



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

Títol: Síntesi de pólvores del superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a partir de dissolucions precursors de nitrats

Document: Memòria

Alumne: Guillem Pujol Bartrina

Director/Tutor: Pere Roura Grabulosa / Jaume Camps Soler

Departament: Física / Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària

Àrea: Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica / Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Febrer / 2015

1. INTRODUCCIÓ	6
1.1 Antecedents	6
1.2 Objecte.....	6
1.3 Especificacions i abast.....	6
2. SUPERCONDUCTORS	7
2.1 Teoria de la superconductivitat	7
2.2 Aplicacions	9
2.3 Tipus de superconductors.....	11
2.4 Famílies de superconductors d'alta temperatura.....	12
2.4.1 El grup YBCO	13
2.4.2 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	15
3. MÈTODES D'OBTENCIÓ DE L'ÒXID SUPERCONDUCTOR $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	16
3.1 Reacció dels òxids en estat sòlid.....	16
3.2 A partir de solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG.	18
3.2.1 Dissolució precursora	18
3.2.2 Pretractament	19
3.2.3 Tractament tèrmic d'alta temperatura	19
4. INSTRUMENTACIÓ UTILITZADA.....	21

4.1	Reactor Kjeldhal.....	21
4.2	Placa calefactora	23
4.3	Forn de mufla d'alta temperatura.....	24
4.4	Altres.....	25
4.4.1	Balança analítica.....	25
4.4.2	Microbalança.....	25
4.4.3	Morter d'àngata.....	26
5.	SISTEMES D'ANÀLISI EMPRATS.....	27
5.1	Difracció de raigs X (DRX).....	27
5.1.1	Diffractòmetre de raigs X	28
5.1.2	Mètode d'anàlisi de la corba obtinguda	29
5.2	Espectroscòpia infraroja (IR)	32
5.2.1	Espectròmetre d'infrarojos.....	33
5.2.2	Mètode d'anàlisi de la corba obtinguda	34
5.3	Termogravimetria (TG)	35
5.3.1	Aparell utilitzat.....	36
5.3.2	Mètode d'anàlisi de la corba obtinguda	37
5.4	Microscopi òptic	39

6.	DISSENY DELS EXPERIMENTS PER A L'OBTENCIÓ DEL $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	41
6.1	Preparació de la dissolució precursora.....	41
6.1.1	Òxids i carbonats.....	41
6.1.2	Àcid nítric.....	43
6.1.3	Polímer (PEG).....	45
6.1.4	Preparació de la dissolució.....	48
6.2	Pretractament.....	50
6.2.1	Mitjançant el reactor Kjeldhal.....	51
6.2.2	Mitjançant la placa calefactora.....	52
6.2.3	Barreja d'òxids de partida.....	54
6.3	Tractaments tèrmics d'alta temperatura.....	55
7.	RESULTATS I ANÀLISIS.....	57
7.1	Dissolució tipus 1: Amb la quantitat de PEG normal.....	57
7.1.1	Pretractament amb el reactor Kjeldhal.....	58
7.1.2	Pretractament amb la placa calefactora.....	66
7.1.3	Resum dels resultats utilitzant la dissolució de tipus 1.....	75
7.2	Dissolució tipus 2: Amb menys quantitat de PEG.....	76
7.2.1	Pretractament amb el reactor Kjeldhal.....	76

7.2.2	Pretractament amb la placa calefactora	82
7.2.3	Resum de resultats utilitzant la dissolució de tipus 2.....	86
7.3	Barreja d'òxids de partida	87
7.4	Resum de resultats	90
7.5	Comprovació de la formació del residu carbonós.....	93
7.5.1	Dissolució 1: Amb la quantitat de PEG normal	93
7.5.2	Dissolució 2: Amb menys quantitat de PEG	94
7.6	Caracterització de les etapes del procés d'obtenció del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	96
7.6.1	Estudi de termogravimetria (TG).....	96
7.6.2	Caracterització de les etapes.....	101
8.	CAPES PER COMBUSTIÓ	106
8.1	Assajos experimentals	106
8.1.1	Anàlisi de masses	106
8.1.2	Assaig 1	108
8.1.3	Assaig 2	110
8.1.4	Assaig 3	116
8.1.5	Assaig 4	118
8.1.6	Assaig 5	120

8.1.7 Assaig 6	121
8.2 Anàlisi dels resultats	122
8.2.1 Anàlisi de masses	122
8.2.2 Anàlisi mitjançant el microscopi òptic.....	124
8.3 Resum dels resultats	126
9. RESUM DEL PRESSUPOST	127
10. CONCLUSIONS	128
11. BIBLIOGRAFIA	133
A. PRESSUPOST	134
A.1 Descomposició dels preus unitaris	134
A.2 Quadre de preus unitaris	136
A.3 Quadre de preus descompostos.....	137
A.4 Pressupostos parcials.....	139
A.5 Pressupost total	141

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents

La superconductivitat és l'estat que tenen alguns materials els quals en determinades condicions no presenten resistència al pas del corrent elèctric. Això fa que l'estudi de l'obtenció econòmica i ràpida d'aquests tipus de materials, com és el cas del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, tingui un gran interès avui en dia.

Es partirà del projecte "Síntesi de pólvores de superconductors d'alta temperatura: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ per via de dissolució-polimerització" realitzat per la Marina Gutiérrez, en el qual no es va estudiar a fons ni l'obtenció del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ni tampoc la caracterització dels seus estats intermedis abans d'arribar al compost superconductor final.

1.2 Objecte

L'objectiu del projecte és l'exploració de noves vies d'obtenció de pólvores del superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i la caracterització dels estats que es van obtenint des de l'inici fins al final del procés.

