferencial para el sodio; quedando el sitio 2d sólo para el sodio.

Para entonces, Takada, reconocía la existencia de un intermediario oxidado pero no hidratado; comparando a éste contra el hidratado, en la información arrojada en sus refinamientos, se vio que el enlace Co-O era más corto en el material hidratado ($1.8875(15)\text{Å}$ y $1.8622(12)\text{Å}$ para el enlace Co-O en el intermediario oxidado y en compuesto hidratado respectivamente)¹⁴

2.1.2 Lo que dice Cava

	c (Å)	x (Na)	n H ₂ O
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$	10,82	0,7	0
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$	11,23	0,3	0
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 n \text{H}_2\text{O}$	19,6	0,3	1,4
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 n \text{H}_2\text{O}$	13,8	0,3	0,6
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 n \text{H}_2\text{O}$	12,7	0,3	0,3

Tabla 2.3 distancia c , cantidad de sodio, x , y cantidad de agua en los diferentes compuestos.

Para abril del 2004, Cava y sus colaboradores reportaban que el superconductor perdía agua de manera dramática; la exposición al aire húmedo hacía que el superconductor pasara de $1.4 \text{H}_2\text{O}$ en su fórmula mínima a 0.6 .¹⁵ La tabla 2.3 presenta los compuestos estudiados con su

¹³ En el artículo el escribe H_3O^+ , si se propone físicamente un ente químico así, entonces no hay razón para no proponer sólo el H^+ , pues el ente que realmente existe en disolución es el H_9O_4^+ , que considera a las tres moléculas de hidratación a las que está unida el H_3O^+ vía puentes de hidrógeno. Sobre este punto consultar G. R. Canham "Descriptive Inorganic Chemistry" Freeman and Company. 1999. USA. p. 131-133.

¹⁴ Takada, Fukuda, Osada, Nakai, Izumi, Dilanian, Kato, Takata, Sakurai, Takayama-Muromachi, Sasaki Chemical composition and crystal structure of superconducting sodium cobalt oxide bilayer-hydrate. *J. Mater Chem*, **2004**, 14, 1448–1453.

¹⁵ Schaak, R.E.; Klimczuk, T.; Foo, M. L.; Cava, R. J. "Superconductivity phase diagram of $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 1.3

respectiva longitud de celda en el eje c , la cantidad de sodio y agua que contienen por fórmula mínima. La figura 2.7 muestra los patrones de difracción obtenidos sobre la muestra cuando ha estado expuesta al ambiente a diferentes tiempos, en ellos se aprecia como cambió la señal para el planos (002), del cual se puede obtener la distancia de c .

Este cambio se debe a la pérdida del agua, que implica una reducción en la distancia interplanar de los CoO_2 . Aquí cabe señalar que este equipo fue de los primeros en señalar que el compuesto oxidado $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ sufre un alargamiento de la celda en el eje c . ($c = 11.2 \text{ \AA}$)

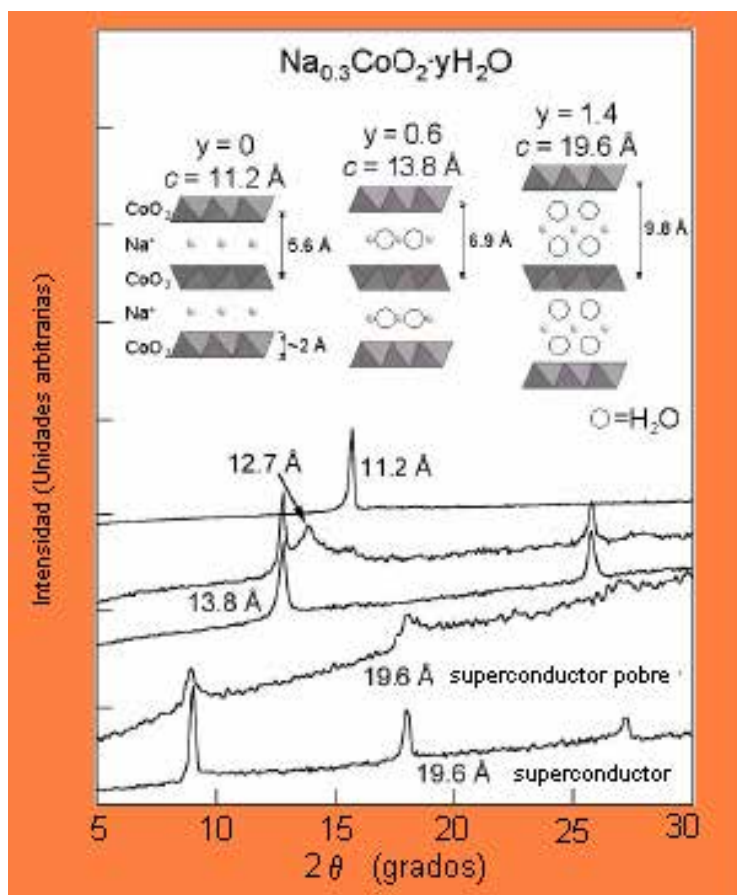


Fig. 2.7 Comparación de las señales obtenidas para el plano (002) en difracción de rayos X, con su respectiva distancia en el eje c para el Na_xCoO_2 y H_2O con diferentes grados de hidratación. Tomada de Foo, M. L. *Solid State Communications* **2003**,127, 33.

Además, proponen que para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.6 \text{ H}_2\text{O}$, el agua estaría en el mismo plano que el sodio, ya que el diámetro de ión oxígeno es de 2.8 \AA , por lo que no se puede pensar que estuviera en otra plano.

En la figura 2.7 también se ve que el compuesto que es menos cristalino, (sus señales son poco definidas) no es un buen superconductor (superconductor pobre). A pesar de que el compuesto al deshidratarse puede volverse a hidratar y presentar de nuevo superconductividad, después de algunos ciclos se ve que la T_c decae, ya que este proceso causa fracturas internas en el material. Proponen además que es requisito necesario que la distancia entre los planos de CoO_2 sea de 6.9 a 9.9 \AA Para que presente superconductividad.¹⁶

H_2O " *Nature* **2003**, 424, 527-529.

¹⁶ de Foo, M.L.; Schaak, R.E.; Miller, V.L.; Klimczuk, T.; Rogado, N.S.; Wang, Yayu.; Lau, G.C.; Craley, C.;

Para noviembre del 2004 se habían reportado estructuras del Na_xCoO_2 cuando $0.3 < x < 1$ y se había visto que la forma de los octaedros en las capas de CoO_2 dependía de la cantidad de electrones y de la distribución de los iones sodio entre los planos, ya que se disponía de dos sitios de sodio.

Dentro del diagrama de fases que se estaba proponiendo aparecía un nuevo compuesto en el que se presentaba un fenómeno muy interesante y del que se hace responsable de la alta resistividad eléctrica observada poco tiempo antes en las manganitas magnetorresistivas, se trataba del $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, que era un aislante a bajas temperaturas gracias al orden de las cargas del ión Co.

2.1.3. Lo que dice Jorgensen

En julio del 2003, haciendo uso de rayos X de Sincrotrón y de difracción de neutrones. Se estudió el compuesto $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.25 \text{D}_2\text{O}$ y el intermedio $\text{Na}_{0.61}\text{CoO}_2$. Siendo el primero un superconductor a 2.5 K.¹⁷

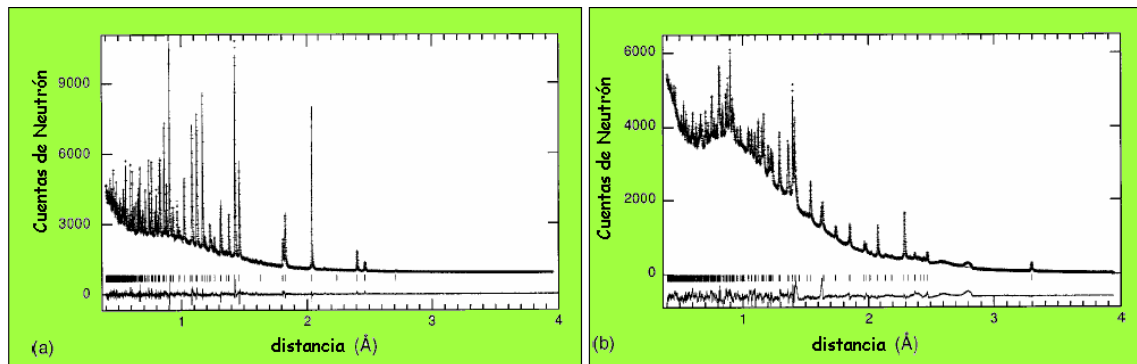


Fig. 2.8 Refinamiento del patrón de difracción de neutrones, der. para el $\text{Na}_{0.61}\text{CoO}_2$ y izq. el $\text{Na}_{0.31}\text{CoO}_2 \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ a 12 K, los cuales fueron utilizados para refinar la estructura. Tomados de J. D. Jorgensen, M. Avdeev, D. G. Hinks, J. C. Burley, and S. Short “Crystal structure of the sodium cobaltate deuterate superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 4x \text{D}_2\text{O}$ ($x = 1/3$)” *Physical Review B* **68**, 214517 (2003)

Ambos compuestos fueron indexados bajo el grupo espacial $P6_3/mmc$, y refinados por el método de Rietveld. (fig. 2.8) La distancia Co-O en el $\text{Na}_{0.61}\text{CoO}_2$ es de 1.908 Å. Los iones sodio descansan en dos sitios parcialmente ocupados entre los planos de CoO_2 , el primer sodio (Na1) está coordinado a seis átomos de oxígeno, mientras que el segundo (Na2) también está coordinado a seis, sólo que estos tres átomos de oxígenos están coordinados al mismo átomo de cobalto. (fig. 2.9) Se ha propuesto que la existencia de un enlace más débil del Na2 resulta de una repulsión coulombiana, que sería mayor en esta posición. Es menor la ocupación para el Na2 que para el Na1. Los iones sodio muestran desplazamientos de sus sitios ideales tanto a bajas como a altas temperaturas, esto se supo a partir de utilizar el método de Rietveld con los factores de temperatura anisotrópicos.

Zandbergen, H. W.; Ong, N.P.; and Cava R.J. “Chemical Instability of the Cobalt oxyhydrate Superconductor under Ambient Conditions” *Solid State Communications* **2003**,127, 33.

¹⁷ Jorgensen, J. D.; Avdeev, M.; Hinks, D.G.; Burley, J.C. and Short, S. “Crystal structure of the sodium cobaltate deuterate superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 4x \text{D}_2\text{O}$ ($x = 1/3$)” *Physical Review B* **2003**, 68, 214517.

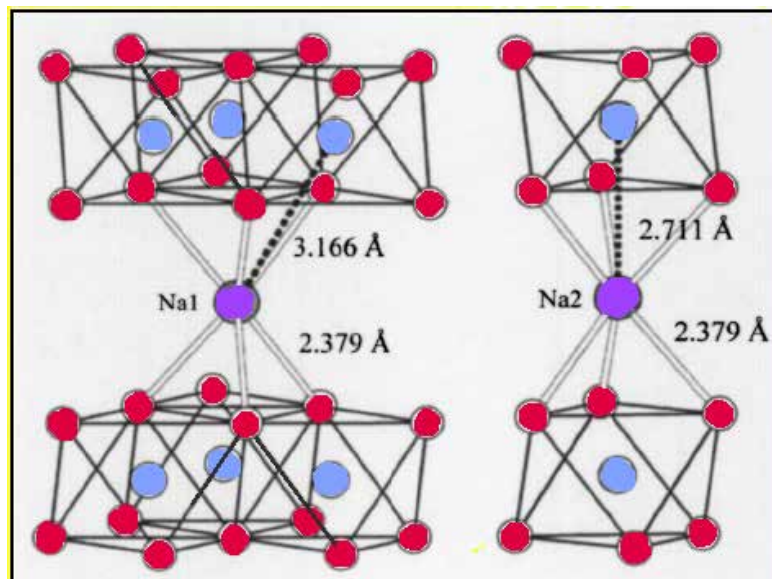


Fig. 2.9 Coordinación y distancia del sodio a los átomos de oxígeno según los sitios posibles que puede ocupar. El color de los átomos es Na, O y Co. Tomada de Physical Review B 68, 214517 (2003)

El refinamiento para la muestra $\text{Na}_{0.31}\text{CoO}_2 \cdot 1.25 \text{D}_2\text{O}$ se hizo sin considerar ningún D_2O . El refinamiento inmediatamente mostró que el sodio, que en primera instancia es removido, era el Na2. De manera que se proponía este sitio como un lugar vacante; mas una vez alcanzada una $x = 0.3$ parte del sodio Na1 también era removido. El Desplazamiento de este ión del lugar ideal es aún mayor asignándosele un sitio $6h (2x, x, \frac{1}{4})$ parcialmente ocupado.

Para localizar los sitios de las moléculas de D_2O se utilizaron los mapas de Fourier. Estos mapas mostraron densidades electrónicas que sugieren que los átomos de oxígeno del D_2O están localizados en capas entre los planos de CoO_2 y Na. Cabe señalar que los mapas obtenidos a temperatura ambiente y a baja temperatura no son muy diferentes. Una vez hecho esto, se refinó utilizando para el D_2O la posición $24(x,y,z)$, bajo la metodología del cuerpo rígido.¹⁸ Se obtiene entonces una relación 1:4 Na- D_2O que sugiere que cuatro moléculas de D_2O están coordinadas a un Na.¹⁹ La distancia Na-O (2.31 Å) es la esperada para un sodio tetracoordinado.

Se establece así un plano donde estaría el agua deuterada que estaría asociada con los iones sodio. La estructura simétrica sería como la presentarán la figura 2.10 (izq.), si todos estos sitios estuvieran ocupados, la composición química sería $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 12 \text{D}_2\text{O}$. Sin embargo, teniendo en cuenta que se debe minimizar la repulsión Na-D, no puede haber distancias Oxígeno-oxígeno cercanas, y cada ión sodio debe estar coordinado a cuatro moléculas de D_2O Se obtiene así la estructura de la figura 2.10 (der.). Como consecuencia de esto se obtiene que los iones sodio y las moléculas D_2O forman una supercelda bidimensional. (fig. 2.11)

¹⁸ Que es el único capaz de mantener la simetría esperada de las moléculas, intacta. En este caso la distancia D-O de 0.99 Å y el ángulo D-O-D de 109°.

¹⁹ aunque el ión sodio tiene un número de coordinación 6 se ha observado en muchos óxidos y compuestos hidratados coordinación 4, incluyendo el Na_2O .

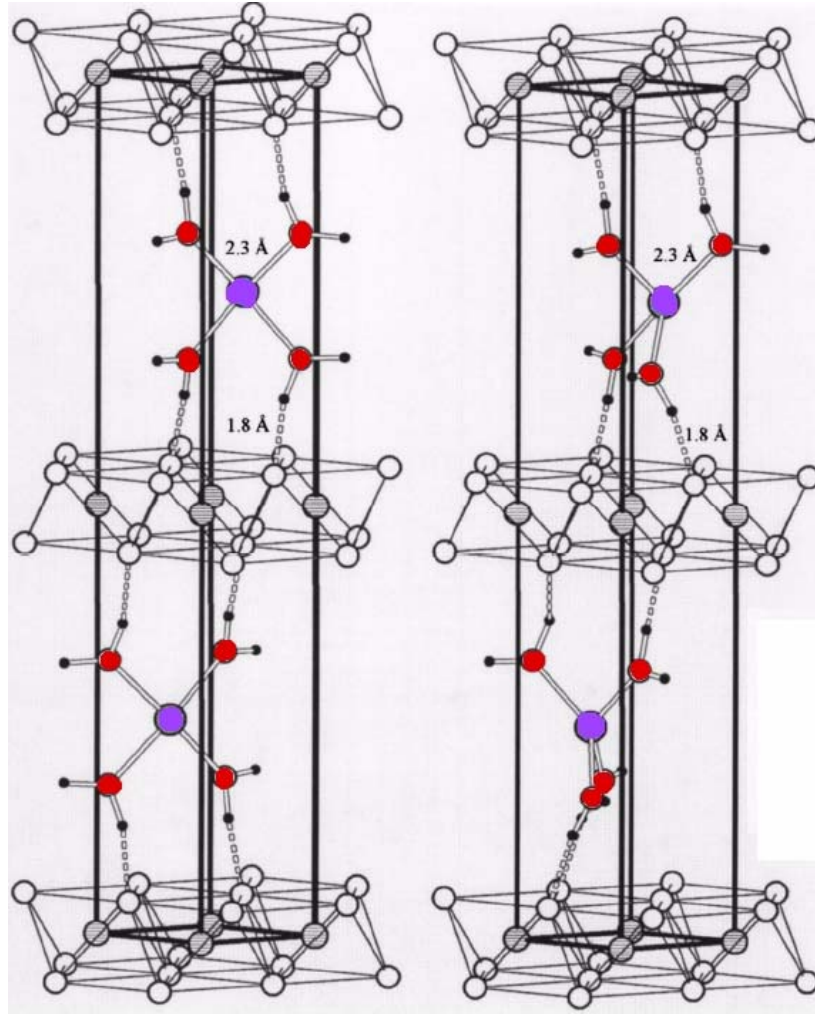


Fig. 2.10 Izq. Estructura simétrica ideal del $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ y $(4/3)\text{D}_2\text{O}$. Der. Estructura que toma en cuenta ciertas restricciones de índole químico, como la repulsión Na-D, la cercanía O-O, y el hecho de que el Na está tetracoordinado. El color de los átomos es Na y O. Tomada de Jorgensen, J. D. *Physical Review B* **2003**, 68, 214517.

Esta estructura tiene 1/3 de los sitios del Na ocupados con cuatro átomos de oxígeno, dos arriba y dos abajo, dando la estructura ideal $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2 (4/3)\text{D}_2\text{O}$.²⁰

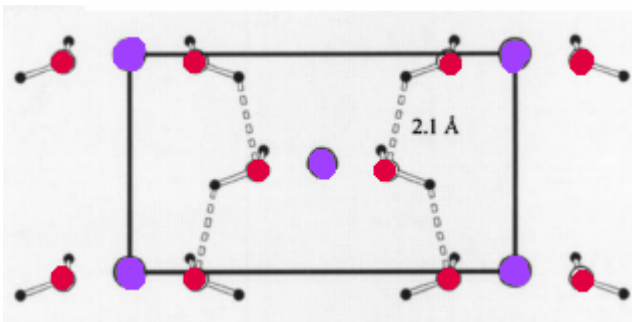


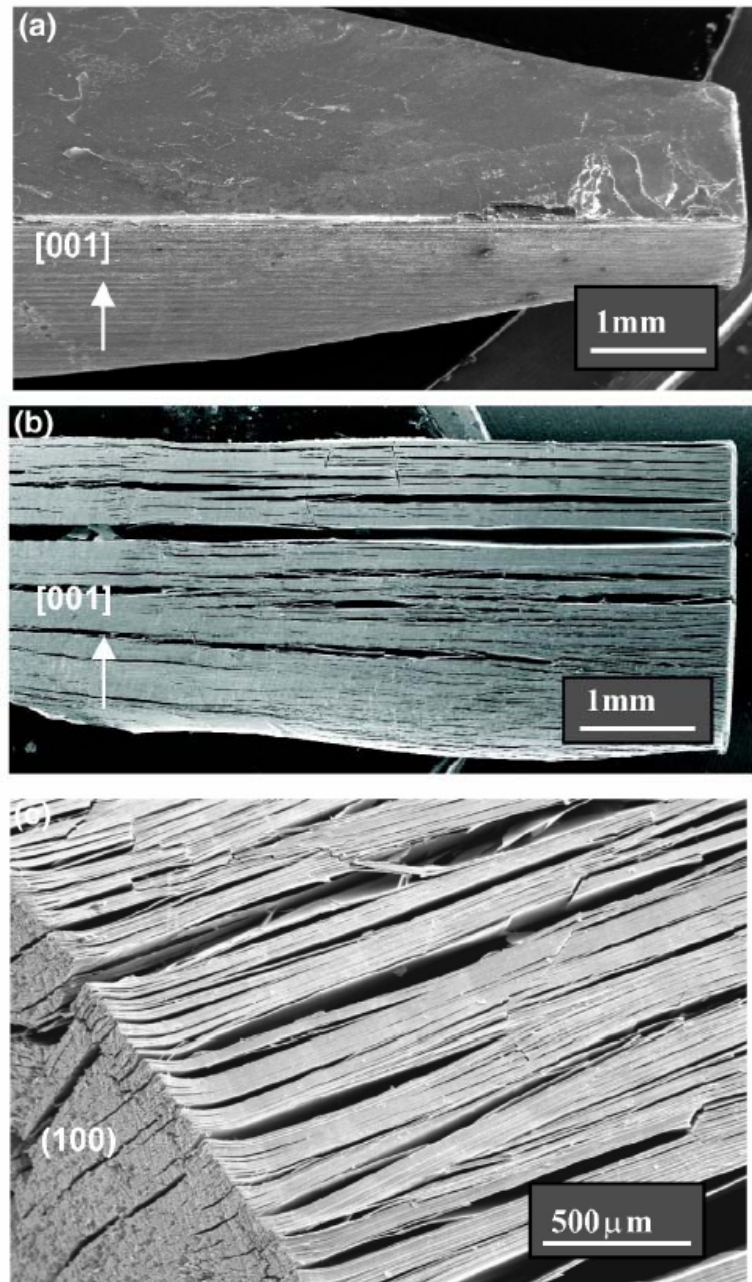
Fig. 2.11 Supercelda que muestra el orden en dos dimensiones en una capa de Na y D_2O , resultado considerar las restricciones químicas. El color de los átomos es Na y O. Tomado de Jorgensen, J. D. *Physical Review B* **2003**, 68, 214517.

²⁰ C. W. Chu y su equipo opinan que las desviaciones propuestas para esta estructura afectarían la superconductividad y la microestructura.²⁰ Cmaidalka, J.; Baikalov, A.; Xue, Y. Y.; Meng, R. L.; Chu, C. W. "Water content and superconductivity in $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ y H_2O " *Physica C*, **2004**, 403, 125-131.

2.1.4 Lo que dicen en el Max Planck

El gran mérito de este equipo fue que sintetizaron²¹ y estudiaron monocristales de Na_xCoO_2 y $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. las figuras 2.12 muestran las morfologías típicas del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ después de la deintercalación, y el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ después de haber sido hidratado. Se tiene entonces una estructura de capas, de capas perpendiculares al eje c, y en estructura del libro abierto respectivamente.

Fig. 2.12 Morfologías típicas del (a) $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ donde se tiene una estructura de capas. (b) El $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ después de la de intercalación, de capas perpendiculares al eje c. (c) El $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ después de haber sido hidratado con una estructura del libro abierto. Tomado de Jin, R. *Physical Review Letters* **2003**, 91. 21.



²¹ Para junio del 2003 ya se había efectuado la síntesis de un monocristal del superconductor. Ver. Jin, R.; Sales, B.C.; Califa, P.; Mandraus, D. "Observation of Bulk Superconductivity in Na_xCoO_2 y H_2O and Na_xCoO_2 y D_2O Powder and Single Crystals." *Physical Review Letters* **2003**, 91. 21.

Los parámetros para las celdas son prácticamente los mismos que los citados por los anteriores autores. Se hizo el estudio del cambio de la estructura del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ como función del tiempo de exposición en agua. En la fig. 2.13 se muestra el patrón de difracción donde se aprecia la desaparición de la señal a 16° que corresponde a un compuesto anhidro y de fórmula $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.²² Así como la aparición de la señal a 9° que corresponde al $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$.

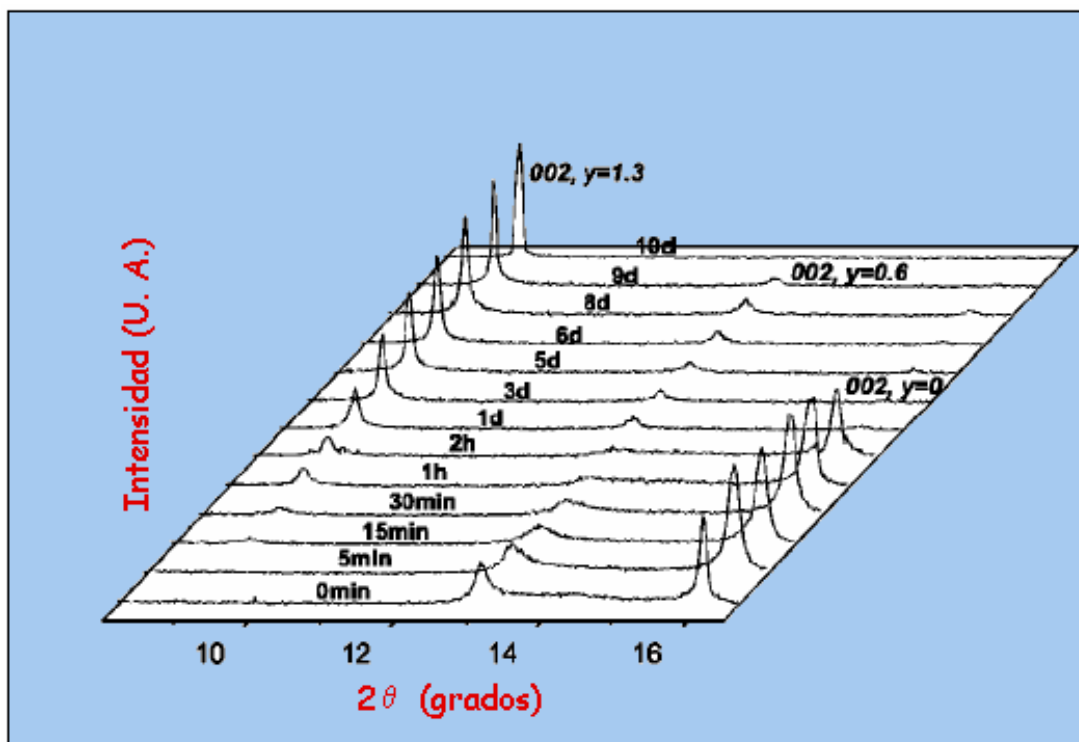


Fig. 2.13 Patrones de difracción de rayos X donde puede apreciarse la cinética de la hidratación del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ y H_2O . Tomada de *Physical Review Letters* **2003**, 91. 21.

2.1.5. Lo que dice Park

La contribución novedosa de este equipo fue que sometieron al $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ a presión, utilizando Fluorinert_{TM} como fluido transmisor de presión.²³ En este caso las estructuras del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ y del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \times 0.6\text{H}_2\text{O}$ sufren una expansión en el plano basal *ab*, mientras que su precursor apenas lo hace. Todos los compuestos sufren una notoria contracción en la dirección del *c* como consecuencia de la compresión.²⁴

²² Chen, D.P.; Chen, H.C.; Maljuk, A.; Kulakov, A.; Zhang, H.; Lemmens, P. and Lin, C.T. "Single-crystal growth and investigation of Na_xCoO_2 and $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ". *Physical Review B* **2004**, 70, 024506.

²³ Inicialmente habían usado una mezcla de metanol- etanol- agua 16:3:1, sin embargo a una presión de 0.15 P, este fluido convertía las celda hexagonal a monoclinica.

²⁴ Park, S.; Lee, S.; Moodenbaugh, A. & Vogt, T. "Novel Synthesis and High Pressure Behavior of $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \times 1.3 \text{H}_2\text{O}$ and Related Phases." <http://arxiv.org/list/cond-mat/0308?300>. 9.II.2006, 14:14.

2.2 Susceptibilidad Magnética

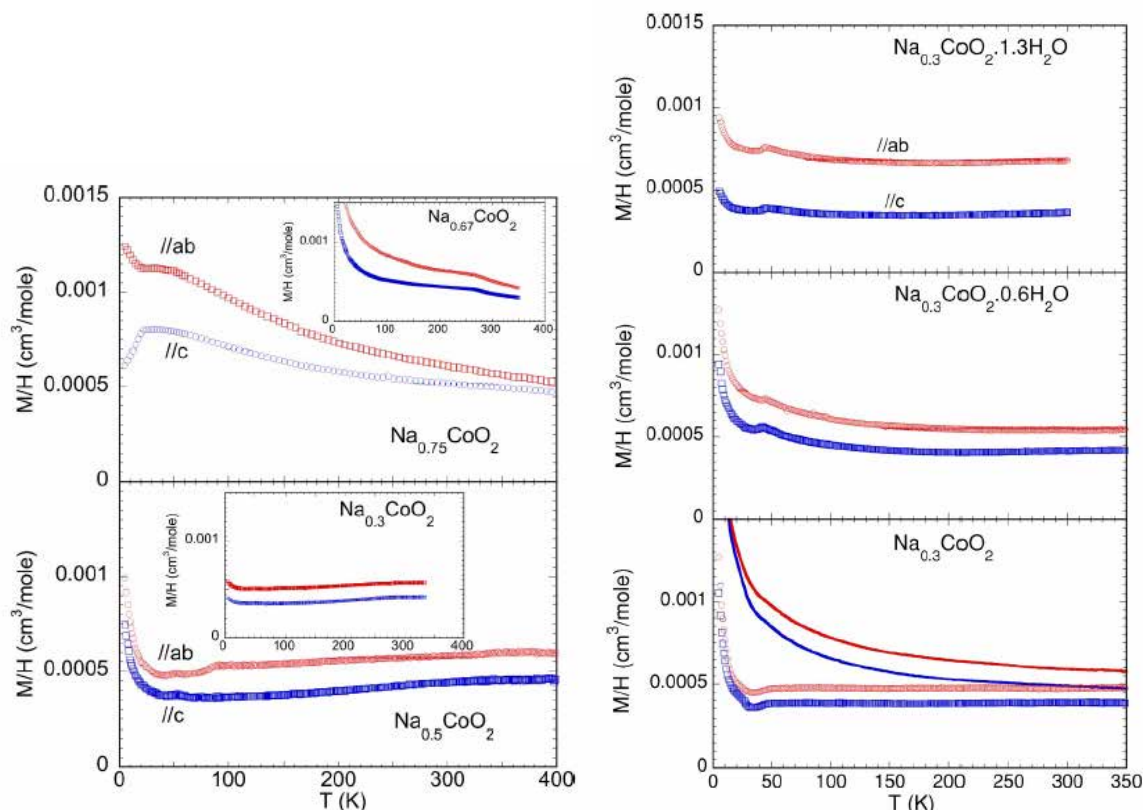


Fig. 2.12. Izq. Susceptibilidad magnética del Na_xCoO_2 ($x = 0.67, 0.75, 0.30$ y 0.05) donde se observa un comportamiento Curie-Weiss a $x > 0.5$. Der. Susceptibilidad magnética del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ y H_2O ($y = 0, 0.6$ y 1.3) en las tres gráficas se aprecia una susceptibilidad magnética casi independiente de la temperatura, con un débil comportamiento Curie-Weiss debajo de 200 K. Conforme se hidrata la muestra, la anisotropía en la susceptibilidad magnética aumenta. Todas las muestras fueron corridas bajo un campo magnético de 1T. Las líneas rojas y azules son para el campo aplicado en las direcciones ab y c respectivamente. *Physical Review B* **2004**, 70, 144526.

Para las muestras no hidratadas, el material tiene un diagrama de fases electrónico muy complejo que va desde un metal Curie-Weiss²⁵ (con $x = 0.75$) a un metal paramagnético (con $x = 0.03$). Hay además anisotropía en la susceptibilidad magnética. (fig. 2.14) que se acentúa conforme el cristal es hidratado.²⁶

²⁵ Metal que cumple la ley de Curie-Weiss, la cual establece que cuando los electrones desapareados de iones vecinos están lo suficientemente cerca entre sí, los espines pueden acoplarse dando un orden magnético, efecto que se dará desde una temperatura característica del material. En términos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se expresa :

$$\chi_M = C / (T - \theta)$$

donde θ es la temperatura característica del material. Recapitulando un metal de Curie-Weiss es metálico en cuanto a la conducción de carga y aislante en el alineamiento de espín. Dann, S. E. "Reaction and characterization of Solids" The Royal Society of Chemistry. **2000**. UK. p 116-121.

Un texto más avanzado al respecto es: Valenzuela, R. "Magnetic Ceramics" Cambridge University Press. **1992**. Great Britain. p. 121-125.

²⁶ Chou, F.C., Cho, J. H. and Lee, Y. S. "Magnetic susceptibility study of hydrated and nonhydrated $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ single crystals" *Physical Review Letters*, **2004**; 92, (15), 157004.

2.3 Comportamiento eléctrico del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$

Se había establecido que el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ era superconductor cuando $0.6 < y < 1.2$. Sin embargo era el compuesto con una $y \geq 1$ el que era superconductor. Ambas fases podían coexistir mostrando superconductividad, sólo que con una T_c menor a la T_c que mostraba la fase pura con $y = 1.3$ de H_2O . Era por tanto, la fase con $y = 0.6$ la que causaba una baja en la T_c .

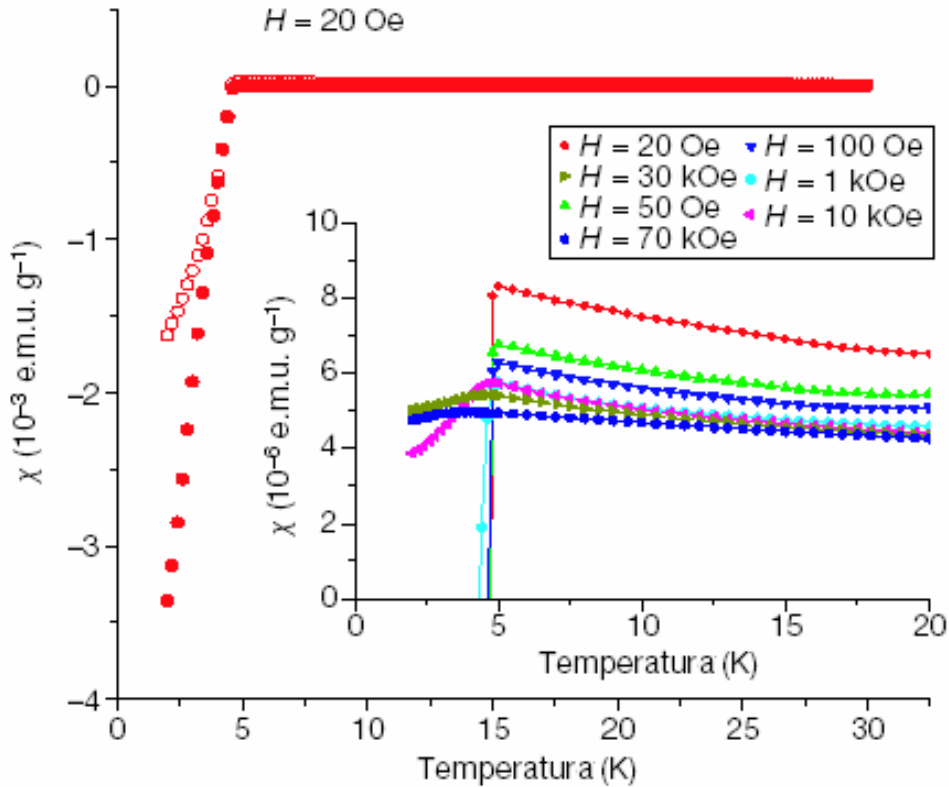


Fig 2.15 Susceptibilidad magnética en función de T, a diferente intensidad de campo aplicado. Tomado de Takada, k. "Superconductivity in two dimensional CoO_2 layers" *Nature* 2003, 422,

Se había visto la importancia de que el material fuera lo más cristalino posible, y que el contenido de sodio fuera óptimo. Al parecer de esto dependía las diferencias observadas de la T_c , ya que en algunos casos era de 2.5 K (fig. 2.15) y en otros de 2.5 K. cabe señalar que cuando se hizo el experimento con agua deuterada, no se observó un cambio apreciable en la temperatura crítica, $T_c = 2.5$ K. El $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ había soportado un campo magnético de 70 kOe. (fig. 2.15).

2.4 Diagrama de fases electrónico

Tenemos entonces todos los elementos para establecer un diagrama de fases del Na_xCoO_2 , (fig. 2.16) un compuesto que es un termoelectrico potencial, un aislante y un superconductor inesperado y controvertido al ser hidratado, todas estas propiedades dependen directamente del contenido de sodio en este material cuya estructura se basa en una geometría fundamentalmente hexagonal.

En la figura 2.16 se muestra las diferentes zonas en las cuales el material tiene diferentes propiedades en función del contenido de sodio a bajas temperaturas. Hay que notar que la zona en la que es superconductor gracias a la hidratación está dentro de la zona de metal paramagnético.

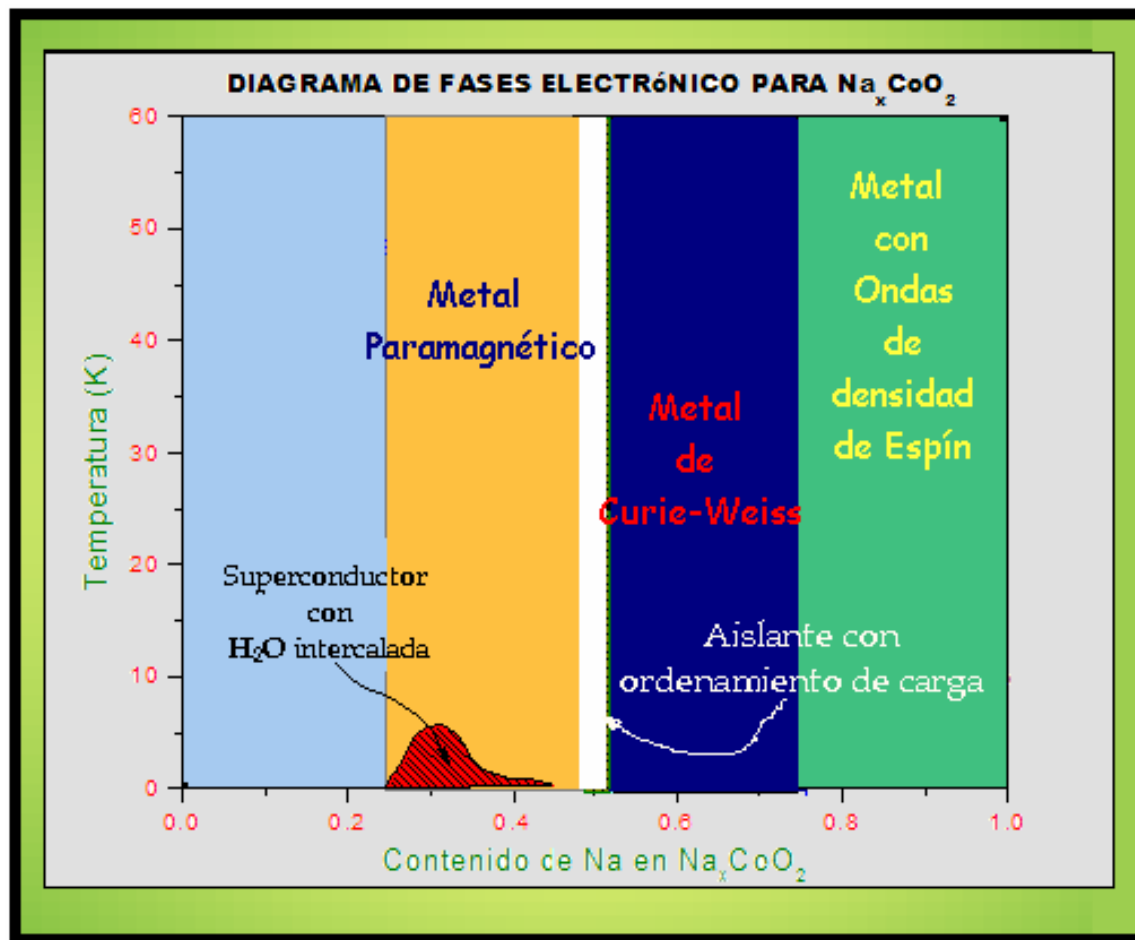


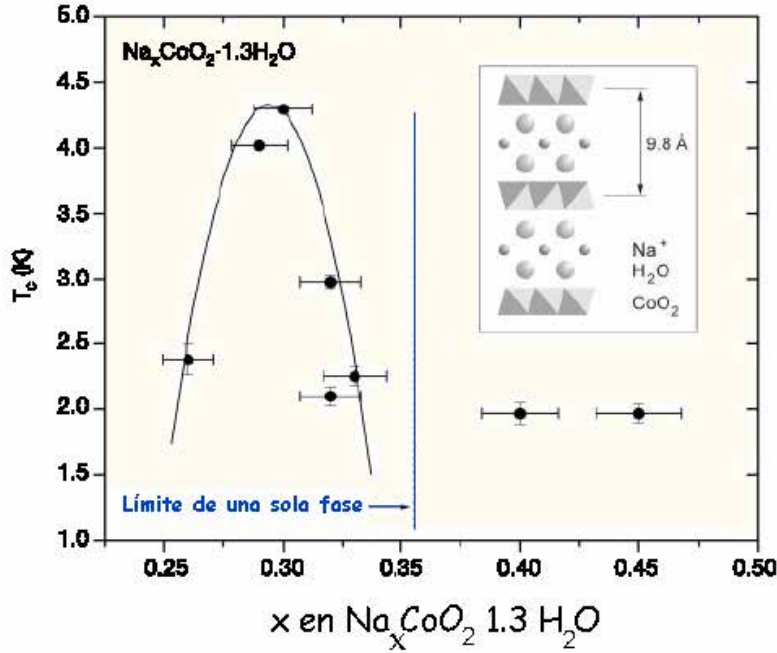
Fig. 2.16 Diagrama de fases del Na_xCoO_2 en función del contenido de Na. Tomado de Maw Lin Foo, *Physical Review Letters* **2004**, 92, 24.

La figura 2.17 muestra que la T_c óptima se alcanza cuando $x = 0.30$, siendo este punto el máximo de una campana (~ 2.3 K).

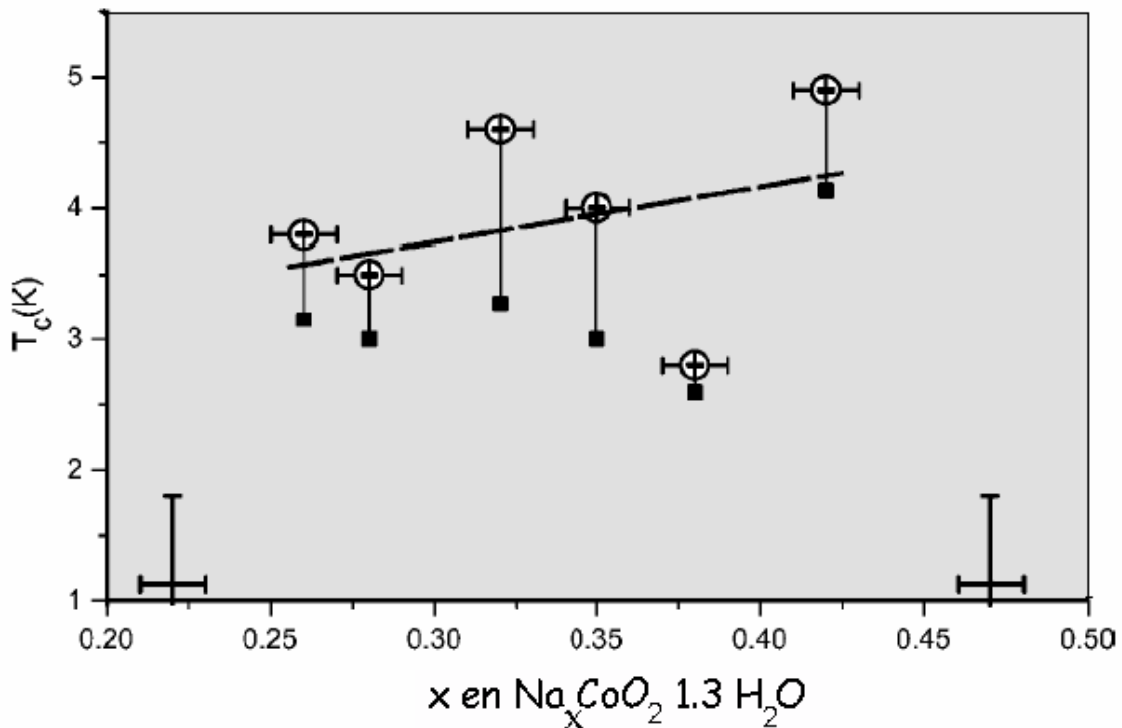
Cuando $x = 0.45$ y $x = 0.40$, la T_c es de 2.0 K, sólo que en esta estequiometría tenemos ya una mezcla de fases (las cuales varían también en el contenido de agua), ya que se estima que sólo el 13 % de ésta corresponde a una cantidad de agua tal que $y = 1.3$ para el Na_xCoO_2 y H_2O .²⁷ El resto corresponde a otras fases.

²⁷ Y se piensa que para este 13%, $x = 0.35$.

Antecedentes



Sin embargo cuando se establece un diagrama de fases haciendo uso de un monocristal, (fig. 2.18), la campana no se observa, habiendo una T_c óptima arriba de 4 K cuando $x = 0.42$



2.5 Superconductividad en el Na_xCoO_2 y H_2O

Antes del descubrimiento de los borocarbenos superconductores²⁸ era menester suponer que para que se diera la superconductividad, existiera un mecanismo que inhibiera cualquier orden magnético que pudiera estar presente en el estado normal. Así en el caso de los cupratos superconductores vimos como era necesario alcanzar un orden antiferromagnético.²⁹

Así se piensa que, para que el sistema Na_xCoO_2 y H_2O pase de ser un material paramagnético con un leve comportamiento Curie-Weiss a un superconductor es necesario que exista una frustración magnética.³⁰ Mecanismo que sería viable más, dadas las características topológicas del compuesto³¹ (fig.2.19).

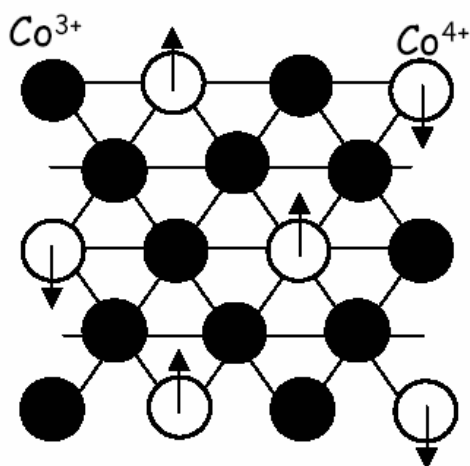


Fig. 2.19 Representación de la disposición de los espines del Co^{4+} en la red triangular de cobaltos, donde se ve la imposibilidad de que tengan todos un orden antiparalelo entre sí, siendo entonces la única posibilidad el que exista una frustración magnética. Tomada de Nai Phuan Ong, "Electrons on a triangular lattice in Na-doped cobalt oxide" http://hvar05.ifs.hr/Download/PPT/Ong_Workshop.pdf. 9.II.2006, 15:52.

La revisión bibliográfica del tema que hemos hecho aquí comprende lo más relevante durante los dos primeros años desde el descubrimiento del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$; como pueden apreciar hemos hecho hincapié en los temas de estructura cristalográfica y química, así como las propiedades que se obtienen al variar ésta. Ya que el presente trabajo, como su título lo indica, es un estudio químico de estos superconductores, no entraremos en detalle en las teorías físicas que explican la superconductividad en este sistema.

²⁸ Ver anexo III, inciso A3.4, p.

²⁹ Ver capítulo III, inciso 3.2.5, p 22-25.

³⁰ Ong, N. P.; Cava, R. J. "Electronic Frustration on a Triangular Lattice" *Science* **2002**, 305, July.

³¹ La frustración magnética se da en redes triangulares ($P6_3/mmc$, Fm_3 , Fd_3m) donde en cada punto está un ión con un espín desapareado en su último nivel energético ocupado. En este arreglo es imposible tener un alineamiento antiferromagnético, es decir que cada espín sea antiparalelo a otro. Por lo que, entonces los espines forman un ángulo de 120° entre sí. No se debe confundir con la frustración que se da en un vidrio de espín, la cual esta garantizada por el desorden en la estructura del vidrio. Ramirez, A. P. "Strongly geometrically frustrated magnets" *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, 24, 453- 480.

Capítulo III

Síntesis del cobaltato de sodio hidratado superconductor

“¡..., y he aquí que sin estudiar las fórmulas aristotélicas, sin saber cábala y nigromancia, llega un hombre del siglo decimonono a formar a la luz del día lo que nosotros fabricamos en nuestros subterráneos! ¡Pues el conjuro!, fusión por veinte días, de una mezcla de sílice y potasa con óxido de cobalto. Palabras en verdad que parecen lengua diabólica.”

El rubí, Azul, Rubén Darío.

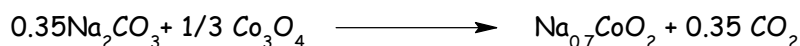
Mi síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fue una serie de intentos de prueba y error basados en lo que se reportaba en esas fechas¹. Lo que leerán es el método consolidado de cómo sintetizarlo, como se escribiría en un artículo científico. No lo hicimos así a la primera², pero si lo siguen, en esta ciudad, seguramente obtendrán un superconductor hidratado.