1.3 Especificacions i abast

S'obtidran les pólvores del compost superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mitjançant la utilització de diferents mètodes partint de solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG, com son a partir del reactor Kjeldhal o a partir d'un assecatge ràpid damunt una placa calefactora.

En el procés d'obtenció d'aquestes pólvores es vol fer una caracterització dels productes inicials, intermedis i finals que s'aniran obtenint durant les diferents etapes. Aquest estudi es farà mitjançant varis tipus d'anàlisi, com la difracció de raig X (XRD), l'espectroscòpia infraroja (IR) o la termogravimetria (TG).

Finalment, també es comprovarà si els nitrats i el PEG que formen la solució aquosa es poden assecar en forma de capa, i si posteriorment, és possible la seva descomposició per combustió.

2. SUPERCONDUCTORS

2.1 Teoria de la superconductivitat

El fenomen de la superconductivitat és la capacitat que presenten alguns materials per conduir el corrent elèctric sense presentar resistència al pas d'aquest, i per tant, aconseguen evitar les pèrdues d'energia en determinades condicions. Aquesta resistència elèctrica disminueix gradualment a mesura que es disminueix la temperatura. Quan es refreda per sota una temperatura determinada, anomenada temperatura crítica (T_c), diferent segons el material, la resistència disminueix ràpidament fins a 0.

A la Figura 2.1 es pot diferenciar el comportament de la resistència elèctrica en funció de la temperatura d'un material superconductor i la d'un material que no és superconductor. Es pot veure com a partir de la seva temperatura crítica la resistència d'un superconductor és nul·la.

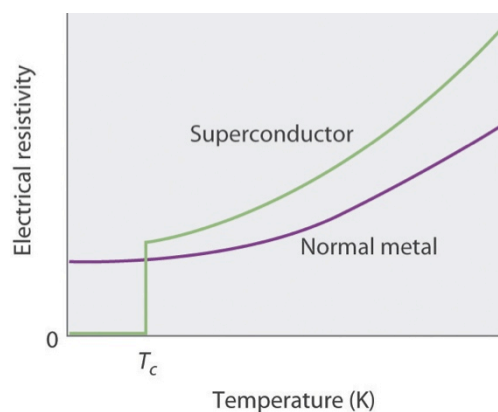


Figura 2.1 – Dependència de la resistència en funció de la temperatura d'un material superconductor i d'un que no ho és

Tot i que la pèrdua de resistència al pas del corrent és la característica més rellevant dels superconductors, cal tenir present que no es tracta només de materials de conductivitat infinita sinó que també presenten una reacció davant d'un camp magnètic, el que s'anomena Efecte Meissner. Quan el material actua com a superconductor no permet que hi hagi cap camp magnètic al seu interior, això es produeix a causa del diamagnetisme perfecte creat per la desaparició de la resistència elèctrica. Quan es refreda un material per sota la seva temperatura crítica, si aquest té un camp magnètic aplicat acaba desapareixent per tal que pugui actuar com a superconductor perfecte. En el cas d'aplicar un camp magnètic extern a

un material superconductor que es troba a una temperatura per sota la seva crítica, s'ha de tenir en compte no superar un valor que depèn de la temperatura i que s'anomena camp magnètic crític (H_C). Si es supera aquest camp crític, el material deixarà de comportar-se com a superconductor i presentarà el seu estat normal.

Encara hi ha un altre paràmetre a tenir en compte, aquest és el corrent màxim a partir del qual el material deixa de trobar-se a l'estat superconductor, s'anomena corrent crític (J_C) i depèn del camp magnètic extern aplicat i de la temperatura.

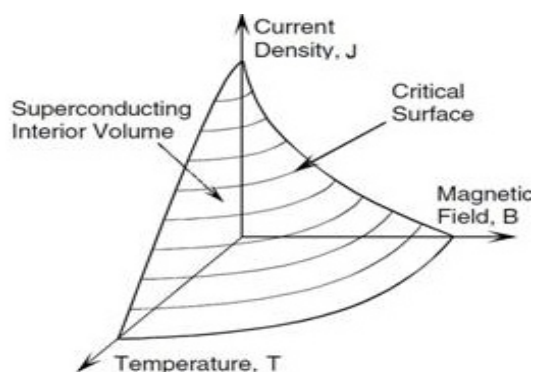


Figura 2.2 – Límits crítics de temperatura, corrent i camp magnètic que defineixen un material superconductor

Tal com es pot veure a la Figura 2.2, perquè el material actuï com a superconductor perfecte, no és suficient en refredar-lo per sota la temperatura crítica (T_C) sinó que també cal mantenir-lo dins uns límits de corrent (J_C) i camp magnètic crítics (H_C).

L'efecte de la superconductivitat va ser descoberta el 1911 pel físic holandès Heike Kamerlingh Onnes. En aquests moments les temperatures crítiques (T_C) que presentaven els materials estaven entre 10 i 20 K; per tant, tenien la necessitat de ser refredats a temperatures molt baixes. Per arribar a aquestes temperatures s'aconseguia mitjançant la líquidació de gasos; en aquest primer moment, amb la líquidació d'Heli que presenta una temperatura d'ebullició de 4,22 K. Per arribar a refredar a aquestes temperatures tan baixes es necessitava una despesa econòmica molt important i per això s'han anat investigant nous materials que tinguessin una temperatura crítica (T_C) superior.

Després d'uns anys d'estancament, el 1986 es descobreix un compost que té una temperatura crítica superior, cosa que permet refredar-lo mitjançant la líquidació de Nitrogen. Aquest presenta una temperatura d'ebullició de 77 K i és molt més econòmic que l'Heli.

2.2 Aplicacions

La propietat que tenen els materials superconductors de no oferir resistència al pas del corrent elèctric i, per tant, de no presentar pèrdues d'energia, els fa molt interessants, cosa que es pot deduir de la gran quantitat d'aplicacions on s'utilitzen. Tot i això, també tenen dues limitacions importants que afecten la seva utilització: la necessitat de ser refredats i la baixa eficiència treballant amb corrent altern. A l'utilitzar el corrent altern aquest presenta histèresis magnètiques que creen regions localitzades de sobreescalfament i tendeixen a convertir el material cap al seu estat normal.

Coneguts els avantatges i inconvenients que ofereixen aquest tipus de materials, es poden diferenciar les seves aplicacions reals en dos grans grups: la creació de camps magnètics i la transmissió d'energia.

Dins el grup anomenat "creació de camps magnètics" s'hi troben diferents sistemes interessants basats en imants superconductors. Un exemple són els generadors elèctrics superconductors. Aquests funcionen igual que un generador elèctric convencional però utilitzant un rotor fabricat a partir de materials superconductors que permeten millorar el seu rendiment al transformar l'energia mecànica en elèctrica. Aquest tipus de rotors els permeten levitar dins l'estator, per tant, s'aconsegueix que es redueixi el seu fregament.

L'altra aplicació més rellevant dins aquest grup són els motors lineals utilitzats per a impulsar trens d'alta velocitat. Aquests trens leviten en camps magnètics i s'impulsen a través d'ells, solucionant problemes de seguretat i de velocitat que presenten els trens amb sistemes de propulsió convencional. Un exemple d'aquest tipus de tren és el japonès Maglev que es pot veure a la Figura 2.3.



Figura 2.3 – Tren japonès Maglev

Un altre aplicació important dels imants superconductors són els analitzadors de ressonància magnètica. Aquests s'utilitzen com a eina de diagnòstic dins el camp de la medicina, ja que permeten tant la detecció ràpida com diagnòstics precisos de malalties. El superconductor genera un camp magnètic que estimula el nucli dels àtoms a emetre radiacions produint la imatge d'una secció transversal del cos d'un pacient o dels seus òrgans interns.

L'última aplicació rellevant d'aquest primer grup és la utilització de materials superconductors per la fabricació dels anells que formen l'aparell SQUIDs (dispositiu superconductor d'interferència quàntica) que és el magnetòmetre més sensible que existeix i permet mesurar camps magnètics realment petits de l'ordre de microtels i nanoteles.

Pel que fa al segon grup, anomenat "transmissió d'energia", la utilització dels materials superconductors pel transport de l'electricitat permet transmetre grans quantitats d'energia de forma més eficient. Això és possible mitjançant els cables superconductors d'alta temperatura o cables HTS (de les sigles amb anglès High-temperature Superconductor). Aquests presenten molts avantatges, però també algun inconvenient important respecte els cables convencionals, cosa que fa que siguin més costosos i encara s'utilitzin en pocs projectes reals.

Els cables HTS tenen la capacitat de transportar l'electricitat a tensions més baixes que els cables convencionals cosa que fa disminuir dràsticament la potència reactiva i les seves pèrdues. Això també fa que la impedància baixi i es puguin connectar les subestacions elèctriques directament sense transformadors, simplificant així la xarxa de subministrament.

Un altre avantatge és que no generen cap camp magnètic extern i el seu aïllament tèrmic permet eliminar qualsevol impacte de la temperatura sobre l'entorn del cable presentant un menor impacte al medi ambient.

L'inconvenient principal és que els superconductors tenen la necessitat de ser refredats mitjançant un gas líquid, cosa que fa que augmenti el seu cost. També cal tenir en compte que els materials superconductors que s'utilitzen per fabricar els cables HTS presenten un flexibilitat molt baixa i, per tant, són difícils de manipular.

2.3 Tipus de superconductors

Els superconductors es poden classificar tenint en compte varis criteris; relacionats amb el seu comportament físic, per la teoria que els explica, per la seva temperatura crítica o pel material amb el qual estan fets.

Pel que fa al seu comportament físic es poden classificar en superconductors de tipus I i superconductors de tipus II. Els de tipus I només presenten un camp magnètic crític (H_C) i passen de manera sobtada des del seu estat superconductor al seu estat normal. Els de tipus II en canvi, presenten dos camps magnètics crítics (H_{C1} i H_{C2}). Si el camp magnètic es troba per sota el camp magnètic crític (H_{C1}) el material es troba en l'estat de superconductor, si es troba per sobre el camp magnètic crític (H_{C2}) presenta el seu estat normal i si està comprès entre aquests dos, el material es troba en un estat mixt tal com s'il·lustra a la Figura 2.4.

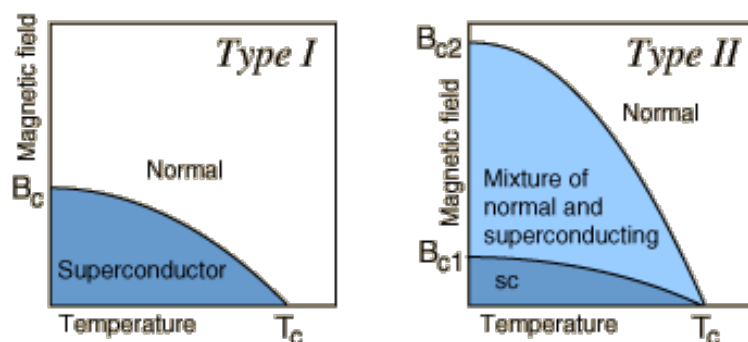


Figura 2.4 – Estat en funció del camp magnètic crític i la temperatura crítica dels materials de tipus I i II

La teoria que explica el comportament d'aquests materials permet classificar-los en superconductors convencionals i no convencionals. Els convencionals són els que es poden explicar mitjançant la teoria BCS (de les inicials dels descobridors: John Bardeen, Leon Cooper i John Robert Schrieffer), la qual diu que el corrent elèctric no es transporta per electrons simples sinó que es transporta mitjançant parells d'electrons coneguts com a parells de Cooper i que permeten que el material es comporti com a superconductor a determinades temperatures. El no convencionals, en canvi, no tenen una teoria clara que els expliqui i es consideren dins aquest grup tots els que no segueixen la teoria BCS.