La síntesis consta de 3 pasos (fig. 5,1):

La síntesis del precursor $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$; la oxidación y deintercalación del precursor, en donde se obtiene un intermediario el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$; finalmente, la hidratación e intercalación del intermediario para obtener el producto deseado, $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.1 Síntesis del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$

Para sintetizar el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ uno parte de carbonato de sodio, Na_2CO_3 (Mallinckrodt 99.8 %) y óxido de cobalto (II) dicobalto (III), Co_3O_4 , (Strem fine chemicals, 99.5 %), los cuales son mezclados según la estequiometría para obtener 0.7 unidades de sodio por cada una de cobalto en la fórmula, con base en la siguiente reacción.³



¹ Lynn, J.W.; Huang, Q.; Brown, C. M.; Miller, V. L.; Foo, M. L.; Schaak, R.E.; Jones, C. Y.; Mackey, E. A.; Cava, R. J. “Structure and Dynamics of Superconducting Na_xCoO_2 Hydrate and its Unhydrated Analog” *Physical Review B* **2003**, 68, 214516.

² Durante el tiempo que se realizó esta investigación se efectuó la síntesis de siete lotes de producto, siendo el cuarto lote el cual se sintetizó agregando un 10% más de carbonato de sodio. Sin embargo el producto quedó impuro.

El cuarto y quinto lote se sintetizaron tapando el crisol y guardándolo en el interior de un agujero dentro de un tabique el cual se puso dentro de la mufla, con el fin de un mayor control en la temperatura.

Ya que como se verá en los siguientes capítulos se obtuvieron en todos estos lotes resultados similares, donde la fase mayoritaria corresponde a una estructura hexagonal del cobaltato de sodio, se procedió a utilizarlo como reactivo para el siguiente paso de la síntesis.

³Fouassier, C., Matejka, G., Reau, J.-M & Hagenmuller, P. Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na_xCoO_2 (x = 1). Le system cobalt-oxyge`ne-sodium. *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 532–537.

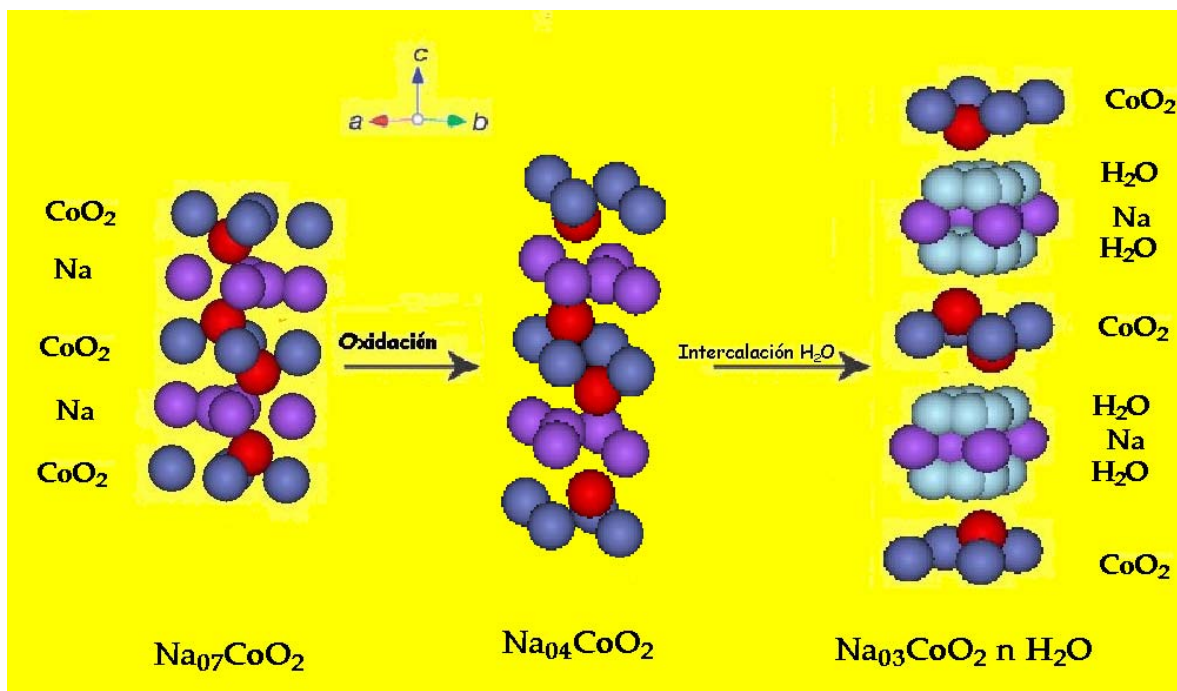


Fig. 3.1 Síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. El compuesto se obtiene por la intercalación de agua en el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, que a su vez es resultado de la oxidación del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ que fue sintetizado por el método de estado sólido. Figuras creadas en Cerius².TM

Por supuesto, considero que el dióxido de carbono se pierde como gas. La reacción se lleva a cabo a los 800°C en aire por un tiempo de 13 horas.⁴ La mezcla de óxidos y carbonatos se realizó en un mortero de ágata, usando acetona como medio de dispersión y el proceso de molienda se realizó manualmente durante dos etapas de evaporación total de la acetona.

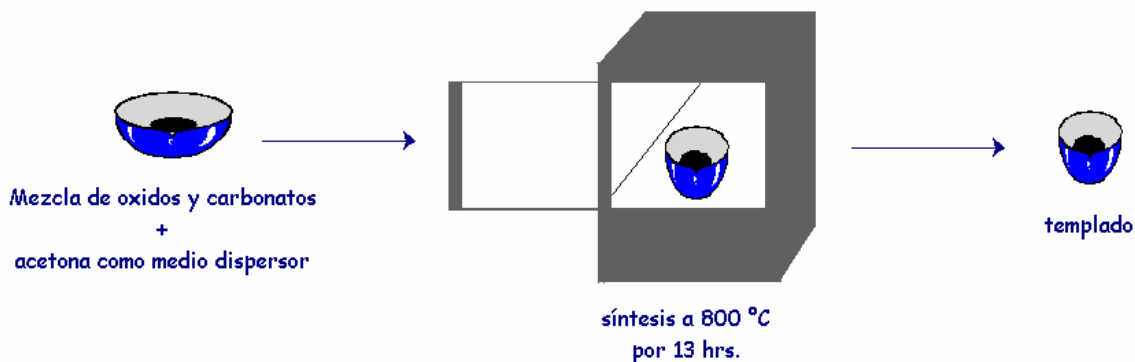


Fig 3.2 Esquema de la síntesis del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ a partir de los reactivos Co_3O_4 y Na_2CO_3 . Lo cuales son mezclados y molidos en un mortero de ágata. Luego la mezcla es puesta en la mufla por 13 hrs. a 800°C , en aire; al cabo de las cuales se templado la muestra. Dibujos hechos en ChemLab v2.0.

⁴ Para poder realizar esta síntesis en las mejores condiciones se efectuó la calibración de la mufla por medio de un termopar y constatando la fundición del NaCl a 804°C . Una vez hecho esto se hizo reaccionar el óxido de cobalto y el carbonato de sodio a las temperaturas de 800°C , 825°C , 850°C , 875°C y 900°C . Como se verá en los siguientes capítulos será el sintetizado a 850°C el que refleja en el difractograma una fase pura y cristalina. Sin embargo se escogió la temperatura de 800°C ya que en ésta no hay posibilidad de evaporación del sodio.

Síntesis del cobaltato de sodio hidratado superconductor

Para conseguir la temperatura de reacción, la mezcla de los reactivos la coloqué en un crisol de alta alúmina (Coors) y lentamente incrementé la temperatura de T ambiente a razón de 9°/min, (fig. 3.2).

3.2 Síntesis del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$

El fin ahora es realizar la oxidación del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ para obtener el cobaltato de sodio con una relación Na/Co = 0.4; este compuesto es un intermediario en la reacción que se hace en un disolvente orgánico y es una de las fases presentes cuando se hace en medio acuoso, (fig. 3.3).

3.2.1 Oxidación con Br_2

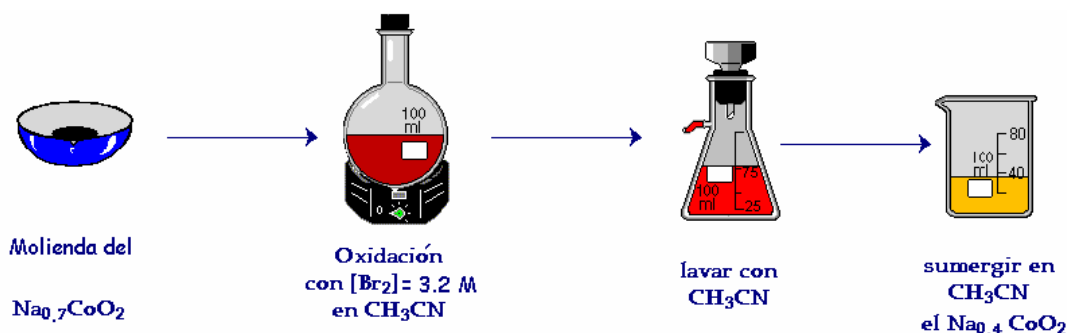


Fig.3.3 Esquema de la obtención del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ a partir de la oxidación con Br_2 del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. El $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, previamente molido, es puesto en una disolución de $[\text{Br}_2] = 3.2 \text{ M}$ en agitación por 5 días. La reacción sucede en fase heterogénea. Luego se filtra y lava al vacío. Y se sumerge en acetonitrilo para purificarlo. (El CH_3CN es un buen disolvente del Br_2). Dibujos hechos en ChemLab v2.0.

Uno sumerge en la proporción de 1g por 50mL, una muestra de $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ previamente molido en una disolución 3.2M^5 de Br_2^6 en acetonitrilo (CH_3CN) con agitación constante, durante 5 días a temperatura ambiente. Al término de los cuales filtro y lavo con acetonitrilo⁷. Después la

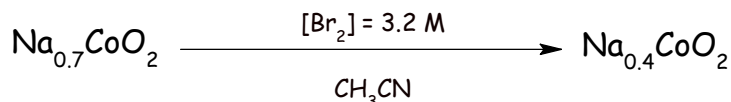
⁵ Cuando se empezó esta investigación sólo existía un método, el de sumergir nuestro reactivo en una disolución que tuviera 40 veces la cantidad de bromo para remover el sodio, considerando que dicha reacción de intercalación fuera uno a uno durante un período de cinco días. Sin embargo este método reportado como receta no consideraba la concentración de la disolución; optamos por hacerla de manera que se mantuviera la concentración que se tendría de bromo para oxidar un gramo de reactivo en 50 mL. Fuente: ver referencia (1).

⁶ Es menester conocer la toxicidad los reactivos involucrados. Durante mis años de estudio utilice el conocimiento de la homeopatía para proveerme de antídotos; en el caso del Br_2 para la irritación leve basta con oler té de limón. En caso de una intoxicación fuerte, que produce una inflamación en mucosas, basta tomar bromium 30C o 200C, o mercurio solubilis 30C. La homeopatía aparentemente viola uno de los paradigmas de la química: la materia está hecha por átomos. Más de dos siglos comprueban su efectividad, recientes investigaciones proponen una transmisión de información química de la sustancia activa al disolvente. De manera que el disolvente ya sin la sustancia contiene la información de esta. Ver: Schulte "Fundamental Research in Ultra High Dilution and Homoeopathy" Kluwer Academia Publishers. Netherlands. 1998. Cabe señalar que para manipular el bromo trabajé en la campana, utilizando guantes industriales de protección de latex 100% (Truper®), mascarilla contra gases (SIISA) y lentes de seguridad de policarbonato (Truper®).

⁷ En este caso el residuo que en su mayoría es la disolución 3.2 M de Br_2 , contiene Na y Co disueltos. Por lo tanto lo guarde en un frasco de vidrio ambar para mandarlo a tratamiento de residuos, donde probablemente recuperen el bromo en forma de sal, ya que destilarlo (dado lo peligroso) no es viable, pues el P. E. del Br_2 (332 K) es menor al del Acetonitrilo (354 K).

muestra se puede dejar un día, sumergida en acetonitrilo para intentar eliminar el bromo remanente, (fig.3.3).

La reacción que se lleva a cabo es:



3.3 Síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$

Existen dos métodos para realizar la síntesis:

3.3.1 Por reacción de intercalación, partiendo del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$

El $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ lo sumergo en agua desionizada durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de las cuales, decanto y filtro, para luego guardar el compuesto sintetizado en una atmósfera húmeda, (fig. 3.4).

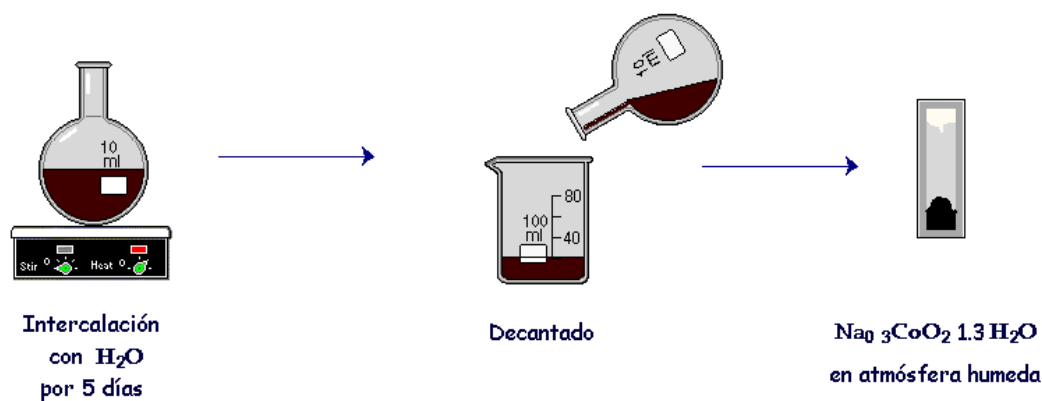


Fig. 3.4 Esquema de la síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ a partir de la intercalación del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ en agua destilada, en agitación durante 24 hrs, al cabo de los cuales se decanta el agua. Poniéndose el precipitado húmedo obtenido en un vial cerrado; en cuya boca se coloca un algodón empapado con agua destilada para mantener la humedad. Dibujos hechos en ChemLab v2.0.

3.3.2 Síntesis por oxidación con KMnO_4

Afortunadamente se descubrió un método para oxidar el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, el cual consistía en sumergirlo en permanganato de potasio⁸, con concentración 0.08 M ⁹; durante cinco días

⁸ En este caso, el residuo será básicamente la disolución de KMnO_4 , el cual es muy poco tóxico y se podría hechar a la tarja.

⁹ De nuevo no tenemos reportada la concentración, sólo se dice que el permanganato debe ser agregado en una relación K/Na de 0.3 para obtener un producto completamente hidratado. La reacción se lleva a cabo durante cinco días en fase acuosa. Liu, C.J.; Liao, C.-Y.; C- Huang, L.; Su, C. -H.; Neeleshawar, S.; Chen, Y.-Y. "A novel route to phase formation of cobalt oxyhydrates using KMnO_4 as an oxidizing agent" *Physica C* **2004**, 416, 43-46.

Síntesis del cobaltato de sodio hidratado superconductor

obteniéndose una mezcla de fases.¹⁰ Una de las cuales si esta completamente hidratada. La otra fase simplemente se hidrata completamente al ser sumergida en agua desionizada por lo menos 24 horas¹¹ (fig. 3.5). Lo guardo entonces en un vial donde debajo del tapón pongo un algodón empapado con agua destilada para conservar una atmósfera húmeda.

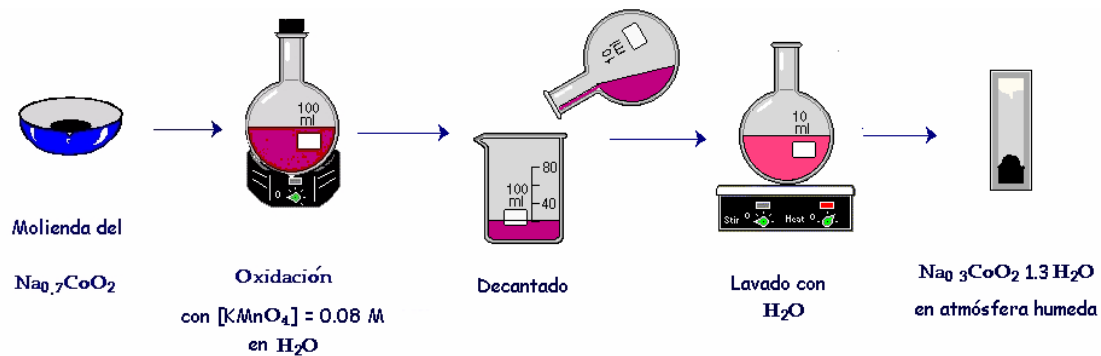


Fig.3.5 Esquema de la obtención del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ a partir de la oxidación con KMnO_4 del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. El $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, previamente molido, es puesto en una disolución de $[\text{KMnO}_4] = 0.08 \text{ M}$ en agitación por 5 días. Luego se decanta y lava. Y se sumerge en agua para quitar el permanganato restante. Luego se guarda en atmósfera húmeda. Dibujos hechos en ChemLab v2.0.

Cabe señalar que existen otros dos métodos descubiertos al momento de estar terminando esta tesis para sintetizar el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y que no intente. Uno electroquímico¹² y uno que utiliza HCl para la deintercalación y oxidación.¹³

3.4 Utilizando I_2 y $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

También intente utilizar otros oxidantes como I_2 y $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, en ambos casos el proceso fue similar a la oxidación con KMnO_4 , pues sumergía al $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ tanto en una disolución de I_2 como en una de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durante 5 días, al cabo de los cuales decantaba; cabe señalar que no esperaba obtener con estos oxidantes el compuesto $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$, si no el intermediario $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$. Como se verá más adelante no se obtuvo el compuesto deseado.

¹⁰La oxidación por sí sola a pesar de ser en medio acuoso no garantiza la hidratación completa del cobaltato de sodio, como veremos en capítulos siguientes.

¹¹ Debemos asegurarnos que esté libre de KMnO_4 , lo que sabemos por el color del agua.

¹² Chou, F. C.; Cho, J. H.; Lee, P. A.; Abel, E.T.; Matan, K. and Lee, Y. S.; "Thermodynamic and Transport Measurements of Superconducting $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ Single Crystals Prepared by electrochemical Deintercalation" *PhysRevLett.* **2004**, 92, 157004.

¹³ Ren, Z., Wang, Y., Song Liu, S., Wang, J., Xu, Z., Cao G. "Synthesis of Cobalt Oxyhydrate Superconductor through a Disproportionation Reaction Route" *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1501-1504.

Capítulo IV

Resultados de la difracción de Rayos X

“Ticanatihui tlatlamemel:
hueltetehuilotic, xiuhtehuiltic, in quetzalitz,
acuecuyocatimani.
Ye ic tonaciz oncan tecomatla,
¡ya anentlaxiye!”¹
Xicohtencatl icuic, Xicohtencatl el viejo.

La caracterización estructural de las diferentes muestras se llevó a cabo utilizando la difracción de rayos X, técnica de reflexión (geometría Bragg-Brentano), método de polvos. Como se puede ver cada difractograma se comparó cuando fue posible con la base de datos Inorganic Crystal Structure Database (FIZ-NIST) del National Institute of Standards and Technology,(NIST), con la base de datos del International Centre for Diffraction Data® (JCPDS²), o con un difractograma simulado, generado por computadora.

4.1 Difractograma del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$

La figura 4.1 muestra el difractograma que corresponde al $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, sintetizado por el método de estado sólido a partir de Na_2CO_3 y de Co_3O_4 ³ durante 13 hrs. Las reflexiones de Bragg que se muestran en la parte inferior de la figura fueron generadas por computadora en CaRine Crystallography 3.1 para el modelo del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ indexado bajo el grupo espacial $\text{P6}_3\text{mmc}$,⁴ con los parámetros de celda propuestos por Takada, así como las posiciones de Wyckoff que usa en su reporte.⁵

Podemos apreciar en el difractograma, al compararlo con la base de datos FIZ-NIST, las reflexiones correspondientes al $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ⁶: Mas dichas reflexiones tienen una intensidad diferente a las simuladas, debido a que en el modelo computacional no se consideran vacancias, influencia del tamaño de grano ni diferencias en factores de dispersión atómicos. También

¹ “Tomamos nuestra carga de agua: cristalina, color turquesa, preciosa, que se mueve ondulante. Te acercará así allá, al lugar de los cántaros, ¡no vayas en vano! Tr. M. León Portilla.

² La base de datos es del 2000, por eso sus siglas corresponden al primer nombre de este centro; Joint Committee on Powder Diffraction International Centre for Diffraction Data.

³ Ver capítulo III, inciso 3.1, pp. 23-25.

⁴ Ver capítulo II, inciso 2.1, p. 9.

⁵ Takada, K.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Izumi, F.; Dilanian, R.A.; Sasaki, T. “Superconductivity in two dimensional CoO_2 layers” *Nature* **2003**, 422, 53-55.

⁶ Ficha ICSD #50301. Correspondiente al difractograma del $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$. El cual es isoestructural al $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Autores: Balsys, R.J.; Davis, R.L. Referencia. *Solid State Ionics* **1997**, 93, 279-282. La ficha del mismo compuesto, $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ en la base JCPDS es 32-1068 Referencia: Fouassier, C., Matejka, G., Reau, J.-M & Hagenmuller, P. Sur de nouveaux bronzes oxygènes de formule Na_xCoO_2 ($x = 1$). Le system cobalt-oxyge-ne-sodium. *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 532-537. Mientras que para el $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$, la ficha es 30-1182. Este pertenece también al grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Con reflexiones que también corresponden a nuestro compuesto sintetizado, Op. Cit.

pueden apreciarse apenas las reflexiones correspondientes al óxido cobáltico cobaltoso en 31.36° , 59.47° y 65.31° de $2\theta^7$, que serían trazas de reactivos remanentes.

La primer reflexión (16.34° en 2θ) del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, leyendo de bajos a altos ángulos, corresponde al plano (002), mientras que la segunda (32.90°) es la del (004).

La intensidad de estas reflexiones en la simulación, tiene una relación inversa a la encontrada en el difractograma experimental, es decir, la reflexión de (004) es más intensa que la de (002). Cabe reflexionar que el hecho de que la reflexión de (002) sea mucho más intensa puede indicar también una orientación preferencial en este plano.

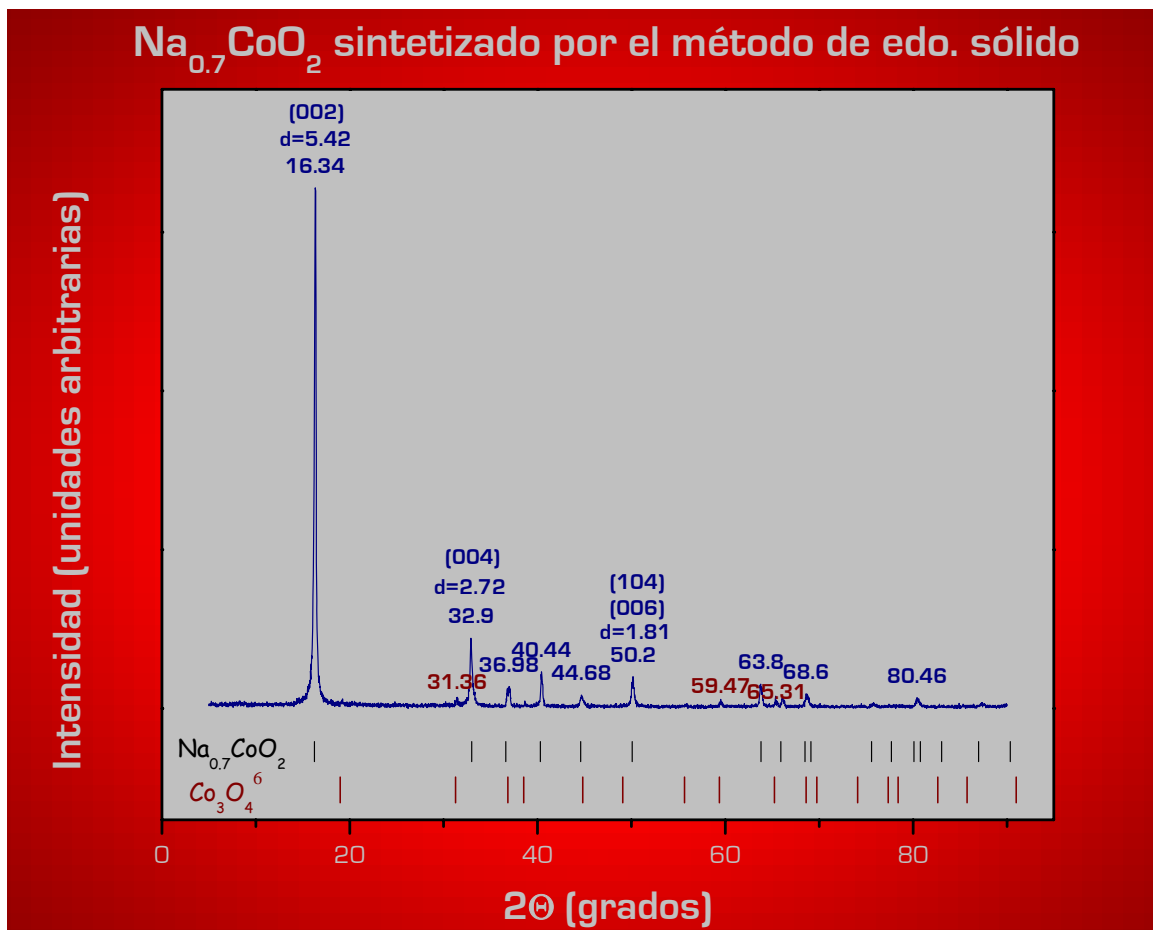


Fig. 4.1 Difractograma del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, sintetizado por el método de estado sólido a partir del Na_2CO_3^6 y del Co_3O_4 durante 13 hrs, condiciones de barrido de los rayos X: Bragg-Brentano; Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ$ - 90° Paso = 0.02/10 s. Usando $\text{CuK}\alpha$. Equipo Siemens (D5000); Theta-2 theta; durante un $t \sim 1$ hr. Las reflexiones corresponden principalmente a $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ con pequeñas impurezas de Co_3O_4 .

4.2 Difractograma del intermediario $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$

La reacción de oxidación debida al bromo realmente nos da un intermediario⁸, el cual, como se

⁷ Ficha ICSD #36254. Correspondiente al Co_3O_4 . Autores: Picard, J.P.;Baud, G.;Besse, J.P.;Chevalier, R. Referencia: *Journal of the Less-Common Metals* **1980**, 75, 99-104.

⁸ Cuando se dejó por 8 días en $[\text{Br}_2] = 4 \text{ M}$ se obtuvo un amorfo con trazas de CoO_2 . (No mostrado)

puede ver en el difractograma (fig. 4.2), tiene la reflexión correspondiente al índice de Miller (002) a 12.80° , implicando un alargamiento de la celda en el eje c a 13.8 \AA . Esto lo supimos al indexar en el programa Chekcell con los parámetros de celda que obtuvimos en el programa PowderCell 2.3 al dar valores para el eje c, hasta conseguir la reflexión a 12.8° ⁹. Aparece además una reflexión a 15.88° y otra a 31.96° que corresponden a otra fase.

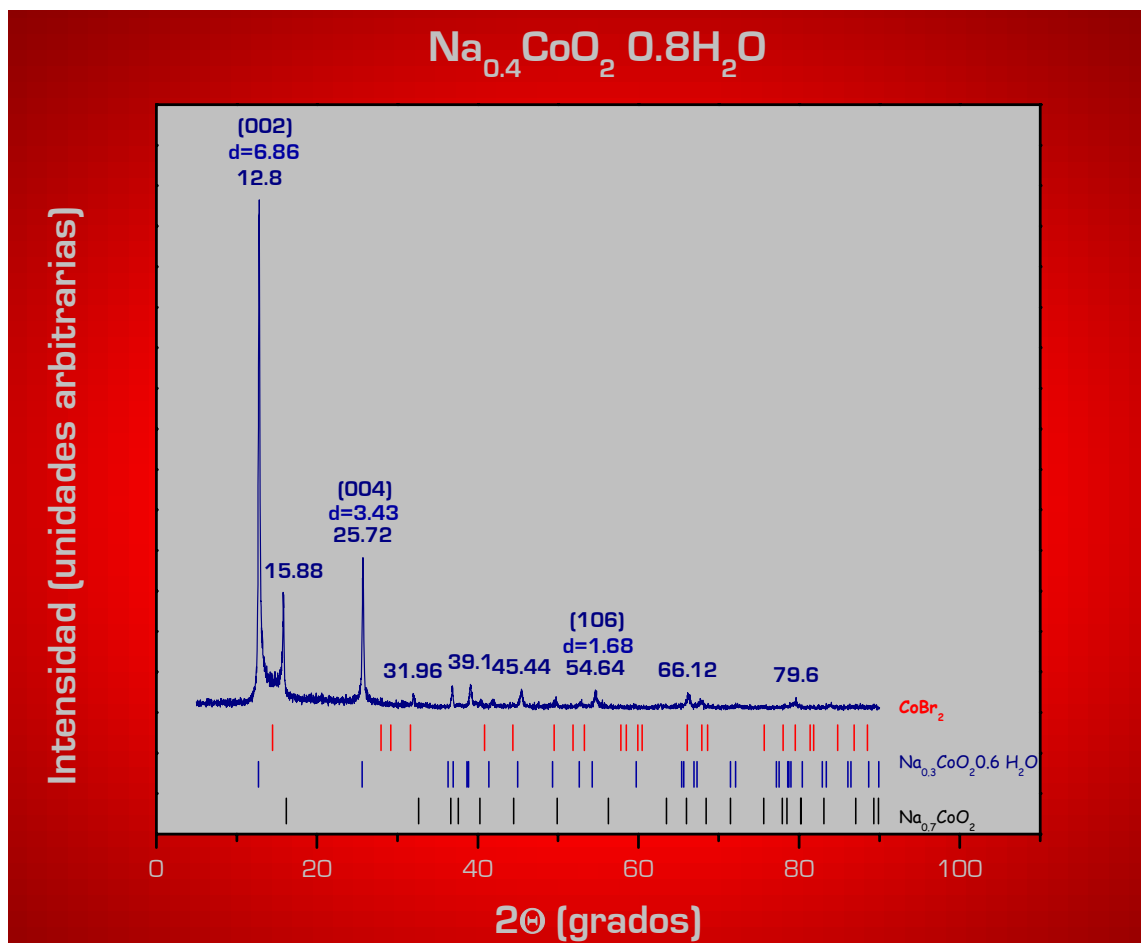


Fig. 4.2 Difractograma del producto de la oxidación con Br_2 a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, corrida de rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α . Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta. durante una $t = 1 \text{ hr}$. Según los resultados de la termogravimetría correspondería al $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ además hay una fase, al parecer de CoBr_2 .

Como se verá en el siguiente capítulo¹⁰, la muestra está hidratada¹¹; de manera que estas reflexiones (fig. 4.3) podrían pensarse como producidas por una fase anhidra, mas estas reflexiones desaparecen cuando el compuesto es sumergido en piridina¹², coloreándose este disolvente de amarillo. Esto indica la pérdida de bromo, lo que nos hace pensar en la

⁹ Las líneas de Bragg correspondientes al $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ fueron generadas en CaRine v3.1 en base a esta altura del eje c.

¹⁰ Inciso 5.3.1 pag. 47.

¹¹ Por comparación con los compuestos hidratados, hemos concluido que es muy difícil que se trate de un sistema anhidro y que, por el contrario, la termogravimetría parece reflejar que se encuentran incorporadas 0.8 moléculas de agua por fórmula unitaria del compuesto oxidado.

¹² Lo mismo pasa cuando se sumerge en otros disolventes orgánicos como benceno, etanol y piperidina.

Resultados de la difracción de rayos X

intercalación de este elemento durante el proceso oxidativo por ~5 días.

Durante la oxidación se tiene un rendimiento del 60%, es decir se pierde un 40% del reactivo de cobaltato de sodio, lo que no se puede explicar por la simple deintercalación del sodio (suponiendo que hubiéramos obtenido el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$, significaría una pérdida de sólo el 8.5%¹³)

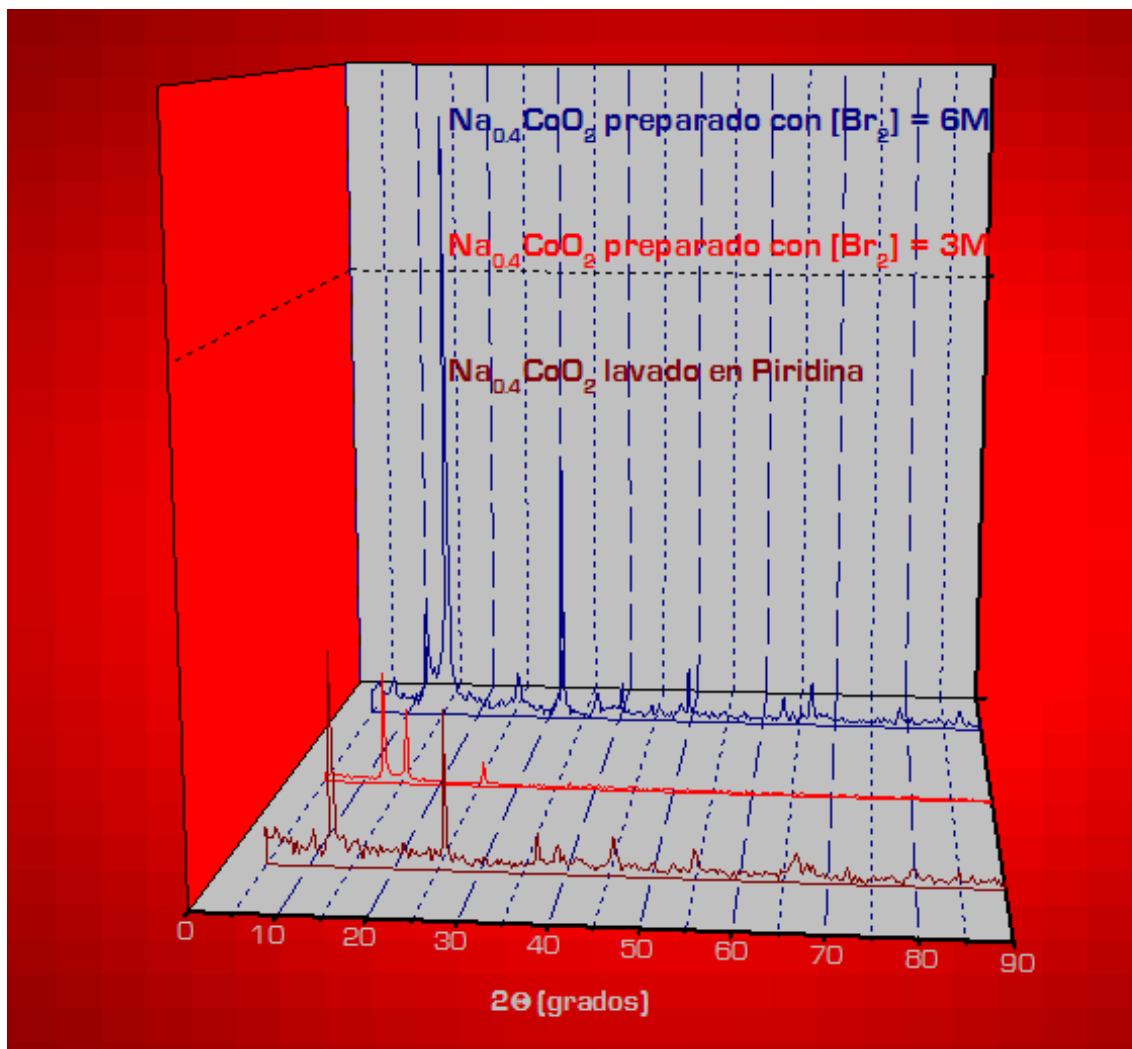


Fig. 4.3 Diffractogramas del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, $0.8 \text{H}_2\text{O}$ sintetizados en las concentraciones de $[\text{Br}_2] = 6$ y 3.2M . Corridas en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$ Paso = $0.02/10 \text{s}$. Usando $\text{CuK}\alpha$. Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta. Durante un $t = 1 \text{hr}$. A mayor concentración de Br_2 , las reflexiones en 15.83° y 32.04° son más intensas. Se muestra también como estas reflexiones desaparecen cuando se lava la muestra al sumergirla en piridina. Posiblemente estas reflexiones se deban al CoBr_2 .

Por lo expuesto anteriormente, pensamos en la posibilidad de haber formado un compuesto de Bromo, el cual podría ser NaCoBr_2 , el cual no ha sido reportado, pero que sería isoestructural con el KCoBr_2 que da reflexiones semejantes a las que obtuvimos.¹⁴ Sin embargo dicha fase no sería soluble tanto en piridina, como en agua, por lo que lo más probable es la presencia de

¹³ Perderíamos entonces 0.4 de Na; la relación masa molar de 0.4Na / masa molar de $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ es 8.5 %.

¹⁴ Más no iguales, ficha de la base internacional 32-0762, Al-Khudair, Dissertation (D26), Giessen, (Private communication), 1974.

CoBr_2 ¹⁵ (fig. 4.1) que cubre estas reflexiones. Este compuesto probablemente sería soluble en disolventes orgánicos.

Si una vez lavado el compuesto se pone a la mufla durante 50 minutos a 600°C , obtenemos el compuesto anhidrido $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ como se verá en el capítulo siguiente¹⁶, el cual tiene un patrón de difracción igual a su predecesor en la síntesis, el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$.

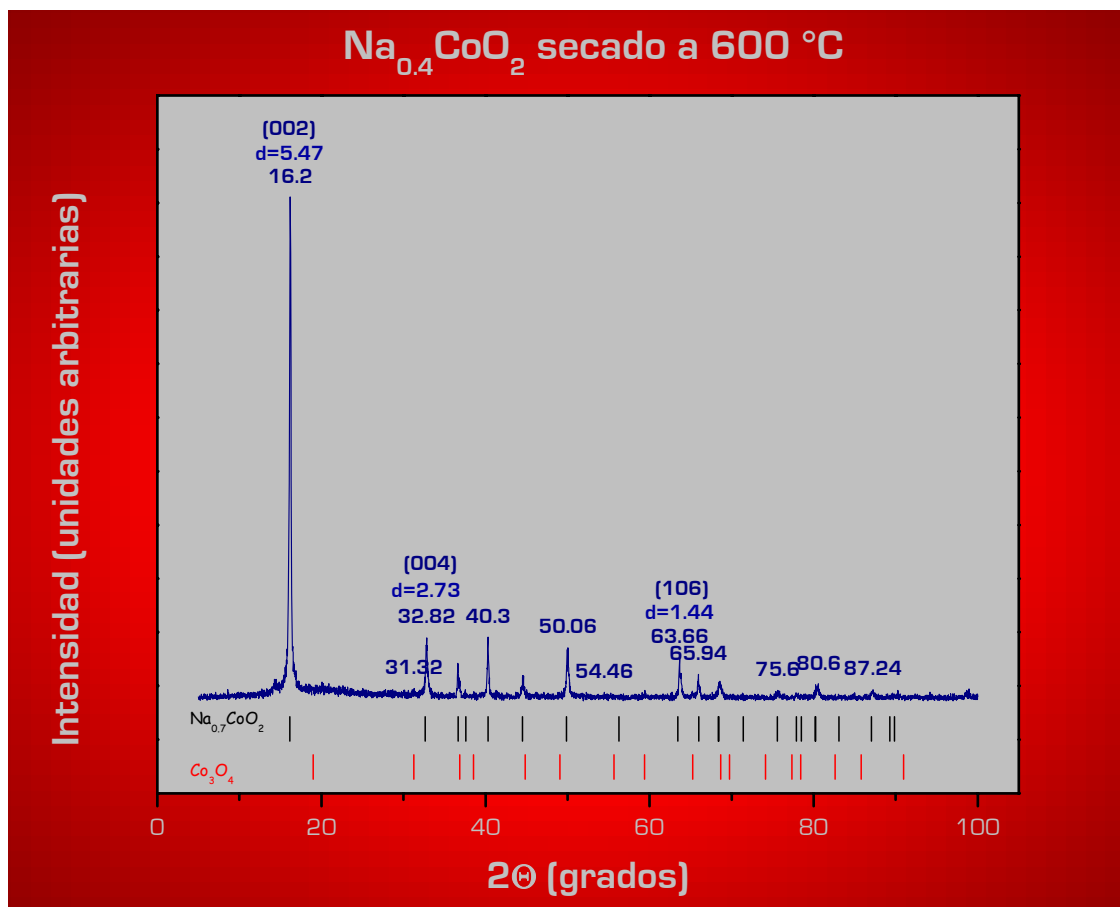


Fig. 4.4 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, sintetizado mediante la oxidación del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ con Br_2 lavado en piridina y secado a 600°C por 50 min. Corrido en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$ Paso = $0.02/10$ s. Usando $\text{CuK}\alpha$. Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta; $t = 1$ hr. Las líneas de Bragg corresponden a $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y Co_3O_4

Una de las preguntas que pasó por nuestra mente es por qué se tenía que pasar por la oxidación para llegar al $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$; por qué este compuesto no se podía sintetizar directamente. Así que lo tratamos de sintetizar utilizando la estequiometría pertinente por el método de estado sólido durante 13 hrs. El difractograma que obtuvimos (no mostrado) muestra una mezcla de fase donde se ven trazas de Co_3O_4 con una intensidad apreciable⁴.

¹⁵Ficha de la base internacional 19-0944 Wydeven T. J., Gregory N. W. *Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, 11.

¹⁶ Inciso 7.1.2 pag. 74.

Nuestros resultados, aunados a lo que se había reportado⁵, arrojan que los compuestos Na_xCoO_2 con $0.4 < x < 0.75$ tienen un patrón de difracción de rayos X similar, donde no es posible, sin la ayuda de un refinamiento de la estructura, establecer diferencias apreciables. En los compuestos de intercalación éste es uno de los problemas más frecuentes con los que se enfrentan los estudios estructurales. Toda diferencia en ellos puede ser interpretado como producto de un ente intercalado, una vez que no sólo se pueden intercalar átomos o iones, sino ahora subestructuras completas.

4.3 Difractograma de los productos obtenidos por las rutas de síntesis propuestas.

En el caso de la síntesis (etapa oxidativa) utilizando I_2 y $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en disolución acuosa, los difractogramas (fig. 4.5) muestran que estas vías no son óptimas, pues, aparece en ambos casos más de una fase.

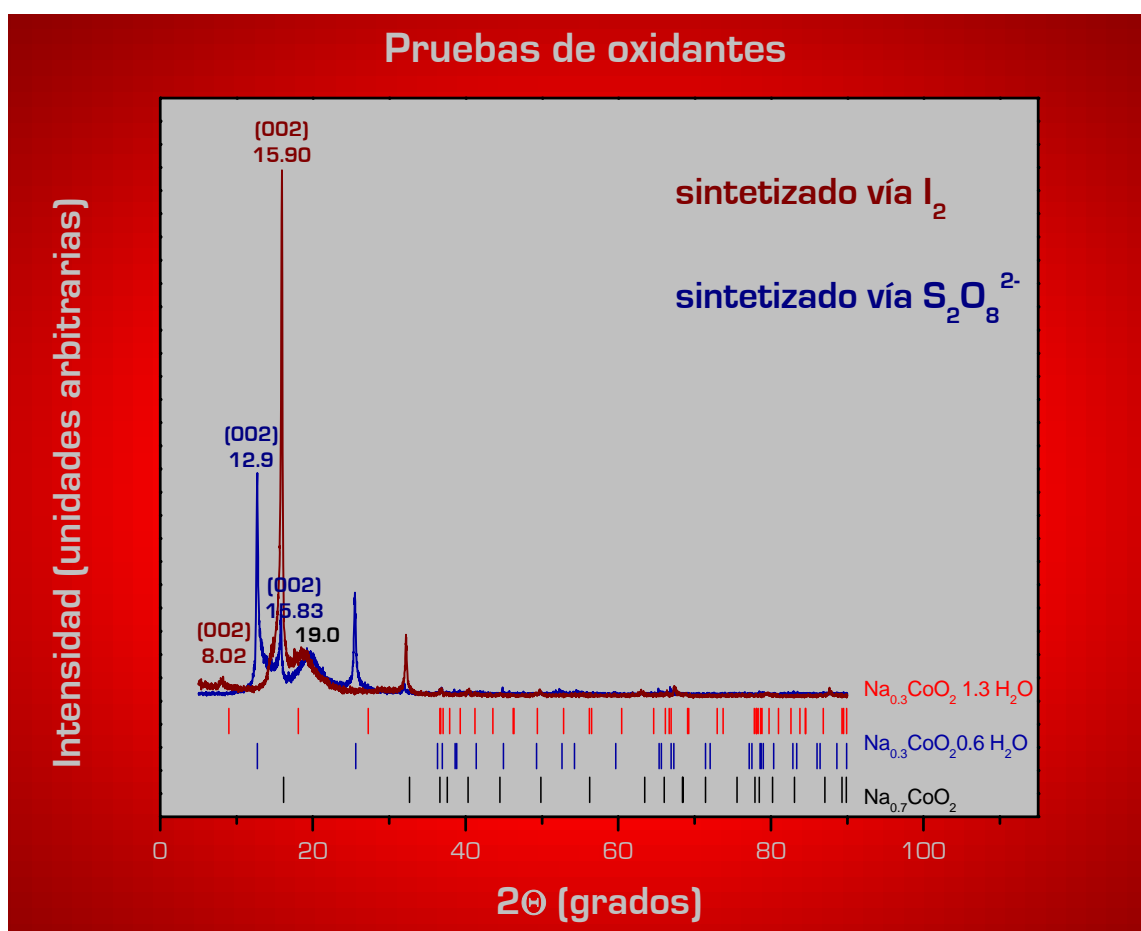


Fig. 4.5 Difractogramas del Na_xCoO_2 al ser sometido a los oxidantes I_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ por 5 días, (partiendo del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo. sólido), corrida en rayos X, Bragg-Brentano: $2\theta = 5.0^\circ$ - 90° Paso = 0.02/10 s. Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta. t = 1 hr. Como se aprecia las reflexiones del compuesto oxidado con $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ son similares a la del difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ reportado por Cava, aunque realmente hay una mezcla de fases, pues, también se ven en menor intensidad las reflexiones del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$; mientras que la muestra oxidada por I_2 es similar al difractograma del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. En ambos casos hay una reflexión inesperada alrededor de 19° debida posiblemente a la intercalación del oxidante. La ficha de las líneas de Bragg ha sido citada en los difractogramas anteriores.

En el caso del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ puesto a reaccionar con I_2 durante 5 días, obtenemos un producto donde hay una fase mayoritaria que tuvo un pequeño alargamiento de la celda a 11.1Å en c y la reflexión del plano (002) está ahora en 15.90° . Mientras que la otra fase es apenas perceptible con un alargamiento a 22Å , pues (002) está en 8.023° .

Además se ve una reflexión muy ancha alrededor de 19° . Cuando el tiempo de reacción fue menor a 5 días se obtuvieron 3 fases (no mostradas) con intensidades similares, de las cuales la que presentaba el mayor alargamiento tiene la reflexión asignada a (002) en 12.9° , lo que indica que $c = 13.5\text{Å}$. Para la oxidación con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tenemos ahora una fase mayoritaria con (002) a 12.79° lo que indica que $c = 13.8\text{Å}$ y otra con (002) a 15.83° , así que $c = 11.2\text{Å}$.

4.4 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sintetizado via Br_2

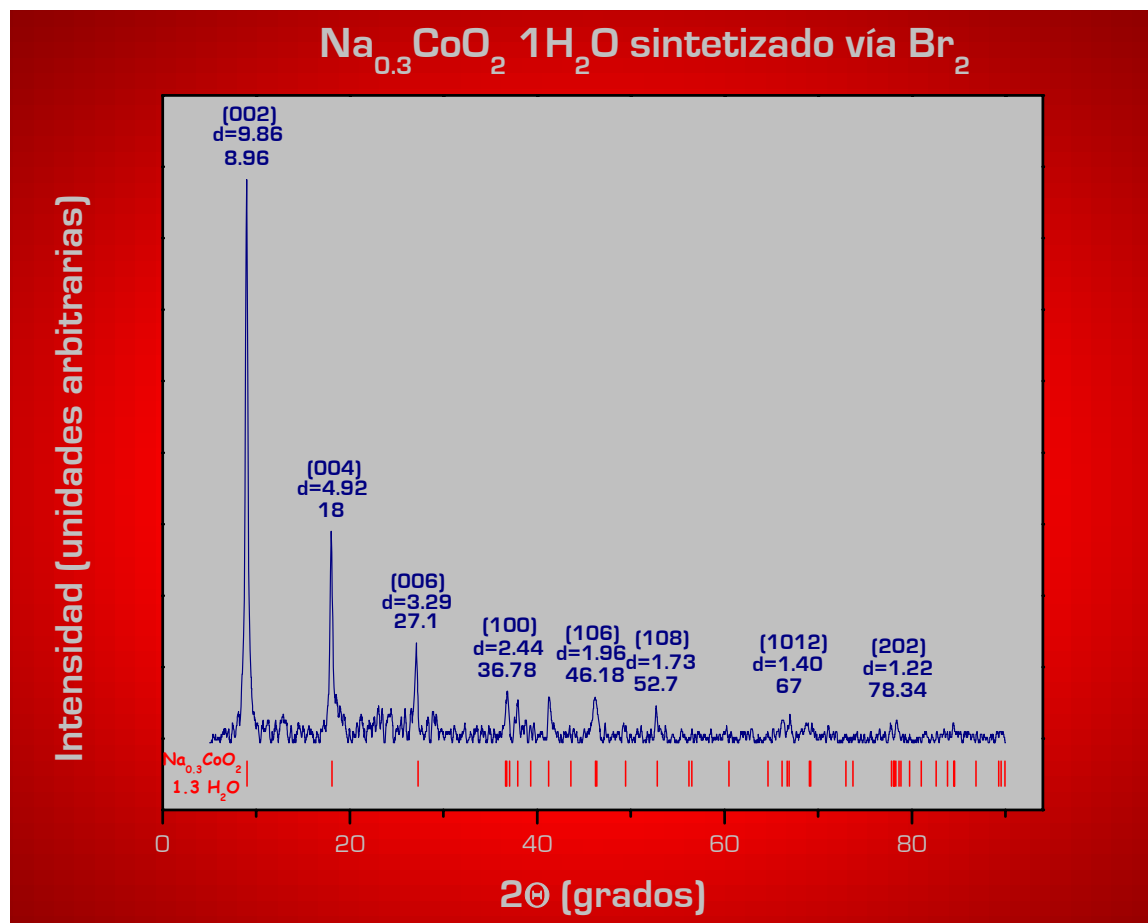


Fig. 4.6 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, (intercalación por 5 días en agua destilada, oxidado con Br_2 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo. sólido), corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ$ - 90° Paso = $0.02/10$ s. Usando CuK_α Equipo Siemens. Theta-2 theta. $t = 1$ hr. Como se aprecia sus reflexiones son similares a la del difractograma de la muestra reportada por Takada con 1.3 de H_2O . El barrido de rayos X se realizó en estas condiciones buscando que la muestra no mostrara su cinética de pérdida de agua durante el barrido.

La deintercalación de sodio y la intercalación del agua durante 5 días en la muestra oxidada por Br_2 nos da un patrón de difracción (fig. 6.6) con una sola fase donde las señales corresponden a las reportadas por Takada para $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$, con (002) a 8.933° y con $c = 19.6207 \text{ \AA}$.

Cuando la corrida dura 10 hrs, las señales son mucho más anchas debido al movimiento del agua en la red por un proceso en el cual se va perdiendo ésta.

4.5 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ sintetizado vía K_2MnO_4 .

Para la deintercalación de sodio y la intercalación del agua durante 5 días en la muestra oxidada por K_2MnO_4 tenemos un patrón de difracción (fig. 4.7) donde vemos también una sola fase con las reflexiones correspondientes a las reportadas para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$, con (002) a 8.933° con $c = 19.6207 \text{ \AA}$.

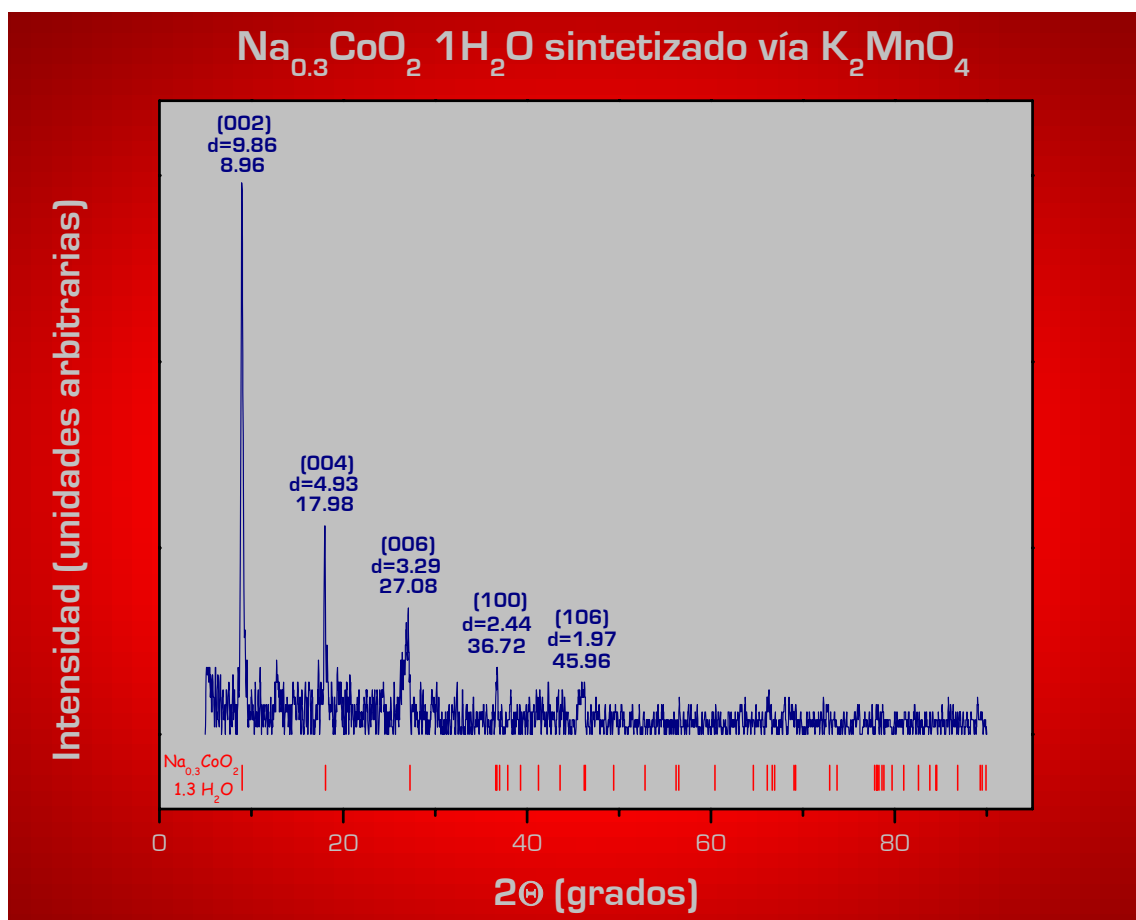


Fig. 4.7 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, (en intercalación por 5 días en agua destilada, oxidado con K_2MnO_4 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo.sólido), corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta. $t = 1 \text{ hr}$. Como se aprecia sus reflexiones son similares a la del difractograma de la muestra reportada por Takada con 1.3 de H_2O .

Cuando el compuesto oxidado fue sometido a la intercalación con agua durante 25 días se obtuvo un patrón de difracción donde se observan las reflexiones del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ exceptuando la que corresponde al plano (002). Siendo ahora el (004) el más intenso.

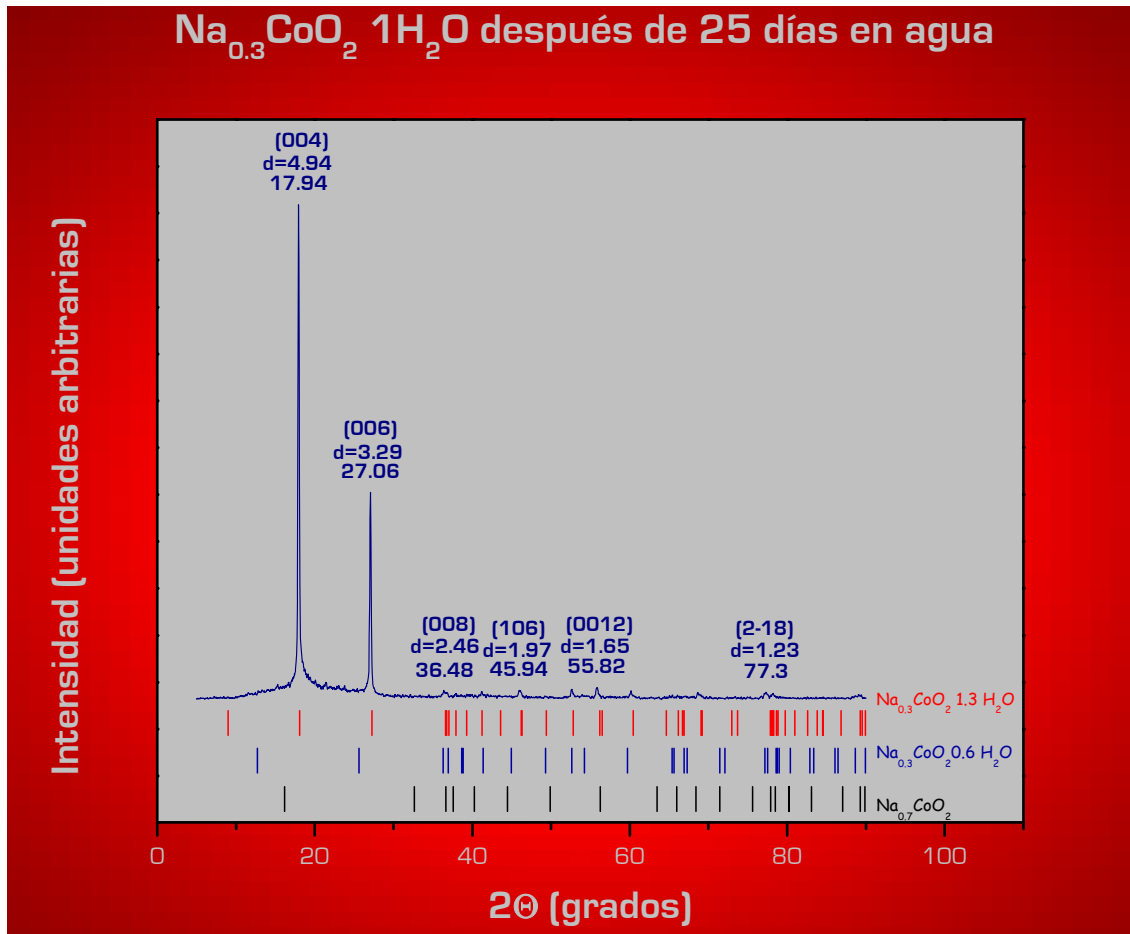


Fig. 4.8 Difractograma del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ y H_2O sumergido en agua por 25 días, (oxidado con Br_2 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo.sólido), corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens D5000. Theta-2 theta. $t = 1$ hr. Como se aprecia, la reflexión del plano (002) está ausente. Como se aprecia el difractograma no coincide con las líneas de Bragg del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$, más si con el del compuesto hidratado reportado por Takada, aun que le falta la primer reflexión.

Capítulo V

Resultados del análisis químico de la muestra hidratada y sus precursores

“Si el Agua (que es quien al Fuego diametralmente se opone, porque, como húmeda y fría, es en todo desconforme al Fuego, cálido y seco) vencida se reconoce, ¿qué hará la Tierra, que aunque en una calidad logre (que es la fría) el defenderse, con la seca es tan conforme al Fuego, que si, invadida, a resistir se dispone, con una mano lo aparta y con otra lo acoge?”

Loa al señor don José de la Cerda, Sor Juana Inés de la Cruz.

La relación de los elementos químicos así como el grado de oxidación del cobalto en las muestras anhidros e hidratada, se determinó por medio de termogravimetría, espectroscopía de absorción atómica de sodio, y yodometría por método indirecto.

5.1 Contenido de sodio

Mediante la técnica instrumental de espectroscopia de absorción atómica se mide la concentración de sodio. Para esto se prepara una disolución estándar de un intervalo de concentración que esté próximo al de nuestro problema. Para la preparación de las muestras en las que se analizará Na, la muestra previamente pesada se disuelve en HCl ~3 M, utilizando SnCl₂ como agente reductor, ya que el Co IV no es soluble en agua. El medio, HCl/SnCl₂ se tomará ahora como solución de referencia (blanco).

5.1.1 Método de cálculo

A cada disolución le fue medida su absorbancia tres veces. De estas mediciones se obtiene un valor promedio, del cual, por interpolación con las lecturas de la solución estándar, se obtiene la concentración de Na de la disolución. Se calcula entonces cuantos miligramos de Na había en la disolución, y por lo tanto en la muestra.

Considerando que:

$$\% \text{ Na} = \frac{\text{Masa molar del Na (x cantidad de Na en el ente químico)}}{\text{Peso fórmula del Na}_x\text{CoO}_2}$$

Ec. 5.1

Sustituyendo en (5.1) para calcular el porcentaje de Sodio en $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ tenemos:

$$\% \text{Na} = 23 (0.7) / 105.003 = 15.046 \%$$

podemos ahora, a partir del porcentaje correspondiente para una $x = 0.70$, calcular el valor de x correspondiente a los porcentajes obtenidos de Na en la muestra.

$$x = \% \text{Na} (0.7) / 15.046 \quad \text{Ec. 5.2}$$

De esta manera se obtiene la cantidad de sodio en la fórmula mínima que se puede ver en la última columna de la tabla 5.1

5.1.2 Resultados de la emisión atómica de sodio

Los resultados son los siguientes:

muestra	[Na] mg/L	mg en 25mL	masa de muestra (g)	%Peso	x Na
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ I	92.02	2.30	15.00	15.34	0.71
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ III	79.18	1.98	10.80	18.33	0.85
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ II	75.39	1.93	12.30	15.73	0.73
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ¹	59.99	1.50	16.30	9.20	0.43
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ II ¹	42.10	1.05	11.50	9.15	0.43
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ²	51.19	1.28	18.40	6.96	0.32
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2\text{H}_2\text{O}$	33.13	0.83	14.00	5.92	0.30

Tabla 5.1 Cantidad de Sodio por fórmula mínima, obtenida por emisión atómica de sodio. Análisis hechos en el Lab. de Absorción Atómica. USAI. FQ. UNAM. Los números en romano indican el lote al que pertenecen las muestras. Cada lote fue sintetizado en diferentes fechas.

¹ Fue sintetizado utilizando Br_2 en la oxidación.

² Sintetizado al usarse KMnO_4 como agente oxidante.

De la tabla puede apreciarse que los resultados para las muestras sintetizadas por el método de estado sólido, y que por su difractograma nominalmente llamábamos $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, tienen, efectivamente, la cantidad de sodio nominalmente buscada. Vemos también que la cantidad de Na en nuestro intermediario, que ha sido oxidado con Br_2 en condiciones anhidras, es $x = 0.43$.

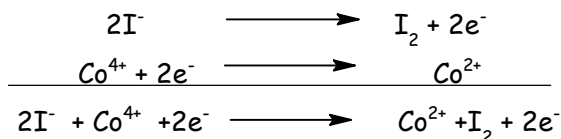
Mientras que el compuesto hidratado durante cinco días muestra una $x = 0.30$, que es el contenido de Na que se reporta en los trabajos más recientes. Esto significa que cuando la muestra oxidada es sometida en agua desionizada, el agua todavía remueve más Na. Por otro lado, al ser oxidada por KMnO_4 tiene una $x = 0.32$, este valor entra en el intervalo de lo esperado.

5.2 Estado de oxidación del cobalto.

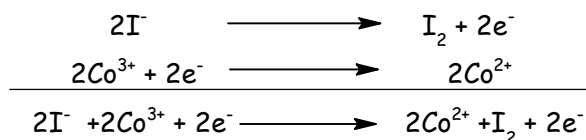
5.2.1 Yodometría por método indirecto:

Con este método se procede a realizar una volumetría para conocer indirectamente el edo. de oxidación del cobalto¹ en el Na_xCoO_2 . Para ello se reduce el cobalto IV/III a cobalto II al añadirse una cantidad en exceso de yoduro en medio ácido y en las condiciones tales que el único oxidante sea Co IV/III. A la vez que esto sucede el Na_xCoO_2 se disuelve. La escala de potencial redox para las reacciones involucradas se muestra en la fig. 5.1, siendo las reacciones de reducción:

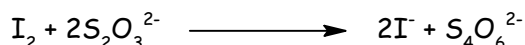
para el más alto potencial,



para el siguiente potencial,



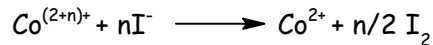
La cantidad de Ioduro se conoce a partir de su titulación con una disolución conocida y previamente estandarizada de tiosulfato de Sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en base a la reacción:



Por lo que la reacción para determinar yoduro es 1:1; de esta manera el volumen gastado en el punto de equivalencia nos da, multiplicado por la molaridad del titulante, el número de moles de I^- que reaccionaron con el Co IV/III.

Conociendo la cantidad de I^- en la disolución no podemos conocer la cantidad de Co^{3+} y Co^{4+} que hay, pues no conocemos cuanto yoduro fue gastado por cada catión. Tampoco se puede conocer el contenido total de cobalto presente en la muestra, ya que cada reacción a diferente potencial sucede a diferente tiempo, por lo que la única expresión que involucra todo el cobalto presente es si se pone en términos de Co^{2+} , la expresión es:

¹ La literatura en las ciencias del estado sólido hace más referencia a compuestos de *valencia mixta* y *valencia intermedia* que sistemas de *estado de oxidación intermedio*. Somos conscientes de tal designación y de buena parte de sus implicaciones en el estado sólido... sin embargo se ha mantenido en esta parte del escrito el termino *estado de oxidación promedio* para hacer honor a una técnica volumétrica en la que lo que se registra corresponde con cambios en el estado de oxidación y no con cambios en el estado de valencia. Podríamos, a manera de justificación, que la química del estado sólido ha resultado más complicada que lo que en un tiempo fueron los bertholitos y los daltonitos. Tampoco los químicos de volumetrías pensaban en los alcances de sus técnicas.



Con esta expresión podemos conocer el edo. de oxidación del cobalto, así:

$$\# \text{Oxidación} = 2 + n \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde se espera que $n > 1$ para nuestras muestras, y a su vez n se calcula partir de la cantidad de yoduro:

$$n = \# \text{ moles } \text{I}^- / \# \text{ moles de } \text{Co}^{(2+n)} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Tomándose la cantidad de moles de $\text{Co}^{(2+n)}$ igual a la cantidad de moles de Na_xCoO_2 de la muestra.

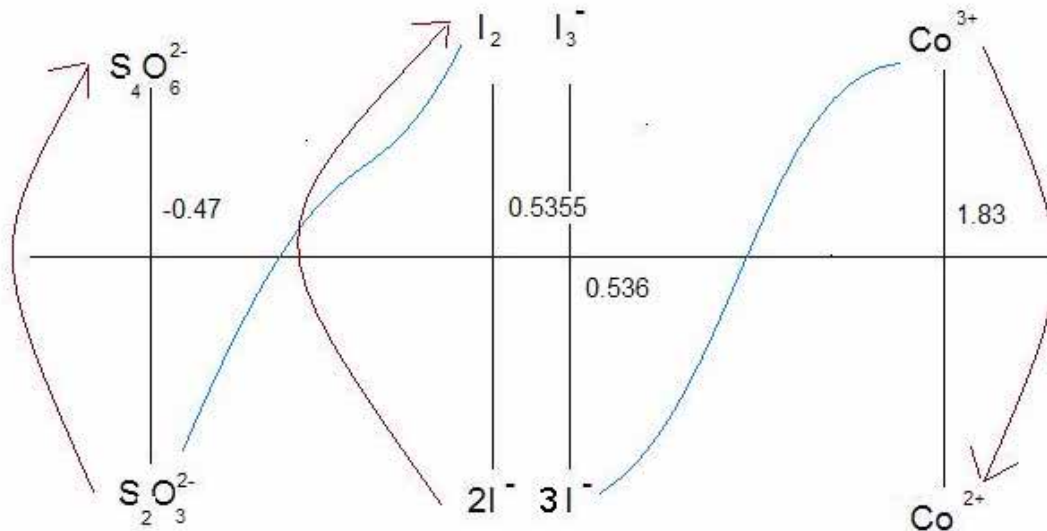


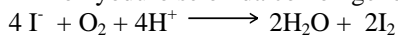
Fig. 5.1 Escala de potencial de reducción estándar que muestra los pares redox que existen durante el análisis. A la der. Está el I que reacciona con el Co^{3+} , para dar Co^{2+} e I_2 . El Co^{4+} tendría un potencial de reducción más alto que el Co^{3+} , sin embargo no existe en disolución. A la Izq. Se ve como el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reduce al I_2 para dar $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

5.2.2 Metodología para determinar valencia promedio del cobalto

En la técnica pesamos alrededor de 10mg de muestra, y los añadimos en 5 mL de agua desionizada. El matraz en el que se lleva a cabo la oxidación de I^- está sellado, pues la reacción debe efectuarse en atmósfera inerte, (Ar), ya que el oxígeno atmosférico puede alterar la reacción.²

Añadimos KI en exceso, y luego ácido clorhídrico³ para que empiece la reacción de oxidación del yoduro. Esperamos un tiempo promedio de 5 minutos, hasta que la disolución se torna

² El ion yoduro se oxida con oxígeno del aire:



Ver : Ayres, G. "Análisis químico cuantitativo" Harla S. A. de C. V. España. 1975 pp. 430-434.

³ Debe ser en este orden, porque el Co (IV/III) puede empezar a reducirse por la presencia del cloro ya que el potencial $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36$,

Resultados del análisis químico de la muestra hidratada y sus precursores

amarilla, ⁴(un amarillo muy pálido, como el amarillo de la paja) y empezamos a titular con una disolución de $K_2S_2O_8$ 0.04 M (fig. 5.2). La disolución de $S_2O_3^{2-}$ fue de 0.10 M y fue estandarizada con un patrón primario KIO_3 .⁵

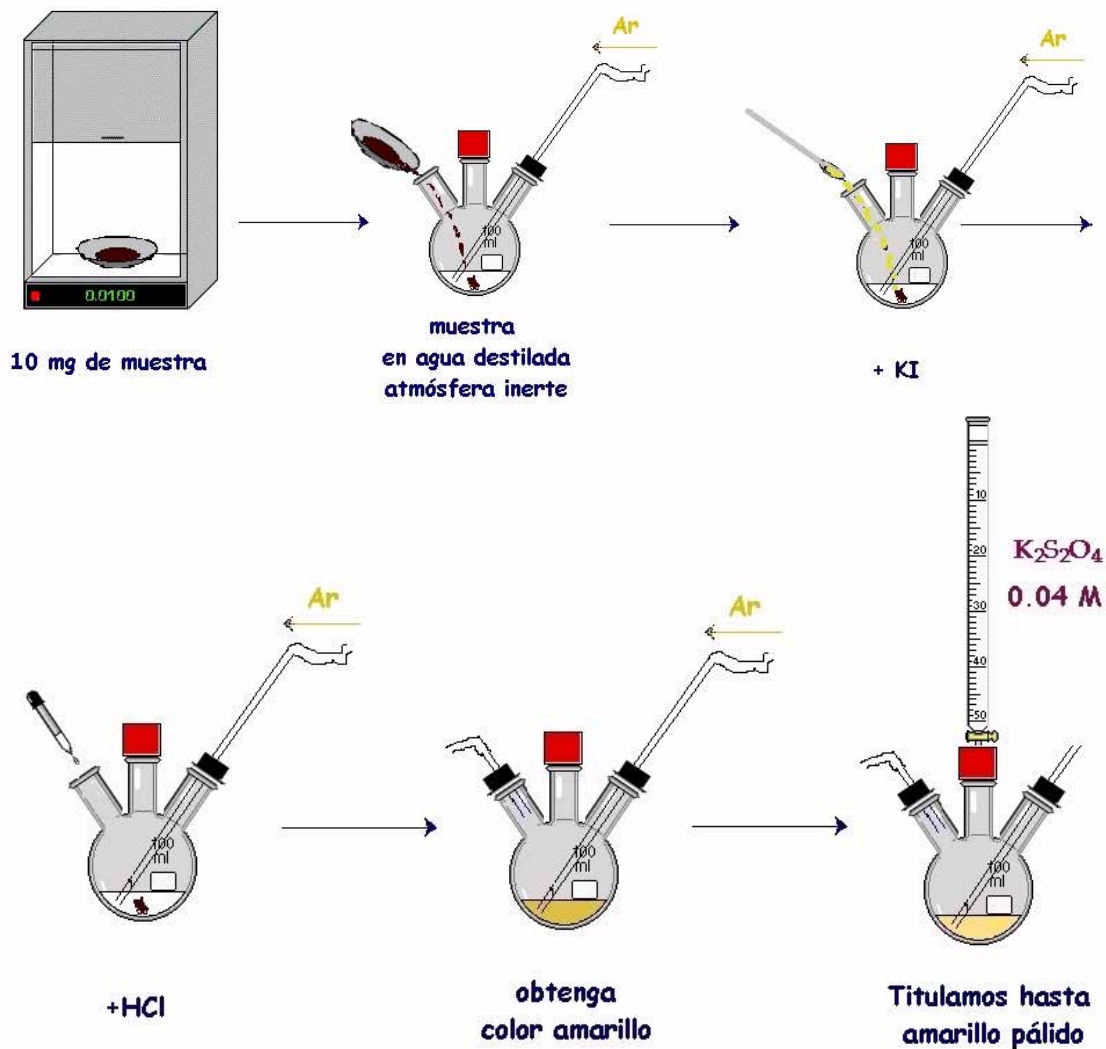


Fig. 5.2 Metodología de la yodometría. ChemLab v2.0.

Cuando la disolución se torna amarillo muy pálido (paja), añadimos hasta 5 gotas de una disolución de almidón⁶ (250mg en 40 mL de agua desionizada) como indicador, y seguimos titulando. (fig. 5.3)

⁴ En este momento prácticamente todo el cobalto ha reaccionado con el I^-

⁵ Para ello se utiliza KIO_3 como estándar primario en un proceso similar al aquí descrito para la yodometría, sólo que en éste caso en lugar del analito se disuelve una cantidad conocida de KIO_3 . Ver: Ayres, G. "Análisis químico cuantitativo" Harla S. A. de C. V. España. 1975 pp. 430-434.

⁶ El almidón al calentarse origina diversos productos de descomposición entre ellos la β -amilosa, (un polisacárido ramificado de unidades D-glucosa unidas por enlaces $\alpha(1,4)$ glucósidos), la cual se coordina con el I_2 . Dada la hidrólisis del polisacárido en medio ácido, y el hecho de que al fin y al cabo, forma un complejo también con el I^- , (el que da un color transparente), aunque más lentamente. No se añade si no hasta cerca del punto de equivalencia. Christian, D. "Analytical Chemistry" John Wiley and Sons. USA. 1994. p. 363-365.

Beer. "Chemische Analytic" C. C. Buchner s Verlag. Dutchland. 1983. p 38-40.

El punto de equivalencia se alcanza cuando la disolución, ahora azul, vira a transparente. La reacción es reversible, por lo que el punto de equivalencia está dado por el volumen gastado en el primer viraje.

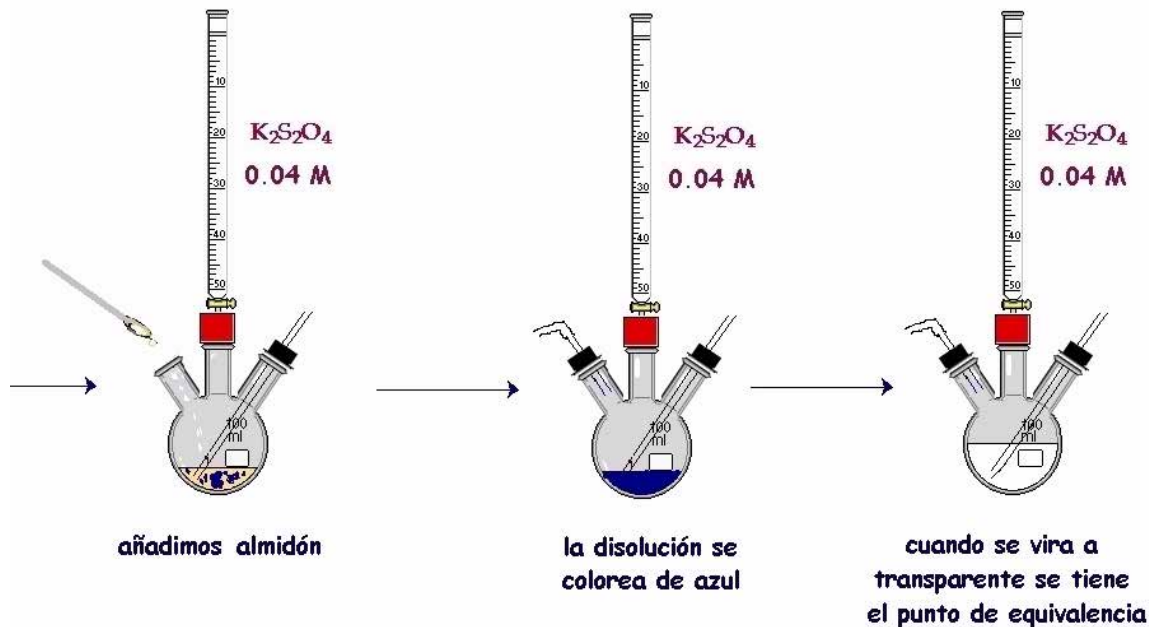
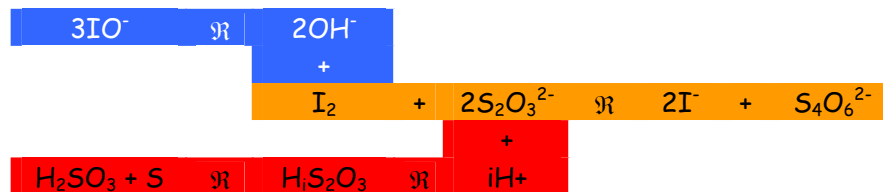


Fig. 5.3 Uso del almidón como indicador para detectar el punto de equivalencia. ChemLab v2.0.

5.2.3 Consideraciones Teóricas

Las reacciones involucradas, la principal y sus colaterales son:



Ya que la reacción se hace en medio ácido, pues esto promueve la reacción entre el I^- y el cobalto oxidado, se descarta la reacción colateral del yodo en medio alcalino. Mientras que el factor cinético se usa para evitar la reacción colateral del $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ con el protón, pues esta reacción es muy lenta con respecto a la oxidación con I_2 . Cabe señalar, además, que el I_2 es muy volátil, mas esto se minimiza al estar en exceso el KI.

5.2.4 Resultados

La tabla 5.2 muestra el estado de oxidación del cobalto, podemos apreciar que las muestras oxidadas que tuvieron contacto con el agua, presentan un estado de oxidación de 3.4, prácticamente igual al que se presenta en el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, lo que hace pensar en la existencia de otro contraión positivo.

Resultados del análisis químico de la muestra hidratada y sus precursores

Muestra	Volúmen de equivalencia		Moles de Γ	Muestra (g)	Moles de la muestra	n	edo.oxd.Co	edo. Ox Co	
	(mL)	(L)							
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$	5.7	0.0057	0.00023	0.0214	2.00E-04	1.14	3.14	3.14	
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ I	2.7	0.0027	0.00011	0.0108	1.01E-04	1.07	3.07	3.37	
	3.3	0.0033	0.00013	0.0113	1.05E-04	1.25	3.25		
	4.7	0.0047	0.00019	0.0113	1.05E-04	1.78	3.78		
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ II	3.2	0.0032	0.00013	0.0090	8.39E-05	1.53	3.53	3.39	
	3.6	0.0036	0.00014	0.0115	1.07E-04	1.34	3.34		
	2.9	0.0029	0.00012	0.0096	8.95E-05	1.30	3.30		
$\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$	4.2	0.0042	0.00017	0.0120	1.20E-04	1.40	3.40	3.42	
	3.6	0.0036	0.00014	0.0098	9.79E-05	1.47	3.47		
	3.6	0.0036	0.00014	0.0105	1.05E-04	1.37	3.37		
$\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ Py	3.1	0.0031	0.00012	0.0099	9.89E-05	1.25	3.25	3.56	
	4.7	0.0047	0.00019	0.0110	1.10E-04	1.71	3.71		
	4.5	0.0045	0.00018	0.0106	1.06E-04	1.70	3.70		
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	2.7	0.0027	0.00011	0.0093	8.03E-05	1.35	3.35	3.45	
	3.3	0.0033	0.00013	0.0099	8.55E-05	1.54	3.54		
	3.5	0.0035	0.00014	0.0112	9.67E-05	1.45	3.45		

Tabla 5.2 Estado de oxidación del cobalto, calculado con la Ec. 5.3 Los números en romano indican a que lote pertenecen.

5.3 Contenido de agua

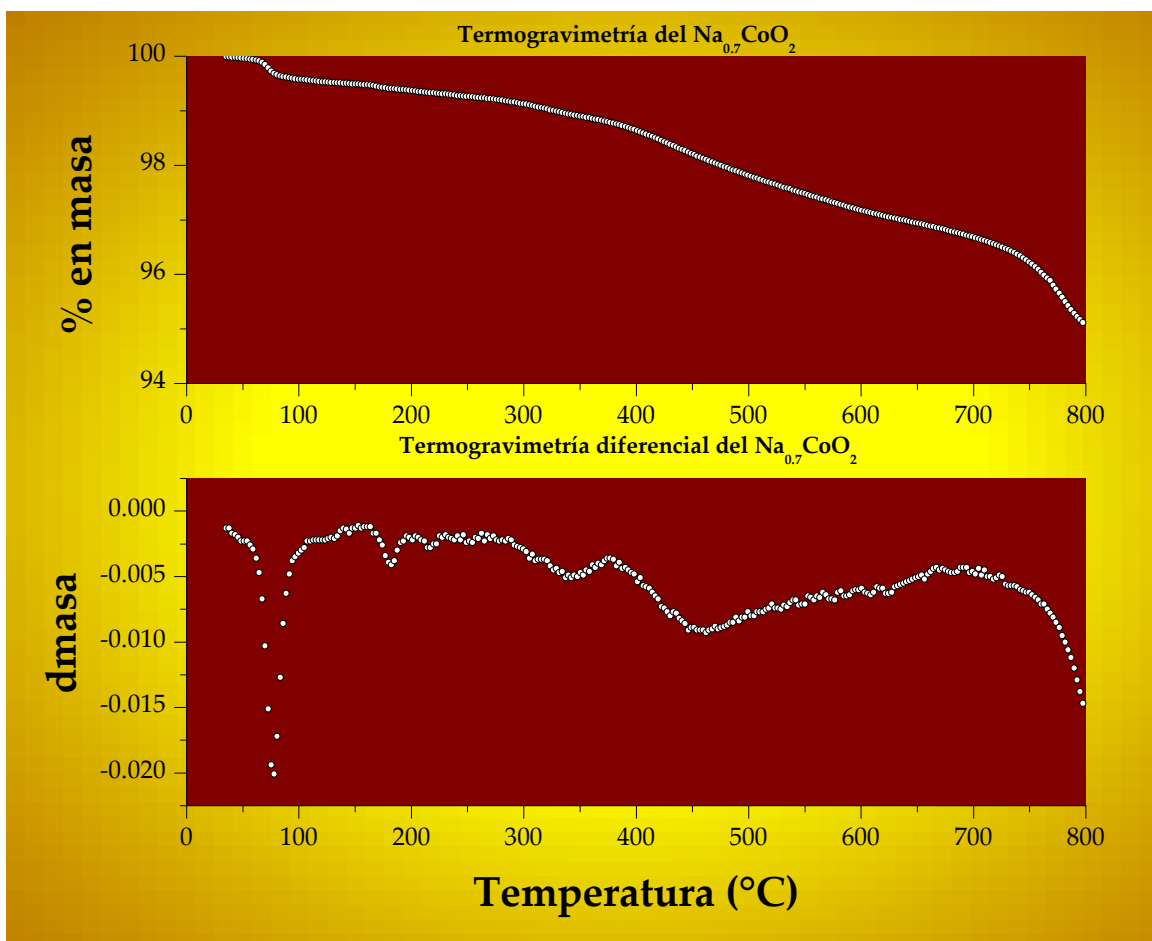


Fig. 5.3 Termogravimetría y termogravimetría diferencial del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Corrida en N_2 .

5.3.1 Termogravimetría

Mediante esta técnica se cuantificó la humedad y cantidad de agua de cristalización que existía en la muestra, para ello se cuantifica, el agua de cristalización la cual es la observada después de los 100 grados.

Con un termograma (peso-temperatura) en barrido lento, puede pensarse que existen dos procesos. A) evaporación de agua de humedad (adsorción) y B) pérdida de agua de cristalización a $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este es un criterio general en la literatura sobre este tema.

Se puede apreciar que $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, (fig. 5.3) en el intervalo que va desde la temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, pierde el 4% de la masa, probablemente ésta sea pérdida de oxígeno.

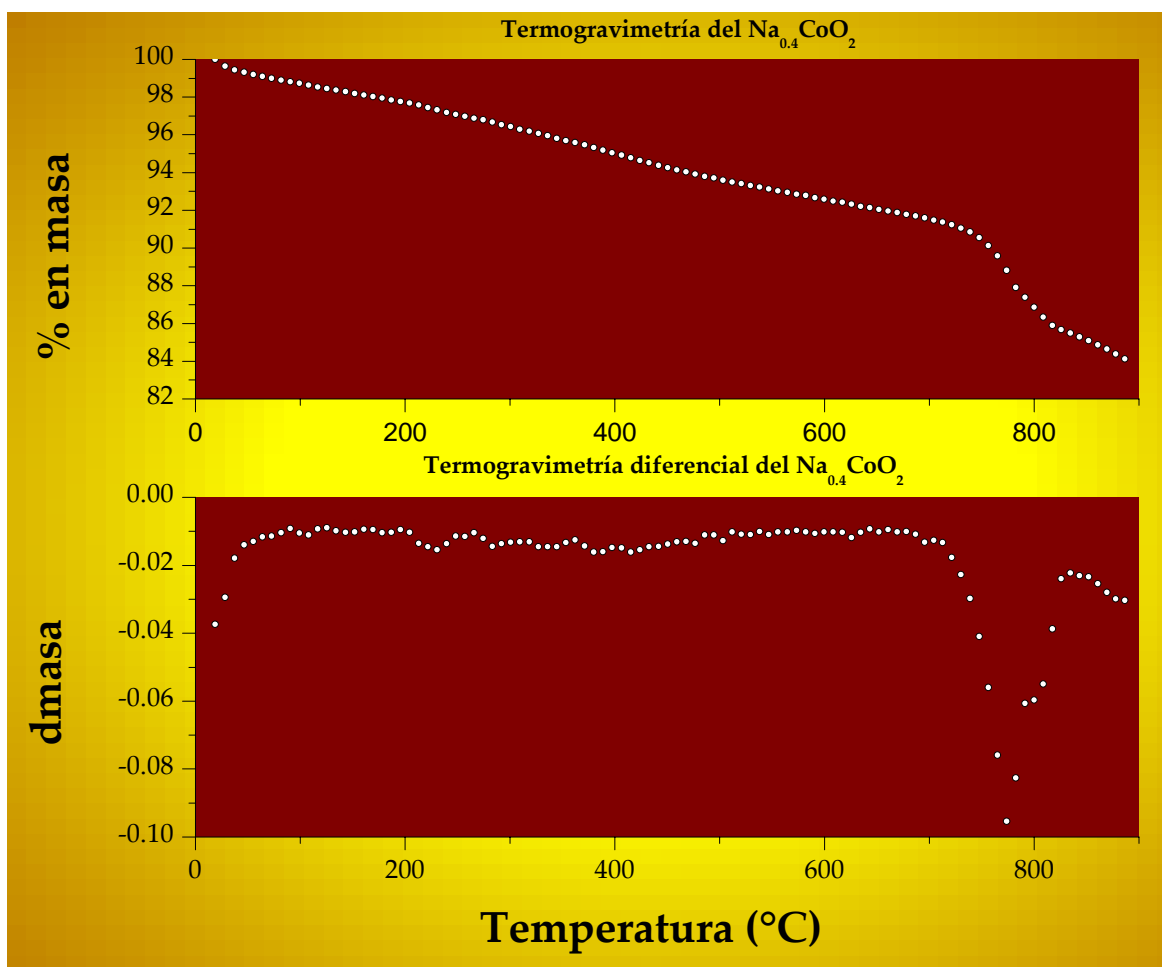


Fig. 5.4 Termogravimetría y termogravimetría diferencial del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$. Corrida en atmósfera de N_2 .

Resultados del análisis químico de la muestra hidratada y sus precursores

La fig. 5.4 presenta la termogravimetría y DTG del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, ante lo anómalo del resultado, se repitió la corrida. Como se puede apreciar se pierde más masa que en el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, (fig. 5.3), posiblemente sea O_2 , el cual ante las vacancias de sodio y posiblemente también de oxígeno, resultados de la oxidación, tenga mayor movilidad, lo cual le permite más fácilmente escapar durante el proceso de calentamiento.

Mientras que para la muestra parcialmente hidratada, el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}(\text{Br}_2)$ hay una pérdida del 13% entre 100 y 300° C (fig. 5.5) que podría ser Br_2 , o agua. En este último caso, de ser así, tendríamos 0.83 de H_2O por mol de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$.

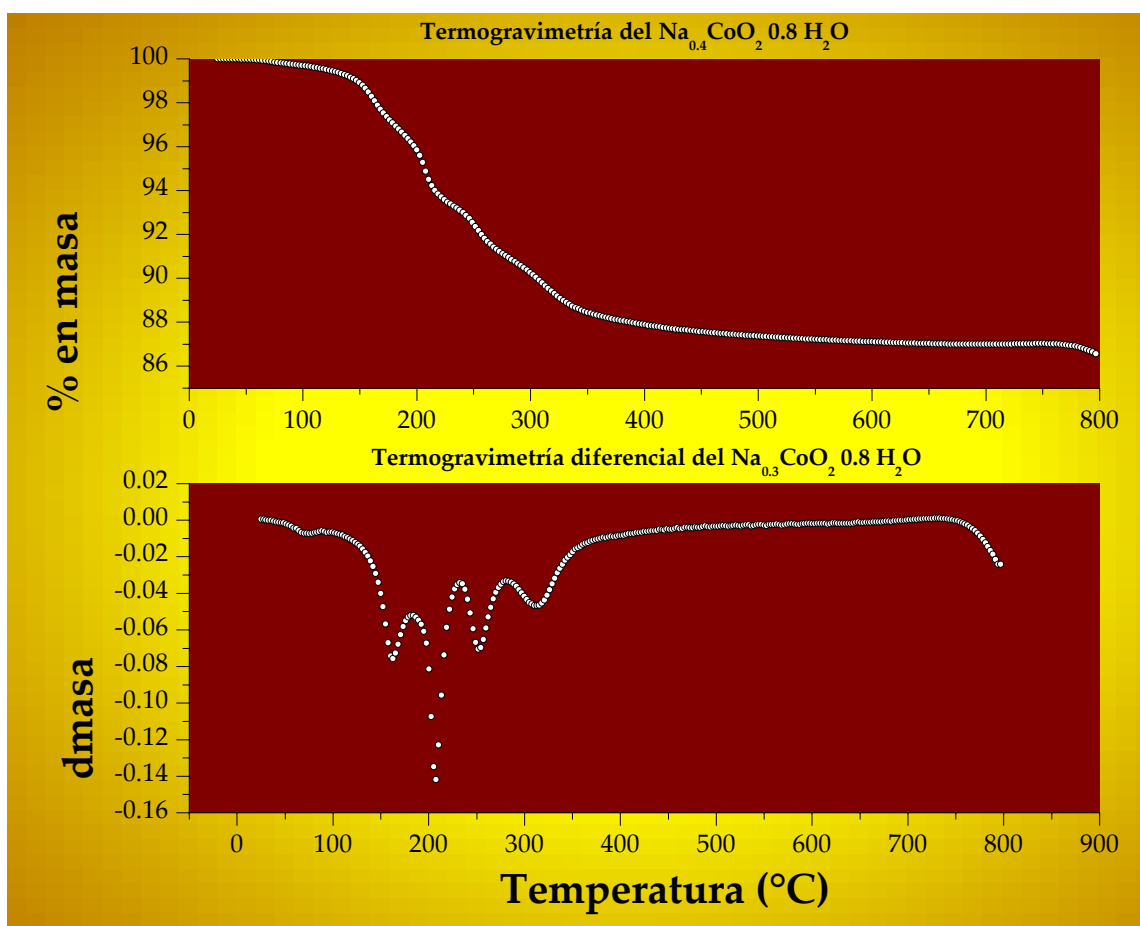


Fig. 5.5 Termogravimetría de la muestra del primer lote del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.83 \text{H}_2\text{O}$ el tipo de agua que tiene es de cristalización

En el caso de la muestra con el plano 002 en 8.96Å , (fig. 5.6) tenemos una pérdida de 20% de la masa. Si toda ésta fuera agua, tendríamos que la cantidad sería de 1.35 por mol de $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$. Si consideráramos solo el agua después de los 90°, tenemos una pérdida de 14%, que equivale a 0.95 para una fórmula de $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.95 \text{H}_2\text{O}$

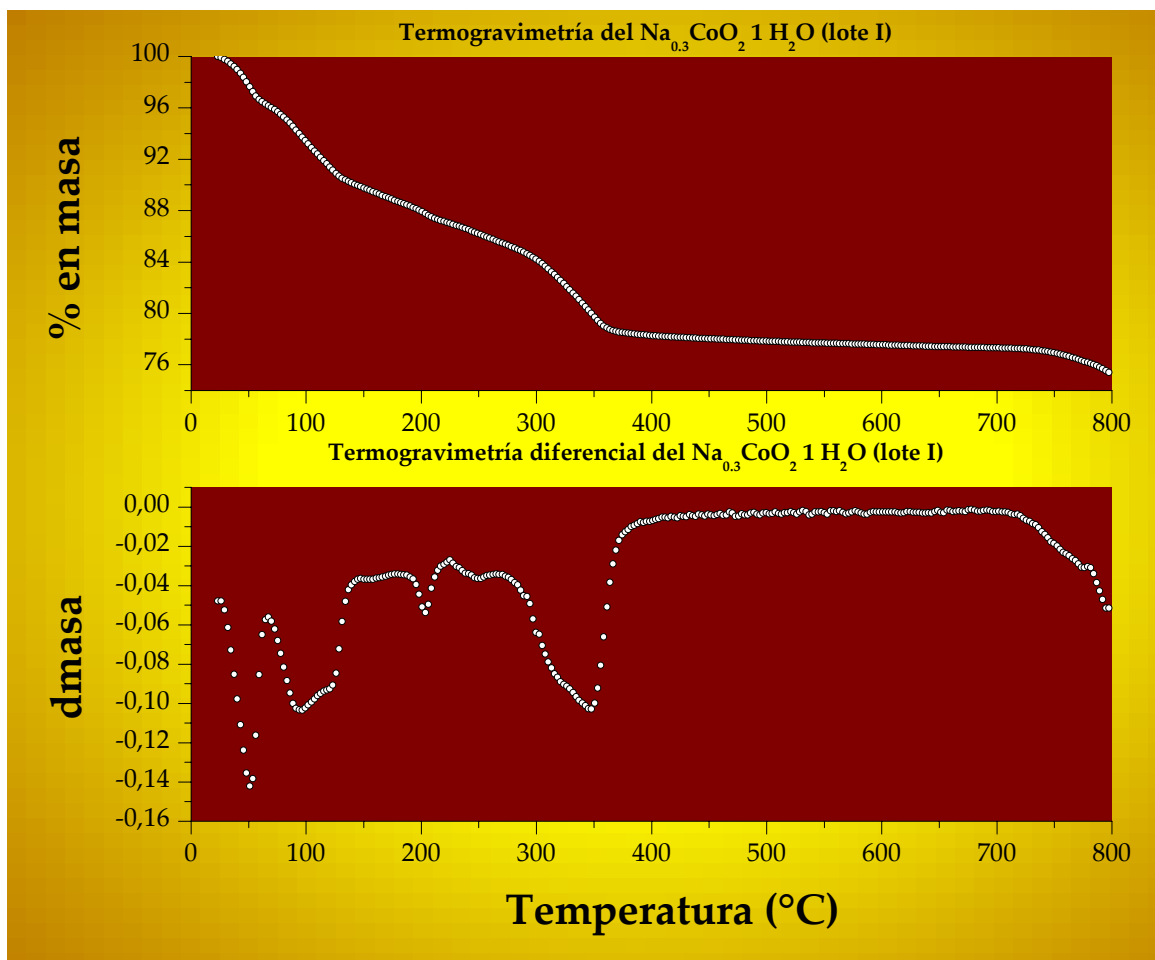


Fig. 5.6 Termogravimetría de la muestra del primer lote del Na_{0.3}CoO₂ · 0.95 H₂O el tipo de agua que tiene es de cristalización

5.3.2 Base del Cálculo

Para conocer a cuanto equivale el porcentaje de masa perdido que creemos se debe al agua, tenemos:

$$N \text{ H}_2\text{O} = \% \text{ masa H}_2\text{O} (\text{Peso molecular del Na}_{0.3}\text{CoO}_2^7) / \% \text{ masa del Na}_{0.3}\text{CoO}_2 (18^8) \quad \text{Ec. 5.5}$$

⁷ En el caso del intermediario, pondríamos el peso molecular del Na_{0.4}CoO₂.

⁸ Que es el peso molecular del H₂O.

Capítulo VI

Resultados de la resistencia eléctrica

"It makes good sense for anyone planning to study chemistry knows something about electricity."¹

Electricity and magnetism, Conceptual Physics, Paul Hewitt.

6.1 Conductividad eléctrica del Na_xCoO_2

Las muestras de $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ fueron pastilladas y puestas en un dispositivo de criogenia para medición de su resistencia eléctrica en un intervalo de 300 a 13 K.