Un altre classificació important és la seva temperatura crítica ja que depenent de la facilitat per refredar el material, la seva aplicació serà més o menys viable econòmicament. Segons

si la temperatura crítica està per sota o per sobre 77 K, s'anomenen "superconductors de baixa o d'alta temperatura" respectivament. Com s'ha vist anteriorment, els superconductors d'alta temperatura permeten utilitzar mètodes de refredament amb un cost més baix com és el Nitrogen Líquid en lloc de l'Heli Líquid utilitzat amb els de baixa temperatura. Això fa que el refredament dels superconductors d'alta temperatura sigui més econòmic i per tant, els fa més interessants des d'un punt de vista d'aplicacions pràctiques.

Finalment l'última classificació dels superconductors es pot fer a partir dels materials de què estan fets. Es poden classificar en elements purs (normalment de tipus I), aliatges (NbTi o Auln), superconductors orgànics (estructures de carboni) i superconductors ceràmics (el grup YBCO, de les sigles amb anglès Yttrium Barium Copper Oxide).

En el desenvolupament de tot el projecte s'han utilitzat els superconductors ceràmics d'alta temperatura de tipus II ja que com s'ha pogut veure tenen una temperatura crítica molt més elevada i presenten avantatges importants respecte els altres. L'objectiu principal ha estat obtenir-los d'una manera simple i econòmica.

2.4 Famílies de superconductors d'alta temperatura

Els superconductors d'alta temperatura són aquells en els que la temperatura crítica és superior als 77 K i es poden refredar utilitzant la líquidació de nitrogen aconseguint així una millora econòmica. De les classificacions anteriors, aquests superconductors a més, són del tipus no convencionals i de tipus II. Tot i això, el fet que els superconductors de tipus II tinguin temperatures crítiques superiors al de tipus I encara no s'ha aconseguit explicar-ne la causa.

Aquesta superconductivitat es va descobrir al 1986 per Karl Alexander Müller i Johannes Georg Bednorz, i un any més tard van estar reconeguts amb el Premi Nobel de Física per aquest descobriment, cosa que en demostra la seva importància. Això va permetre refredar els materials substituint l'heli pel nitrogen líquid donant la possibilitat d'obtenir la superconductivitat d'una forma molt més econòmica. El primer superconductor d'alta temperatura que es va descobrir és l'anomenat $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que es tracta d'una fase complexa que conté els tres metalls oxidats. A partir d'aquest primer material descobert han anat apareixent tota una família de materials més complexes. Constitueixen la família de superconductors d'alta temperatura més coneguda que s'anomena com "el grup YBCO".

2.4.1 El grup YBCO

L'YBCO o l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ és un material ceràmic d'alta temperatura compost d'òxids d'itri, de bari i de coure. Com ja s'ha vist en l'apartat anterior, va ser el primer material descobert que presentava les característiques d'un superconductor d'alta temperatura. Presenta una temperatura crítica (T_C) relativament alta de 95 K.

La composició química d'aquest primer superconductor d'alta temperatura que dóna nom a aquest grup és l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Dins aquesta composició química apareix el paràmetre X corresponent al contingut d'oxigen. Les propietats superconductores són sensibles a aquest paràmetre de tal forma que només quan es troba entre 0 i 0,65 es comporta com a superconductor per sota la seva temperatura crítica. Cal tenir en compte que a més de ser sensibles a l'estequiometria de l'oxigen, les seves propietats també estan influenciades pels mètodes de cristal·lització que s'utilitzen, per tant, depèn de com es sintetitza el material. L' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es tracta d'un material cristal·lí i obté les millors propietats superconductores quan els límits de gran estan alineats, cosa que depèn de la durada i la temperatura del tractament tèrmic que s'utilitza.

Els superconductors del grup YBCO formen part d'un conjunt de materials que malgrat tenir una composició totalment diferent, comparteixen la posició relativa en què estan col·locats els àtoms que els componen. Es diu que aquests tenen una "estructura Perovskita" ja que tenen una estructura cristal·lina molt similar a l'òxid de titani i calci anomenat Perovskita (CaTiO_3). Es tracten de ceràmiques amb estructures normalment cúbiques i amb comportaments totalment diferents, des d'aïllants a superconductors.

La fórmula química bàsica d'aquests segueix el patró ABC_3 i estan formats per cubs compostos de tres elements químics diferents A, B i C seguint una proporció 1:1:3. Els àtoms A i B són cations metàl·lics, és a dir, ions amb càrrega positiva, i els àtoms C són anions no metàl·lics, és a dir, ions amb càrrega negativa, normalment oxigen. L'element A és el catió amb un radi atòmic més gran i està situat al centre del cub. Els cations B ocupen cada un dels vèrtexs i els anions C estan centrats a les arestes de la cel·la cúbica. Cada catió B defineix el vèrtex dels cubs veïns i està fortament unit als sis anions que l'envolten. Aquests anions defineixen els vèrtex d'un octàedre tal com es pot observar a la Figura 2.5. El catió A, per tant, es considera rodejat per 8 octaedres amb vèrtex compartits, cada un dels quals conte un catió b en el seu centre.