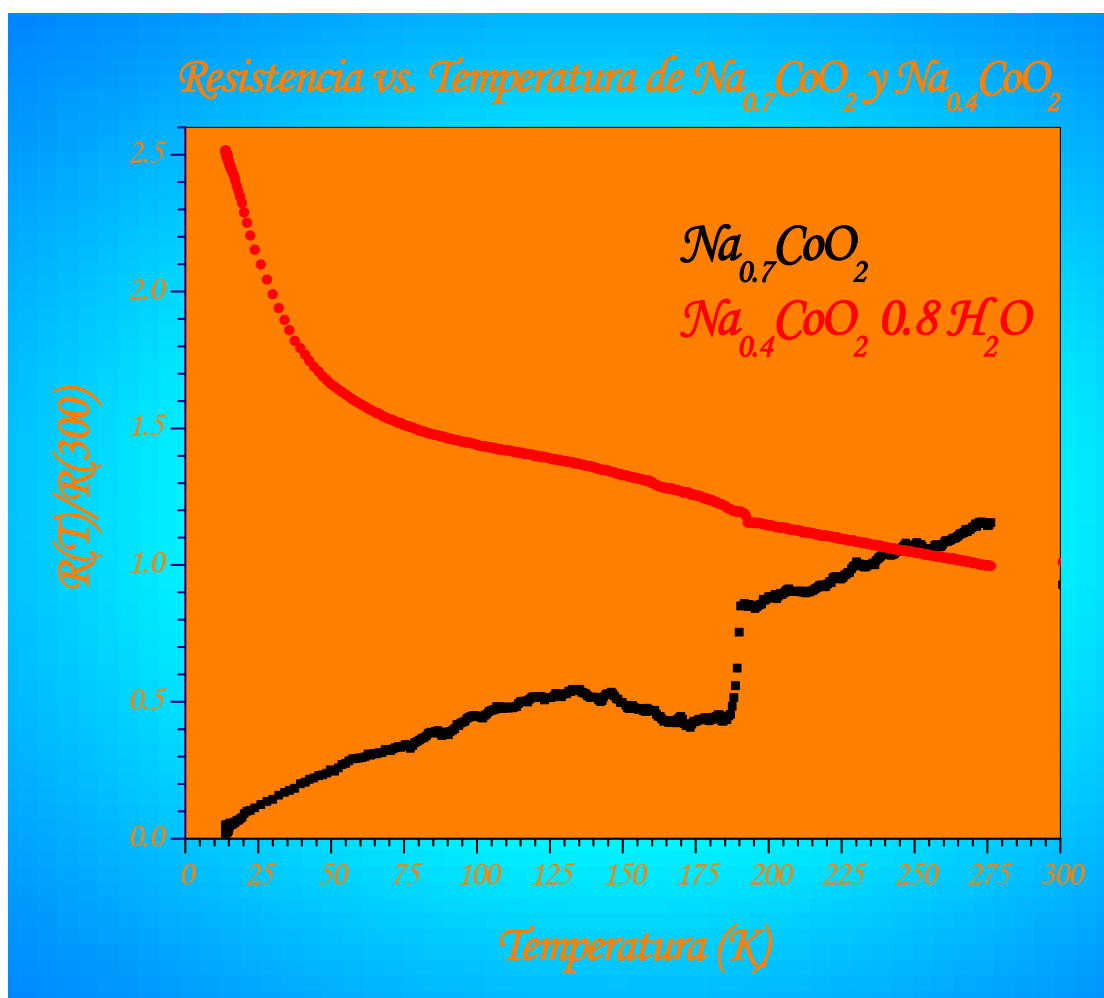


Fig. 6.1 Resistencia eléctrica en función de la temperatura para el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ lote I

¹ "Resulta sensato que una persona que pretende estudiar química sepa algo de electricidad"

En la fig 6.1 observamos la resistencia eléctrica en función de la temperatura, como puede observarse, el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ se comporta como un típico aislante con un pequeño salto en 185 K que también se presenta en el caso de la muestra de $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y que parece coincidir con una temperatura de transición magnética.

Por otro lado y en la misma figura, se observa que $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ tiene un comportamiento metálico, mostrando un comportamiento congruente con lo reportado en el diagrama de fases electrónico (fig. 4.16)

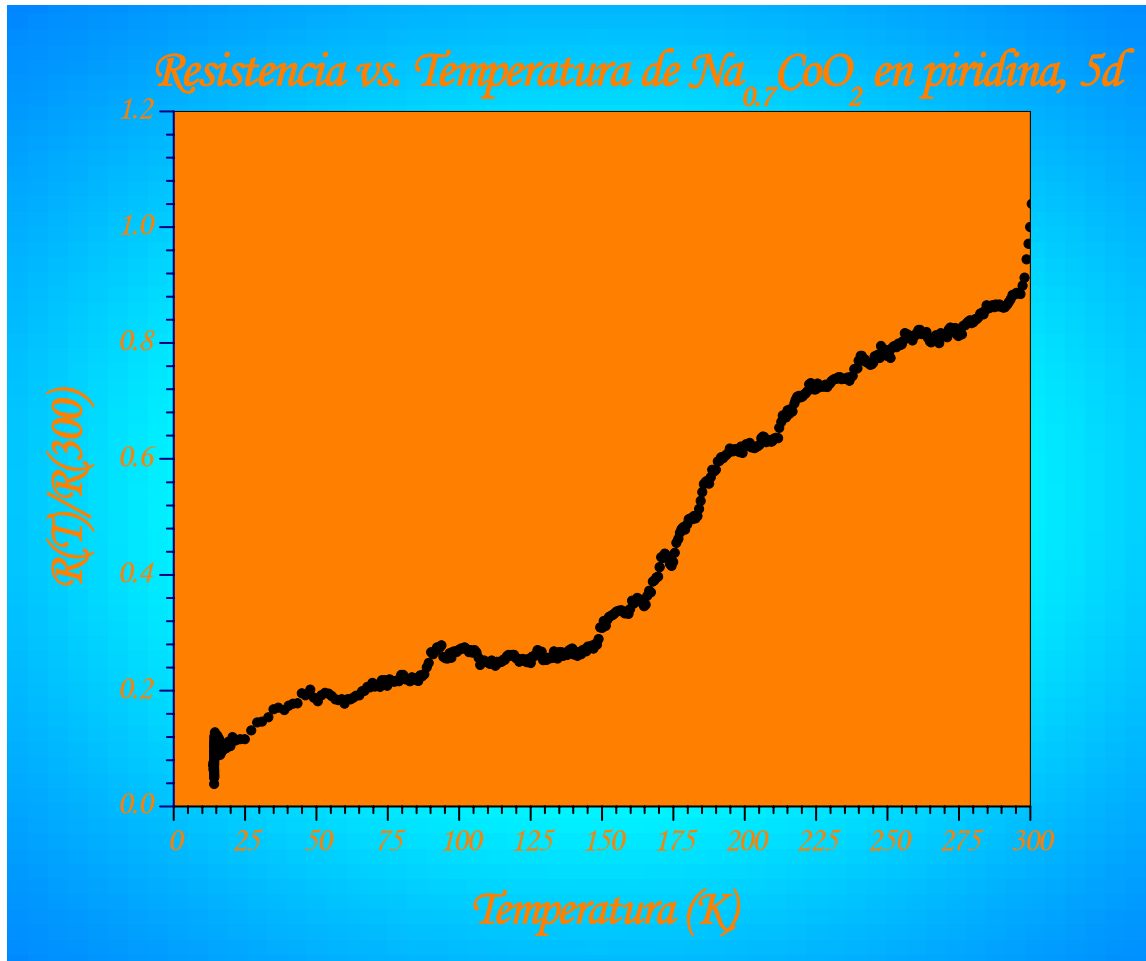


Fig. 6.2 Resistencia eléctrica en función de la temperatura para el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sumergido en piridina durante 5 días.

La fig. 6.2 muestra el comportamiento del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ cuando fue sumergida en piridina, no hubo cambio en su comportamiento general. Esta muestra fue corrida junto con su contraparte de $x = 0.4$, sin embargo al llegar a 160 K, la fuente se sobresaturó, y la medición no se pudo seguir para este compuesto; sin embargo en el intervalo que se corrió, se vio cómo a medida que bajaba la temperatura, la resistencia aumentaba

6.2 Susceptibilidad magnética del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La muestra de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ que fue hidratada durante 5 días fue sometida a análisis magnético en el SQUID², para determinar su susceptibilidad magnética³ en función de la temperatura y conocer así su T_C . La muestra que se midió en el magnetómetro fue oxidada con Br_2 antes de la hidratación (fig. 6.4). La medición se realizó en el intervalo de 2 a 10 K y la que fue oxidada con KMnO_4 (fig. 6.5) en un intervalo de 2 a 300 K, mostrando una T_C de 2.5 y 2 K respectivamente. El campo aplicado fue de 50 Oe. De estas dos gráficas se puede observar que por encima de la transición superconductora, parece existir un paramagneto de Curie-Weiss.

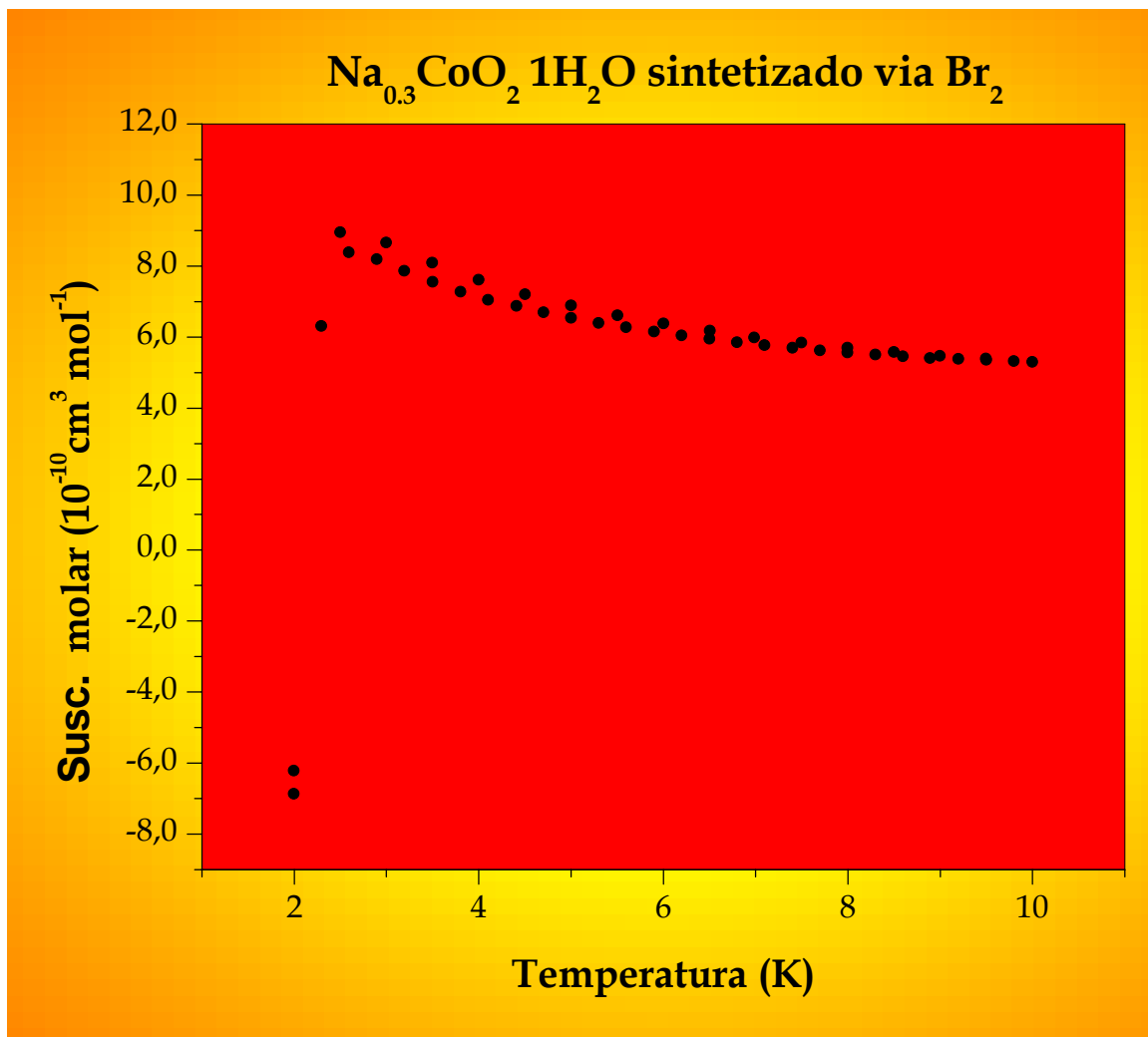


Fig. 6.4 Susceptibilidad molar en función de T para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sintetizada vía Br_2 , la $T_C = 2.5 \text{ K}$ con un $H = 50 \text{ Oe}$, $m = 0.0837 \text{ g}$ Medida en un SQUID.

En la segunda gráfica, iteramos la función de Curie-Weiss para así obtener sus variables.

² Por sus siglas en inglés, Superconducting quantum interefente device. (Dispositivo de interferencia cuántica superconductora)

³ $\chi = M/H$, donde M es la magnetización, y H es el campo aplicado.

Como se verá en el siguiente apartado, consideramos que la presencia de impurezas de iones magnéticos como el hierro, son los responsables del bajo valor de la T_C , (comparando con el esperado de 4 K⁴). El mismo efecto sería causado por la pérdida de agua, aunque los análisis de termogravimetría⁵ no apoyan esta posibilidad en nuestro caso, a menos que consideráramos como responsables de la pérdida de agua, el vacío a que se somete la muestra previamente al descenso en temperatura.

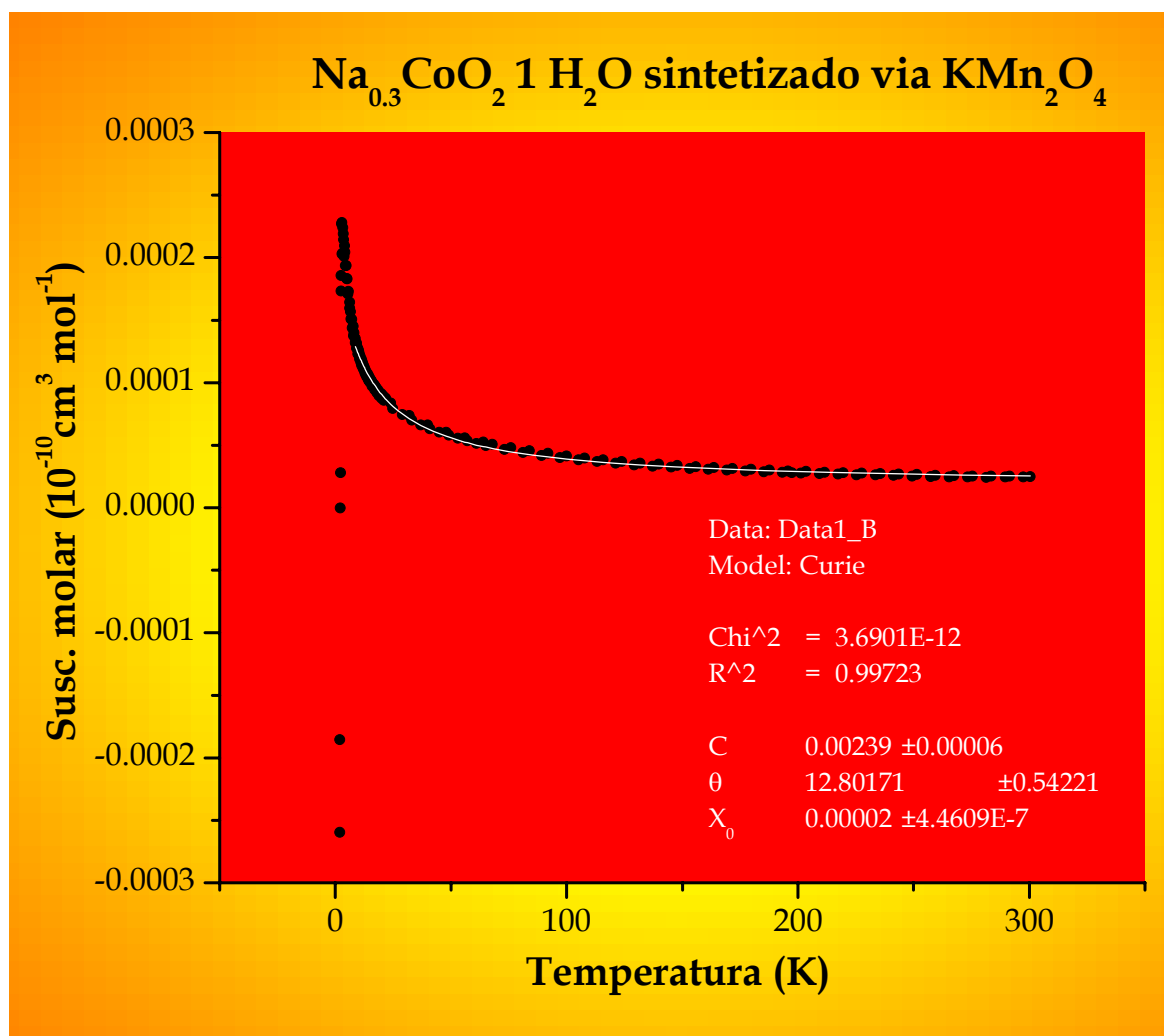


Fig. 6.5 Susceptibilidad molar en función de T para el Na_{0.3}CoO₂ 1 H₂O, sintetizada vía KMnO₄, la $T_C = 2.5$ K con una H = 50 Oe, m = 0.0667 g Medida en un SQUID. La línea en blanco muestra el ajuste de la función de Curie-Weiss.

⁴ Ver Capítulo II, inciso 2.3 pág.19. Además otros trabajos también reportan T_C similares.

⁵ Ver capítulo V, p. 46. Y perder agua al preparar una muestra para termogravimetría es más viable que hacerlo al preparar la muestra para medición en el SQUID, ya que el tiempo de exposición a una atmósfera relativamente seca es mayor en la primera. No digamos en la preparación y lectura de la muestra en rayos X, donde la exposición a la atmósfera es en verdad prolongada.

6.3 Resonancia electrónica paramagnética (EPR⁶) del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$

Esta técnica es sólo aplicable a entes químicos con electrones desapareados. La fig. 6.6 muestra los espectros de EPR del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, sintetizado vía Br_2 tomado a las temperaturas de 30 K y a 4K. En esta figura podemos observar tres señales claras a 30 K, que corresponden a una lectura de bajo a alto campo, las dos primeras pueden ser asignadas a la presencia de una impureza de Fe^{3+} y la tercera a la presencia del Co^{4+} .

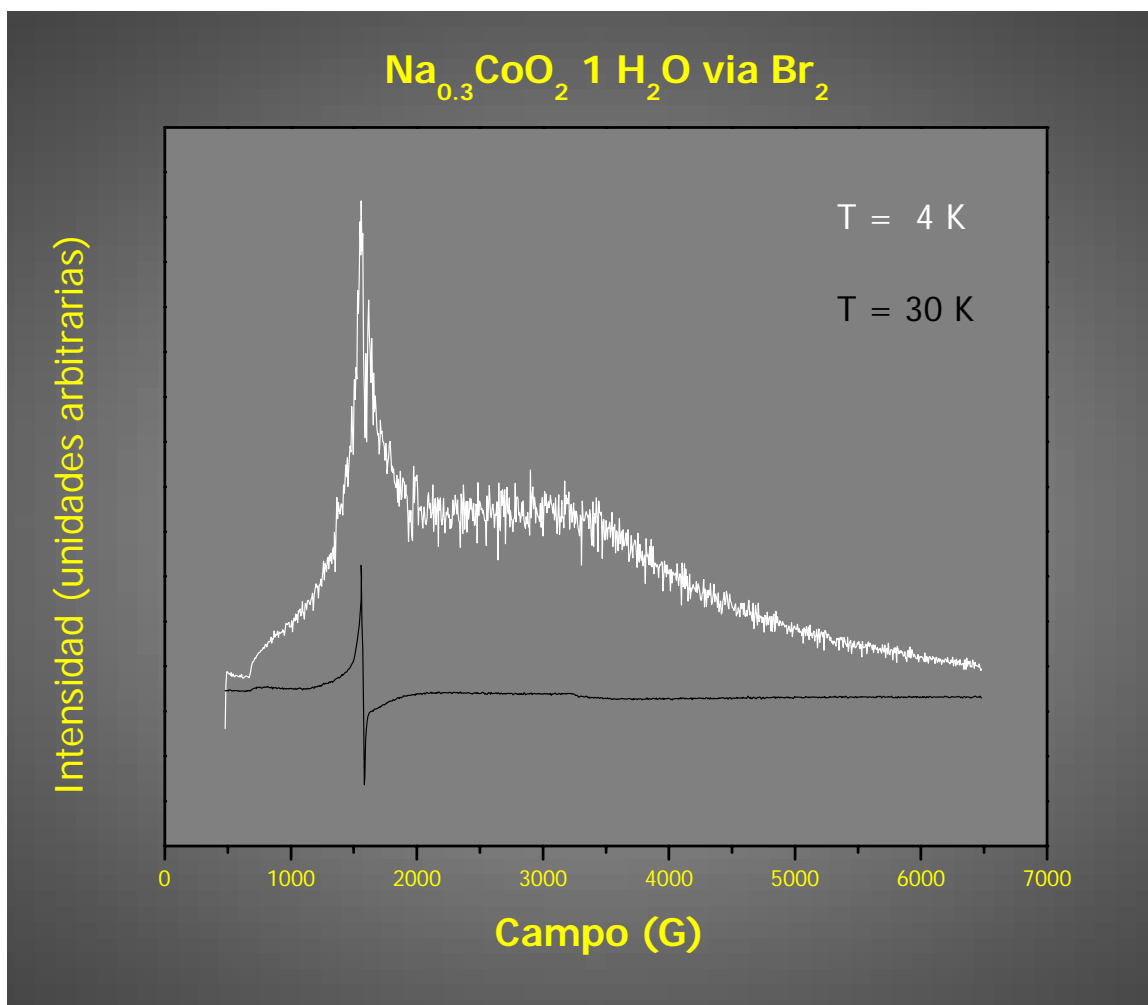


Fig. 6.6, Espectros EPR del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, sintetizado vía Br_2 tomado a 30 K y 4 K. Note el aumento de señales a 4 K. Campo [G]: 480 a 6480, 1024 pts. Ancho 6000, centro 3480 Amplitud del Campo Mod.:0.0001. Frec.Campo. Mod.[Hz]: 100000. Para la muestra a 30 K; Frec. de microonda [Hz]: 9.392769×10^9 , Potencia de la microonda[W]: 0.002005. Para la muestra a 4 K Frec. de microonda [Hz]: 9.387409×10^9 , Potencia de la microonda[W]: 0.0002006.

⁶ Por sus siglas en Inglés Electron paramagnetic resonance. También se puede encontrar como Electron spin resonante. De hecho un mejor nombre para esta técnica sería Resonancia del electrón paramagnético, pues es éste el que resuena.

La tabla 6.1 muestra las constantes giromagnéticas calculadas con base en el campo aplicado donde aparecía la señal y la frecuencia que se uso para hacer el barrido. El cálculo parte de la ecuación para la diferencia de energía:

$$dE = h\nu = Bg\beta \left(\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2}) \right) \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde β es el magnetón de Bohr y ν es la frecuencia del pulso a la cual se hizo el barrido⁷.

	T (K)	h (Js)	ν (Hz)	B (G)	g	Corresponde
Na _{0.3} CoO ₂ CH ₃ OH	30	6.63E-34	9388990000	sin señal	-	-
		β (J/G)		sin señal	-	-
		9.27E-28		sin señal	-	-
Na _{0.3} CoO ₂ CH ₃ OH	4		9387409000	673.548387	9.957845079	Fe ³⁺
				1301.11437	5.154881574	no identificado
				1787.91789	3.751341451	no identificado
				1987.33138	3.374923054	no identificado

Tabla 6.1 Constantes giromagnéticas para las señales de Na_{0.3}CoO₂ 1 H₂O a 30 K y 4 K.

La señal del Co⁴⁺ corresponde a una coordinación de octaedro distorsionado y de configuración de bajo espín ($s = \frac{1}{2}$)⁸. Este arreglo se muestra en la figura 6.7 (der), donde también se aprecia como el Co³⁺ es diamagnético a campo fuerte (bajo espín). También se ve en el espectro de EPR (fig. 6.6) que su intensidad es muy pequeña, si la comparamos con la del Fe³⁺, esto se debe a que conforme se baja la temperatura los momentos de Co⁴⁺ van creando un orden antiferromagnético.

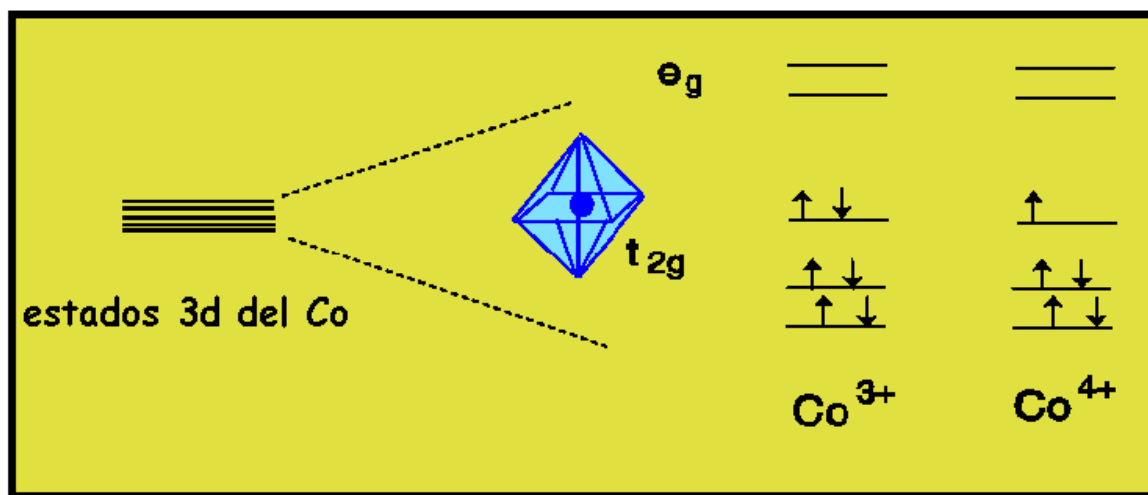


Fig. 6.7 Distribución electrónica para la configuración octahédrica para el Co³⁺ y Co⁴⁺ en base al modelo de campo cristalino.

⁷ P. W. Atkins "Quanta a handbook of concepts" Oxford University Press. GB. 1974. p 61-64.

⁸ Esto lo sabemos comparando con los datos reportados para el Na_xCoO₂ para 0.65 < x < 0.75 donde este valor de g corresponde al Co⁴⁺ según los cálculos de campo cristalino. Hacerlo por nuestra cuenta va más allá del propósito de esta tesis. Carretta, P. Mariani, M. Azzoni, C. and Mozzati M. C. Mesoscopic phase separation in Na_xCoO₂ (0.65 ≤ x ≤ 0.75) *Physica Review B* **2004**, 70, 024409.

Resultados de la resistencia eléctrica

A 4 K, (fig. 6.6) se ve como el espectro de EPR cambia totalmente (con respecto al anterior), ahora hay muchas señales, sobre todo a campo alto, lo que indica un orden a largo alcance entre los momentos del Co^{4+} . En otro sentido, puede interpretarse este incremento en el número de señales como un aumento en la cantidad de acoplamientos entre los iones magnéticos. Escogimos tan solo tres señales para conocer su constante giromagnética (tabla 6.1), las que aparecían a un campo muy similar al de las señales a 30 K. Vemos que, efectivamente, tenemos la señal para la impureza de Fe^{3+} , y para el Co^{4+} .

De estos espectros de EPR se puede obtener más información que la que aquí presentamos. Mas para los propósitos de esta tesis, nos basta con comprobar que tenemos Co^{4+} , en bajo espín con configuración de octaedro distorsionado, que conforme baja la temperatura se va creando un orden de largo alcance entre los momentos magnéticos. Este último fenómeno ha sido referido como un antecedente necesario para la aparición del estado superconductor en sistemas como el de los cupratos superconductores.

SEGUNDA PARTE

ESTUDIO QUÍMICO DE
COMPUESTOS CUASI
ISOESTRUCTURALES AL
 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Capítulo VII

Intercalación del Na_xCoO_2 con metanol y amoniacó

“¡Tihihuintique!
¿Quen man inticauhque in quauhuehuetzin, yaotzin?
¿Quen mach in mochiuhque in mexica,
in huehuetque xoxocomique?...
¡Tequihuaque huecayuh,
xinencan!”¹

Huehue cuicatl, Axayacatl

Con el propósito de conocer el papel de la molécula intercalada sobre las propiedades eléctricas de la red hospedera, $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, buscamos la inserción de diferentes entes químicos, es decir, en lugar del agua ahora intentaríamos incorporar los siguientes compuestos:

Piridina	Metanol
Cloroformo	Dimetilformamida
Amoniaco	Acetona
Benceno	Pipiridina
Etanol	2-propanol.

7.1 Síntesis del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y M , con $M = \text{CH}_3\text{OH}$, Py , CHCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$, NH_3 , CH_3OCH_3 , C_6H_6 , Pipiridina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$.

Para realizar la intercalación, diez muestras previamente molidas de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ sintetizada vía bromo², fueron sumergidas en un disolvente distinto de los citados previamente durante un tiempo mínimo de 5 días³ a temperatura ambiente; cabe señalar que en el caso del amoniaco dada su naturaleza, lo que se hizo fue sumergir el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ en una disolución al 40% de NH_4OH .

Después de pasado el tiempo se filtró el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y M , y se guardó en un vial que contenía un algodón empapado del correspondiente disolvente con el propósito de conservar una atmósfera saturada del mismo. Sólo dos de estos compuestos fueron intercalados exitosamente.

¹ ¡Vinimos a quedar embriagados!, ¿En qué momento dejamos a los águilas viejos, a los guerreros?

¿Cómo obrarán los mexicanos, los viejos casi muertos por la embriaguez?...

¡Conquistadores de tiempos antiguos vuelvan a vivir! Tr. M. León Portillo

² Por el método que se indica en el capítulo V. Después se hizo lo mismo para obtener las intercalaciones exitosas, utilizando las muestras sintetizadas vía KMnO_4 .

³ Método de intercambio iónico, ver capítulo IX, aunque en este caso no se trata de iones. Sin embargo como se verá en los capítulos siguientes sólo el caso del agua y el amoniaco entra en esta clasificación, pues en la intercalación con metanol y piridina lo que se tiene realmente es una reacción directa, pues no se reduce la cantidad de sodio prácticamente.

7.2 Resultados de la difracción de rayos X para las muestras sumergidas en diferentes disolventes

7.2.1 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ intercalado en NH_4OH

En la fig.7.1, tenemos el difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y NH_3 , como puede verse de las reflexiones en el patron de rayos X, las señales corresponden con las reportadas para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ ⁴; lo anterior implica también un alargamiento de la celda y muy consecuentemente la incorporación de una molécula, la cual podría ser sólo H_2O , (o H_2O con un contraión, sea H^+ u OH^-), o NH_3 ya que esta es una molécula de tamaño similar a la de agua. (fig. 7.2).

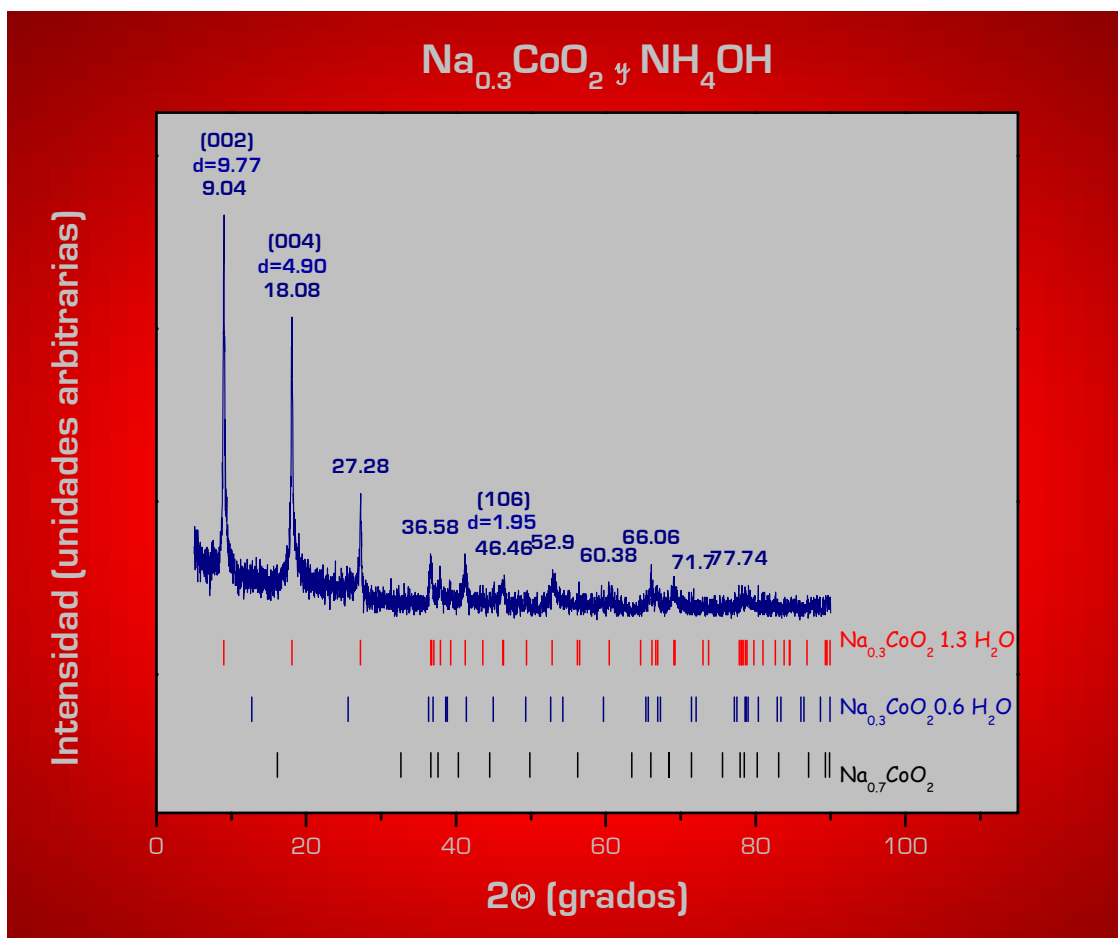


Fig. 7.1 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ sumergido en NH_4OH , (en intercalación por 5 días, oxidado con Br_2 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo.sólido), corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ - 90.0^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando $\text{CuK}\alpha$ Equipo Siemens (D5000). Teta-2 theta. t = 1 hr. Como se aprecia sus señales son similares a la del difractograma de la muestra reportada por Takada con 1.3 de H_2O .

⁴ Takada, K.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Izumi, F.; Dilanian, R.A.; Sasaki, T. "Superconductivity in two dimensional CoO_2 layers" *Nature* **2003**, 422, 53-55.

También cabe la posibilidad de que se hayan incorporado las especies NH_4^+ OH^- , o las dos especies al unísono. Sin embargo, como veremos en los capítulos siguientes, estas posibilidades no deben del todo excluirse. Cabe señalar que el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ no se disolvió en estas condiciones de alta basicidad.

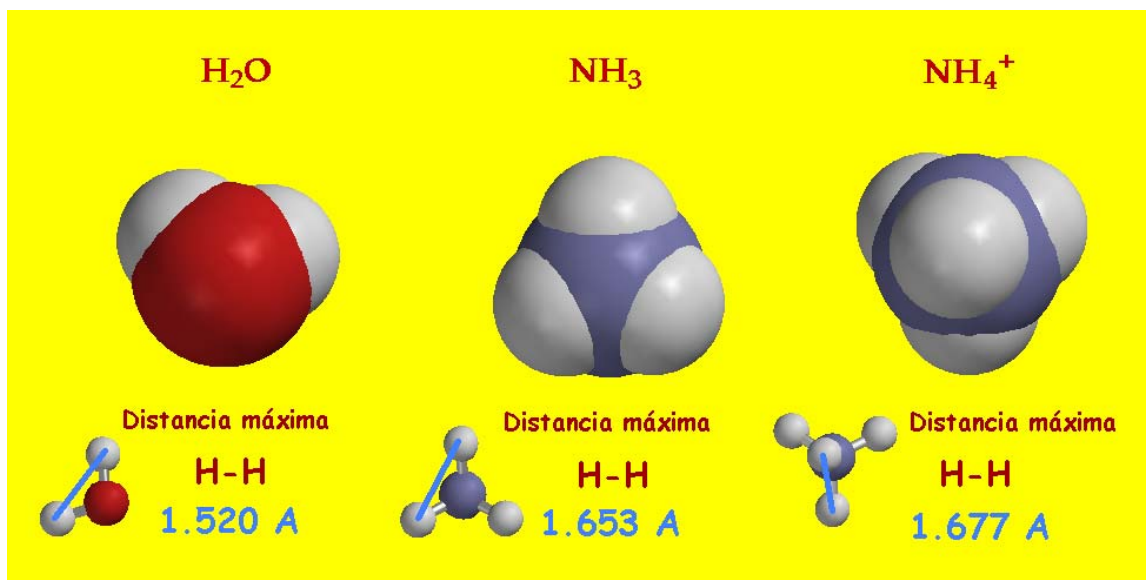


Fig. 7.2 Ion y moléculas que posiblemente se intercalaron al sumergir el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ en una disolución al 40% de NH_4OH ; ya que la distancia interplanar es la misma que para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 1.3 H_2O , pues las señales del difractograma aparecen a los mismos 2θ , y ésta es de 9.8 Å según lo calculado por Cava. Entonces, restando el diámetro del Na^+ (1.94 Å), nos queda un espacio de 7.86 Å. Ya que se supone se forman dos capas de moléculas intercaladas, dividiendo el resultado anterior, tenemos 3.93 Å de espacio para cada capa. Como se puede ver en la figura que muestra la distancia que habría del centro de un H a otro H, dicho espacio (3.93 Å) es de un diámetro suficiente para dar cabida a estos entes químicos, así como al OH^- (no representado), cuyo radio va desde 1.32 hasta 1.37, según su coordinación. Dibujos hechos en Spartan Build.

7.2.2 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y CH_3OH

La fig.7.4, muestra el difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ y CH_3OH , como se puede apreciar, la señal del plano (002) está ahora en 8.4° de 2θ , lo que implica que la celda se amplió hasta cerca de 21.1 Å⁵, esto nos hace pensar que se incorporó CH_3OH .(fig. 7.3), ya que en este caso, ésta es la única posibilidad de intercalación por lo tanto se decidió trabajar con esta muestra⁶ para observar las propiedades que tendría la red hospedera al sufrir un alargamiento similar al del agua.



Fig. 7.3 Molécula de metanol, se puede ver que es más voluminosa que el agua. Dibujo hecho en Spartan Build.

⁵Información obtenida por computadora. Ver: capítulo VI, inciso 6.2. pag. 65.

⁶ Además de que trabajar con metanol es mucho más agradable que trabajar con amoniaco, aunque prácticamente igual de tóxico.

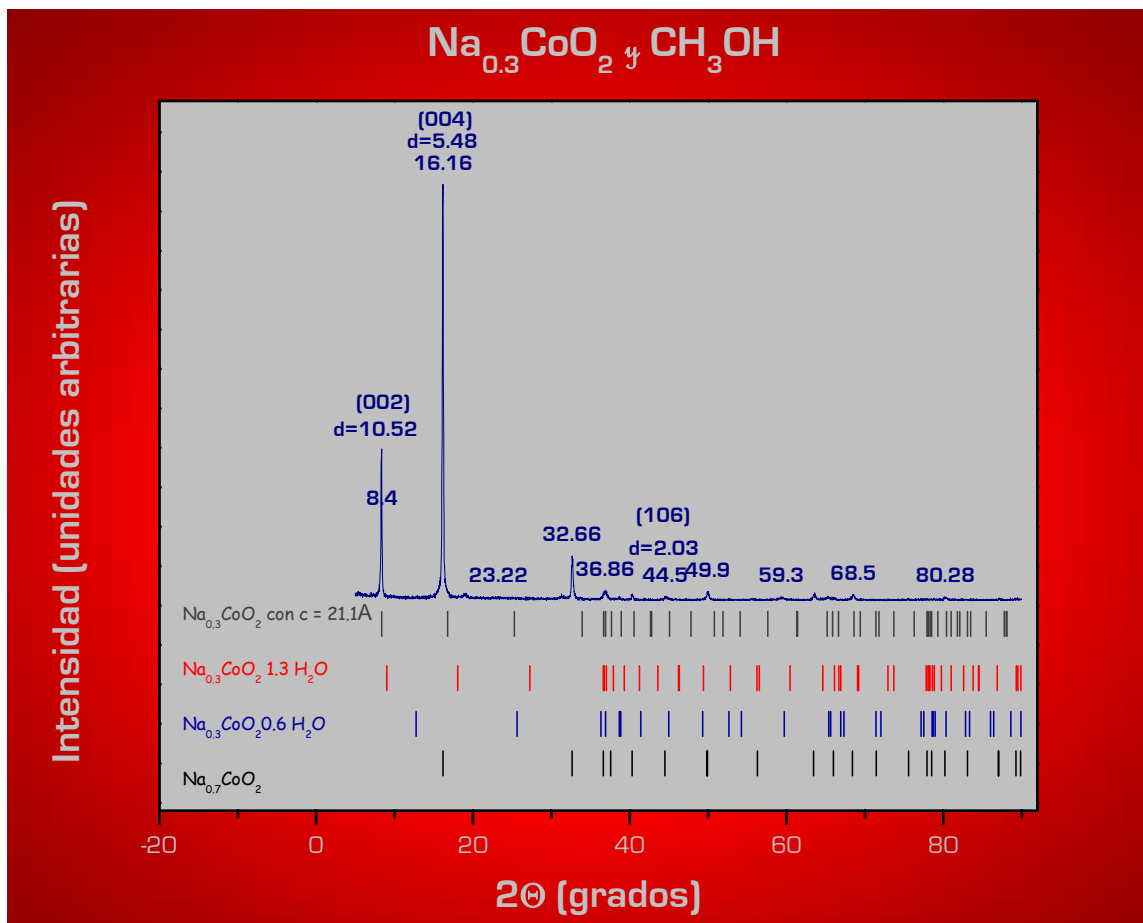


Fig. 7.4 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$, (en intercalación por 5 días, oxidado con KMnO_4 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo.sólido), corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ - 90.0^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens (D5000). Teta-2 theta. $t = 1$ hr. Esta muestra fue secada a 600°C antes de someterla a intercalación. La señal del plano (002) es de menor intensidad que el del plano (004), cabe señalar que ocurrió lo contrario cuando se sintetizó vía bromo y se sumergió en metanol sin haber calentado a 600°C . Las líneas de Bragg fueron generadas por computadora excepto la del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y la del compuesto hidratado reportado por Takada.

7.2.3 Intercalaciones no exitosas

En el caso de la piridina, como se vio en el capítulo VI, hay posibilidad de intercalación aunque se obtendría un alargamiento igual al del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$.⁷

Mientras que en el caso del cloroformo, y la dimetilformamida no hay intercalación, el difractograma, (fig. 7.5) muestra que las señales corresponden al $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$, ya que

⁷ Ya que obtenemos al $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ con (002) alrededor de 13° al oxidarlo con Br_2 en acetonitrilo en condiciones anhidras, y luego al sumergirlo en piridina la impureza de bromo desaparece, por lo que podemos pensar que de alguna forma la piridina puede entrar dentro del cristal. Aunque también, por un mecanismo de potencial químico, la impureza de bromo podría salir. De cualquier manera es más probable que la molécula incluida en condiciones anhidras sea el acetonitrilo. Ver: capítulo VI, inciso 6.2. pág. 65.

estas muestras fueron enjuagadas con agua para lavar el bromo. Al parecer son capaces de retener el agua, y no incorporan a estas moléculas, una explicación general de este comportamiento adjudicaría responsabilidad al marcado carácter covalente de estas moléculas y a su reducido momento bipolar.⁸

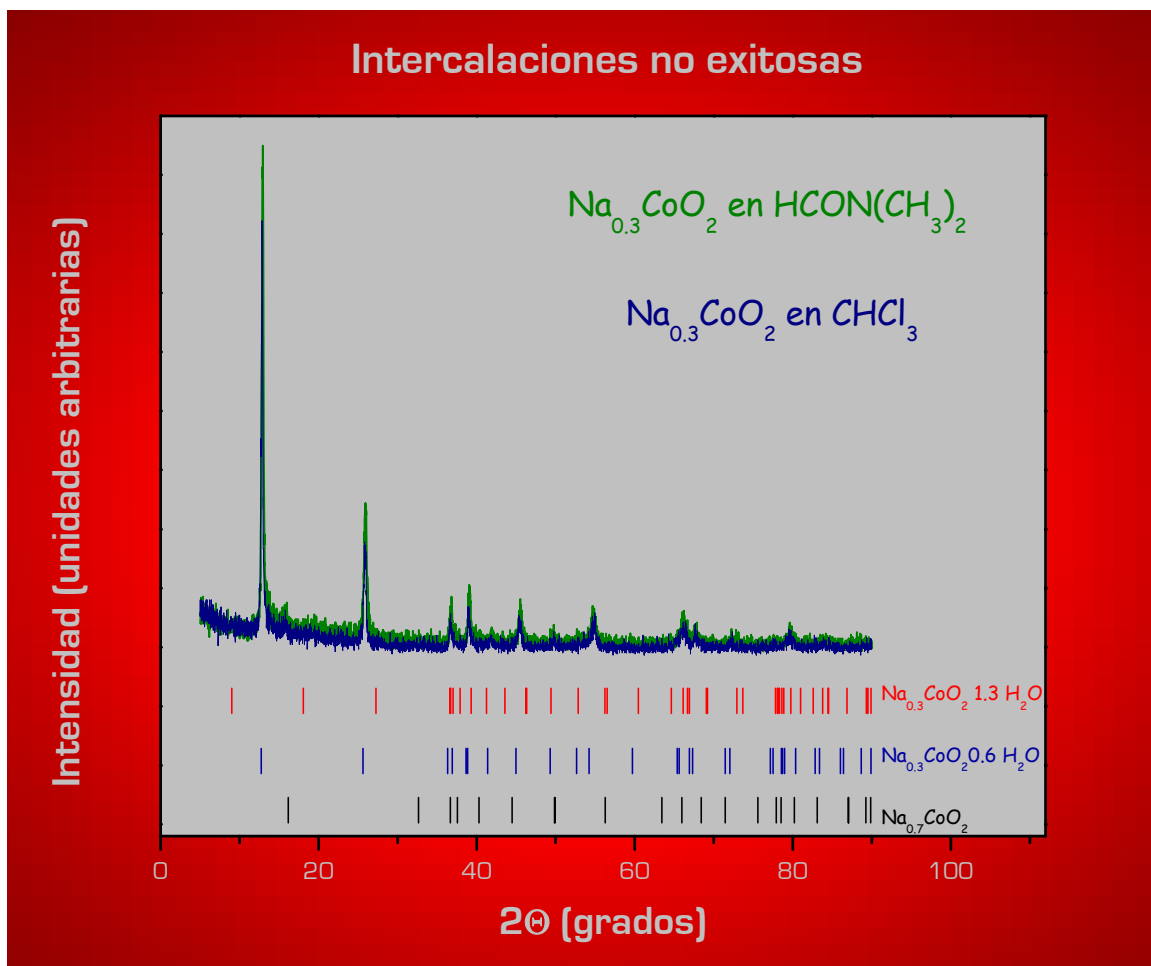


Fig. 7.5 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, (oxidado con Br_2 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo.sólido), sumergido en dimetilformamida (DMF) y en cloroformo. Corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ - 90.0^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens(D5000). Theta-2 theta. t = 1 hr. Las líneas de Bragg fueron generadas por computadora excepto la del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y la del compuesto hidratado reportado por Takada.

Los experimentos hechos con CH_3OCH_3 , C_6H_6 , y piperidina, fueron abandonados, ya que ante los resultados obtenidos y viendo su carácter covalente decidimos que sería muy poco probable que se hubieran incorporado. En el caso del etanol y del 2-propanol, las muestras habían sido secadas

⁸ Sin embargo, sí podemos aceptar que la piridina entró, aunque este argumento basado en los patrones de difracción no es del todo válido. Aún queda la posibilidad de que hubieran entrado estas moléculas, sólo que no expandieron notoriamente la celda cristalina. Ya que debe aceptarse que previamente había agua intercalada, es difícil pensar en esto, dada la afinidad que parece tener por este compuesto el cobaltato de sodio, como veremos después.

Intercalación del Na_xCoO_2 con metanol y amoniaco

previamente a 400°C , y después de sumergirlas en estos solventes obtuvimos patrones de difracción iguales a los de la muestra $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ⁹ (fig. 7.6).

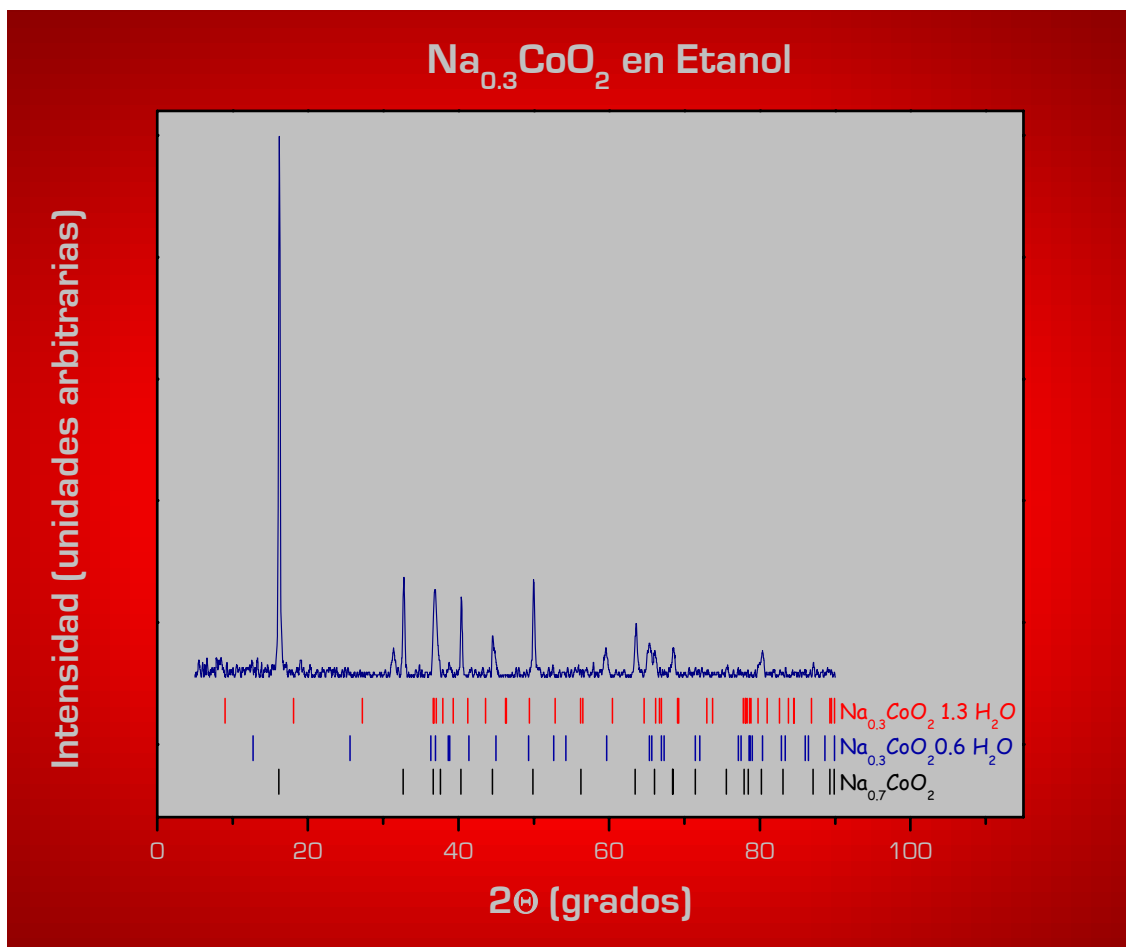


Fig. 7.6 Difractograma del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, (oxidado con Br_2 , a partir del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ sintetizado por el método de edo. sólido), sumergido en etanol, sus señales son indistinguibles de las del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$; corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ - 90.0^\circ$ Paso = $0.02/10$ s. Usando CuK_α Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta. $t = 1$ hr. Las líneas de Bragg fueron generadas por computadora excepto la del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y la del compuesto hidratado reportado por Takada.

Así pues, los patrones de difracción que se han presentado muestran que nuestra idea de intercalar las sustancias mencionadas fue exitosa en los casos de agua, metanol y amoniaco (tabla 7.1).

⁹ Ficha ICSD #50301. Correspondiente al difractograma del $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$. El cual es isoestructural al $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Autores: Balsys, R.J.; Davis, R.L. Referencia. Solid State Ionics (1997), 93, 279-282. La ficha del mismo compuesto, $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ en la base JCPDS es 32-1068 Referencia: Fouassier, C., Matejka, G., Reau, J.-M & Hagenmuller, P. Sur de nouveaux bronzes oxygènes de formule Na_xCoO_2 ($x = 1$). Le system cobalt-oxygène-sodium. *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 532-537. Mientras que para el $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$, la ficha es 30-1182. Este pertenece también al grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Con señales que también corresponden a nuestro compuesto sintetizado, Op. Cit.

Intercalación del Na_xCoO_2 con metanol y amoniaco

Compuesto deseado	intercalado en	resultados
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.99 \text{H}_2\text{O}$	agua	intercalado
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n DMF	DMF	no intercalado
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n CCl_4	cloroformo	no intercalado
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n NH_4OH	$[\text{NH}_4\text{OH}] = 40\%$	intercalado
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n CH_3OH	metanol	intercalado
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	etanol	no intercalado
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n 2-propanol	isopropanol	no intercalado

Tabla 7.1

Capítulo VIII

Análisis químico de las muestras con metanol y amoniac

“La chimie en soumettant à des expériences les différents corps de la nature, a pour objet de les décomposer et de se mettre en état d'examiner séparément les différentes substances qui entrent dans leur combinaison.”¹

Des substances simples, Traité élémentaire de chimie, Antoine Lavoisier.

Las muestras que sufrieron intercalación y deintercalación, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$ y $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{NH}_3$ fueron sometidos a diferentes análisis químicos, como lo había sido el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (capítulo VI), con el fin de determinar la cantidad de sodio en la fórmula mínima y el estado de oxidación del cobalto. Sólo la muestra intercalada con metanol fue sometida a termogravimetría para intentar determinar las unidades de CH_3OH por fórmula unitaria del compuesto de cobalto.

8.1 Contenido de sodio

La cantidad de sodio se determinó de nuevo por emisión atómica de sodio, el método de cálculo es el mismo que vimos en el capítulo VI, sólo que en este caso, para la muestra sumergida en NH_4OH ²:

$$\% \text{Na} = \frac{\text{Masa molar del Na} (x \text{ cantidad de Na en el ente químico})}{\text{Peso fórmula del } \text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{NH}_3} \quad \text{Ec. 8.1}$$

Ahora substituyendo en (8.1) estimamos el porcentaje atómico de Sodio si $x = 0.3$ en las muestras

Para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{NH}_3$

$$\% \text{Na} = 23 (0.3) / 114.08 = 6 \%$$

podemos ahora, a partir del porcentaje correspondiente para una $x = 0.30$, calcular la x correspondiente a los porcentajes en peso de Na en la muestra obtenida.

$$X = \% \text{Na} (0.7) / 6 \% \quad \text{Ec. 8.2}$$

¹“ La química somete a experimentos los diferentes cuerpos de la naturaleza, con objeto de descomponer y de colocar para examinar por separado las diferentes sustancias que entraban en combinación.”

² Hacemos notar que supusimos una $n = 1$, en base a que la celda se alargó al mismo tamaño que la intercalada con agua, y teniendo en cuenta que la masa molar y el volumen de las moléculas H_2O y NH_3 son muy similares.

Análisis químico de las muestras con metanol y amoniaco

A su vez, para el compuesto sumergido en metanol calculamos el valor de x con base en las ecuaciones. 7.1 y 7.2, ya que a la muestra ya le había sido retirado el metanol antes de ser pesada. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 8.1

muestra	[Na] mg/L	mg en 25mL	masa de muestra (g)	%Peso	x Na
Na _{0.3} CoO ₂ n CH ₃ OH	28.56	0.71	10.50	6.80	0.32
Na _{0.3} CoO ₂ CCl ₄	53.19	1.33	19.80	6.72	0.31
Na _{0.3} CoO ₂ H ₂ O	33.13	0.83	14.00	5.92	0.30
Na _{0.3} CoO ₂ NH ₄ OH	25.29	0.63	10.60	5.97	0.30
Na _{0.3} CoO ₂ H ₂ O	33.13	0.83	14.00	5.92	0.30

Tabla 8.1 Contenido de sodio en las muestras exitosamente intercaladas, (exceptuando CCl₄), repetimos el valor de la muestra que contiene agua para su fácil comparación.

8.2 Contenido de cobalto

De nuevo se calculó el estado de oxidación del cobalto, por Yodometría en método indirecto, (capítulo VI). La tabla 8.2 muestra los resultados de las titulaciones correspondientes para las muestras sumergidas en hidróxido de amonio y metanol:

Muestra	Volúmen de equivalencia		Moles de I ⁻	Muestra (g)	Moles de la muestra	n	edo. oxd. Co	edo. Ox Co	
	(mL)	(L)							
Na _{0.3} CoO ₂ n NH ₄ OH	4.5	0.0045	0.00018	0.0980	8.53E-04	0.21	2.21	2.19	
	3.1	0.0031	0.00012	0.0910	7.93E-04	0.16	2.16		
	4.2	0.0042	0.00017	0.0960	8.36E-04	0.20	2.20		
Na _{0.3} CoO ₂ nCH ₃ OH	5.9	0.0059	0.00006	0.0047	4.51E-05	1.30	3.30	3.46	
	3.2	0.0032	0.00003	0.0021	2.01E-05	1.58	3.58		
	0.6	0.0006	0.00006	0.0036	3.45E-05	1.67	3.67		
	2	0.0020	0.00019	0.0145	1.39E-04	1.38	3.38		
Na _{0.3} CoO ₂ nCH ₃ OH previamente calentada a 600°C	0.8	0.0008	0.00008	0.0058	5.56E-05	1.38	3.38	2.74	
	2	0.0020	0.00002	0.0028	2.80E-05	0.71	2.71		
	2.8	0.0028	0.00003	0.0032	3.20E-05	0.87	2.87		
	1.8	0.0018	0.00002	0.0034	3.40E-05	0.53	2.53		
	2.1	0.0021	0.00002	0.0024	2.40E-05	0.87	2.87		

Tabla 8.2 Número de oxidación del cobalto en las muestras exitosamente intercaladas, como se ve en la penúltima columna, los valores para la muestra en metanol varían demasiado, esto es debido a que la muestra casi no retiene el metanol en condiciones ambiente.

8.2.1 Comentarios sobre el edo. de oxidación del Co en la muestra intercalada en NH₄OH

Ante el estado de oxidación de cobalto obtenido³ en la muestra sumergida en NH₄OH, vemos que el cobalto sufrió una reducción durante el proceso de intercalación, sugiriendo que definitivamente no sólo se incorporó agua como en el caso de la muestra sumergida en H₂O.

³ Este resultado no depende de ninguna consideración como la masa molecular, a diferencia de lo que ocurre en el cálculo de la cantidad de sodio.

8.2.2 Comentarios sobre el edo. de oxidación del Co en la muestra intercalada en CH₃OH

Como se puede observar en la tabla 8.2 se analizaron dos tipos de muestras diferentes intercaladas en metanol; una se pesaba y lo más rápido posible se ponía en disolución para empezar así la titulación. Mientras que otra, antes de pesarla, fue puesta a 600° C durante cinco minutos con el fin de evaporar todo el metanol contenido.⁴

Esto nos llevó a que habiendo retirado dicha molécula, el edo. de oxidación del cobalto era de 2.74, indicando una posible reacción redox entre el metanol⁵ y el cobalto.

Cabe aquí mencionar la dificultad en la determinación de los potenciales redox en estado sólido. La misma definición operacional es un problema que no presenta solución única. Este es asunto de un tratado aparte y se sabe que los valores reportados para los potenciales redox en solución ácida o alcalina solamente son indicadores de una tendencia relativa. En estado sólido se sabe que dichos potenciales son fuertemente influenciados por factores que no se consideran en las condiciones de solución, donde los entes químicos se consideran aislados y sin otra interacción que la que impone el solvente mismo. El problema con los sistemas de estado sólido no sólo radica en la existencia de interfaces, donde la energía de las especies es muy diferente que la de sus bultos, sino que ahora el solvente sería el bulto mismo del sólido pero con la dificultad adicional de una inhomogeneidad topológica y química, sin mencionar la existencia de defectos puntuales y extendidos, además de la presencia de estados de valencia mixta o de polarones y otros entes del estado sólido que son susceptibles de efectuar procesos de transferencia de carga en condiciones muy diferentes a las contempladas para los iones en solución.

8.3 Contenido de metanol

Mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial asistida con análisis térmico (corridas simultáneamente) (fig. 8.1) se cuantificó la cantidad de metanol total que existía en la muestra.

Para ello se cuantifica, la pérdida de masa anterior a los 800° C, después de ese punto la pérdida de masa es similar a la que muestra de Na_{0.7}CoO₂, y que se explica como una pérdida de oxígeno en primera instancia (comportamiento típico de los óxidos de metales de transición de la primera serie). Para conocer a cuanto equivale el porcentaje de masa perdida que se debe al metanol, tenemos:

$$N_{CH_3OH} = \%masa_{CH_3OH} (\text{Peso molecular del Na}_{0.3}\text{CoO}_2) / \%masa_{Na_{0.3}CoO_2} \quad (32^6) \quad \text{Ec. 8.3}$$

esto nos arroja un resultado de $n = 0.13$

⁴ Esto se hizo ya que veíamos que el metanol era sumamente volátil y no nos llevaba a datos del todo reproducibles.

⁵ El metanol se oxidaría a formaldehído.

⁶ Que es la masa molar del CH₃OH.

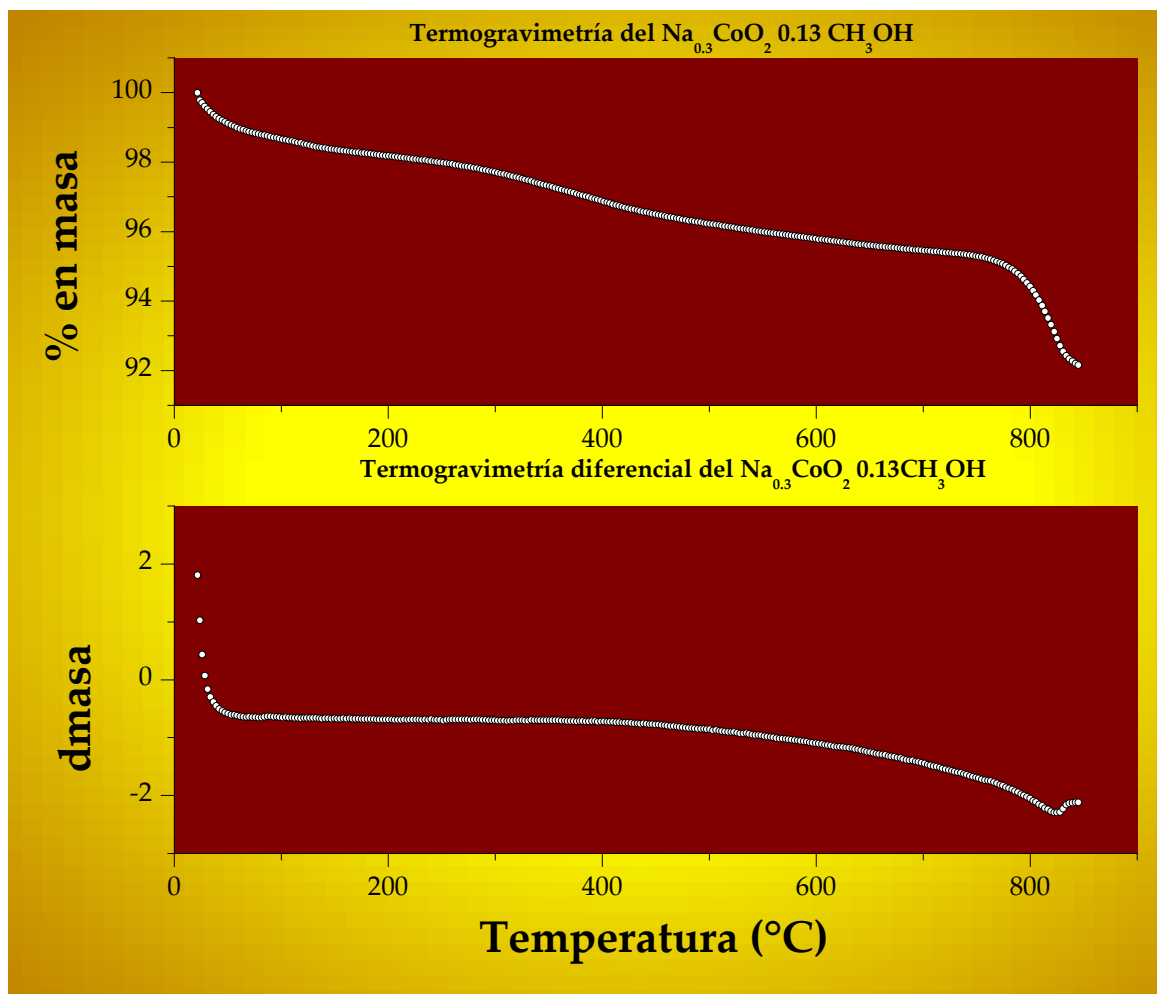


Fig. 8.1 Termogravimetría y dTG de la muestra Na_{0.3}CoO₂ 0.1 CH₃OH, corrida en atmósfera de N₂. Muestra sintetizada vía [Br₂] = 3.2 M, durante 5 días, secada a 400° C y puesta a intercalación en metanol por 24 hrs.

Ante lo anómalo del resultado el análisis termogravimétrico se realizó en dos ocasiones bajo las mismas condiciones, sin embargo, obtuvimos el mismo resultado. Lo que es evidente es que el Na_{0.4}CoO₂ retiene más agua que alcohol, aunque al parecer 0.13 moles de CH₃OH por mol de Na_{0.4}CoO₂ resultan suficientes para alargar la celda hasta 21.1 Å, más que el agua (19.6 Å).

8.4 Fórmula mínima y contenido de sodio y cobalto de los compuestos estudiados en esta tesis.

La tabla 8.3 muestra a manera de resumen para su fácil comparación el edo. de oxidación del cobalto y el contenido de sodio en cada una de las muestras estudiadas en el presente trabajo.

Estudio químico de cobaltatos hidratados superconductores

Compuesto	# Oxidación de Cobalto	%Na
$\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$	3,36	0,713
$\text{Na}_{0,4}\text{CoO}_2$	3,57	0,428
$\text{Na}_{0,3}\text{CoO}_2 \cdot 0,99 \text{H}_2\text{O}$,	3,45	0,298
$\text{Na}_{0,3}\text{CoO}_2 \cdot \text{NH}_4^+$	2,19	0,298
$\text{Na}_{0,3}\text{CoO}_2 \cdot 0,13 \text{CH}_3\text{OH}$	3,47	0,316

Tabla 8.3 Número de oxidación del cobalto y contenido de sodio en las muestras estudiadas en este trabajo.

Con esto se completa la caracterización química de los compuestos estudiados en esta tesis.

Capítulo IX

Susceptibilidad magnética en las muestras con metanol y amoniac

“Sometimes I feel like this is only chemistry
Stuck in a maze searching for a way to...”¹
The best thing, Darren Kayes

La pregunta central sobre los compuestos en los que los patrones de difracción de rayos X indicaban la posible intercalación de nuevas especies químicas, el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n NH_4^+ y el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ n CH_3OH , consistía en si estas muestras podrían mostrar transición superconductor. Como veremos a continuación la respuesta es intrigante.

9.1 Susceptibilidad magnética para las muestras intercaladas

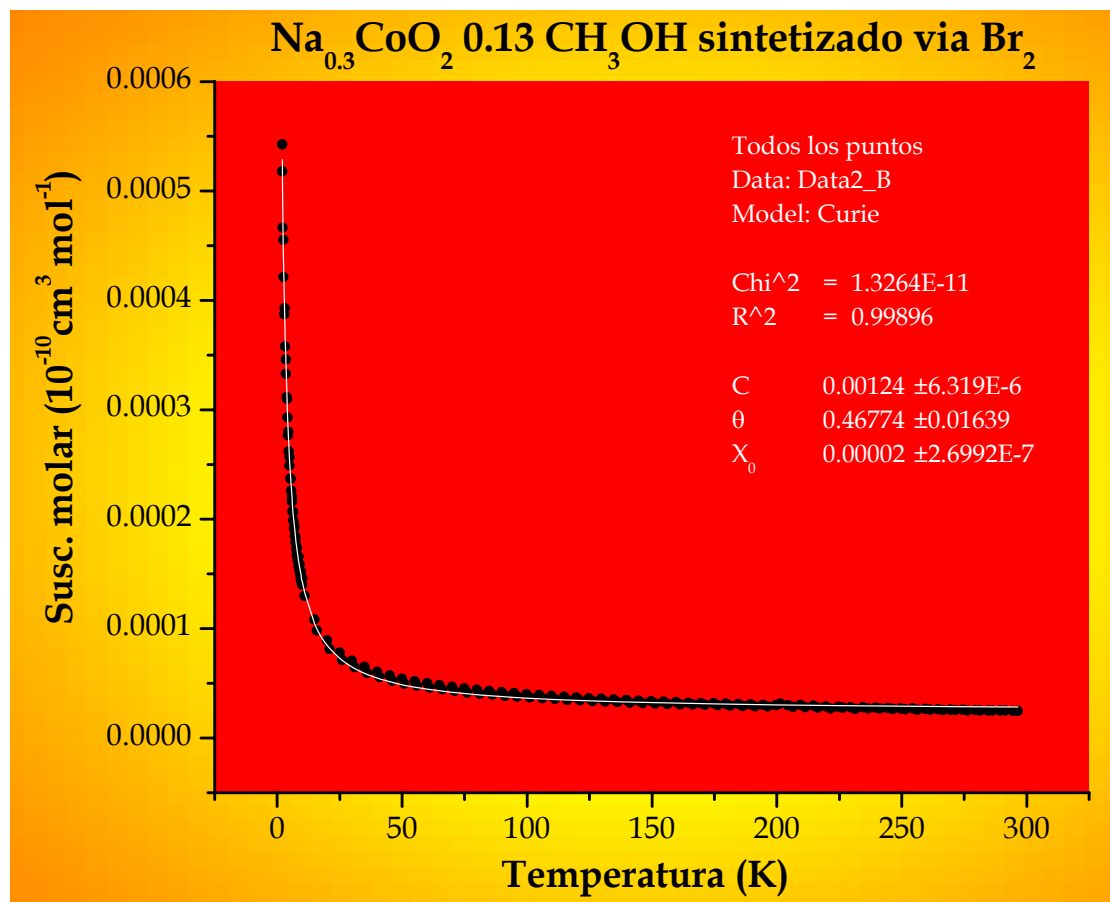


Fig. 9.1 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 0.13 CH_3OH , como se ve no hay transición superconductor hasta 1.99 K. La línea en blanco muestra el ajuste de la función de Curie-Weiss.

¹ “Algunas veces siento que esto es solo química, pique en un laberinto buscando un camino...”

Las muestras intercaladas en metanol e hidróxido de amonio fueron medidas en el SQUID, para determinar su susceptibilidad magnética en función de la temperatura en un intervalo de 2 a 300 K (fig. 9.1 y 9.2); en ambos casos se ve que no hay una transición superconductor y que en ambos casos el comportamiento magnético se asemeja al de un paramagneto de Curie-Weiss con un término de susceptibilidad independiente de la temperatura, quizá éste último podría atribuirse a la buena conductividad de las muestras. Iteramos la función de Curie-Weiss para así obtener sus variables.

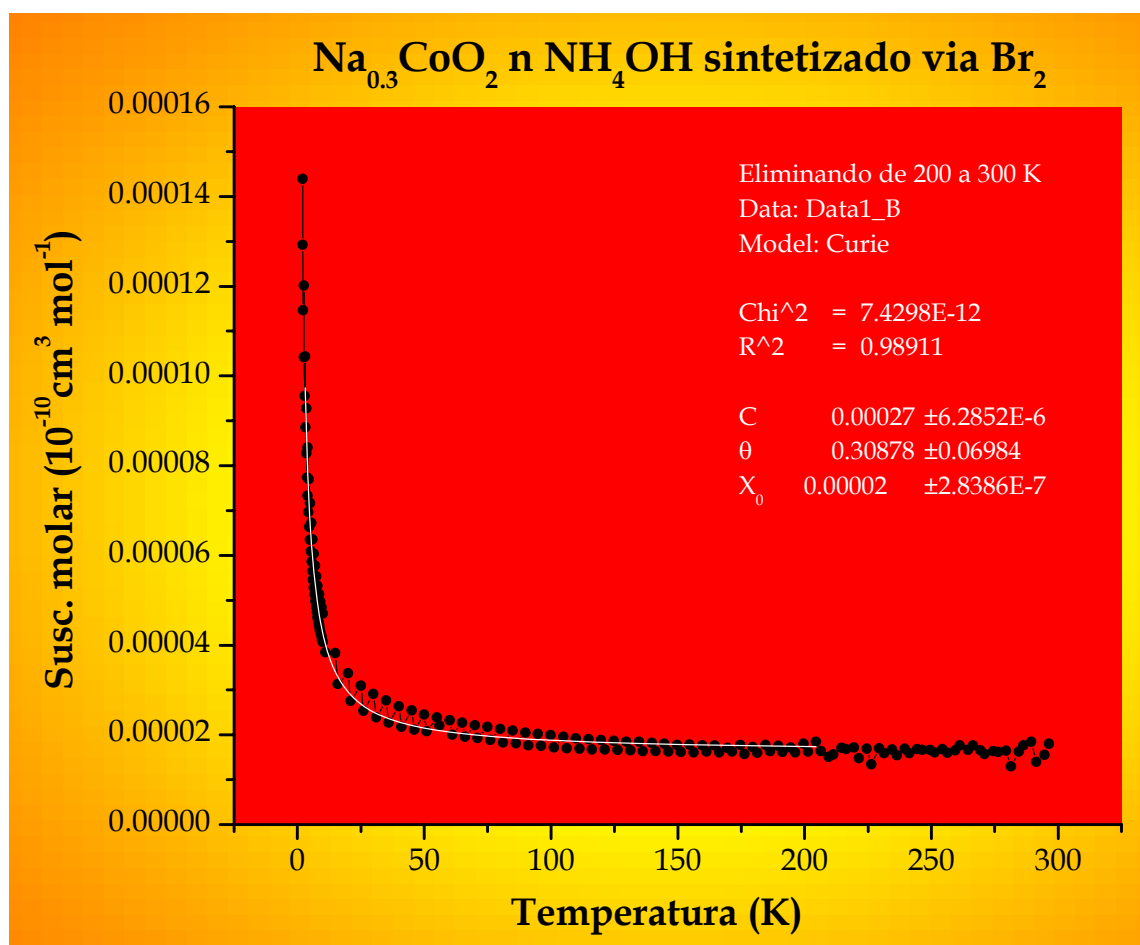


Fig. 9.2 Susceptibilidad molar magnética en función de la temperatura para el Na_{0.3}CoO₂ n NH₄⁺ como se ve no hay transición superconductor. La línea en blanco muestra el ajuste de la función de Curie-Weiss.

Recapitulando, hemos visto que estos dos compuestos tienen una distancia interplanar igual, en el caso de la muestra con amonio y mayor en el caso de la muestra de metanol, al Na_{0.3}CoO₂ 1 H₂O, las tres muestras tienen una cantidad de sodio equivalente x = 0.3. Sin embargo los resultados del SQUID (fig. 9.1 y 9.2) son contundentes con respecto a la ausencia de transición superconductor a T>2.0 K; vemos, pues, que la muestra intercalada con amonio y metanol no son superconductoras.

¿Qué pasó entonces?, cumplimos con los requisitos, aumento de la distancia interplanar² y cantidad de sodio dentro de la campana que esta en la zona de superconductividad.³ Esto significa que:

-El aumento de la distancia interplanar es condición necesaria pero no suficiente para que haya transición superconductor.

-Existe la posibilidad de que el agua cumpla alguna función directamente (como portador o donador de carga). (Con esto se afirma el punto c, de la hipótesis 3).⁴

También podríamos argumentar que la condición necesaria es que en este sistema exista un estado de oxidación (valencia promedio) de Co cercano a 3.4, y no la de una agua que juega un papel directo en la transición superconductor. De tal suerte que en este caso el papel del agua no sería más que el de mantener al cobalto con una población de Co^{3+} y Co^{4+} igual a la que existía originalmente en la muestra de $Na_{0.7}CoO_2$ y a su vez mantener una distancia interplanar de 9.8 Å.

9.2 Resonancia eléctrica paramagnética (EPR) para el $Na_{0.3}CoO_2 \cdot CH_3OH$

El espectro de EPR (fig. 9.6) para el $Na_{0.3}CoO_2 \cdot CH_3OH$ tomados a 4 K y a 30 K enseña que a esta última temperatura no aparece señal alguna, por lo que se infiere que no existen átomos o iones con espines desapareados en su configuración electrónica. Sin embargo esto no sería consistente con los resultados de susceptibilidad magnética.

	T (K)	h (Js)	ν (Hz)	B (G)	g	Corresponde
$Na_{0.3}CoO_2 \cdot CH_3OH$	30	6.63E-34	9388990000	sin señal	-	-
		β (J/G)		sin señal	-	-
		9.27E-28		sin señal	-	-
$Na_{0.3}CoO_2 \cdot CH_3OH$	4		9387409000	673.548387	9.957845079	Fe^{3+}
				1301.11437	5.154881574	no identificado
				1787.91789	3.751341451	no identificado
				1987.33138	3.374923054	no identificado

Tabla 9.1 Constantes giromagnéticas para las señales de $Na_{0.3}CoO_2 \cdot H_2O$ a 30 K y 4 K.

Mientras que misteriosamente vemos señales muy anchas a 4 K, siendo las de campo alto (4000 - 6000 G) producidas probablemente por el oxígeno atrapado al colocar la muestra en el dispositivo. No hay señal de Co^{4+} a campo alto y las señales presentes (tabla 9.1) son, para la única que aparece a campo alto, debida al Fe^{3+} , mientras que las demás no corresponden a

² Ver capítulo II, apartado 2.1.2 p. 11-14.

³ Ver capítulo II, apartado 2.4. pag. 20.

⁴ Ver capítulo I, inciso 1.8.3, pag. 5.

ninguno de los iones de la muestra. La señal de Co^{2+} , que sería la única que podríamos esperar⁵ debida a cobalto a campo bajo tiene una $g \sim 4.33$.

Sin embargo, el hecho de que estas señales no aparezcan a 30 K sugiere que son debidas a iones de la muestra. Esto indica una interacción del cobalto con el metanol que es dependiente de la temperatura, y que son un indicio de los estados de oxidación inesperados del cobalto para cuando el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ es calentado y de que este compuesto no sea un superconductor. Definitivamente algo fuera de lo común está pasando.

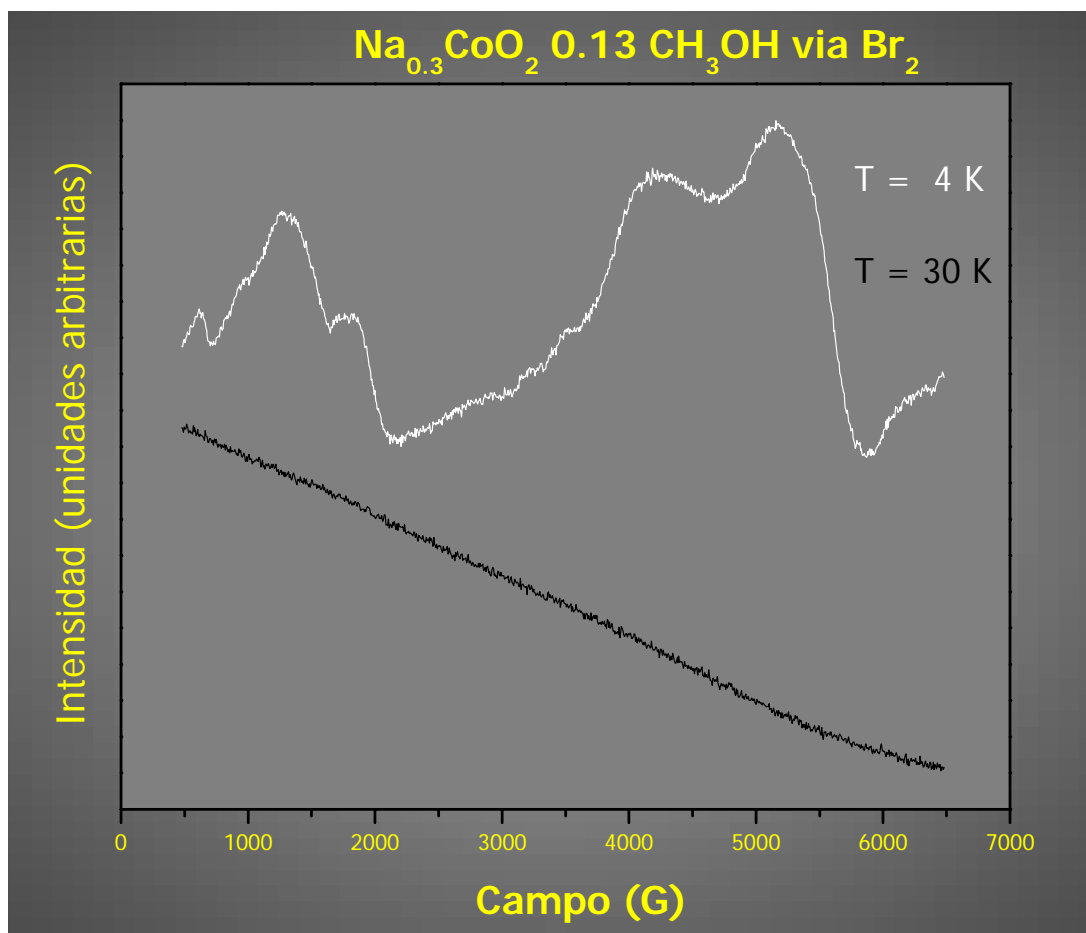


Fig. 9.6, Espectro EPR del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.1 \text{CH}_3\text{OH}$, sintetizado vía Br_2 tomado a 30 K y 4 K. Note la ausencia de señal a 30 K, mientras que hay señales muy anchas a 4 K. Campo [G]: 480 a 6480, 1024 pts. Ancho 6000, centro 3480 Amplitud del Campo Mod.:0.0001. Frec.Campo. Mod.[Hz]: 100000. Para la muestra a 30 K; Frec. de microonda [Hz]: 9.38899×10^9 , Potencia de la microonda[W]: 0.002005. Para la muestra a 4 K Frec. de microonda [Hz]: 9.387409×10^9 , Potencia de la microonda[W]: 0.0002006.

⁵ Recordemos que los análisis de cobalto para determinar su estado de oxidación en las muestras con metanol daba estados de oxidación diferentes si se calentaba (3.46) o no la muestra (2.74). Lo que nos hacía suponer la pérdida de metanol, pensamos que el vacío impuesto en las condiciones de medición podría provocar también la pérdida de dicha molécula. Sin embargo no podemos confirmar esta posibilidad. Ver Capítulo XI, inciso 11.2, pag. 107.

Susceptibilidad magnética en las muestras con metanol y amoniaco

Recapitulando, tenemos un compuesto el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ cuyo estado de oxidación es 3.47, y tiene un parámetro de celda $c = 21.1 \text{ \AA}$; cualidades semejantes a las de la muestra hidratada, sin embargo el EPR muestra que, mientras en el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.99 \text{ H}_2\text{O}$ hay una fuerte interacción de espín, en la muestra con metanol apenas es perceptible. Además en esta última parece haber una interacción entre el cobalto y el metanol de tipo redox, como si el material fuera un sustrato donde la molécula intercalada pudiera oxidarse y el cobalto reducirse. De tal manera que al desintercalarse por efecto de la temperatura dejara atrás un Cobalto reducido. Tal vez incluso ahora el metanol que abandona el cristal es un aldehído, o incluso CO. Esto no hace más que confirmar el punto c de la hipótesis 3, "para que el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{ H}_2\text{O}$ sea superconductor es necesario que el compuesto este hidratado, de tal manera que el agua tenga un papel decisivo en la transición superconductor." "

Capítulo X

Refinamiento de la estructura cristalina del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores

"If, without in any way disturbing a system, we can predict with certainty (i.e., with probability equal to unity) the value of a physical quantity, then there exists an element of reality corresponding to that quantity"
Einstein, A., Podolsky, B., and Rosen,¹

¿Cuál es la estructura del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?, invariablemente uno ve que debido a la rápida pérdida de agua, al momento de medir susceptibilidad magnética o en un difractor de rayos X lo que tiene es una mezcla de fases, las cuales corresponden al compuesto anhidro o de cantidades de agua menores a uno.

La pregunta fundamental sobre la estructura reside en donde se encuentra el H_2O , y más aun en si hay vacancias de oxígeno y si existe el ion hidronio en el cristal. Todavía más intrigante es que con sólo 0.2 moles de metanol por mol de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, la celda se alargue tanto como lo hace al intercalarse con agua. También hay que considerar que el compuesto de cobalto al intercalarse con agua tiene prácticamente el mismo estado de oxidación (Co) que tenía antes de haber sido expuesto al bromo o al permanganato. Esto no pasó en principio con el metanol, aunque, al parecer, a temperaturas más elevadas se da una reacción redox entre estos dos.

Una manera de responder a estas interrogantes consiste en proponer un modelo teórico donde establezcamos donde pudiera encontrarse el agua y luego confrontarlo con la realidad. Para tal efecto desde hace casi ya medio siglo los cristalógrafos confrontan el patrón de difracción experimental contra una ecuación cuyas variables están dadas por los parámetros de red, posiciones atómicas, vacancias, vibraciones de los átomos, dispersión, tamaño y morfología del cristal, etc. A este proceso se le llama refinar. Hay varias maneras de hacerlo, pero una de las más usadas es la ecuación de Hugo Rietveld².

Para poder nosotros crear un buen modelo tendríamos que utilizar el método de Rietveld con la aproximación de cuerpo rígido, ya que tanto en el caso de las muestras hidratadas como en la de metanol, tenemos una molécula intercalada, en la cual, idealmente, las distancias entre sus átomos no deben variar; por lo tanto se trata a toda la molécula como un solo ente que está en una posición cristalográfica dada. Sin embargo, los rayos X no pueden "ver" a las moléculas del agua (...y probablemente tampoco al metanol). Por lo mismo, la aproximación de cuerpo rígido se utiliza para difracción de neutrones (que si los "ven").

¹Conocido como "Criterio de realidad EPR" publicado en Einstein, E., Podolsky, B., and Rosen, N., 1935, "Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?", *Physical Review*, 47:777-780.

² Ver: Rietveld Method. <http://home.wxs.nl/~rietv025/>. 10.II.2006, 18:40.

Refinamiento de la estructura cristalina del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores

Por este motivo utilizaremos en la posición del H_2O al neón y no refinaremos el difractograma con metanol. El refinamiento no será muy preciso, pero sirve para nuestro propósito de darnos una idea general de las estructuras. Además era la estructura posiblemente cambie un poco con la temperatura.

10.1 Refinamiento del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$

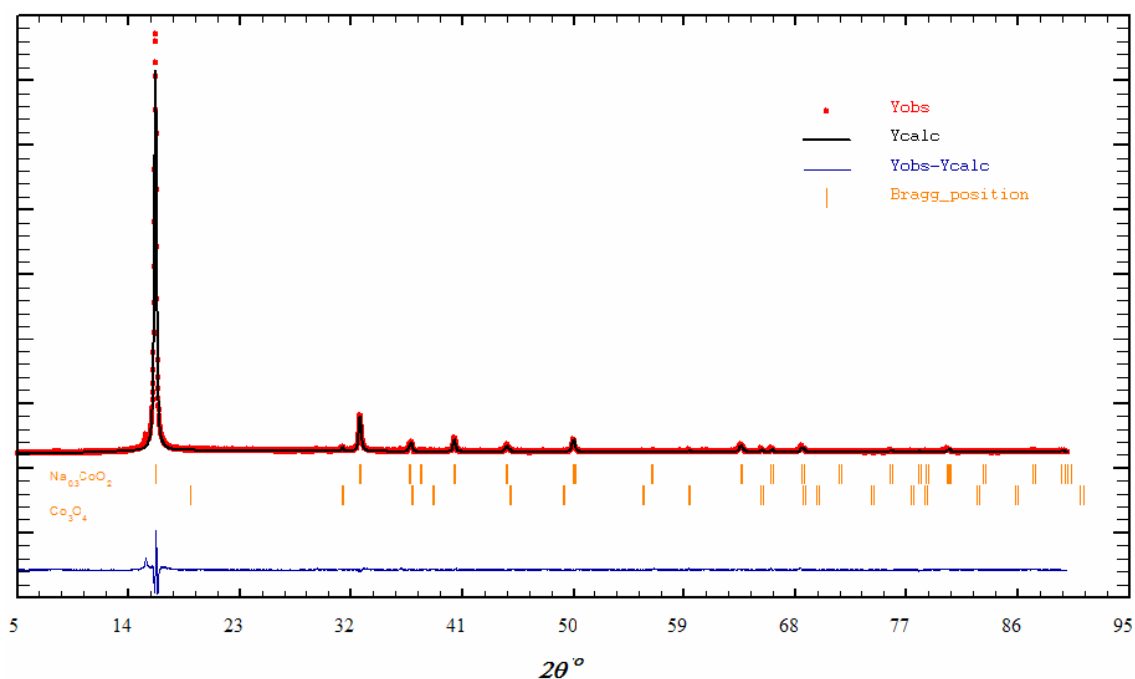


Fig. 10.1 Difractograma refinado por el método de Rietveld, (pseudo-Voigt, armónicos esféricos) del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$ Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta. $t = 10$ hr. $R_{wp} = 20.3$ $R_F = 9.118$

El refinamiento (fig. 10.1) para el $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, nos da su estructura (fig. 10.2). Como se recordará había restos de Co_3O_4 , la estrategia seguida es refinar en el siguiente orden: alineación, escala, ruido, parámetros de celda, lorentziana con el modelo de armónicos esféricos, asimetría del cristal, posiciones atómicas, ocupación, factores anisotrópicos de temperatura y orientación preferencial. Por supuesto, fueron refinados bajo el grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. La tabla 10.1 muestra los resultados:

atomo	sitio	x	y	z	Ocupancias	Ocupar Ideal
Co	2a	0	0	0	0.08333	0.0833
O	4f	1/3	2/3	0.0802(2)	0.16667	0.1666
Na1	2d	2/3	1/3	1/4	0.0096(6)	0.0833
Na2	2b	0	0	1/4	0.0291(0)	0.0833

Tabla 10.1 Refinamiento del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ los parámetros de celda fueron: $a = 2.87$ (0) $c = 10.939$ (2)

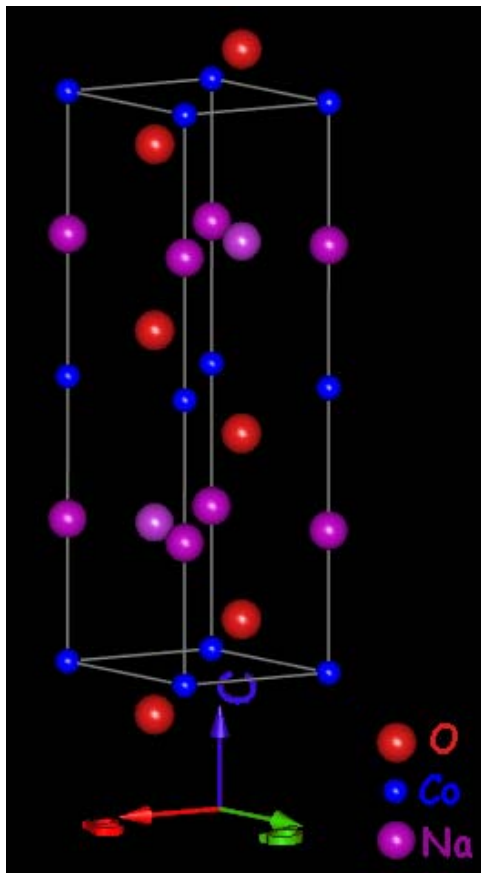


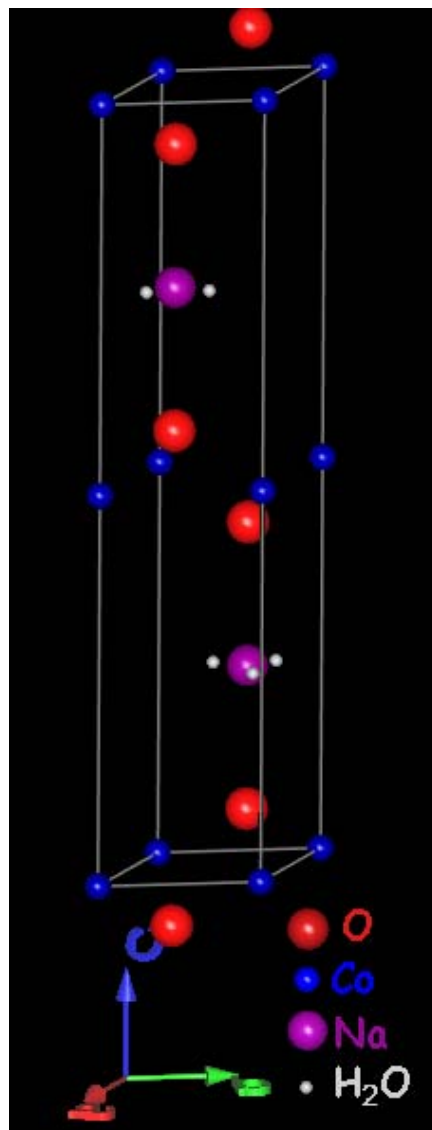
Fig. 10.2 Celda cristalina del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ generada en Fpstudio Ver-1.0 en base al refinamiento realizado. Los colores asignados para los átomos son:

Na violeta
Co azul
O rojo

10.2 Refinamiento del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$

Fig. 10.3 Celda cristalina del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ generada en Fpstudio Ver-1.0 con base en el refinamiento realizado. Los colores asignados para los átomos son:

Na violeta
Co azul
O rojo
 H_2O blanco



Refinamiento de la estructura cristalina del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y sus precursores

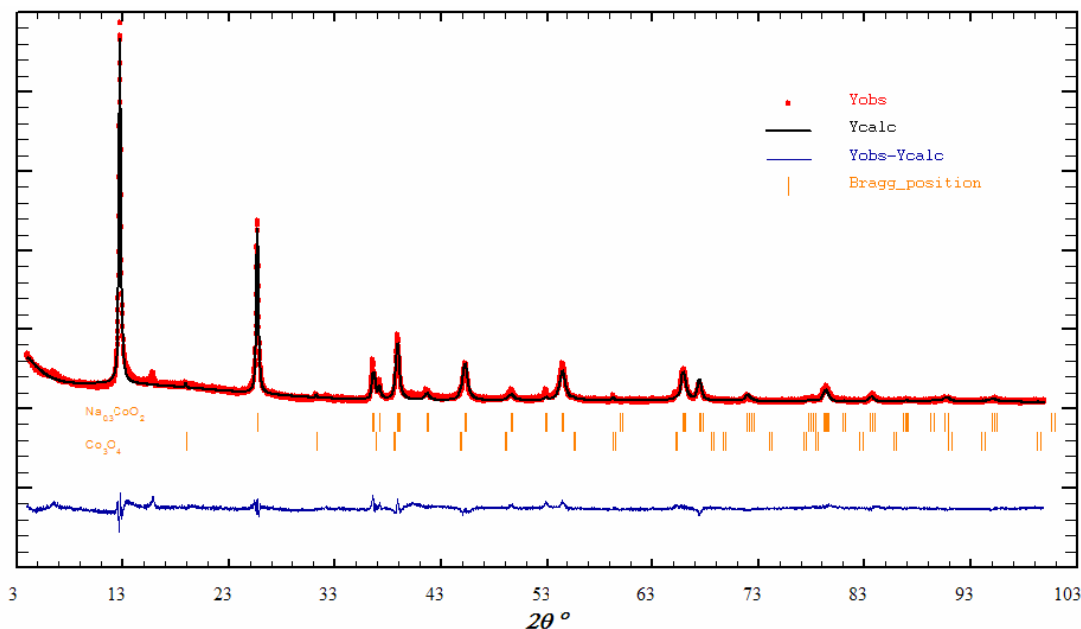


Fig. 10.4 Difractograma refinado por el método de Rietveld, (pseudovoigt, armónicos esféricos) del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ - 90^\circ$
 Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta.. $t = 12 \text{ hr}$. $R_{wp} = 26.3$
 $R_F = 11.74$

El refinamiento (fig. 10.3) para el $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, nos da su estructura (fig. 10.4), mientras que en la tabla 10.2 observamos las posiciones atómicas, las ocupancias y los factores isotópicos de temperatura. Como se puede ver, la movilidad del Na y del H_2O es mucho mayor que la del cobalto. No hay vacancias de oxígeno, y el sodio y el agua están en el mismo plano.

átomo	sitio	x	y	z	Ocupancias	Ocupancias Ideales	B
Co	2a	0	0	0	0.08333	0.08333	0.5139(2)
O	4f	1/3	2/3	0.0666(5)	0.16666	0.16666	0.0439(8)
Na	2c	1/3	2/3	1/4	0.0379(1)	0.08333	25.8434(1)
H2O	6h	0.2045(2)	0.4090(5)	1/4	0.1024(3)	0.25000	25.8434(1)

Tabla 10.2. Refinamiento del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ los parámetros de celda fueron: $a = 2.834(1)$
 $c = 10.8598(5)$

10.3 Refinamiento del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

El refinamiento (fig. 10.5) para el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.0 \text{H}_2\text{O}$, nos da su estructura (fig. 10.6), en este caso la tabla 10.3 sólo muestra las posiciones atómicas. Ya que durante el tiempo que duró la medición (7hrs) el agua se va perdiendo, las señales son muy anchas, y por lo tanto no hay manera de poder modelar adecuadamente los factores isotrópicos de temperatura, los cuales están directamente relacionados con la movilidad de los átomos.