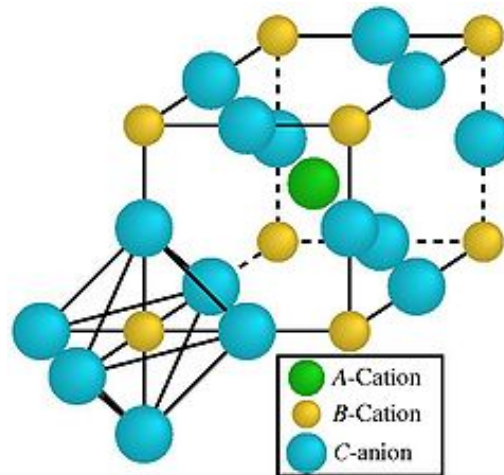


Figura 2.5 – Estructura de tipus Perovskita

Variacions en els cations A i B d'aquesta composició ideal de l'estructura perovskita poden donar lloc a perovskites més complexes i a partir d'aquestes obtenir altres materials que presenten la propietat de superconductors d'alta temperatura.

L' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ segueix clarament una estructura Perovskita com la descrita anteriorment tal com es pot veure a la Figura 2.6. Cada cel·la unitària vista en l'estructura ideal està formada per tres cel·les cúbiques on els cations A corresponen als àtoms d'Itri i de Bari (Y^{3+} i Ba^{2+}), els cations B corresponen als àtoms de Coure (Cu^{2+} , Cu^{3+}) i els anions O corresponen als àtoms l'oxigen (O^{2-}).

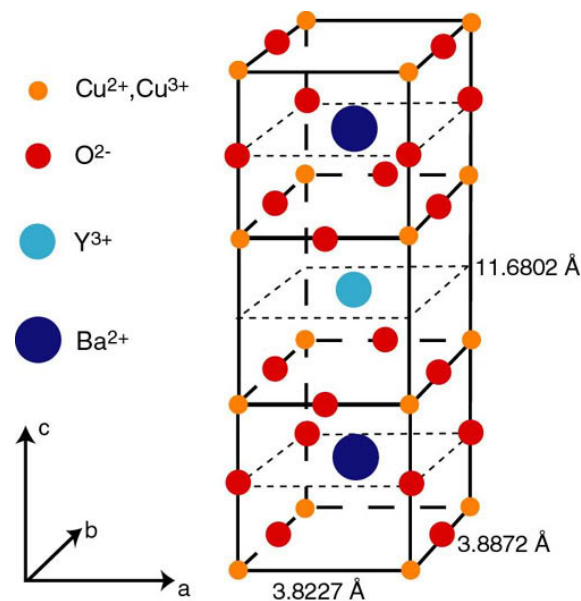


Figura 2.6 – Estructura de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Modificacions d'aquest ha donat lloc a materials superconductors diversos però que comparteixen tots les mateixes propietats superconductores. Un exemple és el que s'ha utilitzat en tot el desenvolupament d'aquest projecte, el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, el qual és molt similar pel que fa a l'estructura i propietats.

2.4.2 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Tot i explicar amb detall l'òxid superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en el transcurs del projecte s'ha utilitzat el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que és un altre òxid superconductor del grup YBCO. Aquest presenta unes propietats semblants tan pel que fa a la seva estructura com a la seva composició química. L'únic canvi d'aquest material utilitzat respecte a l'explicat a l'apartat anterior, és la substitució d'un dels components que el formen, com és el canvi de l'òxid d'itri (Y_2O_3) per òxid de gadolini (Gd_2O_3).

El gadolini (Gd) és un element químic molt similar a l'itri (Y) però té un pes atòmic de 157,25 u.m.a. (unitat de massa atòmica), superior al de l'itri que és de 88,91 u.m.a. Això pot ser un avantatge d'aquest nou superconductor fent que la conducció elèctrica sigui superior, es possible que al pesar més no vibri tant com l'itri i es doni així més estabilitat.

A part dels possibles avantatges que pot presentar el gadolini respecte de l'itri, un altre motiu pel qual s'ha escollit aquest compost superconductor és pel fet que no s'ha estudiat tant com l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i a la bibliografia no se'n coneix tant a fons ni el seu comportament ni les seves propietats.

3. MÈTODES D'OBTENCIÓ DE L'ÒXID SUPERCONDUCTOR $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

3.1 Reacció dels òxids en estat sòlid

L'obtenció de l'òxid superconductor a partir de precursors en estat sòlid és un mètode experimental molt comú per la fabricació de materials superconductors ceràmics d'alta temperatura com el que es vol aconseguir. Aquest mètode està format per diferents processos: la barreja i compactació dels components inicials, un tractament tèrmic de descarbonat i calcinació i finalment, un tractament tèrmic de sinterització. En alguns casos també és necessari fer un tractament tèrmic al final, el que s'anomena com a procés d'oxigenació. A la Figura 3.1 es poden observar les etapes que formen aquest mètode.

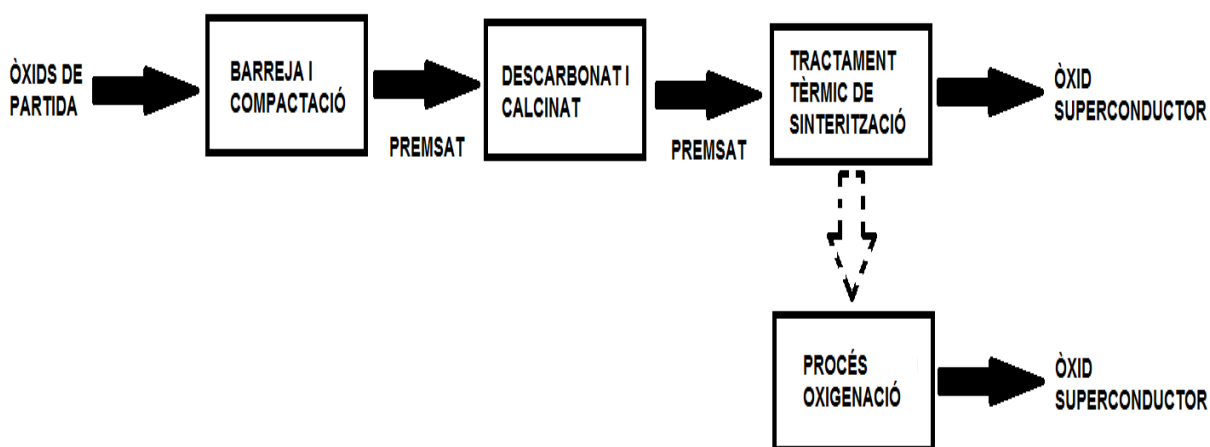


Figura 3.1 – Etapes del procés d'obtenció de l'òxid superconductor a partir de la reacció dels òxids en estat sòlid