átomo	sitio	x	y	z
Co	2a	0	0	0
O	4f	1/3	2/3	0.0568(7)
Na1	2d	2/3	1/3	1/4
Na2	2b	0	0	1/4
H2Ob	12k	0.1284(5)	0.2569(0)	0.1760(7)
H2Oa	12k	0.6966(5)	0.3483(4)	0.1600(6)

Tabla 10.3. Refinamiento del $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ los parámetros de celda fueron: $a = 2.913(0)$ $c = 21.282(0)$

El sodio está rodeado arriba y abajo por capas de agua. En el capítulo VII vimos que el difractograma de la muestra oxidada anhidra, $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, en termogravimetría perdía más masa que las hidratadas.

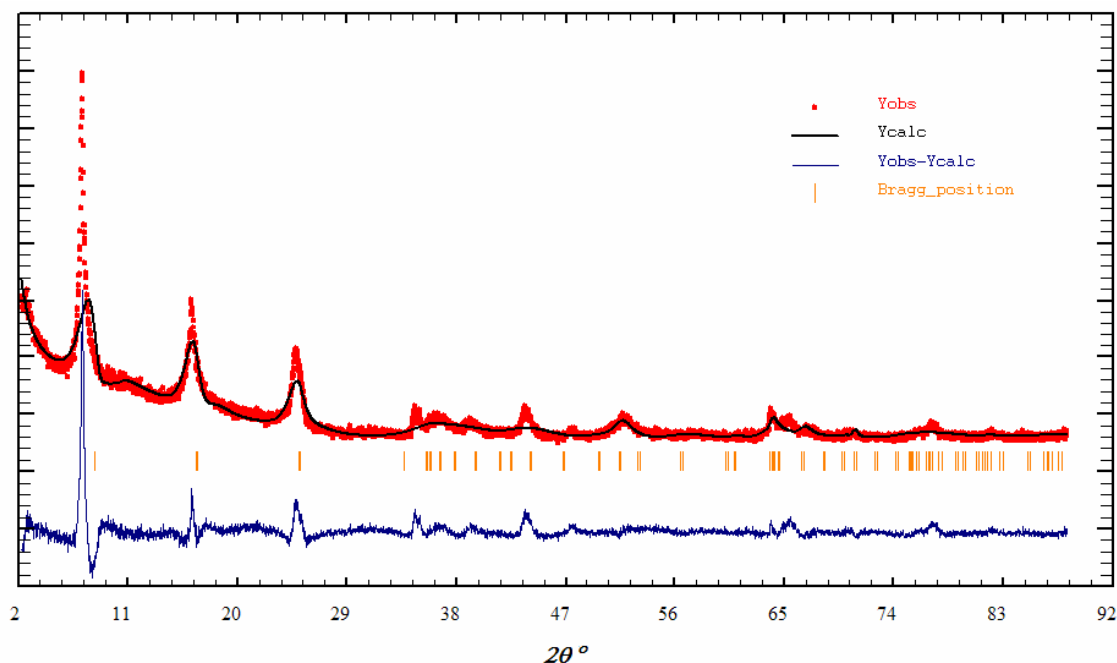


Fig. 10.5 Difractograma refinado por el método de Rietveld, (pseudos-Voigt, armónicos esféricos) del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, corrida en rayos X, Bragg-Brentano; $2\theta = 5.0^\circ\text{-}90^\circ$
 Paso = 0.02/10 s. Usando CuK_α Equipo Siemens (D5000). Theta-2 theta.. t = 7 hr. Rwp = 37.0
 $R_F = 4.537$

Desgraciadamente no hicimos corrida larga para poder hacer un refinamiento de esta muestra, sin embargo podemos pensar que esta muestra pierde oxígeno con mayor facilidad que las otras.

Recapitulando, tenemos un $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ que efectivamente tiene al agua en el mismo plano que el sodio, y que tiene un cobalto con un estado de oxidación (valencia promedio) de 3.45 Cuya fase anhidra, $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, pierde oxígeno con mayor facilidad que las otras muestras. Lo cual no sucede al estar el agua.

Así la fase $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ es más estable, no tiene vacancias de oxígeno y tiene un cobalto con estado de oxidación 3.45.

10.4 Explicación general de los fenómenos químicos en la red del $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Esto quiere decir que en el superconductor, la mayoría del agua entra en el sitio 12K, formando una bicapa alrededor del Na. Para ser exacto, 0.85 de H_2O . Mientras que el restante 0.15 de H_2O se aloja en las vacancias ocasionadas por la pérdida de oxígeno en la oxidación³. Un fenómeno igual al que sucede sobre una superficie de óxidos de metales de transición pasa⁴, el

³ Bañobre-López, M. Rivadulla, F. "Role of doping and dimensionality in the Superconductivity of Na_xCoO_2 " Chem. Mater. 17, 1965-1968. 2005.

⁴ Noguera, C. "Physique et chimie des surfaces d'oxydes" Éditions Eyrolles et Commissariat à l'Énergie Atomique, 1995. pag. 165-169.

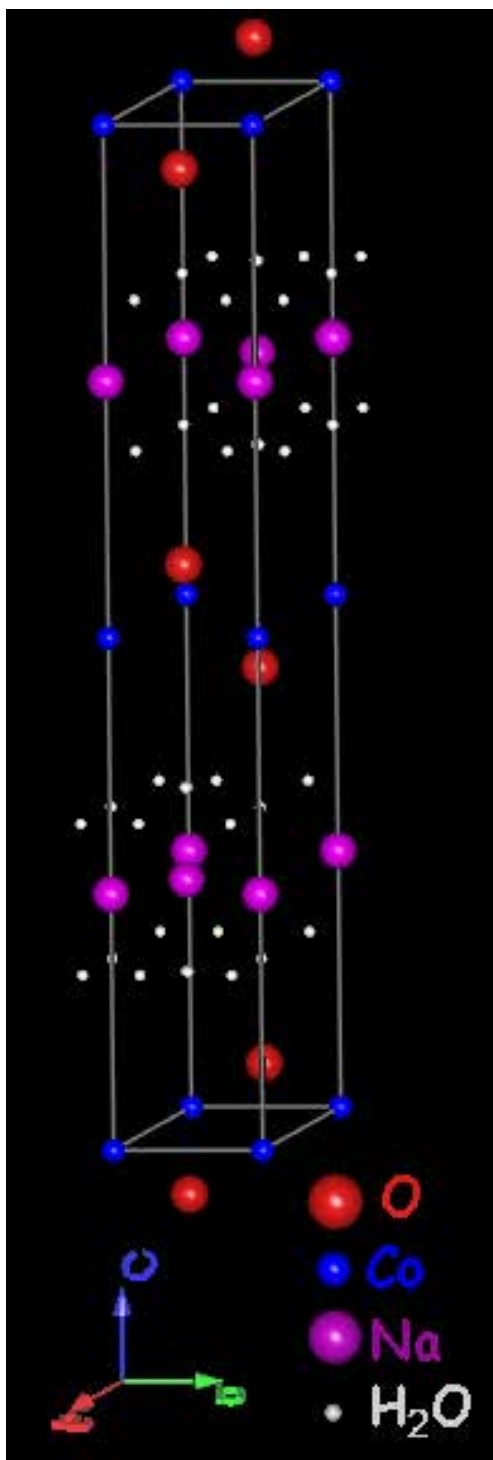


Fig. 10.6 Celda cristalina del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ generada en Fpstudio Ver-1.0 en base al refinamiento realizado. Colores; Na violeta, Co azul, O rojo, H₂O blanco.

O del H_2O desprende H^+ y queda como O^{2-} , cediendo su carga al cobalto, y reduciéndolo a 3.4^+ . El H^+ desprendido queda en los intersticios cercanos.

Mas aún, esto explica automáticamente por qué con solo 0.13 fórmulas de metanol la celda es tan larga como cuando está hidratado, pues en proporción, dado que el alcohol metílico es más de dos veces el tamaño de la del agua, ocupa el mismo espacio que nuestro 0.85 de agua neutra.⁵ Esto también implica que el famoso 1.3 de agua por fórmula, que la mayoría de los autores reporta es incorrecto. Sólo 1 de H_2O está en la celda, el resto está en la superficie, es decir no es agua de cristalización.

Esto también explica por qué el alcohol, en primera instancia, no reduce al cobalto: no se puede insertar en las vacancias de oxígeno, no cabe en éstas como si cabe el agua. No tiene contacto con los planos de cobalto "directamente", esto puede explicar porque ningún compuesto de fórmula $\text{Na}_{0.43}\text{CoO}_2 \cdot 0.13 \text{MeOH}$ podría ser superconductor.

...Y nos da una clave más, mientras en los cupratos las vacancias eran la clave de la superconductividad, aquí no hay vacancias en los planos de CoO_2 , i la capa de CoO_2 queda igual que antes de la oxidación !.

⁵ Considerando que en los intersticios entra 0.15 H_2O , que se disociara: $0.15 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.15 \text{O}^{2-} + 0.3 \text{H}^+$, de esta manera tenemos la cantidad de H^+ necesaria, para junto con la cantidad de sodio (0.3), balancear el cobalto (edo. ox 3.42)

Capítulo XI

Discusión entorno al $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

“Cualquiera que haya trabajado con seriedad en un trabajo científico sabe que a la entrada del templo de la ciencia está escrito sobre la puerta: *Necitas tener fe*. Los científicos no podemos prescindir de ella. Aquel que maneja una serie de resultados obtenidos de un proceso experimental, debe representar imaginariamente la ley que está buscando. Después debe encarnarla en una hipótesis mental.”
Max Planck, o de la Fe, En busca de Klingsor, Jorge Volpi

¿Qué he aprendido del superconductor de cobaltato sódico hidratado a lo largo de éste trabajo? ¿Es que acaso no han surgido más preguntas que respuestas en un trabajo que supera un presupuesto arriba de 100,000 pesos mexicanos? ¿Qué conocimiento nuevo aporta a la comunidad científica este trabajo?

Discutiré a continuación mi trabajo, en los puntos pertinentes lo compararé con lo reportado por otros autores, y hablaré sobre los puntos en los que hice algo nuevo. Casi todos estos puntos fueron expuestos ya en los capítulos anteriores, sin embargo, los presentaré para tener una percepción global del sistema.

11.1 Discusión sobre el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ hidratado

11.1.1 Sobre la reproducibilidad de preparar un superconductor de cobalto

Mientras que tener un cuprato superconductor es relativamente posible, el sistema $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ depende de tantas variables que no es fácil tenerlo a la mejor T_c posible. Coexisten con él fases cuya hidratación no es la óptima y que por ende no son superconductores.

11.1.2 Sobre la síntesis del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sobre la oxidación he visto que en el caso del Br_2 la concentración óptima es cercana a 3.2 M; que concentraciones mayores pueden destruir la red cristalina y formar CoBr_2 . Y que un tiempo que supera a los 7 días de oxidación puede llevarnos a un compuesto amorfo. El K_2MnO_4 es una alternativa como oxidante, que tiene el peligro de incorporar potasio en lugar de sodio a la celda; además de que corremos el riesgo de dejar impurezas de manganeso, un ion que sería capaz de inhibir cualquier fenómeno superconductor que pudiera darse.¹

La hidratación que incorpora 0.8 moles de H_2O por mol de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ es relativamente fácil, y se da con sólo lavar el compuesto oxidado anhidro, esto se debe a que el agua entra en el plano del sodio en donde hay vacancias y en las vacancias de Oxígeno que hay en los planos de cobaltato. Introducir las 0.2 moles restante requiere de un mayor tiempo, porque en este caso,

¹ Ver: Capítulo III. p. 26-27.

se tienen que sacar 0.1 moles de Na, y formarse un nuevo plano de agua, quedando finalmente dos arriba y abajo del plano de sodio.

11.1.3 Sobre la composición química del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

La fórmula con la que se ha denominado $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ no es correcta, pues existe el ion hidronio intercalado en la red, posiblemente en los espacios intersticiales o cerca de los planos del sodio. Efectivamente el contenido de Na es 0.3 moles por mol del compuesto, y es producto no sólo de la oxidación (que nos da 0.4 mol de Na) sino de la deintercalación que produce el agua. El compuesto contiene sólo 1 fórmula de H_2O , la cual se pierde fácilmente en condiciones ambientales. Probablemente sea el agua que rodea al Na la que se pierde primero, después hay un rearrreglo, quedándose el agua que está en el mismo plano del sodio, esta última fracción de agua deja al cristal de cobalto hasta $\sim 600^\circ\text{C}$ ². Durante este proceso el cobalto, al parecer, no se oxida.³

11.1.4 Sobre la estructura del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

La celda es hexagonal $P6_3/mmc$. entre los planos de CoO_2 , se encuentra un bloque de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}/\text{H}_2\text{O}$, sin embargo hay H^+ cercano a los planos de Na de manera intersticial. No hay vacancias de oxígeno.

11.2 Discusión sobre el $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ hidratado con base en sus análogos cuasiisoestructurales

11.2.1 Sobre qué moléculas pueden ser intercaladas

Compuestos cuasiisoestructurales que tengan moléculas intercaladas en el anhídrido no son fáciles de sintetizar, porque hay que romper una interacción coulombiana que se da entre los planos de cobaltato y de sodio. El metanol, por su constante dieléctrica, pudo hacerlo, sin embargo, dado su tamaño y propiedades químicas no puede entrar en las vacancias de oxígeno de los planos de cobaltato.

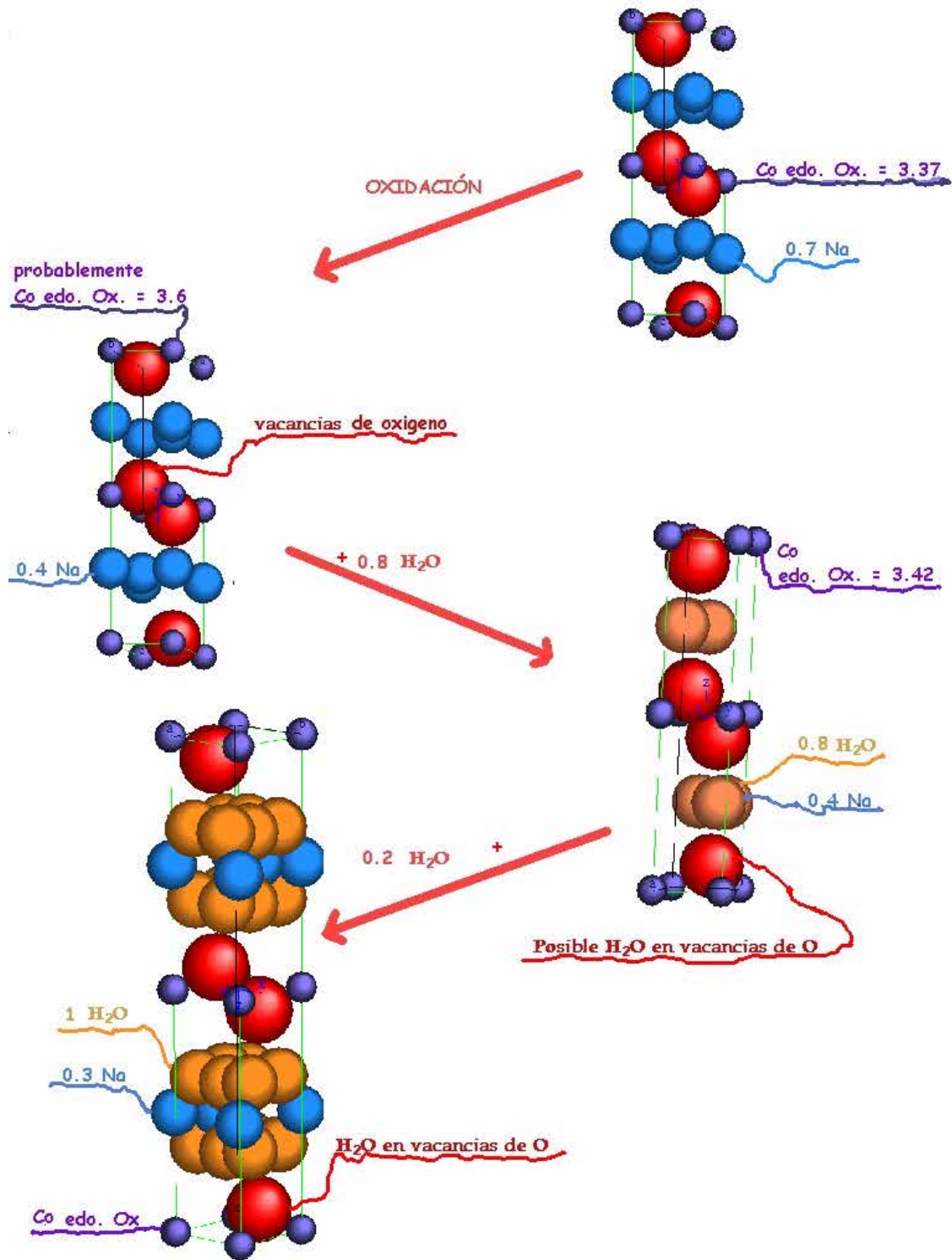
11.2.2 Sobre el comportamiento magnético del $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ y sus análogos

Tanto las fases isoestructurales y cuasiisoestructurales investigadas en este trabajo son paramagnetos con un comportamiento tipo Curie-Weiss y un término independiente de la temperatura. También tienden a mostrar un orden en sus espines al llegar a temperaturas cercanas a 5 K. En la muestra hidratada este orden presenta un fuerte acoplamiento que se piensa es más importante la de los planos $[\text{CoO}_6]$ intraplanares, ya que la distancia entre los planos contiguos de $[\text{CoO}_6]$ ahora se ha alargado por la inserción de agua.

²Ver los termogramas de cap. V, pp. 43-46.

³ Ver cap V, pp.43.

11.2.3 Apuntes sobre el estado de oxidación, la distancia interplanar, el contenido de sodio y de agua, con relación a la superconductividad



La fig. 11.1 Estudio químico del superconductor $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Discusión entorno al $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

La fig. 11.1 muestra un resumen del estudio químico al superconductor $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, como se puede apreciar después de la oxidación del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ queda un anhídrido con 0.4 de Na y posiblemente existan vacancias de oxígeno, lamentablemente no tengo el estado de oxidación de cobalto en la especie $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$.

Después, al lavarse se introducen fácilmente 0.65 fórmulas de H_2O en el mismo plano del sodio, alargándose la celda a 13.9 Å. Mientras que el estado de oxidación del Co (3.42) sugiere que 0.15 de H_2O quedaron ya en el lugar de las vacancias de oxígeno; al hacer esto el agua se disocia, pierde sus dos hidrógenos, que quedan como H^+ y cede su densidad electrónica al cobalto⁴

Finalmente se introducen 0.2 de H_2O , formándose dos capas alrededor del sodio, alargándose la celda a 13.9 Å. El plano CoO_2 es igual al del compuesto del que partimos $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$.

Cuando se introduce agua en medio básico, como fue el experimento en el que sumergimos el anhídrido en NH_4OH , el oxígeno que se acerca a la capa de CoO_2 no puede perder sus 2H^+ , por consiguiente no puede reducir al Cobalto.⁵

En el caso del metanol, ya que la molécula es más de dos veces en tamaño a la del agua, puede alargar la celda a 20.1 Å con sólo 0.13 de CH_3OH . Por impedimento estérico, el oxígeno del metanol no podría entrar en las vacancias existentes en la capa de CoO_2 , por lo mismo no puede reducir al cobalto. Sin embargo a altas temperaturas parece darse una reacción redox, donde el metanol se oxida, saliéndose de la celda, y se reduce el cobalto (~2.9).

⁴ Bañobre-López, M. Rivadulla, F. "Role of doping and dimensionality in the Superconductivity of Na_xCoO_2 " *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1965-1968.

⁵ Noguera, C. "Physique et chimie des surfaces d'oxydes" Éditions Eyrolles et Commissariat à l'Énergie Atomique, 1995. pag. 168.

Capítulo XII

Conclusiones

"The student's words have to be understood. The teacher's words don't. Only they have to be listened, at the same way that someone listens the wind on the trees, the run of the river and the song of the bird, that awake up at who listens it something that is farrest from all knowledge."¹

The song of the bird, Anthony de Mello.

Cuando planteamos nuestras hipótesis de trabajo (capítulo IV), dijimos que no atisbábamos a que fueran refutadas o afirmadas; que las establecíamos como una guía de trabajo para poder construir un modelo sobre la química de nuestro sistema. Las conclusiones las pondremos en el mismo orden que fueron propuestas las hipótesis.

12.1 Conclusión sobre las rutas de síntesis

Por vía no electroquímica sólo el permanganato en concentración 0.08 M y el bromo en concentración 3.2 M oxidan al $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ para dar un compuesto isoestructural con 0.4 de Na. En el caso del primero, KMnO_4 , ya que la oxidación es en medio acuoso, da un compuesto hidratado con 0.8 de H_2O .

Mientras que en el segundo, cuya oxidación se realiza en acetonitrilo, nos da el cristal anhidro, con un rendimiento del 50% ya que gran parte del cristal se destruye y se forma CoBr_2 . La utilización de otros agentes oxidantes como I_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ no pudo observarse porque nuestro criterio de oxidación de la celda contemplaba su expansión.

Ahora sabemos que esta sólo ocurre en presencia de agua (caso de I_2); en el caso del peroxidisulfato, dicha expansión sí se presenta pero la calidad del producto ante difracción de rayos X nos invito a descartarlo como método alternativo.

12.2 Sobre la intercalación de otras especies

De las especies que fueron contempladas inicialmente a ser intercaladas, la única de la que se tiene la evidencia experimental que se incorporó en la estructura cristalina de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ es metanol. El número de fórmulas de éste, por fórmula unitaria de $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$, es de 0.13. Esta cantidad de metanol basta para expandir la celda a lo largo del eje c en una proporción aún mayor que lo que lo hace H_2O . Sin embargo, ni la expansión de la celda, ni la valencia mixta de Co, bastaron para hacer de este compuesto intercalado un superconductor. El metanol tiene cualidades químicas que no son las de agua, como se ha discutido en el capítulo XI.

¹ Las palabras del alumno tienen que ser entendidas. Las del Maestro no tienen que serlo. Tan sólo tienen que ser escuchadas, del mismo modo que uno escucha el viento en los árboles y el rumor del río y el canto del pájaro, que despiertan en quien lo escucha algo que está más allá de todo conocimiento.

Conclusiones

La expansión de la celda, por si misma, como es argumentado por algunos autores, NO es condición suficiente para la superconductividad. La presencia de agua parece ser condición *sine qua non* de la superconductividad. El título de "superconductores de agua" no esta muy alejado de lo que aquí se ha visto.

Creemos que una situación importante se establece en el hecho de que los planos de los octaedros de Co, queden igual a los del compuesto original, $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$; el agua tiene aquí un rol muy importante. Igualmente el estado de oxidación del Co en el compuesto hidratado es cercano al del $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$.

12.3 Conclusión sobre la composición química de los compuestos

La cantidad de cada elemento analizado en cada compuesto que se sintetizó en éste trabajo es:

Compuesto	# Oxidación de Cobalto	%Na
$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$	3,36	0,713
$\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$	3,57	0,428
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.99 \text{H}_2\text{O}$,	3,45	0,298
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ y NH_4^+	2.19	0,298
$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 0.13 \text{CH}_3\text{OH}$	3,47	0,316

12.4 Sobre el comportamiento eléctrico

Las muestras de $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ y $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2$ (que en realidad es $\text{Na}_{0.4}\text{CoO}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$) muestran un comportamiento de conductor paramagnético y de aislante también paramagnético. El compuesto superconductor $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.0 \text{H}_2\text{O}$ no pudo ser medido por la dificultad que introduce el agua en las mediciones.

12.5 Sobre las temperaturas de transición

El valor máximo reportado para la T_c de estos compuestos es de $\sim 4.7 \text{ K}$. el ancho de dicha transición depende del campo externo aplicado. Nosotros sólo utilizamos 50 Oe. Después de hacer una análisis del paralelismo de nuestros compuestos con los reportados en la literatura, sabemos que: se consiguió la hidratación; se consiguen los alargamientos de la celda; se consiguen los estados de oxidación del cobalto; las cantidades de Na son equivalentes y las diferencias en los valores de la T_c obtenidas, después de lo expuesto, son sólo adjudicables a la presencia de fases magnéticas, como las que resultarían de las impurezas de nuestro Co_3O_4 de partida, cuya pureza no excede el 99 %. De hecho se notó en EPR la presencia de Fe.

ANEXOS

Anexo I

El fenómeno de la superconductividad eléctrica

“The resistance is futile, we must progress...”¹
Star Trek. TNG, The best of both worlds, Michael Piller

Imagina un nuevo estado de agregación de la materia, no un plasma, ni un gas, ni un líquido, ni un sólido. Ese estado tendría que existir después del estado de plasma, o antes del sólido. Concibe éste último. ¿Qué propiedades tendría?

Pensarías en él como un estado donde la entropía tiende a cero, y bajo una interpretación que difiere del razonamiento de Boltzman, esto significaría que el sistema tiene mayor orden. Los átomos casi no vibrarían.

Los átomos ya no pueden cambiar en la forma de estar ordenados, su patrón de difracción de rayos X, no cambia por lo tanto. Las propiedades elásticas y de expansión térmica no se ven modificadas con respecto a cómo estaban en el estado sólido. Tal vez las propiedades ópticas cambien.

Pero tal vez algo completamente nuevo surja, un fenómeno que nunca habíamos visto antes. Este efecto podría ser que en este nuevo estado no puede haber un campo de inducción magnética dentro de la materia.

Tal vez estas nuevas propiedades serían el producto de la manifestación de los fenómenos cuánticos que de alguna manera han podido expresarse macroscopicamente.

¿Qué fenómeno podría manifestar esto?

Un fenómeno en el que tal vez los electrones ya no chocaran con la red cristalina, evitando la pérdida de energía correspondiente; donde todos los electrones viajaran en una misma dirección, donde estuvieran ordenados, y tal vez para lograr esto tendrían que, de alguna manera atraerse, dejar de ser individualistas, de comportarse como fermiones² y comenzar a ser bosones³.

Este fenómeno, pues, consistiría en que la resistencia eléctrica fuera nula. Déjame decirte que el fenómeno existe y se llama superconductividad.

¹“ La resistencia es inútil, nosotros debemos progresar...”

² Partículas que siguen la estadística de Fermi, de naturaleza individualista, o incapaces de convivir con sus congéneres en el mismo estado físico, entendido éste como los parámetros de la física cuántica que describen las características específicas promedio de un conjunto de muchas partículas. Dos de estos parámetros son el espín y el momento. Citado en Javier Cruz Mena “Un misterio que se abre de par en par.” *¿Cómo ves?* **2004**, 6 (62) p. 30-33.

³ Partículas que siguen la estadística de Satyendranath Bose, y no tienen la mayoría de las restricciones de los fermiones, un ejemplo conocido de ellos son los fotones. Op cit

A1.1 Hechos

Desde que se descubrió la superconductividad se han formulado teorías, sin que hasta la fecha se logre explicarla en todos los aspectos, para todos los tipos de material superconductor. Como veremos en capítulos siguientes hay dos tipos de superconductores.

Tal vez la superconductividad en cada uno de ellos sea un fenómeno que no tiene que ver el uno con el otro.⁴La superconductividad se ha explicado satisfactoriamente para los superconductores tipo I, consistente de metales puros principalmente.

La primer idea de qué causa la superconductividad, es lo expuesto en la página anterior; se trata de un nuevo estado de agregación de la materia. Sin embargo a diferencia de lo imaginado en el tercer párrafo de este capítulo, las propiedades ópticas casi no cambian.

La superconductividad aparece a una temperatura determinada, T_c , llamada temperatura crítica. A temperaturas tales que $T < T_c$ existe una corriente I_c ⁵, a la cual desaparecerá el estado superconductor. También habrá un campo magnético aplicado H_c ⁶, que tendrá el mismo efecto. La energía de transición al estado superconductor por partícula es menor que la energía típica en un metal. La contribución electrónica al calor específico en un superconductor es igual a la de un semiconductor, varía exponencialmente con la temperatura, y es radicalmente distinta a la del estado sólido normal.

Si sintetizo un superconductor utilizando un isótopo mas pesado hay una variación en la T_c , de manera que T_c es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa del isótopo de un elemento en particular.

Sin embargo hay una razón para no colocar a la superconductividad como un cambio en el estado de agregación de la materia; cuando hay fusión o evaporación, existe un cambio de entalpía llamado calor latente.⁷ En ausencia de un campo magnético aplicado, no hay calor latente en la transición.

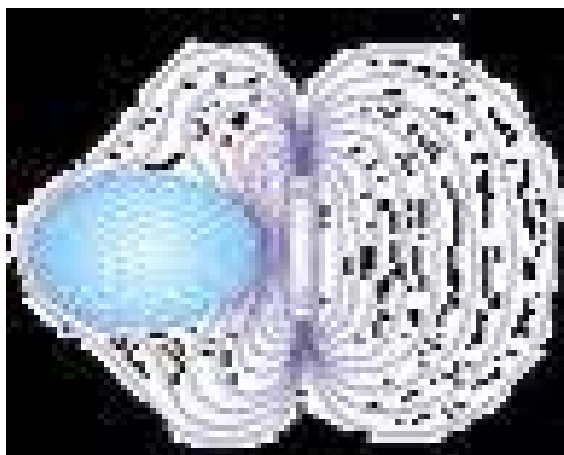


Fig. A1.1 Representación del efecto Meißner, donde se muestra como el campo magnético generado por un imán no penetra a un superconductor. ISCO International <http://www.superconductors.org/History.htm> 7.II. 2006, 17:30.

⁴De la misma forma que podemos decir que hay dos tipos de sólidos, cristalinos y amorfos, pero la forma como son entes condensados es diferente. En el caso del amorfo podríamos decir que realmente no es un ente que se encuentre en un estado de agregación, si no que está en un proceso muy lento donde un líquido se convierte en cristal. Tal vez sólo un tipo de superconductividad sea efectivamente un estado de agregación.

⁵ Corriente crítica.

⁶ Campo magnético inducido crítico.

⁷ Se necesita por eso más energía para subir una mol de agua de -1° a 1° C que de 15° a 16° C. Por que se necesita energía para romper los enlaces.

A1.2 Teorías fenomenológicas sobre superconductividad

Para explicar que a un superconductor no se le puedan inducir campos magnéticos, (efecto Meißner-Oschenfeld)⁸, (fig. A1.1) desde el punto de vista de la física clásica se propuso⁹ que en la corriente de un superconductor existen dos flujos; uno superconductor con una densidad volumétrica n_s y otro normal con una densidad volumétrica n_N . A $T > T_c$, $n_s = 0$, bajo un tratamiento matemático formal se demostró que para que el campo magnético dentro del material sea cero debe existir un plano de corriente superconductor que genere un campo magnético opuesto dentro del material, el cual irá de la superficie hacia el centro, en una distancia que sea menor o igual a la longitud de penetración de London, λ , que es la extensión de la penetración del campo magnético en la muestra.

Más tarde, partiendo de la termodinámica, se aplicó un modelo¹⁰ que había sido exitoso para explicar la transición entre fases cristalinas, se utilizaron argumentos de orden y desorden relacionados con n_s . Según este modelo el parámetro de orden varía a lo largo de una longitud característica que es la llamada longitud de coherencia, ξ . Dicha teoría¹¹ pudo predecir variaciones espaciales, lo incluye variaciones a través de fronteras dentro del material.

A1.3 Modelo Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)¹²

Este modelo propone electrones que se atraen. Considera a la red cristalina conformada por iones positivos rodeados por un mar de electrones (modelo de Drude), y por una nube de electrones (electrones de valencia). En el estado sólido los cationes se encuentran vibrando, esta energía está cuantizada; el cuanto de energía de vibración recibe el nombre de fonón.

Pues bien, la interacción electrón-fonón- electrón causaría la atracción entre electrones en el estado superconductor. Esto significa que en el estado superconductor, cuando un electrón viaja a través de la red cristalina (fig. A1.2) va halando a cada catión a su paso, generando una onda de perturbación en la red.

Esto crea localmente un aumento en la densidad de carga positiva, de tal manera que otro electrón que pase por la vecindad podrá ser atraído por el desbalance de carga positiva creado. Esto está apoyado por el efecto isotópico, ya que se vio que la masa de los cationes influye en la superconductividad.

⁸ Referirse al anexo II.

⁹ Teoría presentada en 1935 por Fritz y Heinz London, retoma la propuesta de Gorter y Casimir de considerar las corrientes eléctricas en un material superconductor como dos fluidos. Yesenia Arredondo León “Introducción a los superconductores” Facultad de Ciencias. UNAM. México. 2002. pp. 13.

¹⁰ Desarrollada por Landau (Ландау) y Ginzburg (Гинзбург), se desarrolló durante los años 50's, se basó en la teoría general de Ландау para describir la transición de fases en un sistema termodinámico. Op cit.

¹¹ Para seguir el desarrollo de esta teoría consultar: Гинзбург, В. Л. “Сверхпроводимость: вчера; сегодня; завтра.” *Успехи Физических Наук* **2000**, 170; 6. La referencia traducida es; Ginzburg, V. L. “Superconductividad: ayer, hoy, mañana” *Resultados de Ciencia Física* **2000**, 170, 6.

¹² Por el nombre de quienes resolvieron del problema teórico desde el punto de vista de la física cuántica en 1957, bajo la idea desarrollada un año antes por L. N. Cooper. (fig. A1.3)

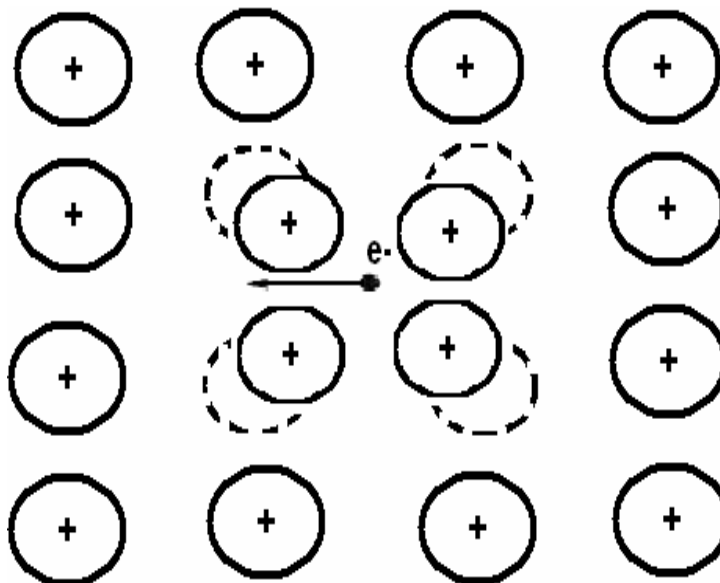


Fig A1.2. Polarización de la red cristalina causada por el flujo de un electrón. Imagen tomada de: Cosío Castañeda, Carlos, “Estudio teórico-experimental del sistema superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ” Tesis Licenciatura (Químico) UNAM, Facultad de Química. 2003.

¿Cómo argumentar esto sin contradecir los modelos físicos que se habían creado hasta la fecha?

Contrariamente a lo imaginado arriba, los electrones no empiezan a dejar de ser fermiones y comienzan espontáneamente a ser bosones;¹³ el comportamiento cooperativo surge de dos electrones que interactúan, y como par se comportan como un bosón.¹⁴ Una partícula como un fotón que sigue la estadística de Bose, se comporta de esta manera individual. En otras palabras, el par de electrones (par de Cooper) que existe en el estado superconductor, no viola la estadística de Fermi, y por lo tanto cumple con el principio de exclusión de Pauli.

Suponiendo que los electrones que forman el par de Cooper están por encima del nivel de Fermi, lo que implica la existencia de electrones normales que se repelen, y que no interactúan con los demás electrones, se estableció que la energía era menor que la energía de electrones no ligados.

¹³ Comentado en Magaña Solís, “Los superconductores” FCE. México. 1997. pp. 51-52.

¹⁴ Esto hace proponer a algunos físicos la existencia de unos entes llamados “pariones,” los cuales sustituiría a los electrones en el estado superconductor. En mi opinión eso sería como proponer que existe un ente llamado “matrimonio”, y que no está conformado por dos seres humanos. Claro que un “matrimonio” es un sistema que se guía por las leyes de la física clásica. Sin embargo proponer que esto no es aplicable a un sistema cuántico es una interpretación del tipo de las de Dirac. Como partidario del argumento de Einstein, Podolsky y Rosen; donde la lógica clásica sigue siendo válida, no utilizaré el término parión. A este respecto personalmente no pienso que la teoría cuántica sea incompleta (que es la conclusión del argumento), sino en un acto de fe, creo en la interconexión de todos los sistemas, no creo en la separabilidad de todos los sistemas.

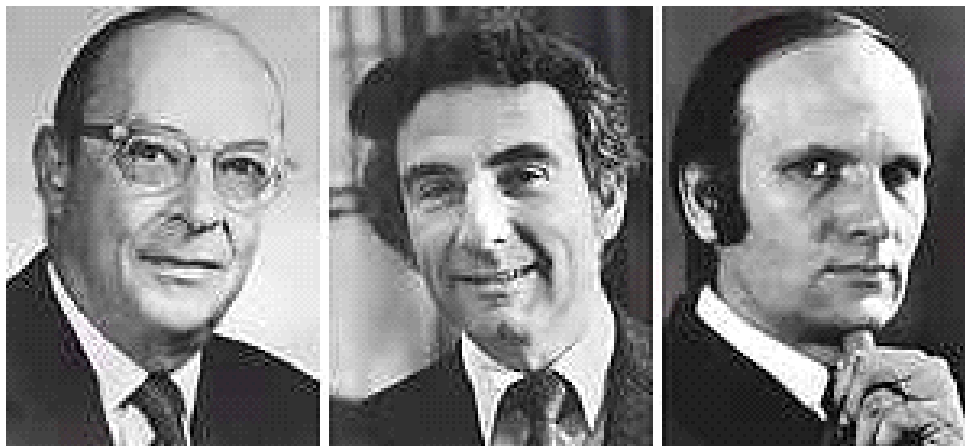


Fig. A1.3 De izquierda a derecha los Nobel de física en 1972 Bardeen, Cooper y Schrieffer. ISCO International <http://www.superconductors.org/History.htm> 7.II. 2006, 17:30.

De esta manera se encontró un nuevo significado a la longitud de coherencia, ξ , definiéndola como la distancia que hay entre los electrones del par de Cooper. Esta distancia es del orden de nanómetros¹⁵, mientras que las distancias interatómicas son del orden de angstrom.

A1.4 El estado intermedio¹⁶

La fase sólida y la superconductor pueden coexistir en equilibrio. De manera que la sólida existirá en zonas cilíndricas delgadas distribuidas entre todo el bloque superconductor. De esta manera el campo magnético inducido puede penetrar del material gracias a la presencia de estas zonas.

De hecho, la energía libre del sistema, para una configuración como la mencionada, es menor que la correspondiente a cuando todo el material está en estado sólido y también lo es si se compara con la energía libre que tendría si todo el material estuviera en estado superconductor.

Entonces recibe el nombre de estado intermedio cuando coexisten fases sólidas y superconductoras por efectos debidos solamente a la geometría de la muestra. En este fenómeno el campo crítico H_c ya ha sido alcanzado en el interior de la muestra aun cuando no lo haya sido en la superficie.

Aun queda mucho por investigar, citando a Robert Cava en una entrevista en 1986, "No sabemos hacia dónde va la superconductividad; es emocionante y creo que al mismo tiempo atemorizante."

¹⁵ Algunos autores dicen que incluso del orden de micras, 10^{-4} m, comentado en Magaña Solís, "Los superconductores" FCE. México. 1997. pp. 46.

¹⁶ Este fenómeno sólo se ve en superconductores tipo I, y no debe confundirse con el estado mixto presente los superconductores tipo II.

Anexo II

Los superconductores tipo I

“Mariko-san, it was your karma to die gloriously
and live forever. Anjin-san, my friend,
it is your karma never to leave this land.
It is mine to be Shōgun”¹

Shōgun a novel of Japan. Chapter 61, James Clavell



Fig. A2.1 Heike Kamerlingh Onnes. Tomada de Netherlands Academy of Science and Art. <http://www.knaw.nl/waals/kamerlingh.html>. 7.II.2006, 17:45.

Mas había otras dos posibilidades, que las impurezas jugaran un papel, o que al bajar T, los electrones dejaran de moverse y quedaran anclados al catión.

Kamerlingh Onnes pensó que había confirmado su idea cuando observó la ρ del mercurio a 4.22 K. Sin embargo la inesperada suerte de Holst, lo hizo reconsiderar. Dopó con oro y cadmio al mercurio, y aún así la resistividad desaparecía. Había encontrado un conductor perfecto.

Sin embargo una corriente de 1000 A/mm² a 2.45 K bastaba para que el mercurio volviera al estado eléctrico normal. En diciembre de 1912 descubrió que otros metales, los cuales estaban hechos en tiras, eran superconductores. Sn, $T_c = 3.8K$, Pb $T_c = 6 K$.

Fue en la Universidad de Leiden (Holanda), en 1911 cuando un joven estudiante que trabajaba para Heike Kamerlingh Onnes (fig. A2.1) llamado Gilles Holst (fig. A2.2) descubrió fortuitamente la superconductividad. Estaba midiendo la resistividad eléctrica (ρ) del mercurio a una temperatura menor de 4.22 K²; cuando bajó a 4.15 K ésta desapareció abruptamente.

Tres años antes Kamerlingh Onnes había logrado licuar el He (fig. A2.3) y había decidido investigar como variaría la resistividad eléctrica a bajas temperaturas. En ese tiempo se creía que al bajar la T se vería si la ρ se debía a las vibraciones de la red, ya que en este caso la ρ seguiría bajando, esta era la hipótesis que Kamerlingh Onnes creía.



Fig. A2.2 Gilles Holst. Tomada de Holst Memorial Lectura, <http://www.nikhef.nl/~ed/NNV/ANVANG/holst.html>. 5.II.2006, 17:53

¹ “Honorable Mariko fue tu karma morir gloriosamente y vivir para siempre. Honorable Piloto, mi amigo, es tu karma nunca dejar esta tierra, es el mío ser Shogun.”

² Temperatura de evaporación del helio.

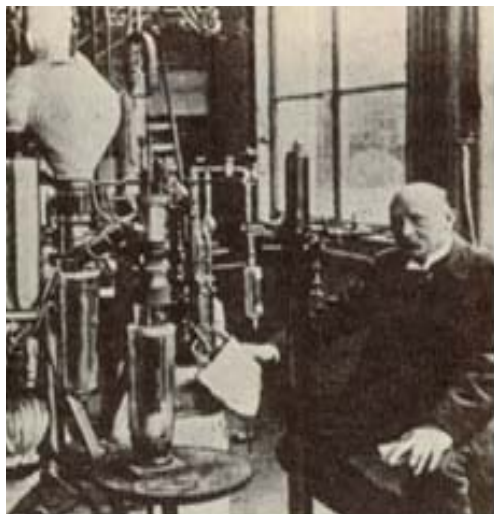


Fig. A2.3 Equipo de licuefacción de Kamerlingh Onnes. Él llevó a cabo la primera licuefacción del He. Tomada de Universiteit Leiden, <http://www.430jaar.leidenuniv.nl/index.php3?c=109>. 7.II.2006, 17:55.

El departamento técnico de Leiden facturó entonces los dos primeros solenoides superconductores. En septiembre de 1913, Kamerlingh Onnes predijo que los superconductores podrían generar campos de 10 T.³

Luego en Chicago observó que un campo magnético de 500 G, desarrollado en un solenoide hacía desaparecer la superconductividad.

Para 1914, Leiden había producido curvas de resistencia eléctrica como función de campo aplicado. Encontrando la relación empírica:

$$H_c(T) = H_{c0}(1 - (T/T_c)^2)$$

Fue dos años después cuando Silsbee analizó los datos de Leiden. Lo que era evidente es que la corriente crítica (I_c) era muy baja para todos estos materiales. A continuación haremos una revisión de los superconductores tipo I:

A2.1 Elementos metálicos superconductores

Walther Meissner (Meißner) y su equipo en el Technische Reichsanstalt (PTR), encontraron toda una serie de metales superconductores. La fig. A2.4 muestra los elementos químicos metálicos que son superconductores. Algunos de ellos para serlo necesitan de alta presión. Fue hasta la aparición de la teoría de Landau (Ландау), y la interpretación de Abrikosov (Абрикосов), que esos materiales recibieron el nombre de superconductores tipo I.

La teoría describía un parámetro llamado de Ginzburg-Landau:

$$\kappa = \lambda / \xi$$

que relacionaba la longitud de coherencia con la longitud de penetración.⁴ Si el parámetro era tal que

$$\kappa \leq 2^{-1/2}$$

Entonces el material era un superconductor tipo I⁵, esto significaba que la longitud de penetración era mayor que la longitud de coherencia. La superconductividad en muchos metales se explica perfectamente por la teoría de los pares de Cooper.

³ Para tener una idea de la magnitud que esto representa recordemos que el imán permanente en forma de herradura tiene una densidad del flujo de 0.1 T.

⁴ Tomado de Yesenia Arredondo León "Introducción a los superconductores" Facultad de Ciencias. UNAM. México. 2002. pp. 20.

ELEMENTOS SUPERCONDUCTORES CONOCIDOS

■ AZUL = A PRESIÓN AMBIENTE
■ VERDE = SÓLO BAJO ALTA PRESIÓN

1A	1	H	IIA																	III A	IV A	VA	VIA	VIIA	0
	2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VII	IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
	6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
	7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112												

* Serie de Lantánidos	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ Serie de Actínidos	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- ELEMENTOS SUPERCONDUCTORES TIPO 2
- CONFIGURADO COMO NANOTUBOS ALINEADOS DE UNA SOLA CAPA

Fig. A2.4 Tabla periódica que muestra los elementos que por si solos presentan superconductividad a presión alta o normal. El tecnecio, vanadio y niobio técnicamente son superconductores tipo II. El carbono no es superconductor en sus formas alotrópicas de diamante, grafito y carbono amorfo, , sin embargo es superconductor a 15 K cuando esta configurado como nanotubos altamente alineados de una sola capa. Tomado de Type 1 Superconductors.htm. <http://www.superconductors.org/Type1.htm> 7.II.2006, 18:01.

A2.2 Soluciones sólidas superconductoras

Las primeras disoluciones sólidas fueron hechas en los experimentos de Kamerlingh Onnes realizados por Gilles, que probaron que seguía existiendo el estado superconductor aun cuando se añadían impurezas de Au o Cd⁶.

Después Wander Johannes de Haas vio que la solución sólida de bismuto en oro 4%, tenía una $T_c = 1.9$ K, a un cuando estos elementos por sí solos no eran superconductores a presión ambiente⁷.

⁵ Como se observa en la fig. A2.3, no todos los metales son superconductores tipo I.

⁶ Sin embargo debe tenerse en cuenta que esto depende de la naturaleza magnética de la impureza por ejemplo el Fe y el Mn suprimen la superconductividad al estar presentes en cantidades verdaderamente mínimas. Un fenómeno parecido es el que se efectúa en películas delgadas de metal en estado sólido normal que están sobre un metal superconductor, en este caso la película también es superconductor. Ver: Magaña Solis, “Los superconductores” FCE. México. 1997. pp. 68-69.

⁷ De Haas, W. J., van Aubel, E. and . Voogd, J. “A superconductor consisting of two non-superconductors”. *Akademie der Wetenschappen, Amsterdam, Proceedings*, **1929**, 32, 730.

A2.3 Aleaciones superconductoras

Al final de la década de los 20's, Meissner (Meißner) descubrió que la aleación de Nb-47% en peso, en Ti era superconductor⁸; hoy en día éste es el superconductor comercial más importante usado en sistemas de imágenes de resonancia magnética. Sin embargo, tanto las aleaciones superconductoras como las sales superconductoras en realidad son superconductores tipo II, las pongo en este capítulo ya que cuando se descubrieron no existía dicha clasificación.

A2.4 Sales superconductoras

Un resultado similar al de de Haas fue encontrado por Meissner (Meißner) en el sulfato de cobre con una T_C de 1.1 K. en este caso un aislante, el azufre, había sido combinado con un conductor, el cobre, para producir superconductividad⁹. De nuevo ninguno de los dos elementos por si mismo era superconductor.

El grupo comandado por Meisner (Meißner) encontró un número largo de carburos y nitruros superconductores. Uno de ellos fue el NbC con $T_C > 10$ K.

Finalmente tenemos que recordar que los superconductores tipo I, son superconductores de baja temperatura crítica. ¡Más, cuidado, lo inverso no es cierto!

Si Holst no hubiera descubierto la superconductividad, en poco tiempo alguien más lo hubiera hecho; pero parafraseando a Pasteur, la suerte es de quienes son buenos observadores. Generalmente el nombre de Gilles Holst¹⁰ es omitido de la historia del desarrollo de los superconductores; pero finalmente fue él, el que estuvo en el momento adecuado, en el lugar adecuado¹¹, para ver por primera vez que la resistencia eléctrica se desplomaba a cero.

⁸ Meißner, W., Franz, H. "Messungen mit Hilfe von flüssigen Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium" Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Mitteilung. Deutschland. 1930. p. 558-559. El título del libro traducido al español sería: "Medidas con ayuda de helio líquido. VIII. Superconductividad del niobio."

⁹ Meißner, W. "Messungen mit Hilfe vo flüssigem Helium. V. Suprleitfähigkeit von Kupfersulfid". Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Mitteilung Deutschland. 1929. p. 571. El título del libro traducido al español sería: "Medidas con ayuda de helio líquido. VIII. Superconductividad del sulfuro de cobre."

¹⁰ Holst (1886-1968) trabajó bajo la tutela de Kamerlingh Onnes de 1910 a 1913, luego para la Philips de 1914 a 1946, donde fue el primer director del Nat Lab en Eindhoven, el laboratorio de física de esta compañía. Ahí fue uno de los primeros en desarrollar e innovar en el campo de la tecnología de los rayos X aplicada a la medicina, mejorando los equipos y la instrumentación. K. Boersma "Tensions within an Industrial Research Laboratory: The Philips Laboratory's X-Ray Department between the Wars" Enterprise and Society **2003** 4.1 65-98.

¹¹ Por ejemplo un joven estudiante alemán, había pedido trabajar en el laboratorio de Kamerlingh Onnes . Más fue rechazado. En 1905, escribió tres artículos que revolucionaron la física. Citado en: "Dahl, P. F. Superconductivity: Its historical roots and development from mercury to the ceramic oxides." American Institute of Physics". U. S. A. 1992.

Anexo III

Los superconductores tipo II

“Нас тянет вопреки земным запретам
К друг к другу через тысячи “нельзя”,
Ты улетишь опять туда, где лето,
Я, как всегда, останусь ждать тебя.”¹
Чёрный дрозд и белый аист, . Лилия Виноградова



Fig. A3.1 Shubnikov (Шубников) descubridor de los superconductores Tipo II, Tomada de Superconductivity and Magnetism <http://homepages.cae.wisc.edu/~plee/superconductor-history.htm>. 9.II.2006, 17:07.

Algunas hipótesis en historia y sociología proponen que los mayores avances tecnológicos y científicos ocurren durante las guerras. Los hechos históricos sobre la superconductividad son un ejemplo de que esto no es cierto.

Cuando en 1933 Meissner (Meißner) y Ochsenfeld publicaron su experimento² en *Naturwissenschaft*³, la interpretación del fenómeno no fue inmediatamente clara, un intenso debate comenzó en la comunidad científica. La política nazi estaba reconfigurando a la comunidad científica, Johannes Stark había sido nombrado presidente del Reichsanstalt y había declarado que la noción judía del electrón para explicar el efecto Meissner (Meißner), tenía que cambiarse por la suya; una estructura en forma de anillo actuando como una corriente superconductora. Von Laue reclamó sobre esto a Meissner (Meißner), quien todavía era miembro del Reichsanstalt; y llevó la protesta, enfrentando cara a cara a Stark. En septiembre de

1934 la sociedad física alemana, encabezada por Debye, declaró entorno al efecto Meißner (Meissner), estar de acuerdo con la idea de Stark y que eran estas supercorrientes en la superficie las que creaban dicho efecto.⁴

Mas, Meißner (Meissner), quien era un meticuloso experimentador, no estaba convencido de que el diamagnetismo fuera una característica del estado superconductor. En 1935, en Kharkov Шубников (Shubnikov) (fig. A3.1) experimentó con cristales de $PbTi_2$, los cuales exhibían una progresiva penetración del campo magnético en el superconductor. Esto hizo pensar a L. D. Landau (Л. Д. Ландау)(fig. A3.2) que el resultado de Meissner (Meißner) no era general.

¹ “Nos arrastramos contra prohibiciones terrenales, hombro a hombro a través de miles “imposibles”, otra vez vuelas sin retorno hacia allá, donde en el verano, como siempre te estaré esperando.”

² Sobre el estudio de las propiedades magnéticas del estaño.

³ Meißner, W. Ochsenfeld. *Naturwissenschaft* **1933**, 21, 787.

⁴ Georges Ways and “Cold (and Hot) Wars: Superconductivity and Society, from Weissberg-Cibulsky 1931 to the 2003 Nobel prize” www.physica-status-solidi.com. 9.II.2006, 11.41.



Fig. A3.2. Foto tomada en la primer conferencia de la Academia de Ciencias de la URSS, en 1937 en Kharkov, la última foto antes de los arrestos; de izquierda a derecha A.I. Leipunski (А. И. Лейпунский), I.S. Vavilov (И. С. Вавилов), A.F. Ioffe (А. Ф. Иоффе); L.D. Landau (Л. Д. Ландау); L.V. Shubnikov (Л. В. Шубников). Tomada de Georges Waysand "Cold (and Hot) Wars: Superconductivity and Society, from Weissberg-Cibulsky 1931 to the 2003 Nobel prize". Phys. stat. sol. (c) z, No. z (2004) / www.physica-status-solidi.com. 15.VIII.2005, 12:25. (2004)

De esta manera Landau (Ландау) iba creando su idea de un parámetro de orden. Lo que años más tarde lo llevó a desarrollar su teoría sobre la superconductividad.

Lo cierto es que Shubnikov (Шубников) había descubierto los superconductores tipo II. En ese tiempo, durante el gobierno de Stalin⁵ y dado el ambiente político que se vivía, la NKVD (НКВД)⁶ arguyendo que los laboratorios gastaban demasiado dinero ofreció su protección tomando el control de estos. La tensión fue aumentando, las comunicaciones de Kharkov con Cambridge fueron poco a poco cerradas.

Para 1937, Shubnikov (Шубников) junto con otros tres científicos⁷ fue arrestado. Casi todos los investigadores en Kharkov habían criticado al régimen de Stalin. Los mismos Joliot-Curie y Einstein desde el extranjero pidieron a Stalin que no prosiguiera con su política en Kharkov.

⁵ "Сталин", en alfabeto cirílico. En este caso dado lo conocido que es este nombre en occidente, lo dejaremos en alfabeto latino.

⁶ Policía secreta precursora de la KГВ. (KGB)

⁷ Лейпунский (Leipunski), Houtermans y Weissberg, los dos últimos fueron liberados en 1940 al gobierno Nazi. Houtermans gracias a la intervención de Von Laue fue mandado a los laboratorios privados Ardenne para hacer física nuclear. Weissberg, fue encarcelado, torturado y mandado al ghetto de Krakow, donde escapó. Mas tarde se unió a la resistencia polaca.



Fig. A3.3 Ginzburg, (Гинзбург) a la edad que recibió el Nobel. Tomada de Виталий Гинзбург: Главное - придумать эффектик <http://stra.teg.ru/lenta/innovation/93>. 2.9.II.2006, 6:34.

Shubnikov (Шубников) había muerto sin que su trabajo hubiera trascendido, sin embargo cuando a mediados del siglo veinte, Landau (Ландау) junto con Ginzburg (Гинзбург) (fig. A3.3) lanzaron su teoría fenomenológica sobre la superconductividad se pudo llegar a los siguientes casos⁹.

$$K \leq 2^{-1/2} \text{ y } K \geq 2^{-1/2}$$

El segundo caso no tenía interpretación, hasta que Abrikosov (Абрикосов)¹⁰ (fig. A3.4) mostró que esto conduciría a la existencia de nuevos materiales superconductores, los de tipo II. El legado de Shubnikov (Шубников) apenas se comprendía.

El 28 de noviembre de 1937, el gobierno soviético dictó sentencia de 10 años contra Shubnikov (Шубников) pero fue asesinado al poco tiempo.⁸

El 28 de abril de 1938, otros científicos entre los que estaba Landau (Ландау) fueron arrestados; al mismo tiempo la teoría de la superfluidez apareció publicada en Nature, gracias a que en Cambridge, Allen y Missener habían seguido las investigaciones que Kapitza (Капица) había iniciado.

Ahora todo su equipo de investigadores que podía explicarla, estaba en la cárcel. Dos años después y bajo promesa de no realizar ninguna actividad revolucionaria, Landau (Ландау) fue liberado.

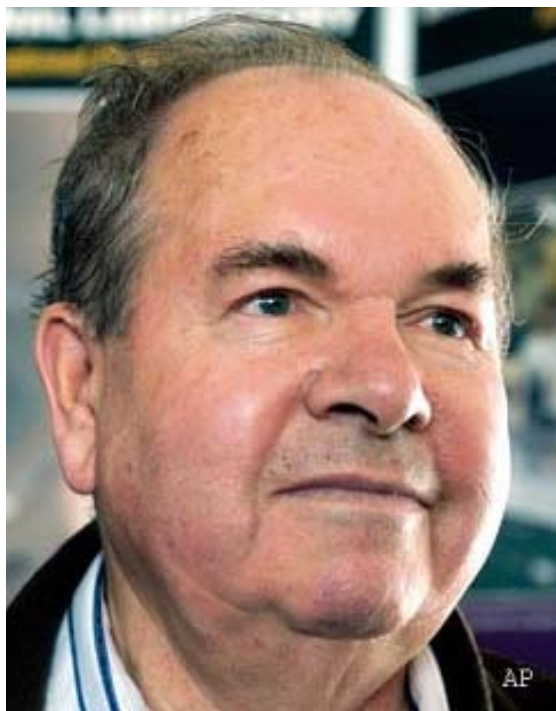


Fig. A3.4 Abrikosov (Абрикосов) alumno de Шубников. Tomada de Виталий Гинзбург: Главное - придумать эффектик <http://stra.teg.ru/lenta/innovation/93>. 2.9.II.2006, 6:34.

⁸ Se ha dicho que Al parecer Шубников (Shubnikov) no murió en 1938, sino hasta 1945. Балабекян, О. И. “Лев Васильевич Шубников”. *Успехи Физических Наук* **1966**, 89; 321-325. La referencia traducida es; Balabekian, O. I. “Lev Vasilievich Shubnikov” *Resultados de Ciencia Física* **1966**, 89; 321-325.

⁹ Referirse al anexo II de esta tesis, página 101.

¹⁰ Premio Nobel 2003 de física, junto con Leggett y Ginzburg (Ginzburg) por “sus contribuciones pioneras en el campo de superconductores y súperfluidos.”



Fig. A3.5 Brian D. Josephson, quién propuso que una corriente eléctrica podría fluir entre dos superconductores a través de un aislante. Tomado de ISCO International <http://www.superconductors.org/History.htm> 7.II. 2006, 17:30.

El 1962 un graduado en Cambridge, llamado Brian D. Josephson (fig. A3.5) predijo que la corriente eléctrica podría fluir entre dos superconductores, aún cuando estuvieron separados por un no superconductor o un aislante. Su predicción fue confirmada en 1972.

Todo estaba listo para que la profecía se cumpliera. En 1986, Georg Bednorz y Alex Muller (fig. A3.6, izq.) redescubrieron los superconductores de tipo II, al ver que el $(\text{La,Ba})\text{CuO}_4$, tenía una $T_C = 30$ K. En 1987 Paul Chu, (fig. A3.6, der.) descubrió que la T_C del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ podía ser aumentada a 57 K, si se aplicaba presión al material.

Con esta idea en la mente buscó la manera de crear una presión interna en el material, lográndolo al sintetizar el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ con una T_C de 92 K. Ahora, no sólo teníamos superconductores tipo II, sino superconductores de alta T_C .



Fig. A3.6, De izquierda a derecha, Bednorz y Muller, descubridores del $(\text{La,Ba})\text{CuO}_4$; Paul Chu, descubridor de los superconductores de alta temperatura, al sustituir con Y el lantano en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Tomadas de ISCO International <http://www.superconductors.org/History.htm> 7.II. 2006. 17:30.

A3.1 El Estado Mixto

En 1957, Abrikosov (Абрикосов) postuló como característica esencial de los superconductores tipo II, el hecho de que presentaran una energía superficial negativa para fronteras que separan la parte que se encuentra en estado normal de la parte que se encuentra en estado superconductor, dentro de un mismo material.

De este modo quedaba claro que era más conveniente tener una frontera lo más grande posible, porque así disminuiría la energía total del material. A esta característica, que en efecto presentan estos materiales se llama: estado mixto.

Esto implica que cuando a un material superconductor se pone bajo la influencia de un campo magnético, el material toma entonces la configuración de energía libre total mínima, es decir aparecen zonas que se encuentran en estado normal.¹¹

El material en el estado mixto es atravesado por finos cilindros en estado normal, que son paralelos al campo magnético aplicado y están distribuidos de manera que adoptan una cierta periodicidad triangular. Así dentro de cada uno de estos cilindros, llamados núcleos, el número de superelectrones tiende a cero. A continuación haremos una revisión de los superconductores tipo II.

A3.2 Cupratos superconductores

A3.2.1 Estructura

Su fórmula química general es $A_m E_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+m+2+y}$ ¹² donde A es un metal representativo y E es un alcalinotérreo. La figura A3.7, muestra la estructura general, apreciándose que el bloque conformado por los planos EO/(AO_x)_m/EO actúa como reservorio de carga; mientras que los planos de (CuO₂/Ca/)_{n-1}CuO₂ son los bloques activos donde se presenta la supercorriente.

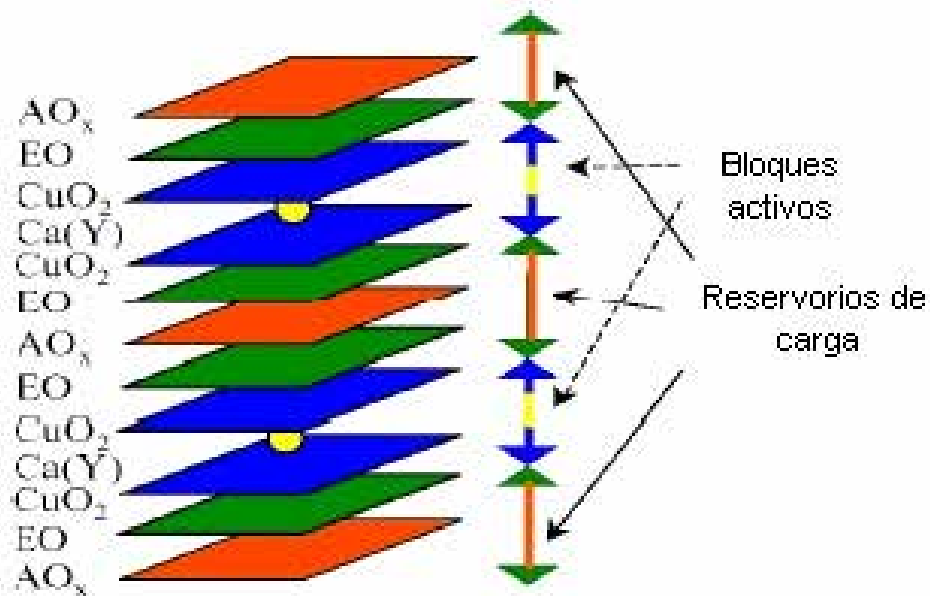


Fig. A3.7 Estructura general de los cupratos, donde se muestra los bloques activos y los reservorios de carga. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicknagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

¹¹ No se debe confundir el estado mixto con el estado intermedio, pues este último depende de la geometría de la muestra, mientras que el primero es una característica intrínseca de los superconductores tipo II.

¹² Convenientemente abreviado $A_m 2(n-1)n$

Los superconductores tipo II

Los cupratos se clasifican en familias con base al elemento *A*, es decir son referidos como *A*-SAT (superconductores de altas temperaturas), por ejemplo Bi-SAT. El más famoso de estos superconductores es el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-13}$ el cual fue el primer superconductor con una temperatura crítica cercana al punto de ebullición del nitrógeno.

En este cristal (fig. A3.8) el calcio se sustituyó completamente por el Y ocasionando que en los planos de CuO_2 exista una carga negativa extra, ya que la valencia del Y es 3+.

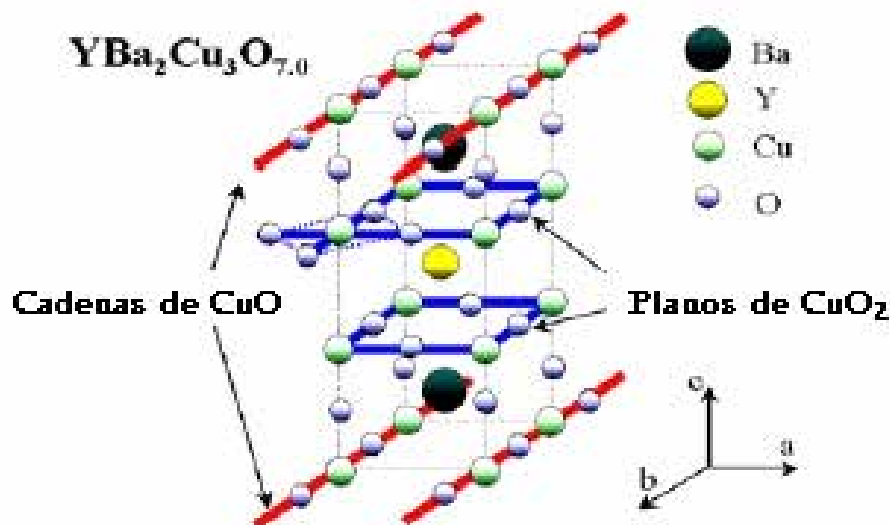


Fig. A3.8 Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicknagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

En los compuestos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁴ donde R es un elemento de tierras raras, la contracción lantánida hace que los planos de CuO_2 estén más alejados entre sí, esto da el efecto de una presión interna sobre dichos planos.

Otras modificaciones que ha habido en este tipo de materiales es la sustitución del oxígeno por elementos más electronegativos como el cloro o el flúor.

Cabe señalar que el superconductor con la temperatura crítica más alta ha sido el Hg-1223, con 135 K a presión normal, y 164 K a 30 GPa.

A3.2.2 Variación de la temperatura crítica en función de la estructura

Experimentalmente se ha visto que la temperatura crítica se optimiza cuando para un superconductor $\text{Am}_{2(n-1)n}$, se incrementa de $n = 1$ a $n = 3, 4$, y vuelve a bajar la temperatura crítica para $n > 4$.¹⁵ Desgraciadamente no existe hasta ahora una técnica para asegurar una cantidad alta de oxígeno cuando se hace síntesis con este número de capas; impidiéndose saber

¹³ También llamado "YBCO" o "Y-123" ($\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$).

¹⁴ Convenientemente abreviado "RBCO", "RE-123"

¹⁵ Caponni, J. J.; Tholence, J. L.; Chaillout, C.; Marezio, M.; Bordet, P.; Chenavas, J.; Loureiro, S. M.; Antipov, E. V.; Kopnina, E.; Gorius, M. F.; Nunez-Regueiro, M.; Souletie, B.; Radaelli, P.; Gerhards, F. *Physica C* **1994**, 146, 235-240.

si realmente al aumentar el número de planos de CuO_2 no llegaríamos a temperaturas más altas. Otra variable a considerar es el pequeño incremento en la temperatura crítica en los RE-123 SAT, debida al incremento en la distancia interplanar entre los planos de CuO_2 dentro del bloque activo. Muy a nuestro pesar, este tipo de superconductores con iones grandes como el La^{3+} , Nd^{3+} hace la oxigenación difícil. Más aún dado que su tamaño es similar al del bario empieza haber desorden entre los cationes comenzando a ocuparse sitios que no les corresponden.

Otras variables como el desorden en los 214-HTS, producido por los oxígenos debido a la falta de los planos de BaO o SrO alrededor de los planos de CuO_2 o el desorden en los sitios cristalográficos del Sr, en los Bi-HTS, sólo disminuyen la temperatura crítica. Mientras que en los sistemas $\text{A-m}_{2(n-1)n}$, la temperatura crítica aumenta conforme A se sustituye por un elemento más electropositivo.¹⁶

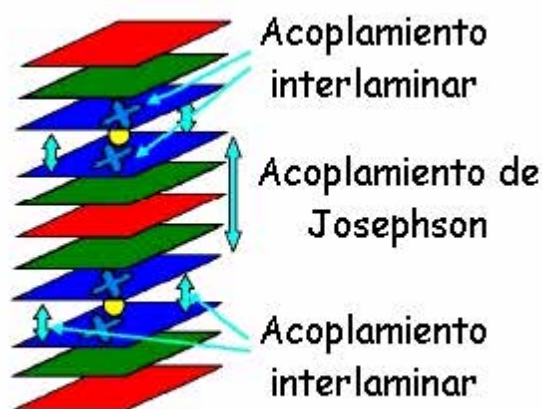


Fig. A3.9 Los diferentes acoplamientos que se dan en el material. En este caso la superconductividad, es un fenómeno bidimensional. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicky "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

Por lo expuesto anteriormente se piensa que la superconductividad es un fenómeno bidimensional que se da en los planos de CuO_2 .

De esta manera se percibe que el acoplamiento superconductor intraplano es mayor que el interplano, y a su vez, esto es mucho mayor que el que se da entre los bloques activos. Por cierto, este último se explica con base en el efecto Josephson (fig. A3.9)

Durante mucho tiempo se pensó de los planos $\text{EO}/(\text{AO}_x)_m/\text{EO}$ actuarían como una especie de pilas, así como un espacio donde guardar cationes y oxígenos dopados. Sin embargo, al parecer, son capaces de transmitir por tunelaje los pares de Cooper.

A3.2.3 Simetría del parámetro de orden

Los cupratos han sido establecidos como ejemplo de un parámetro de orden superconductor de simetría de onda d^{17} , esto se sabe por experimentos realizados sobre películas delgadas epitaxiales superconductoras orientadas en el eje c las cuales están sobre sustratos compuestos de tres partes de monocristales con diferente orientación sobre el plano, forzando a las películas a un alineamiento sobre los ejes a - b del cristal. (fig. A3.10)

¹⁶ Esto no sucede cuando se sustituye por Au. Acha, C.; Loureiro, S. M.; Chaillout, C.; Tholence, J.L.; Caponni, J.J.; Marezio, M.; Nunez-Regueiro, M. *Solid State Comm.* **1997**,102, 1.

¹⁷ Wollman, D.A.; Van Harlingen, D.J.; Giapintzakis, J.; Ginsberg, D.M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**,74, 797.

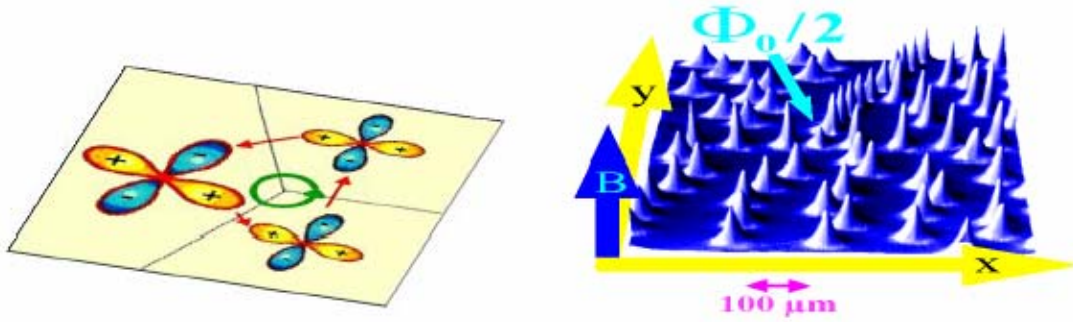


Fig. A3.10. Izq. Idea básica del experimento que verifica la simetría $d_{x^2-y^2}$. Der. Distribución espacial del flujo magnético en Bi-2212 depositado en un sustrato tricristalino, bajo un campo aplicado de 3.7 mG. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicknagl “Superconducting Materials”. Springer Verlag. Germany. 2004.

En este caso la condición de frontera que se impone para que el parámetro de orden superconductor conecte a los tres orbitales $d_{x^2-y^2}$ es una transición π sobre cualquier zona alrededor del punto de unión de las tres películas. Sin embargo para aquellos superconductores dopados electrónicamente esto no es del todo claro pero se piensa en una simetría de onda s^{18} .

A3.2.4 Acoplamiento superconductor

Los parámetros superconductores de los cupratos son la longitud de penetración con $\lambda > 100$ nm y la longitud de coherencia con $\xi \sim 1$ nm. Como hemos visto, se piensa que existe en ellos una superconductividad cuasi bidimensional, ocasionando una profunda anisotropía en las propiedades superconductoras.

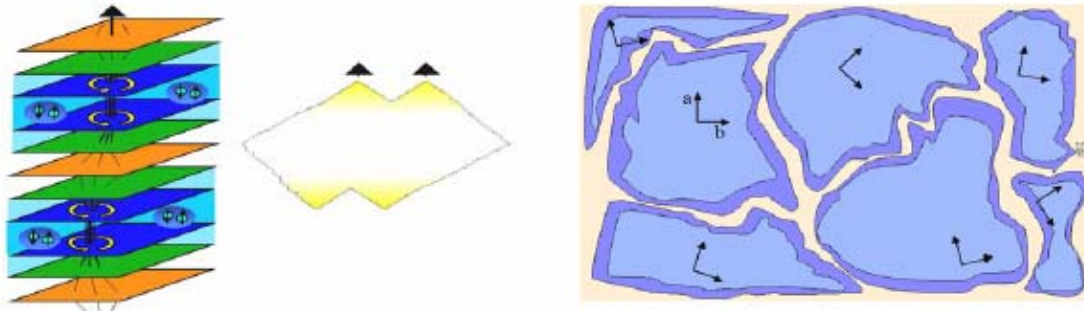


Fig. A3.11 Izq. Cuasi desintegración de las líneas de vórtices magnéticos en vórtices de “emparedado” debido al débil acoplamiento entre capas y el traslape de vórtices vecinos. Der. Esquema de la microestructura de SCAT. Granos diferentemente orientados, separados por regiones de fases secundarias. Además, la pérdida de oxígeno ocurre en las fronteras de grano. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicknagl “Superconducting Materials”. Springer Verlag. Germany. 2004.

Los vórtices introducidos en el material por campos magnéticos, en particular los propios creados por inyectar corriente, necesitan ser anclados; imperfecciones del tamaño de la longitud de coherencia realizan este trabajo al bloquear la superconductividad en esas

¹⁸ Van Harlingen, D.J.; Hilliard, J.E.; Blourde, B.L.T.; Yanoff, B.D. *Physica C* **1999**, 410, 317-318.

regiones. De esta manera los vórtices se estacionan aquí donde ninguna energía necesita ser pagada. Este tipo de imperfecciones es fácilmente encontrado en los cupratos. Por ejemplo para el YBCO dopado, $\xi_{ab} = 1.6$ nm, y $\xi_c = 0.3$ nm la T_C que tiende a 0 K.

Sin embargo la baja ξ_c , es decir, el débil acoplamiento superconductor entre los planos $(\text{CuO}_2/\text{Ca})_{n-1}\text{CuO}_2$ causa nuevos problemas (fig. A3.11). El espesor de los bloques de reservorios de carga es más grande que ξ_c lo que resulta en una baja densidad de pares de Cooper por lo que los vórtices no están bien definidos. Esto conlleva a la desintegración de los vórtices, haciéndolos más delegados requiriendo de centros de anclaje individuales.

Además de esto, hay que recordar que no tenemos generalmente un monocristal. Durante el crecimiento de cada uno de estos granos las impurezas se concentraron en las fronteras de grano, esto por supuesto, impide el paso de la corriente (fig. A3.12). Otro obstáculo es la falta de alineamiento entre los granos, sin embargo, la reducción en la corriente es mayor que la que se daría por la pérdida de la simetría de los orbitales d, lo que implica la pérdida de oxígeno en las fronteras de grano.

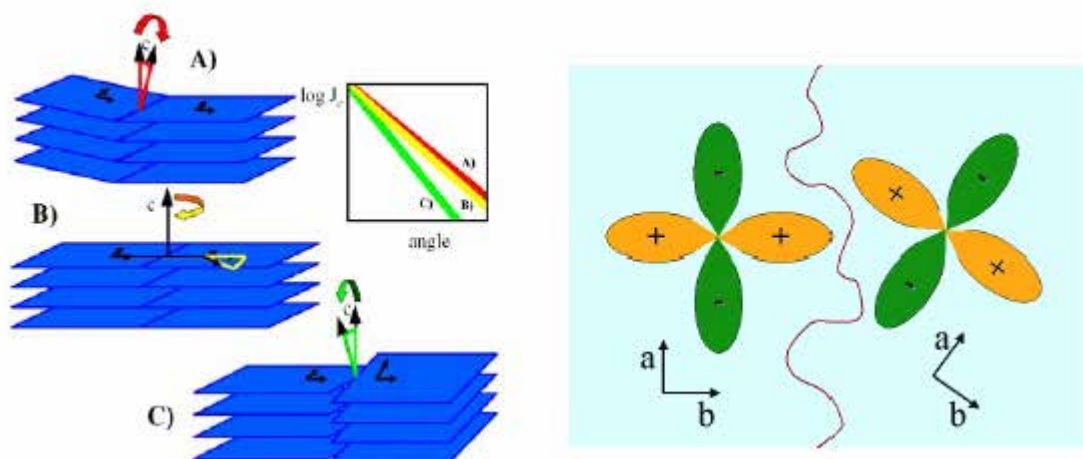


Fig. A3.12. IZQ. Geometrías básicas de las fronteras de grano. La figura representa la observación experimental de la reducción de la corriente J_C como función de la desalineación del ángulo α .

DER. Representación de las fronteras entre los granos superconductores. La falta de orientación de los orbitales d conduce a que se cancelen parcialmente las corrientes. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicknagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

A3.2.5 Principios físicos

En los casi 20 años que han pasado desde el descubrimiento de los cupratos superconductores, se ha logrado una explicación de cómo llegan a tal estado. Se cree que los superelectrones están asociados a las capas de CuO_2 , lo que estaría de acuerdo con los cálculos de la estructura de bandas. Sin embargo en contraste con los resultados (los cuales están basados en la aproximación de electrones independientes) (fig. A3.13 izq.), el compuesto estequiométrico es un aislante antiferromagnético (AF), debido a fuertes efectos de correlación. Los orbitales del cobre 3d están llenos con nueve electrones (configuración d^9 en Cu^{2+}), lo que los hace candidatos al efecto Jahn Teller.¹⁹ La deformación del octaedro de oxígeno, el cual rodea a

¹⁹ El efecto Jean-Teller, es cuando el metal coordinado tiene una configuración de octaedro distorsionado; dos enlaces axiales son más largos o cortos que los otros cuatro. Para mas información sobre el tema ver "A.

cada ion cobre hace al orbital $d_{x^2-y^2}$ el único 3d vacío, acomodándose aquí el único hueco. Entonces el orbital $d_{x^2-y^2}$ del cobre sufre una hibridación con los orbitales $\sigma(p)$ del oxígeno (fig. A3.13, izq.). Debido a la fuerte repulsión coulombiana que se crearía al añadir otro hueco en el sitio del cobre, estos huecos no se pueden mover a los sitios vecinos al cobre. (fig. A3.13, centro). Por esta razón no hay un comportamiento metálico en el compuesto estequiométrico, siendo entonces un aislante. Una fluctuación en la carga genera una interacción de superintercambio que favorece el alineamiento antiparalelo de los espines vecinos. El resultado es un orden de largo alcance AF con una temperatura de Néel²⁰ tal que $250 \leq T_N \leq 400$.

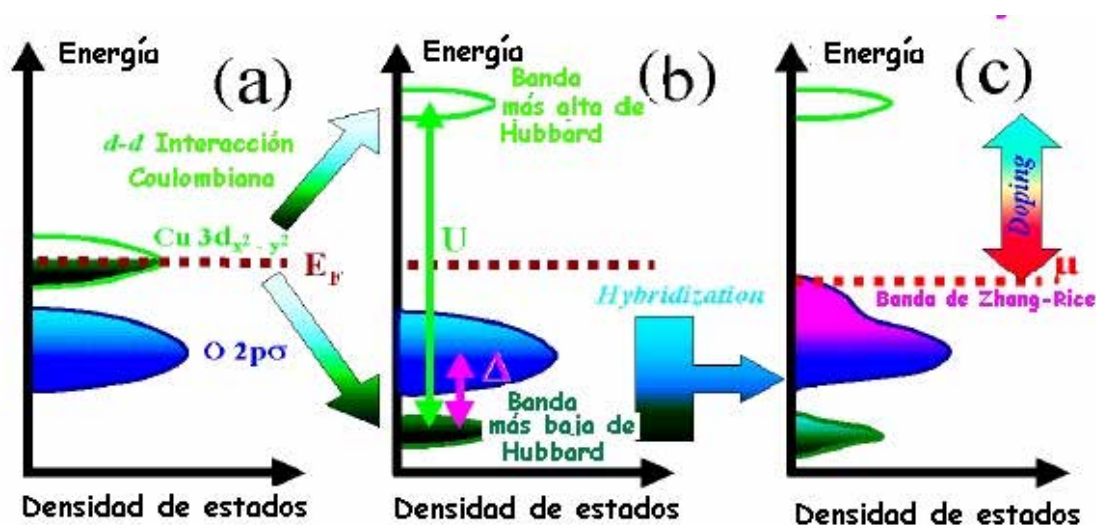


Fig. A3.13 Estructura de bandas para los cupratos que explica su comportamiento aislante.

- (a) Modelo de electrones independientes
- (b) En este modelo se incluyen la repulsión Coulombiana sobre cobre debida a los estados $3d_{x^2-y^2}$.
- (c) Aquí se incluye la hibridación del oxígeno a través de los estados $2p\sigma$ y la banda 3d del cobre, llamada banda de Hubbard.

Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwickyngl "Superconducting Materials". Springer Verlag, Germany. 2004.

Lo que es especial en los óxidos de cobre si los comparamos con los óxidos conductores, es que están compuestos de capas CuO_2 , las cuales forman un sistema AF bidimensional de espín $\frac{1}{2}$, el cual está sujeto a intensas fluctuaciones cuánticas de espín.

La figura A3.14 representa ya sea una carga ausente o un electrón de más. Añadiendo acarreadores de carga, por medio de la variación del contenido de oxígeno o por la sustitución de cationes, la restricción del alineamiento del espín se relaja debido a la interacción de estas partículas adicionales de espín $\frac{1}{2}$ con la red de espines, por lo tanto T_N disminuye y el aislante se convierte en un mal metal.

West. "Basic solid state chemistry. Willey and sons. 2nd Ed. UK.2000. p. 104-105." Y "Raúl Valenzuela. Magnetic Ceramics. Cambridge University Press. Great Britain. 1994. p. 19-22.

²⁰ Temperatura por debajo de la cual un material presenta comportamiento antiferromagnético. Ver: "Raúl Valenzuela. Magnetic Ceramics. Cambridge University Press. Great Britain. 1994. p. 118-121."

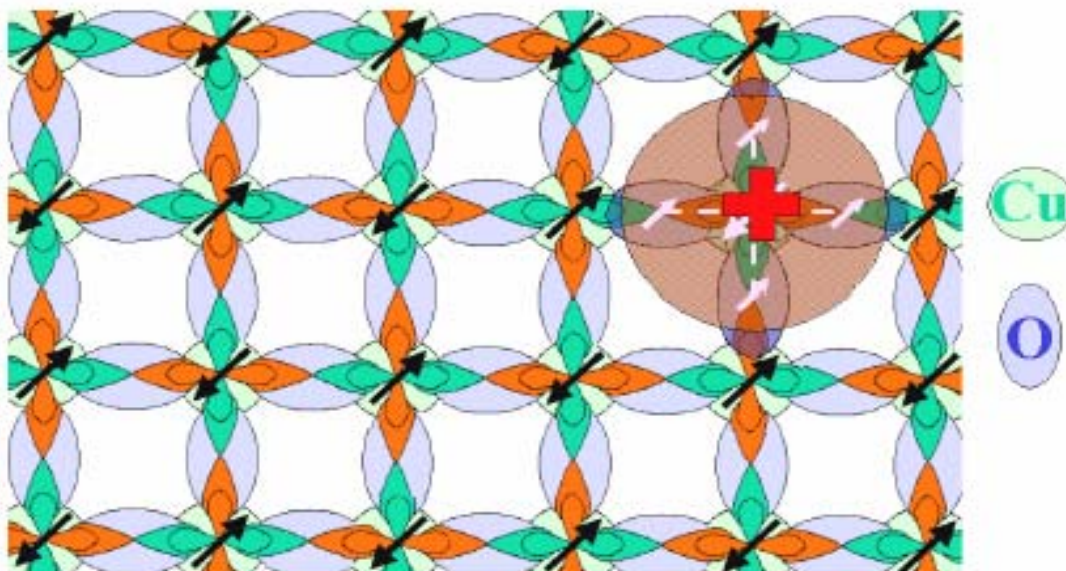


Fig. A3.14 Esquema de la distribución de los espines de los orbitales atómicos en los planos de CuO_2 cuando hay una carga ausente. El hueco comparte el enlace de los orbitales $\sigma(p)$ del oxígeno que rodean al cobre. La orientación antiparalela de los espines da singuletes con carga $+e$ y momento total de espín $= 0$. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwickyagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

Entonces a temperatura ambiente tenemos un incremento de los portadores de carga que es inversamente proporcional a la longitud de correlación AF. A bajas temperaturas, en cambio, se tiene un dramático cambio en el transporte eléctrico, ya que en un pequeño intervalo de dopaje el material pasa de un comportamiento aislante que mejora conforme se baja la temperatura a uno superconductor. Por ejemplo para el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ esto pasa a una concentración crítica de huecos cuando $x = 0.05$ en los planos de CuO_2 . Luego la temperatura crítica sube conforme aumenta x , teniendo la más alta a un dopaje óptimo de $x = 0.16$. Cuando $x > 0.16$ la T_c empieza a caer. (fig. A3.15)

El incremento y caída de la T_c como función del dopaje electrónico lleva a la clasificación en el correspondiente diagrama de fases químico de regiones de "bajo-dopaje" (dopado tipo p) y de "sobre-dopaje" (dopaje tipo n), (fig. A3.15), en el estado superconductor estas regiones tienen el mismo comportamiento, mas no en el estado normal.

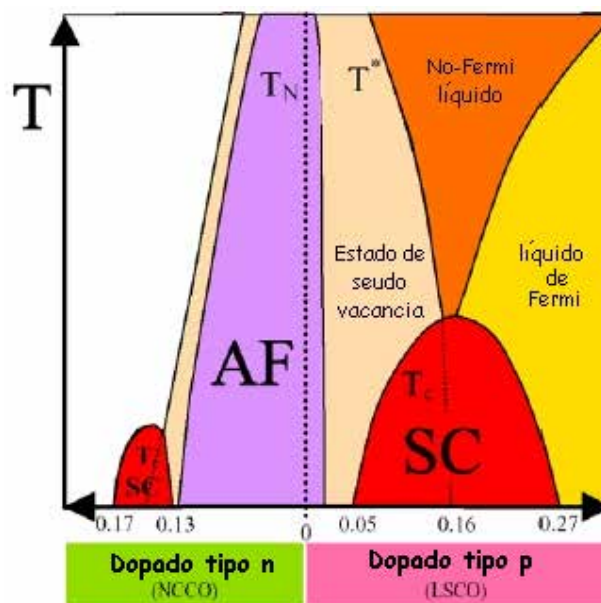
A $T > T_c$, en la zona de bajo dopaje una distribución peculiar en el estado electrónico es observada en la vecindad de la energía de Fermi, pareciéndose a la característica de la energía vacante del estado superconductor (seudo vacancia). Mientras que en la zona de sobre dopaje sólo una vacancia superconductor se identifica.

Así el estado normal para estos materiales es más sorprendente. De hecho parece que existen pares de Cooper arriba de la T_c , como una flotación no coherente en el régimen de bajo dopado mientras que cabría la formación de un estado de pares tipo BCS en el sobre dopado.²¹

²¹ La mayor parte de la información sobre estructura y propiedades de los superconductores para este capítulo fue obtenida de A. Narlikar (Ed.), Hott, Kleiner, Wolf & Zwickyagl "Superconducting Materials. Frontiers in

Fig. A3.15 Representación de las diagrama de fases $T_C = f(x)$, donde x es la cantidad de vacancias de Sr.

El diagrama está dominado por la interrelación de superconductividad y antiferromagnetismo. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicknagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.



A3.3 Superconductores basados en sistemas de carbono

En 1965 la compañía Syntex decidió apostar en a la idea de William Little, profesor de física de la universidad de Stanford que publicó una controvertida teoría de la superconductividad. Él decía que hipotéticamente algunos polímeros orgánicos podrían ser superconductores e incluso serlo a temperatura ambiente. Él proponía la síntesis de una espina dorsal polimérica, conductora y lineal, con moléculas de colorante ramificadas y portadoras de carga eléctrica. Fue Edwin Ullman a quien se le confió esta síntesis. Sin embargo Ullman era escéptico de que pudiera sintetizarse esta molécula.

Contaba con la asesoría de Harden McConell, quien tenía su propia teoría de la superconductividad, la cual está basada en cierto tipo de emparedados de metales. Además estudiaba las propiedades biofísicas los radicales libres. Entonces a Ullman se le pidió que siguiera las dos propuestas para crear superconductores orgánicos. Para 1971, la empresa había decidido abandonar la síntesis del soñado polímero de Ullman pues era muy complicado.²²

Por fin en 1980 se descubrió superconductividad a 0.9 K en el compuesto tetra-metil-tetra-selenio-fulvaleno, $(TMTSF)PF_6$, para suprimir la transición metal-aislante, el material debía estar a una presión hidrostática de 12 kbar. Además de los sistemas que a continuación expondremos, también se ha descubierto (a partir del año 2001), que los nanotubos de carbono incrustados de una matriz de zeolita tienen una $T_C = 15$ K, lo mismo se ha visto en el diamante dopado con boro a una $T_C = 4$ K y en los compuestos de carburo del itrio con una temperatura crítica de 18 K.²³

Superconducting Materials" ..Springer Verlag. Berlin, 2004."

²² Sin embargo esta investigación fue reenfocada en otros campos como la fotoquímica y los radicales libres, por ejemplo se crearon los bloqueadores solares, la detección de morfina en la orina, y más tarde de otras drogas; citado en C. Djerassi "La píldora, los chimpancés pigmeos y el caballo de Degas". FCE, México, 1996. p. 178-183.

²³ Amano, G.; Akutagawa, S.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, 73, 530.

A3.3.1 Sistemas órgano metálicos²⁴ superconductores

A3.3.1.1 Derivados del Tetra-metil-tetra-selenio-fulvaleno

Una variedad de compuestos basados en el (TMTSF)PF₆, han sido sintetizados teniendo temperaturas críticas alrededor de 1 K. Un ejemplo es el (TMTSF)₂ClO₄, que a presión normal tiene un comportamiento metálico y es superconductor a T_c = 1 K.

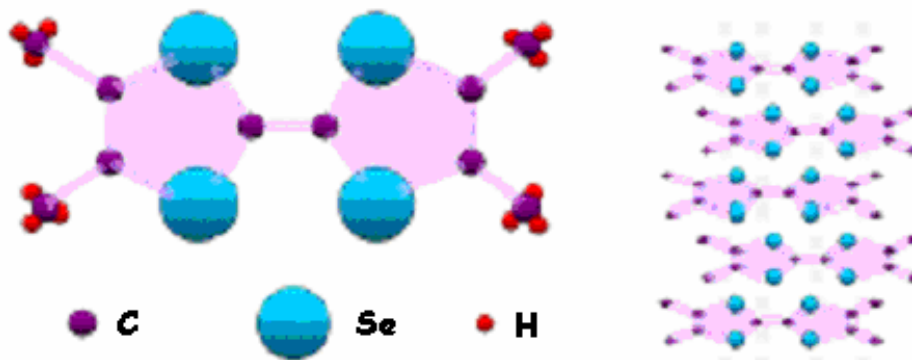


Fig. A3.16 Izq. Molécula de Tetra-metil-tetra-selenio-fulvaleno. Der. Disposición espacial dentro del cristal de las moléculas, las cuales están sobre los planos ab. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicky “Superconducting Materials”. Springer Verlag. Germany. 2004.

La forma general de estos compuestos es (TMTSF)₂X, donde X = PF₆, ClO₄, AsF₆ o TaF₆, o sea un grupo electroattractor. Los moléculas orgánicas están aglomeradas como se muestra en la figura A3.16 der. Como se puede imaginar la conductividad eléctrica en el estado sólido es mucho mayor a través de la pila,²⁵ por lo tanto es un conductor unidimensional, y por supuesto es un superconductor tipo II con propiedades altamente anisotrópicas. Por ejemplo en el (TMTSF)₂ClO₄ la coherencia de Landau (Ландэу) es ζ = 80 nm, mientras que en las dos direcciones perpendiculares es de 35 nm y 2 nm respectivamente.²⁶

A3.3.1.2 Basados en el bis-etileno-ditio-tetra-tiofulvaleno

Llamados compuestos ET, son ejemplos de ellos (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br con una T_c = 11.2 K y el (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ con T_c = 10.4 K, que son altamente anisotrópicos. Sin embargo a diferencia de los (TMTSF)₂X, estos compuestos son conductores en el estado normal bidimensionales. Como superconductores tienen una longitud de coherencia muy corta fuera del plano. Al parecer tienen una simetría de onda d y se les ve como sistemas similares a los cupratos²⁷

Nekane, T.; Mochiku, T.; Kito, H.; Itoh, J.; Nagao, M.; Kumakura, H.; Takano, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2859.

²⁴ En mi opinión los sistemas orgánicos que involucran metales y sobre todo metales de transición, son sistemas órgano metálicos, cuyo estudio excede a los cánones en los que se basa la química orgánica, siendo ésta bajo sus modelos, incapaz de explicar la reactividad de la materia de estos entes.

²⁵ En el sentido de apilar, no de reservorio de carga. Traducido del inglés “stack”.

²⁶ El último valor tiene el mismo orden de magnitud que el parámetro de red en el eje c, así que casi tiene una superconductividad bidimensional.

²⁷ Lee, I. J.; Brown, S. E.; Clark, W. G.; Strouse, M.J.; Naughton, M.J.; Kang, W.; Chaikin, P.M. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 017004.

A3.3.2 Fullerenos superconductores

Su fórmula general es A_3C_{60} , donde A es un átomo alcalino o una tierra rara. (fig. A3.17) Ejemplos de ellos son el Rb_3C_{60} con una temperatura crítica de 29.5 K y por supuesto el fullereno que tiene récord es el Cs_3C_{60} con una $T_C = 40$ K bajo presión. Como es de esperarse su estructura es FCC. Son superconductores de onda s, con, al parecer, fonones intra moleculares que contribuyen en la interacción de pares de Cooper.

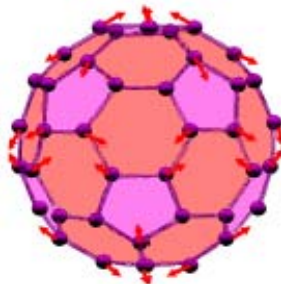


Fig. A3.17 Estructura de la molécula C_{60} , las flechas rojas indican los fonones intramoleculares los cuales se creen son los principales responsables del apareamiento superconductor. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwickyagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

A3.4. Boruros y Borocarbenos superconductores



Fig. A3.18 Robert Cava descubridor de los borocarbenos superconductores en la última década del siglo XX. Tomada de ISI highly cited.com. <http://hcr3.isiknowledge.com>. 9.II.2006, 17:21.

Sorprendentemente estos sistemas son a $T < T_C$ superconductores y ferromagnetos. Cada estado está dado por una corriente de electrones que interactúa débilmente entre ellos, conllevando a un pequeño campo de momento molecular sobre los electrones superconductores.

Los borocarbenos de tierras raras tienen relaciones de brecha anisotrópico de $\Delta_{max}/\Delta_{min} \geq 100$, así que el mecanismo fonón-electrón-fonón ha sido sustituido por una interacción coulombiana anisotrópica.

A3.4.1. Estructura cristalográfica, magnética y superconductor del RNi_2B_2C

Los borocarbenos RNi_2B_2C donde R es un elemento no magnético ($R = Y, Lu, Sc$) ó magnético ($R =$ lantánido en estado R^{3+}) fueron descubiertos en 1994²⁸ (fig. A3.18). La estructura consiste en planos tipo sal de de roca, (fig. A3.19) separados por aglomerados de tetraedros de NiB_4 colocados a lo largo del eje c. Tienen una T_C alrededor de 15 K y se piensa que el mecanismo superconductor es vía electrón-fonón; sin embargo esto no explica la gran anisotropía en la brecha superconductor. Los estados electrónicos en el nivel de Fermi no tienen un carácter

²⁸ Cava, R.J.; Takagi, H.; Zandbergen, H.W.; Krajewski, J.J.; Peck, Jr., W.F.; Siegrist, T.; Batlogg, B.; Van Dover, R.B.; Felder, R.J.; Mizuhashi, K.; Lee, J. O.; Eisaki, H.; Uchida, S. "Superconductivity in RPt_2B_2C " *Nature* **1994**, 367, 252.

cuasi bidimensional $d_{x^2-y^2}$, excluyéndose la posibilidad de una fluctuación antiferromagnética de espín que medie la superconductividad.

Los borocarburos no magnéticos tienen un carácter de onda s y son el punto de referencia para estudiar por separado el efecto de acoplamiento ferromagnético-superconductividad en los borocarburos magnéticos.

En los magnéticos los valores T_C son relativamente altos y la relación T_C / T_N ²⁹ varía sistemáticamente a lo largo de la serie R. En los compuestos RNi_2B_2C donde $R = Dy, Ho$ y E , T_C es casi igual a T_N .