Amb el procés de barreja i compactació s'ha d'aconseguir que la mescla dels precursors tingui un aspecte homogeni per tal d'ajudar a les reaccions de les etapes posteriors. Tot seguit, en el tractament tèrmic de descarbonat i calcinació es pretén eliminar la presència de carbonat obtenint els òxids per tal que es pugui iniciar la sinterització. I finalment, amb el procés de sinterització s'incrementa la velocitat de reacció cosa que afavoreix a les fases del material que no han sinteritzat durant el procés de descarbonat i calcinat. Mentre es porta a terme aquest tractament tèrmic d'alta temperatura, petites partícules en estat sòlid s'uneixen entre si per difusió atòmica com a conseqüència d'un augment d'energia tèrmica i es produeix la reacció dels òxids per a formar la fase superconductora. Aquest augment produeix una mobilitat atòmica que permet que la tensió superficial consolidi els grans i redueixi la porositat.

Aquest procés també pot facilitar l'alliberació a l'atmosfera de l'oxigen contingut inicialment en els precursors, i com a conseqüència, que la mostra obtinguda resulti ser deficient d'oxigen i adopti una estructura no adequada. Per això, posteriorment al procés d'obtenció del superconductor per reacció en estat sòlid, pot ser necessari un procés addicional d'oxigenació. Es tracta d'un nou tractament tèrmic que es fa a una temperatura entre 500 i 700 °C aproximadament, aquest força l'entrada d'àtoms d'oxigen en els reservoris de l'estructura i produeix un canvi de fase adquirint així el caràcter superconductor.

Les etapes i temperatures d'aquest procés es poden veure en un exemple d'obtenció del compost superconductor mitjançant la reacció dels òxids en estat sòlid (Peña et al., 2011). Amb els components de partida d'acord amb l'estequiometria requerida, es van barrejar i compactar durant 2 hores fins que la mescla quedava ben homogeneïtzada. El producte obtingut es va sotmetre al procés de descarbonat i calcinat, a una temperatura de 890 °C durant aproximadament 24 hores. Finalment el procés de sinterització es va fer a partir de dos tractaments a 900 °C, el primer durant 24 hores i el segon 36 hores. Després de cada un dels tractaments es va fer un premsat del producte obtingut per tal de facilitar el procés posterior.

Tant d'aquest (Peña et al., 2011) com d'altres exemples observats durant la recerca bibliogràfica (Prisedskii et al., 1999 o MacManus-Driscoll et al., 1995), si s'augmenta la temperatura i el temps dels tractaments dels processos de sinterització, es va afavorint a la formació de major proporció de la fase superconductora i, per tant, s'aconsegueix un material superconductor més pur.

L'obtenció de l'òxid superconductor a partir del procés de sinterització per la via d'estat sòlid fa que sigui necessari treballar a temperatures molt elevades durant un temps molt llarg. L'aparició de nous processos per la via química dels materials precursors, encara que no en milloren el rendiment de la reacció d'obtenció d'aquestes fases, afavoreixen a la disminució d'aquests temps a les altes temperatures on s'aconsegueix la síntesi de les fases superconductores. En l'aparat següent es podrà veure l'explicació del mètode utilitzat en aquest projecte, l'obtenció de l'òxid superconductor a partir de solucions aquoses de nitrats estabilitzades amb un polímer orgànic. A priori, permet aconseguir el superconductor d'una forma molt més ràpida i econòmica que la via del precursor en estat sòlid.

3.2 A partir de solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG.

L'obtenció de l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en el desenvolupament del projecte s'ha fet mitjançant diferents alternatives i modificacions partint de solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG. Aquest procediment es basa en l'article de Patta et al. (2008) que proposa una tècnica d'obtenció del material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ d'una forma ràpida i econòmica. Tot i que l'objectiu que s'ha proposat és la síntesi de l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i aquest mètode està fet per l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, es va creure que no suposaria cap canvi important. Com s'ha vist anteriorment són dos superconductors molts similars on només es canvia l'òxid d'itri (Y_2O_3) per l'òxid de gadolini (Gd_2O_3).

El procés que s'ha utilitzat passa per l'obtenció de solucions estequiomètriques dels cations a partir dels òxids metàl·lics. Un cop obtingudes aquestes solucions es fan diferents tractaments tèrmics per acabar obtenint el producte final. El procediment d'aquest mètode es pot dividir en tres etapes: la dissolució precursora, el pretractament i el tractament tèrmic d'alta temperatura. A la Figura 3.2 es poden observar aquestes etapes amb el producte previsible que s'obté després de cada una d'elles.