Más aún, la superconductividad y los momentos magnéticos son llevados por diferentes tipos de electrones, llamados electrones itinerantes $3d$, para las capas de Ni_2B_2 y electrones localizados $R^{3+} 4f$ para las capas RC respectivamente. El campo molecular antiferromagnético establece una perturbación periódica del tamaño de la longitud de onda de Fermi, lo que implica la extensión espacial de los pares de Cooper sobre muchos periodos de campos moleculares alternados. El efecto promedio de ésta alternancia es cero y por lo mismo la superconductividad no se suprime. El hecho de que el efecto isotópico sea menor en estos compuestos lleva a sugerir un origen no fonónico sobre la influencia del boro sobre la densidad de carga en las capas de B_2Ni_2 .

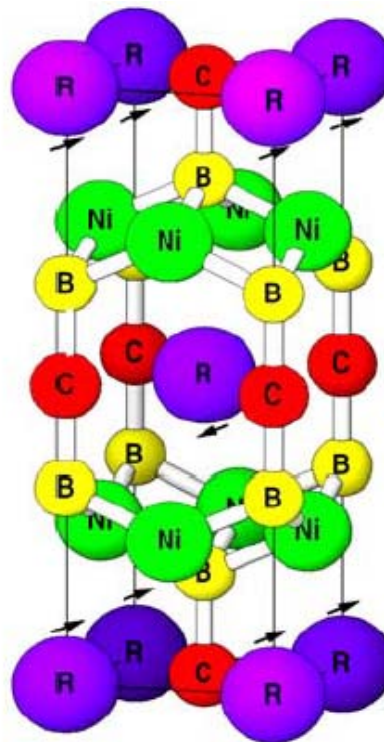


Fig. A3.19 Estructura del RNi_2B_2C ($R = Ho$). Donde se muestra la estructura AF a bajas temperaturas. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicky "Superconducting Materials". Springer Verlag, Germany, 2004.

A3.4.2 Estructura del MgB_2

El 10 de enero del 2001, Akimitsu (Universidad Aoyama Gakuin) anunció el descubrimiento de la superconductividad en MgB_2 a 39 K.³⁰ La estructura cristalina consiste en una capa como la de grafito intercalada con Mg, favoreciéndose la conducción a través de estas capas; de nuevo tenemos una marcada anisotropía.

La observación de dos brechas de energía y la considerable anisotropía en la superconducción, hizo que las investigaciones teóricas trataran de explicar estos hechos en términos de dos bandas superconductoras sobre la base de una larga anarmonicidad del fonón y el acoplamiento con diferentes hojas de bandas de conducción electrónicas.³¹

²⁹ Temperatura de Néel; temperatura de transición por debajo de la cual el material es antiferromagnético.

³⁰ Isotópicamente puro $Mg^{11}B_2$ y $Mg^{10}B_2$ presentan superconductividad a T_C ($Mg^{11}B_2$) = 39.2 K y T_C ($Mg^{10}B_2$) = 40.2 K

³¹ Binnig, G.; Baratoff, A.; Hoenig, H.E.; Bednorz, J.G. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1352.

Los superconductores tipo II

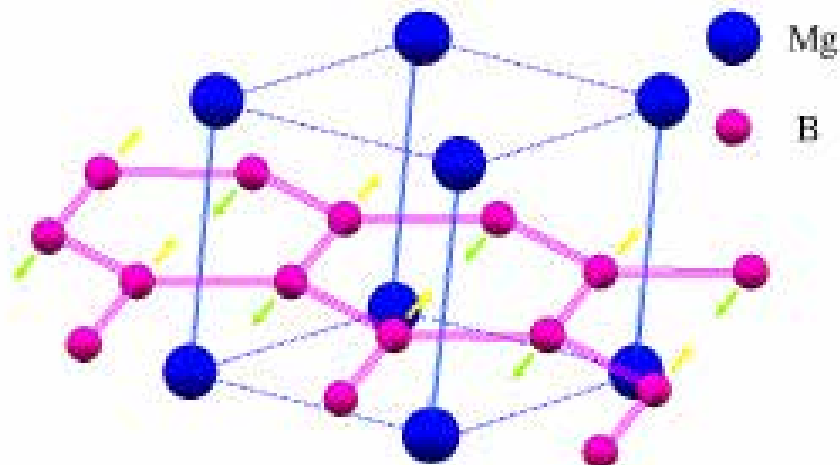


Fig.A3.20 Estructura del MgB_2 . Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwickyagl "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

El MgB_2 , un compuesto fabricado por toneladas desde mediados del siglo XX, ha sido sintetizado en forma de bulto, monocristales, películas delgadas, cintas y alambres. Las películas crecidas en forma epitaxial presentan propiedades superconductoras superiores, las espiras son usadas ya en aplicaciones reales. El MgB_2 es un material promisorio por las siguientes razones:

- 1) Bajo costo y abundancia de las materias primas.
- 2) Alta temperatura crítica (39 K)
- 3) Naturaleza superconductor tipo II, $\zeta = 4.4 \text{ nm}$ y $\lambda = 132 \text{ nm}$, más la presencia de centros de anclaje.
- 3) Alta densidad de corriente crítica [$J_c(10 \text{ K}, 0 \text{ T}) \sim 10 \text{ MA/cm}$].
- 4) Alto campo crítico [$H_{c2}(0 \text{ K}) \sim 16 \text{ T}$ en bulto, $> 40 \text{ T}$ alcanzada en películas].
- 5) Transparencia de las fronteras de grano a la corriente.
- 6) Remarcable baja resistividad en el estado sólido normal, $\rho(42 \text{ K}) = 0.38 \mu\Omega\text{cm}$.

A3.5 Superconductores de fermiones pesados (FP)

Estos sistemas son compuestos de lantánidos o actínidos que tienen un comportamiento cualitativo a bajas temperaturas parecido al de los metales simples. Como ejemplo está el calor específico, susceptibilidad magnética y resistividad eléctrica, por lo tanto su estado normal puede ser descrito como un líquido de Fermi.³² Las excitaciones determinan el comportamiento a bajas temperaturas correspondiendo a cuasi partículas cuya masa efectiva m es superior a la masa de un electrón libre. Un sello distintivo de estos sistemas es la competencia o coexistencia de varios fenómenos cooperativos, lo que da diagramas de fase sumamente complicados. De particular interés son las fases superconductoras las cuales típicamente se forman a $T_c \leq 2 \text{ K}$.

³² Cuando se tratan a los electrones de conducción como partículas que siguen la estadística de Fermi-Dirac y se considera que interactúan entre sí, se habla entonces de un líquido de Fermi, en oposición a cuando se considera que no interactúan, es decir un gas de Fermi. Ver: Poole, C. P. "Superconductivity." Academy Press Inc. UK. 1995. p.255-256.

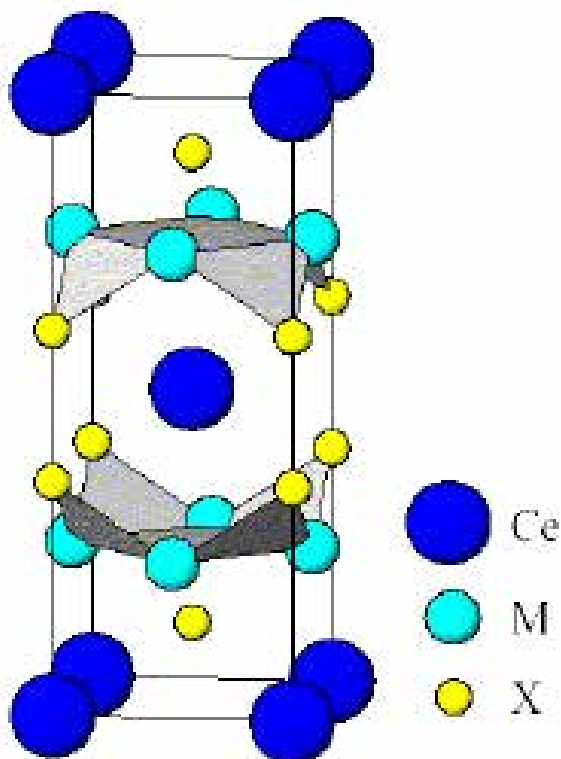


Fig. A3.21 Celda unitaria convencional del CeM_2X_2 , donde (M = Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Au ; X = Si, Ge). Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicky "Superconducting Materials". Springer Verlag, Germany. 2004.

El descubrimiento de la superconductividad en el $CeCu_2Si_2$ forzó a los estudiosos de la materia condensada a revisar la representación de los electrones que ocupan la corteza interior de los átomos³³.

Generalmente se les veía en orbitales atómicos localizados que seguían la regla de Hund, para minimizar la repulsión coulombiana.

Esto conlleva a la formación de momentos magnéticos locales que tenderían a alinearse y que serían débilmente acoplados a los electrones de conducción (los cuales están deslocalizados).

Estos últimos son vistos como fermiones libres que ocupan estados coherentes formados por los orbitales de valencia de los átomos.

Así, los pares de Cooper que caracterizan la superconductividad son rotos por centros magnéticos.

El efecto dañino de los iones con sus últimos orbitales 4f y 5f fue establecido en los primeros estudios de aleaciones. Por esta razón era inesperada la superconductividad en este sistema. Entonces las fases superconductoras están caracterizadas por una correlación del tipo BCS entre las cuasi-partículas pesadas del estado normal.

Tenemos entonces que la temperatura de Fermi excede la temperatura de transición superconductoras sólo en un orden de magnitud. La pequeña energía característica $k_B T$ implica un valor pequeño en la velocidad de Fermi³⁴, como resultado la longitud de coherencia ζ de los pares de Cooper es mucho menor que en los superconductores típicos.

Como resultado los estados de anisotropía pueden ser formados, y a su vez fácilmente suprimidos. Sin embargo no sabemos realmente qué origina la atracción entre las cuasi-partículas. Aquí no se puede representar la simetría del parámetro de orden superconductor por un grupo.

³³ Steglich, F.; Aarts, J.; Bredl, C.D.; Lieke, W.; Meschede, D.; Franz, W.; Schäfer, H. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 1892.

³⁴ Velocidad asociada a la energía de Fermi por media de la relación, $v_F = (2E_F/m)$, donde m es la masa de los electrones de conducción. Fermi Level. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/fermi.html>. 9.II.2006, 17:25.

Simplemente está dada por la simetría de cristal. En estos compuestos las cuasi-partículas pesadas son de carácter predominantemente 4f que surgen a través del efecto Kondo³⁵ a la red periódica.

A3.5.1 Basados en Cerio

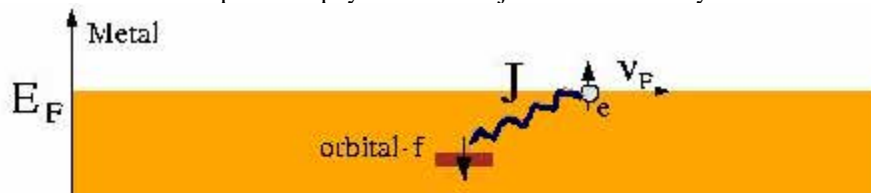
Por casi dos décadas el $CeCu_2Si_2$ ($T_C = 1.5$ K) fue el único superconductor FP a presión ambiente (fig. A3.21), recientemente se han encontrado nuevas clases de materiales FP de fórmula CeM_mIn_{3+2m} ($M = Ir$ o Co ; $m = 0, 1$); el más prominente miembro de esta familia es el $CeCoIn_5$ con una $T_C = 2.3$ K. Está también el $CePt_3Si$ cuya peculiaridad radica en ser un cristal sin simetría de inversión.

Las fases superconductoras en los compuestos FP basados en Ce están caracterizadas por parámetros de orden anisotrópicos, los cuales reflejan la repulsión introducida por las cortezas 4f parcialmente llenas. La sutil interrelación entre la formación de singuletes locales vía el efecto Kondo y el orden magnético de largo alcance se deja ver cuando los compuestos $CeCu_2Ge_2$, $CePd_2Si_2$, $CeNi_2Ge_2$, $CeRh_2Si_2$, $CeSn_3$ y $CeIn_3$, pasan de ser fases magnéticas a presión ambiente a ser superconductores bajo presión. Efectos similares pasan cuando el material es dopado.

A3.5.2 Basados en Uranio

Los superconductores de FP existen en compuestos de uranio más que en compuestos de cerio. Esto se debe naturaleza de las cuasi partículas pesadas de los compuestos de uranio donde los electrones 5f están en considerable grado de deslocalización. Existe por otra parte un orden antiferromagnético con momentos del orden de $10^{-2} \mu B$ que coexiste con la fase superconductoras.

³⁵El efecto Kondo esta asociado con la presencia de una impureza magnética en un sólido (generalmente un metal), donde la resistencia de este no decrece constantemente, si no que tiene una mínima ρ por los 10 K, para volver incrementarse a $T < 10$ K. La expresión de la resistencia eléctrica considerando el efecto Kondo es: $\rho(T) = \rho_0 + aT^2 + c_m \ln(\mu/T) + bT^5$, donde ρ_0 es la resistencia residual, aT^2 es la contribución de las propiedades del líquido de Fermi y bT^5 es por las vibraciones de la red. Esto se debe a la competencia entre el intercambio de energía antiferromagnético, el cual tiende a localizar los electrones de conducción en singuletes, y la energía cinética de estos estados en la superficie de Fermi. (ver fig. abajo). Strongly Correlated Electron Materials. <http://www.physics.uc.edu/~jarrell/Research/myresearch.html>. 9.II.2006, 17:41.



La competencia entre la energía J y la energía cinética E conduce a un fuerte aumento de la masa electrónica efectiva (la cuál puede exceder 1000 veces la masa del electrón)



El compuesto UPt_3 de celda hexagonal (fig. A3.22, izq.) exhibe tripletes apareados con un momento AF pequeño. En el compuesto UPd_2Al_3 (fig. A3.22, der) la superconductividad coexiste con un momento AF largo, probablemente debido a singuletes apareados. Mientras tanto en el UNi_2Al_3 los tripletes apareados coexisten con un acoplamiento AF de largo alcance.

El UPt_3 presenta dos transiciones superconductoras, lo que se sabe gracias a las mediciones de calor específico; éste es un fenómeno muy complejo de la física de bajas temperaturas donde la competencia entre superconductividad y orden magnético tiene primero una definición; luego al bajar a la T hay una especie de revancha en la que impera el orden magnético, para que finalmente, en el último encuentro, la superconductividad prevalezca. Se trata del fenómeno conocido como superconductividad reentrante y es uno de los retos más pronunciados sobre nuestro conocimiento de los fenómenos de correlación electrónica de muchos electrones.

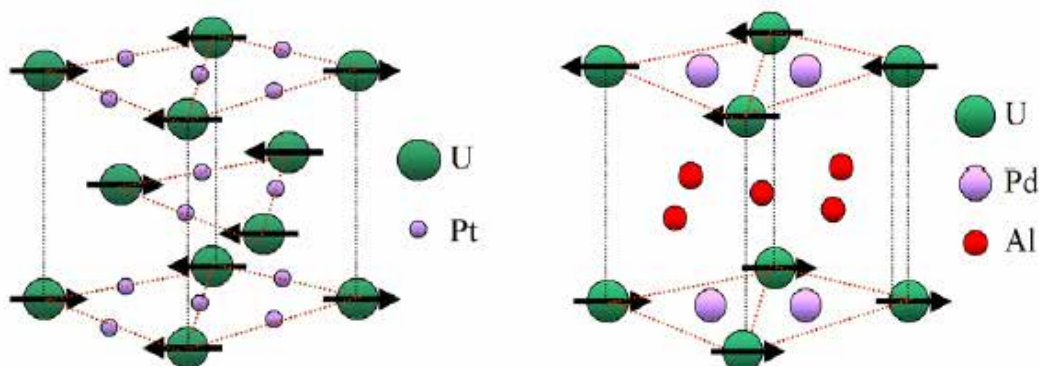


Fig. A3.22, Estructura del UPt_{A3} . Estructura del UPd_2Al_{A3} . El primero exhibe tripletes apareados con un acoplamiento AF débil. Mientras que el segundo exhibe singuletes apareados con un acoplamiento AF intenso. Sin embargo no hay una correlación entre tipo de entes apareados y la magnitud del acoplamiento AF. Tomado de Hott, Kleiner, Wolf & Zwicky "Superconducting Materials". Springer Verlag. Germany. 2004.

A3.5.3 Basados en skutteruditas de tierras raras

En el 2002 se descubrió que el $PrOs_4Sb_{12}$, era el segundo material que presentaba más de una transición superconductoras, con una $T_c = 1.85 K$ ³⁶. La estructura de estos materiales es una skutterudita RT_4X_{12} , donde R = alcalinotérreo, tierra rara o actínido; T = Fe, Ru o Os y X = P, As o Sb) de empaquetamiento compacto donde los grandes espacios vacíos formados por los octaedros T_4X_{12} pueden ser llenados con átomos R. (fig. A3.23). Estos últimos están sujetos a grandes oscilaciones inarmónicas y tienen un comportamiento de valencia mixta y de fermiones pesados, orden magnético y cuadrupolar; sin embargo no es un líquido de Fermi, ni presenta efecto Kondo como muchos compuestos en los que existen sistemas f.

Por ejemplo el $Pr(Os_{1-x}Ru_x)Sb_{12}$, cuando tiene una $x = 0$, es un superconductor no convencional FP, sin embargo, cuando $x = 1$ es un superconductor convencional con $T_c = 1 K$. El $PrOs_4Sb_{12}$ ($x = 0$) tiene $T_{c1} = 1.85 K$ y $T_{c2} = 1.75 K$. Para explicar las propiedades de estos materiales se propone la existencia de un mecanismo superconductor en el que el acoplamiento que origina la condensación al estado superconductor se da mediante interacción de momentos cuadrupolares.

³⁶ Buer, E. D.; Frederick, N.A.; Ho, P.-C.; Zapf, V.S.; Maple, M.B. *Phys. Rev. B* **2002**,65, 100506

Los superconductores tipo II

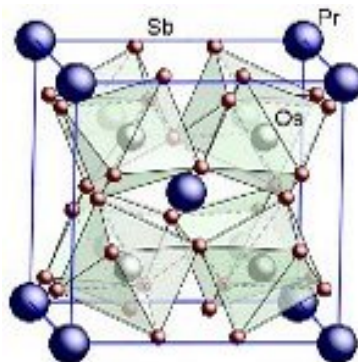


Fig. A3.23 Estructura cúbica de la skutterudita RT_4X_{12} . Los átomos T se encuentran en el centro de los octaedros. En este caso tenemos al $PrOs_4Sb_{12}$. Tomado de Maple Group. Physics of correlated Electron Materials. <http://mbmlab.ucsd.edu/>. 9.II.2006, 19:49.

A3.6 Óxidos superconductores

A3.6.1 Bismutatos superconductores

En 1975 se descubrió superconductividad en el que fue llamado un óxido exótico de fórmula $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ con una, en ese tiempo considerada, alta $T_c \sim 13$ K para $x \sim 0.25$ y con la característica de mostrar una baja densidad de estados en el nivel de Fermi. El tunelaje electrónico mostró estructuras de huecos con acoplamientos que iban de débiles a moderados según la teoría BCS. La estructura pseudo cúbica simple ABO_3 de la solución sólida derivada del $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ("BKBO"; $x \sim 0.35$) $T_c = 30$ K, con Ba y K ocupando azarosamente la posición A.

A3.6.2 Rutenatos superconductores³⁷

En 1994 apareció un cristal con capas tipo perovskita, el rutenato $(Sr_2RuO_4)^{38}$, con estructura casi idéntica a la de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ y temperatura crítica de 1.5 K. La conducción de electrones venía de bandas d parcialmente llenas del Ru en lugar de los átomos de Cu, los cuales están fuertemente hibridados con los orbitales p del oxígeno.

A diferencia de la estructura electrónica de Cu con un solo hueco electrónico ($3d^9$) en el Sr_2RuO_4 , (en el estado de oxidación formal del ion Ru^{4+}), cuatro electrones son dejados en la capa 4d. En el material ferromagnético emparentado, $SrRuO_3$, se muestra la tendencia inherente de este ión al ferromagnetismo. Más aún, parece ser que en el Sr_2RuO_4 la superconductividad aparece por un apareamiento en un triplete de espín.

El $RuSr_2GdCu_2O_8$ ³⁹ (Ru-1212) es un híbrido donde el calcio de los cupratos clásicos superconductores ha sido sustituido por gadolinio Gd, creándose los bloques $CuO_2/Gd/CuO_2$ separados por capas de SrO de las capas de RuO_2 , las cuales son reservorios de carga.

³⁷ Para más información revisar: Cosío Castañeda, Carlos "Estudio teórico-experimental del sistema superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$ " México 2003 Tesis UNAM, Facultad de Química.

³⁸ Maeno, Y.; Rice, T.M.; Sigrist, M. *Physics Today*, January 2001, p. 42

³⁹ Bernhard, C., Tallon Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $RuSr_2GdCu_2O_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization; *Phys. Rev. B.* 1999, 59 (21), 14099.

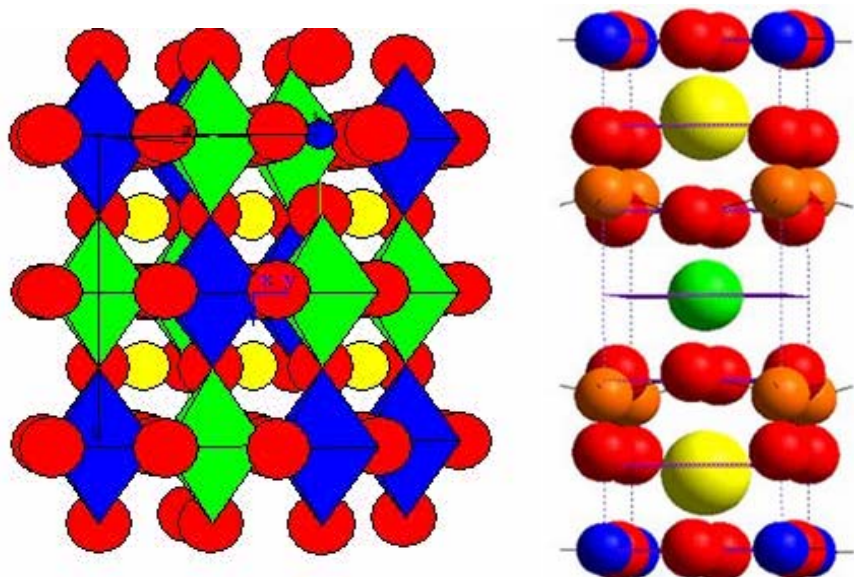


Fig. A3.24 Izq. Estructura del $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, Der. Celda cristalina del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Los colores asignados a los átomos son: **rutenio en azul**, estroncio en amarillo, **gadolinio en verde**, **cobre en anaranjado** y **oxígeno en rojo**. Tomada de “Cosío Castañeda, Carlos “Estudio teórico-experimental del sistema superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ”. Tesis UNAM. FQ. 200A3.”

En estos compuestos coexisten al mismo tiempo superconductividad y ferromagnetismo, con una $T_{\text{Curie}} \sim 135$ K y T_C arriba de 15 a 40 K dependiendo de las condiciones de preparación. Se cree que el bloque $\text{CuO}_2/\text{Gd}/\text{CuO}_2$ es el responsable de la superconductividad mientras que el ferromagnetismo viene de las capas RuO_2 .

A3.6.3 Óxidos pirocloro superconductores

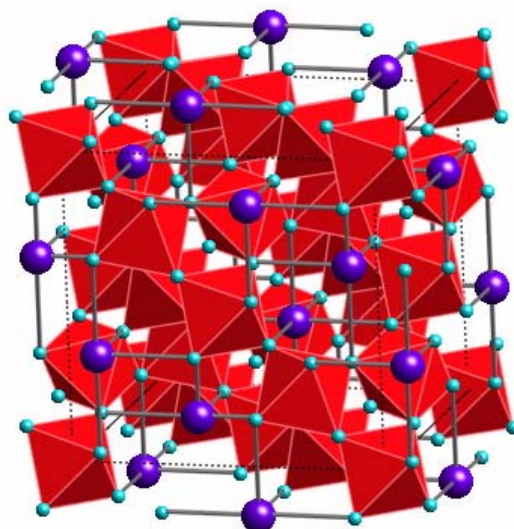


Fig. A3.25 Modelo de la estructura del RbOs_2O_6 . Los átomos de Os están en el centro de los octaedros OsO_6 , los átomos de **Rb (en morado)** están en el sitio 8b del grupo espacial Fd-3m. Tomado de S MKazakov1, N D Zhigadlo, MBrühwiler, B Batlogg and J Karpinski “Synthesis of superconducting pyrochlore RbOs_2O_6 .” *Supercond. Sci. Technol.* **2004**, 17, 1169–1172.

Los superconductores tipo II

Estos superconductores tienen una $T_c = 9.6$ K en KOs_2O_6 , una $T_c = 6.3$ K en RbOs_2O_6 (Fig. A3.25) y $T_c = 3.3$ K en CsOs_2O_6 con una estructura cristalina en la que hay una frustración magnética. La T_c en esta serie decae conforme aumenta el radio iónico del metal alcalino imponiendo una presión química negativa sobre la red del pirocloro de Os.⁴⁰

A3.6.4 Cobaltatos superconductores

Estos son los materiales que se estudian en el presente trabajo. Hablando metafóricamente en toda esta variedad de sistemas superconductores donde nos hemos encontrado muchas sorpresas, fenómenos que no concebíamos se dieron. Encontramos un sistema, donde una antigua molécula conocida, de propiedades que la tabla periódica no podría predecir, de propiedades que la hicieron ser escogida como la base de la vida, es ahora inesperadamente capaz de darle a un óxido de cobalto sódico, el estado superconductor.

Si la guerra, producto del totalitarismo y los intereses capitalistas, no hubiera encausado las investigaciones científicas a los fines bélicos; si el totalitarismo y el capitalismo salvaje, producto de la búsqueda desenfrenada de placer, poder, prestigio y dinero, producto del miedo, el odio, la baja autoestima y el sentido de culpa, no hubieran existido, si los ataques dentro de la comunidad científica como los de Stara y Lennard, la toma de Karkov por la NKVD (НКВД), el hacinamiento de Weissberg en Polonia, los años de cárcel de Landau (Ландау) o el asesinato de Shubnikov (Шубников) no hubieran pasado, tal vez hoy sabríamos más sobre superconductividad. En resumen esta es la prueba de que la guerra no es motor de la ciencia y la tecnología.⁴¹

Como hemos visto, toda una gama de superconductores tipo II ha aparecido, con propiedades tan inesperadas, con aplicaciones tan inimaginadas por nosotros como para el físico soviético que los descubrió en Kharkov.

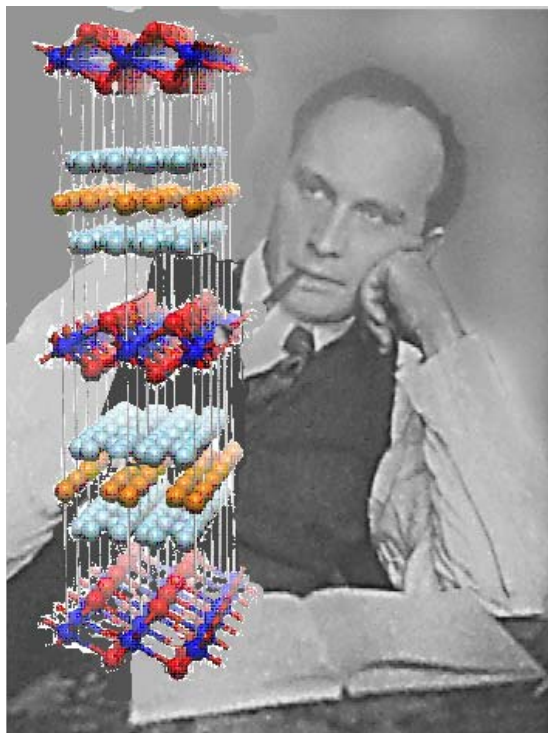


Fig. A3.25, Shubnikov (Шубников) jamás vió ninguno de los superconductores tipo II actuales. Pero estaba tal vez imaginando su existencia.

Este es el legado que Lev Vasilievich Shubnikov (Лев Васильевич Шубников) (fig. A3.25) nos dejó para seguir explorando.

⁴⁰ Shigeki Yonezawa, Yuji Muraoka and Zenji Hiroi “New β -Pyrochlore Oxide Superconductor CsOs_2O_6 .”

⁴¹ Los avances que se dieron durante ese tiempo se deben más bien a necesidad de cambio ante un medio ambiente que cambiaba. Y cambiando, adaptándose a lo nuevo un ser vivo mejora. Sin embargo podemos decidir cambiar por nosotros mismos, no tenemos que esperar a vernos forzados para hacerlo.

Anexo IV

Revisión general sobre reacciones de intercalación

“Время не сможет вернуть ничего
Даже любовь
Приходит день и забвенье его
Ты исчезнешь вновь
Время дождя и кругом снова дождь
Дождь как стена
И не видна дорога которой идешь.”¹
Я тебя теряю, Л. Воронцова

Durante la presente tesis hemos trabajado con reacciones que implican la intercalación y deintercalación, es decir la inserción a escala atómica de un huésped (molécula, átomo o ion) en una red cristalina, que en este caso se les definirá respectivamente como intercalado y red anfitriona. Daremos una muy breve revisión de los bemoles de este tema.

A4.1 Sistemas de intercalación

Existen básicamente dos tipos de sistemas:

A4.1.1 Sistemas de intercalación en tres dimensiones

En este caso se tiene una red con canales paralelos o canales interconectados donde la posición del huésped está restringida a su propio diámetro que deberá ser más pequeño que el tamiz² molecular. Un ejemplo es la inserción de átomos en zeolitas. (fig. A4.1)

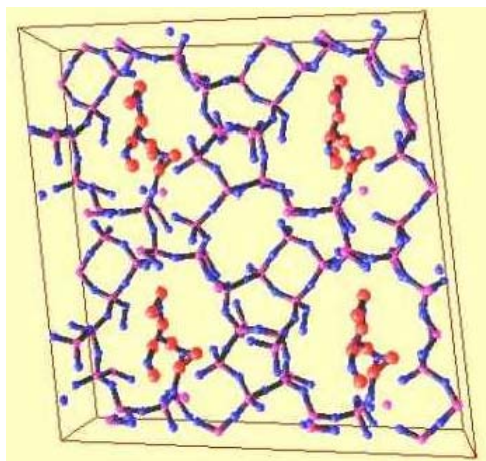


Fig. A4.1 Modelo de barras y esferas de una zeolita que tiene intercaladas moléculas de agua (cuyos átomos de oxígeno se ven en rojo). Tomada de Examples of STRender <http://cms.mpi.univie.ac.at/spisak/Welcome.html>. 7.II.2006,18:28 .

¹“El tiempo no retorna nada, ni siquiera el amor, viene un día y olvidándolo desapareces nuevamente tú. Tiempo de lluvia y nuevamente lluvia alrededor; lluvia como un muro y como la adorada invisible la cual se va.”

² Del árabe Tamyiz, separar, distinguir, su acepción es la de un cedazo tupido, en este caso se refiere a las cavidades que deja la red cristalina por su forma, no debe confundirse con una vacancia o hueco.

A4.1.2 Sistemas de intercalación de baja dimensionalidad

Son sistemas que poseen planos que pueden adaptarse al tamaño de la especie huésped. (fig. A4.2) Es de imaginarse que el enlace intraplano es mucho más fuerte que el interplano. Son estos sistemas los que tienen mayor aplicación. Sobre decir que nuestro sistema es de este tipo.

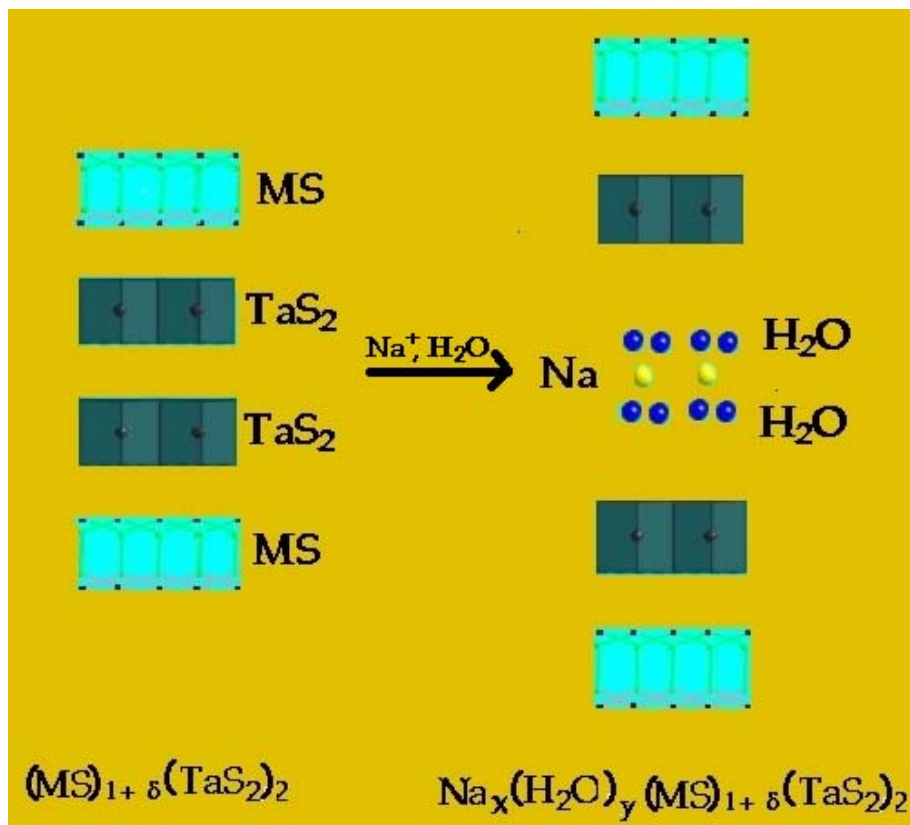


Fig. A4.2 El sistema de intercalación de baja dimensionalidad $Na_x(H_2O)_y(MS)_{1+\delta}(TaS_2)_2$ sintetizado a partir de la inserción de Na^+ y H_2O al anhídrido $(MS)_{1+\delta}(TaS_2)_2$ (con $M = Sn, Pb, Sb$ y Bi .) Este compuesto descubierto en el 2005 es superconductor ($T_C = 4$ K cuando $M = Sn$) Y junto con nuestro sistema son los únicos sistemas hidratados superconductores. Fuente: New watery superconductors in layered sulfides. www.Nanostruct Materials-JST-go-jp-highlightse/2004/hilite nagaosa-07.html. 7.II.2006, 19:00.

A4.2 Propiedades electrónicas de los sistemas de intercalación de baja dimensionalidad

Ya que los planos pueden ser neutros o estar cargados positiva o negativamente existirán principalmente dos diferentes tipos de sistemas:

A4.2.1 Con red anfitriona aislante

En este caso las propiedades físicas de la red anfitriona no son afectadas por la intercalación. Un ejemplo de estos sistemas son las zeolitas (fig. A4.1), los aluminosilicatos planares (fig. A4.3), y los fosfatos metálicos, los cuales son usados en catálisis como intercambiadores iónicos, adsorbentes o soportes catalíticos.

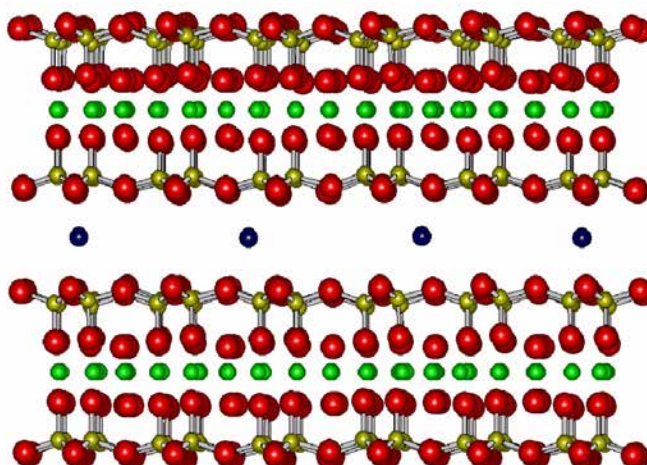


Fig. A4.3 Modelo de esferas y barras de la Hectorita con Cu intercalado. Este material permite la inclusión de monómeros orgánicos como la anilina o el estireno. En tal caso el cobre oxidará los monómeros permitiendo así su polimerización. De esta manera se obtiene el polímero deseado. Pudiéndose pensar este material como un catalizador. Tomado de Synthesis of Novel Inorganic/Organic. Host-Guest Composites. http://www.physics.nau.edu/~porter/Host_Guest.htm. 7.II. 2006, 18:43.

A4.2.2 Con red anfitriona de capacidad redox

En este caso la red anfitriona puede oxidarse o reducirse durante la intercalación, dando por resultado un gran cambio en sus propiedades físicas, por ejemplo la conductividad eléctrica.

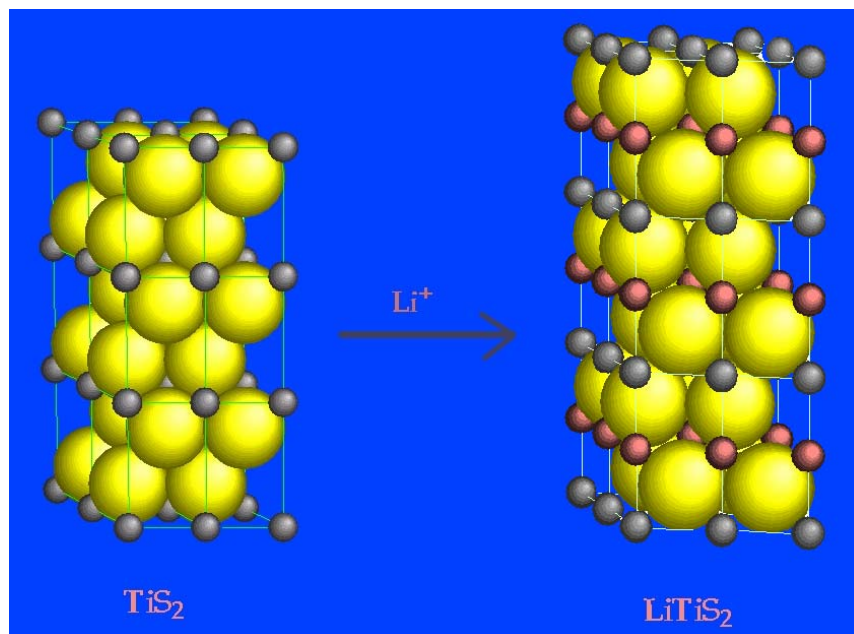


Fig. A4.4 El dicalcogenuro metálico TiS_2 es sometido a un proceso de intercalación con Li^+ , durante el proceso el Ti^{4+} es reducido a Ti^{3+} las fuerzas de van der Waals entre las capas de TiS_2 son remplazadas por las interacciones coulombianas entre las capas negativamente cargadas y los cationes Li^+ que se insertan entre ellas. Los colores asignados son: Ti = gris, S = amarillo y Li = lila. Representación generada en CaRIne v3.1

Ejemplo de estos sistemas son el grafito, los dicalcogenuros metálicos (fig. A4.4) y los oxihaluros metálicos. Por supuesto nuestro sistema, como el lector lo ha podido apreciar, es de este tipo.

A4.3 Mecanismos de intercalación

Como es de esperarse la intercalación supone en general el rompimiento de las interacciones interplanares en la red anfitriona par formar nuevas interacciones con el huésped. Esta reacción se ve desfavorecida cuando el enlace interplanar es más fuerte. (Siendo un enlace covalente más difícil de romper).³

A4.3.1 Estratificado

La dificultad de romper interacciones entre planos es minimizada por el fenómeno de "estratificado"⁴, el cual se refiere a que habrá algunas regiones entre planos que estarán vacantes en oposición a otras medio llenas, llevándose así la inserción del huésped en las primeras. (fig. A4.5)

La cinética de incorporación del huésped parece ser iniciada en los defectos de la superficie de la red anfitriona. Mas hay que recordar que es un proceso sumamente complejo.

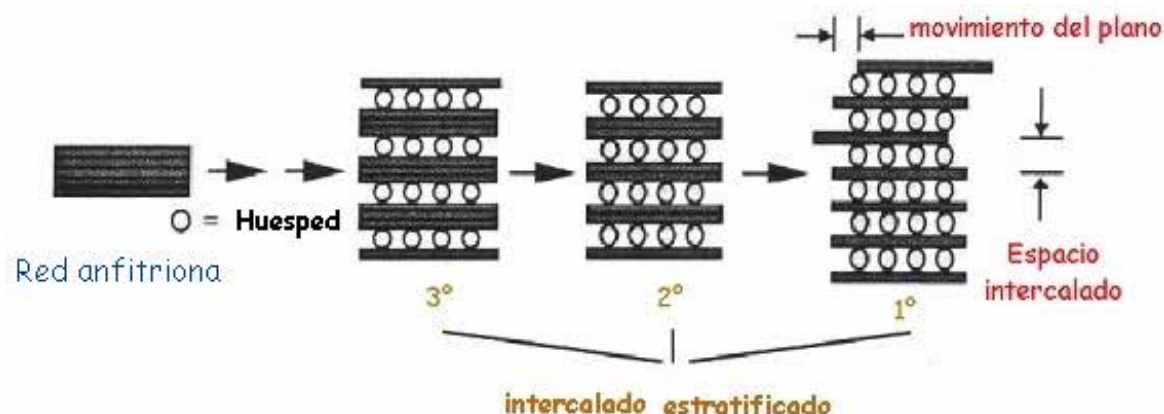


Fig. A4.5 Representación del proceso de intercalación en estratos discretos, en donde la ocupación de cada n capas ocurre antes de llenar toda la red. Tomado de <http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr/duguet/postdea.htm> 7.II.2006, 18:36

³ Los enlaces covalentes no son más fuertes que los iónicos, sin embargo es sabido que un enlace covalente de una molécula orgánica es destruido con sólo calentar a 400° C, mientras que para un enlace iónico se necesitaría pasar de 800° C; a su vez con sólo agregar agua un enlace iónico es roto, mientras que el enlace covalente en una molécula orgánica hidrosoluble queda intacto.

Lo anterior se comenta como idea previa sobre la "fuerza" de los enlaces. Lo cierto es que el tema todavía está en discusión. Levine, I. Physical Chemistry" McGraw Hill Inc. USA. 1995 P. 637-63A4.

Sin embargo ambas son consideradas interacciones fuertes en oposición a las débiles (Van der Waals), Prunet, R, Bourdin, D., PrévotEAU, D. "Structure de la matière-Chimie inorganique" Dunod. France. 1994, p 63.

⁴ En inglés staging.

A4.4 Métodos de síntesis

A4.4.1 Reacción directa

Consiste en hacer reaccionar directamente al huésped con el hospedero, esto pueda hacerse al poner a la red anfitriona en contacto con el vapor del huésped, o sumergiéndola en él, cuando éste es un fluido condensado.

A4.4.2 Intercambio iónico

En este caso existirá una intercalación y deintercalación, ya que un ion huésped será sustituido por otro, con este fin el material es sumergido en una solución concentrada que contiene al otro huésped potencial. Los materiales comúnmente envueltos en este tipo de reacciones son las zeolitas, los pirocloros y las arcillas. (fig. A4.6) En efecto, nuestro sistema fue preparado de esta manera.

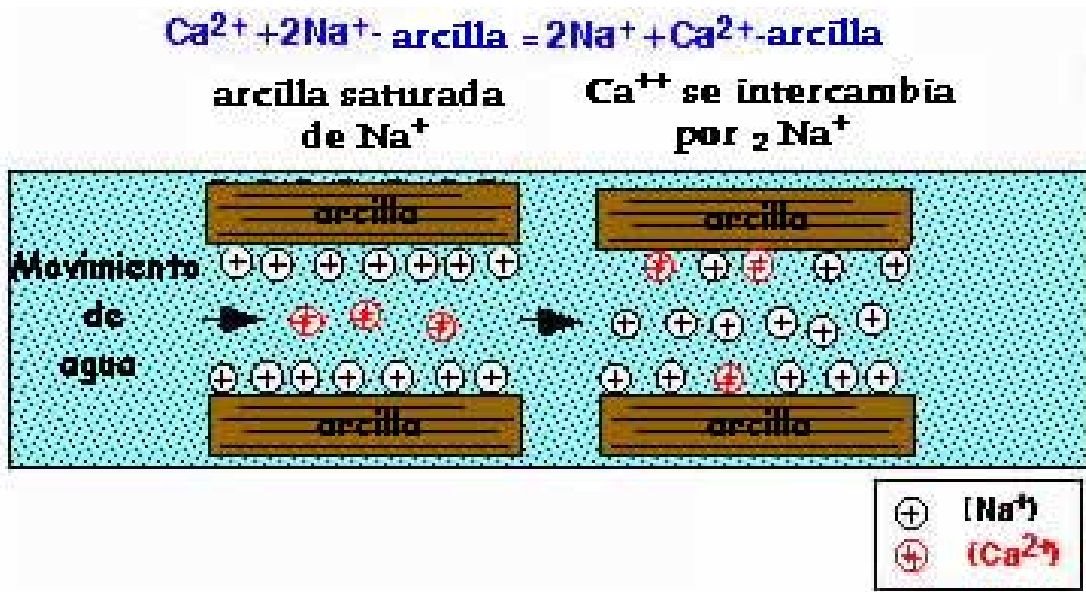


Fig. A4.6 Representación del proceso de intercambio iónico entre una arcilla saturada de Na⁺ y una disolución que contiene Ca²⁺. Tomada de [Groundwater http://geoweb.tamu.edu/courses/geol101/grossman/Groundwater.html](http://geoweb.tamu.edu/courses/geol101/grossman/Groundwater.html). 7.II.2006, 18.30.

A4.4.3 Exfoliación y refloculación

Las redes planares son capaces de desintegrarse bajo las condiciones apropiadas para dar soluciones coloidales, a esto se le llama exfoliación. Un huésped en la solución coloidal es capaz de reconstruir la estructura laminar al intercalarse (fig A4.7).

Ejemplo de estos entes son moléculas largas como los cianuros, ferrocenos sustituidos, hidrocarburos o polímeros. Es entonces la refloculación el proceso mediante el cual los sistemas intercalados precipitan gracias al retiro del disolvente o el incremento de la concentración electrolítica.



Fig. A4.7 Representación del proceso de exfoliación y refloculación, en el primero un material constituido por laminas (como el grafito) se separa. Luego sus componentes en presencia de algún ente químico apropiado se vuelven a unir, quedando este intercalado. Tomada de Duguet, Etienne “Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials” <http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr/duguet/postdea.htm> 7.II.2006, 18:36

A4.4.4 Electointercalación

En este método la red anfitriona sirve como el cátodo de una celda electroquímica facilitándose el control de la estequiometría, además de que la reacción generalmente es rápida y a temperatura ambiente.⁵ Las baterías de litio recargables son un ejemplo de un proceso de intercalación electroquímica. (fig. A4.8)

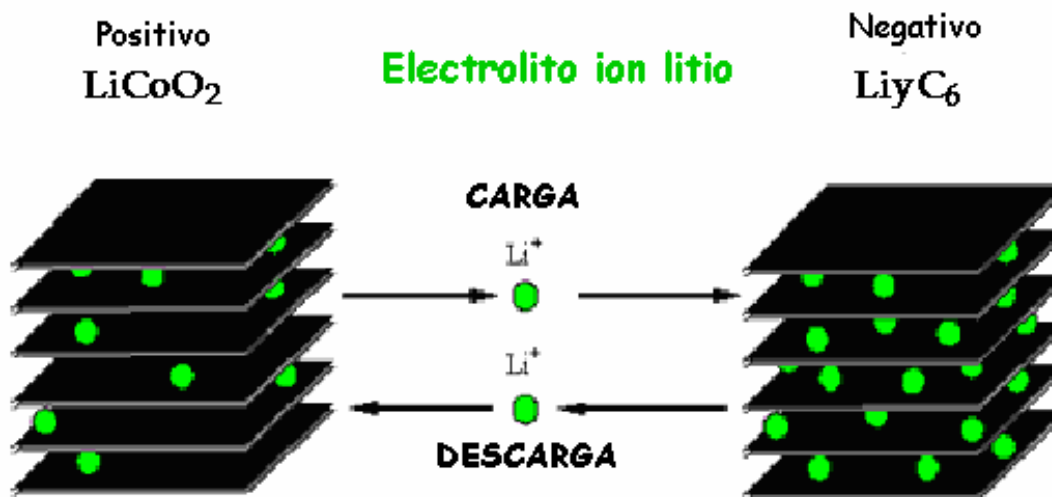


Fig. A4.8 Representación de los procesos de descarga y carga en una batería recargable de litio, en ambos se da la intercalación y deintercalación del ión. Por la diferencia del potencial químico del Li^+ en los dos electrodos, la transferencia del Li^+ del cátodo a través del electrolito al ánodo libera energía (descarga) mientras que el proceso contrario la consume (carga). De hecho el ánodo es grafito mientras que el cátodo es el compuesto LiCoO_2 , (isoestructural a nuestro Na_xCoO_2), ya que el litio reacciona violentamente con el agua, el medio es un disolvente orgánico aprótico.) Tomado de Battery and Cell Chemistries. www.mpoweruk.com/chemistries.htm 7.II.2006, 18:41.

⁵ Para mayor información sobre reacciones de intercalación ver Schubert, Ulrico; Hüsing, Incola; *Synthesis of Inorganic Materials*; Wiley-VCH; Germany; 2000. p. 45-60.