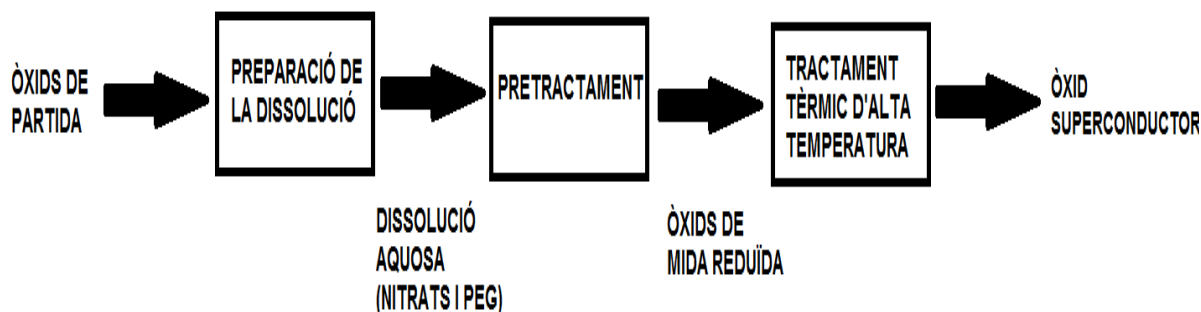


Figura 3.2 – Etapes del procés d'obtenció de l'òxid superconductor a partir de solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG

3.2.1 Dissolució precursora

Es parteix d'una solució de partida preparada a partir d'una dissolució en àcid nítric dels òxids corresponents calculats segons l'estequiometria requerida. Amb això s'aconsegueix que els òxids puguin reaccionar formant nitrats els quals són molt més solubles. En aquesta solució s'hi afegeix una quantitat de polímer que té la funció d'atrapar els cations i així minimitzar el creixement dels cristalls de nitrats o òxids metàl·lics que es formaran durant l'etapa següent.

Per tant, per tal d'obtenir el material superconductor desitjat, els reactius de partida seran els òxids (òxids de coure i de gadolini) i carbonats (carbonat de bari) dels elements que el formen en proporcions estequiomètriques i es barregen amb l'àcid nítric per tal d'obtenir la solució homogènia. En aquesta solució també s'hi ha afegit el polímer orgànic, el PEG, que té la funció de controlar la precipitació dels nitrats, en particular, per evitar la precipitació prèvia del nitrat de bari.

3.2.2 Pretractament

Un cop preparada la dissolució precursora homogènia formada pels nitrats corresponents, el polímer i l'aigua, es farà un primer tractament tèrmic que s'ha anomenat "pretractament" per tal de descompondre els nitrats, el polímer i evaporar l'aigua de la solució. L'objectiu d'aquest tractament és obtenir unes pólvores, anomenades *pólvores intermèdies*, corresponents als òxids de partida però amb una mida de gra més petita que faciliti la difusió atòmica i, per tant, ajudi a obtenir el material final d'una manera més ràpida i eficaç.

Com es podrà veure de forma detallada a l'apartat 2 del capítol 6 del present projecte, aquest pretractament s'ha realitzat de dues maneres diferents per intentar millorar les pólvores intermèdies obtingudes i observar la seva rellevància al producte final. Aquests mètodes són mitjançant el reactor o digestor Kjeldhal i l'assecatge ràpid damunt una placa calefactora.

3.2.3 Tractament tèrmic d'alta temperatura

Finalment, un cop s'han aconseguit les pólvores intermèdies corresponents als òxids de partida però amb una mida de gra inferior, es realitzarà un tractament tèrmic d'alta temperatura de tal manera que aquestes pólvores reaccionin donant lloc a unes noves pólvores de material superconductor.

En aquest cas, i com es podrà veure detallat a l'apartat 3 del capítol 6 d'aquest projecte, els diferents tractaments tèrmics han seguit el mateix procediment només canviant la seva temperatura, la qual tindrà un paper important en el producte obtingut. S'han fet tractaments d'alta temperatura de 700 a 900 °C però només d'una hora de durada cada un.

A priori sembla que amb aquest segon mètode es poden aconseguir uns resultats similars, inclús una mica millors, que els que es poden aconseguir per la via dels precursors en estat sòlid. Amb aquest nou sistema es redueixen molt el temps de cada tractament i, per tant, es podrà complir amb l'objectiu d'obtenir l'òxid superconductor d'una forma més senzilla i econòmica.

4. INSTRUMENTACIÓ UTILITZADA

En l'apartat anterior s'ha pogut veure que per obtenir les pólvores finals de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es segueix un procés on primer es fa un pretractament per obtenir un producte intermedi i finalment un tractament final per obtenir el material superconductor.

Dins aquest apartat del projecte es farà un estudi dels instruments utilitzats per obtenir les pólvores intermèdies, com són el reactor Kjeldhal o la placa calefactora, i el producte final, com és el forn de mufla d'alta temperatura. També es farà un petit repàs d'altres instruments, que tot i tenir una rellevància menor, s'han utilitzat per fer els experiments i assajos pertinents durant el transcurs del projecte. S'ha deixat per al capítol següent la descripció dels aparells utilitzats en l'anàlisi dels productes intermedis i el producte final.

4.1 Reactor Kjeldhal

Un mètode escollit per fer el pretractament és mitjançant el reactor o digestor Kjeldhal. Amb aquest es fa un tractament tèrmic fins a $370\text{ }^\circ\text{C}$ de la dissolució precursora per tal d'obtenir unes primeres pólvores intermèdies.

Aquest aparell forma part d'un conjunt que és utilitzat per portar a terme el mètode Kjeldhal, el qual es tracta d'un procés d'anàlisi amb el que es determina el contingut en nitrogen d'una substància química. Normalment és utilitzat per estimar el contingut de proteïnes dels aliments. El mètode Kjeldhal està format per tres etapes: la digestió, la destil·lació i la valoració. A la digestió es produeix la descomposició del nitrogen que contenen les mostres orgàniques, utilitzant una solució d'àcid concentrat i fent bullir la mostra en una concentració d'àcid sulfúric s'obté una solució de sulfat amoníac. Durant la destil·lació s'allibera l'amoníac, el qual es retingut en una solució amb una quantitat coneguda d'àcid bòric. Finalment a la valoració es comprova la quantitat d'amoníac present a la mostra destil·lada.

Per portar a terme el procés de digestió s'utilitza un equip anomenat digestor o reactor Kjeldhal dissenyat per absorbir i neutralitzar els gasos àcids generats en el procés de digestió. Aquest sol ser un bloc calefactor compacte construït d'alumini, rodejat d'una capa gruixuda d'aïllant tèrmic i muntat en una estructura d'acer inoxidable on l'element calefactor és una resistència elèctrica d'alta potència que es controla externament.

Les mostres s'evocuen dins un tub de vidre (pyrex) que es posa dins els forats del suport de la part inferior del reactor i s'hi encaixa el dispositiu d'aspiració de la part superior que anirà aspirant els gasos que es desprenen. A la Figura 4.1 es pot veure un exemple d'aquest tipus d'aparell, més concretament l'utilitzat en el present projecte. Es tracte del model Kjeldatherm bàsic del fabricant Gerhardt ubicat al departament de Química de la UdG.



Figura 4.1 – Reactor o digestor Kjeldhal

Tal com es pot observar a la Figura 4.1, aquest reactor disposa d'un controlador electrònic de temperatura extern ubicat al seu lateral i amb un comportament de tipus PID. El rang de temperatures programables és de 0 fins a 400 °C aproximadament, però no permet controlar la velocitat d'escalfament.

Tot i que l'aplicació habitual d'aquest reactor o digestor no té res a veure amb el que s'està fent en aquest projecte, es va creure que podria ser una bona opció per fer el pretractament a partir de la dissolució química precursora. Aquest permetrà l'evaporació de l'aigua i l'absorció dels gasos de diòxid de nitrogen (NO_2) despresos per tal obtenir les pólvores intermèdies. Tots els tractaments fets amb el que a partir d'ara s'anomenarà com a Kjeldhal, han estat fets a una temperatura de 370 °C a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i en una atmosfera oxidant d'aire.

4.2 Placa calefactora

L'altre mètode utilitzat per obtenir les pólvores intermèdies del primer tractament, anomenat "pretractament", és l'assecatge ràpid de la dissolució precursora damunt una placa calefactora. La placa calefactora és un petit aparell de sobretaula, portàtil i autònom que posseeix un o més elements de calefacció elèctrica i normalment s'utilitza per escalfar de forma controlada recipients amb líquids.

La placa utilitzada té d'un selector de potència que permet ajustar de forma aproximada l'emissió tèrmica al seu centre, arribant a una temperatura màxima de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a la superfície. Les seves dimensions són de 300 mm de diàmetre i disposa d'una superfície de ceràmica capaç de resistir l'atac de substàncies químiques que puguin caure damunt seu.



Figura 4.2 – Placa calefactora i termoparell

A la Figura 4.2 es pot veure la placa calefactora que s'ha utilitzat en el projecte. Es tracta del model Agimatic-N del fabricant JP Selecta del departament de física de la UdG. Juntament amb la placa es pot veure un termoparell, del mateix fabricant, el qual s'ha emprat per poder mesurar la temperatura a la superfície de la placa d'una forma més exacta.

Els tractaments tèrmics mitjançant la placa calefactora s'han fet a diferents temperatures, des de 50 fins a $200\text{ }^\circ\text{C}$, i amb una atmosfera oxidant d'aire.

4.3 Forn de mufla d'alta temperatura

El tractament tèrmic d'alta temperatura que es realitza a les pólvores intermèdies per tal d'obtenir les pólvores finals s'ha fet mitjançant un forn de mufla d'alta temperatura. Aquest es tracta possiblement de l'aparell més important ja que és l'únic element indispensable per obtenir el producte final.

El forn d'alta temperatura utilitzat és un forn de mufla que permet arribar a temperatures de fins a 1300 °C. Es tracta d'un tipus de forn que ha estat dissenyat per una gran varietat de treballs dins un laboratori com poden ser processos de control, tractaments tèrmics o assecatge de precipitats. A la Figura 4.3 s'observa el forn de mufla utilitzat.



Figura 4.3 – Forn de mufla d'alta temperatura

Aquest forn disposa d'un panell de control que permet la programació de fins a nou tractaments tèrmics diferents (des de P1 a P9). Abans de començar es necessita programar la temperatura a la qual es vol fer el tractament, el temps que aquest durarà i la seva velocitat d'escalfament. Tot i que no s'ha utilitzat en aquest projecte, també permet programar diferents segments dins el mateix programa, cosa que pot ser interessant per fer un tractament utilitzant diferents temperatures.

Els tractaments tèrmics mitjançant el forn de mufla d'alta temperatura s'han fet a diferents temperatures, des de 500 a 900 °C, a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i en una atmosfera d'aire.

4.4 Altres

4.4.1 Balança analítica

La balança analítica és una balança de laboratori dissenyada per mesurar petites masses fins a una precisió millor que un mil·ligram. Els plats de mesura estan situats dins una caixa transparent amb unes portes per tal que no s'acumuli la pols i per evitar així qualsevol corrent d'aire que podria afectar l'estabilitat de la pesada.



Figura 4.4 – Balança analítica

A la Figura 4.4 es pot veure la balança utilitzada que es tracta del model 262SMA-FR del fabricant Precisa del departament de física de la UdG. S'ha utilitzat per pesar les diferents mostres, tan intermèdies com finals, que s'han anat obtenint en el transcurs del projecte. Té una precisió de fins a quatre decimals i dona les mesures en grams (g).

4.4.2 Microbalança

La microbalança és una balança de laboratori dissenyada per mesurar petites masses i aconseguir precisions de fins al microgram. El plat de mesura, com en el cas de la balança analítica, està situat dins un cilindre transparent tancat per evitar que causes externes puguin afectar el seu correcte funcionament.



Figura 4.5 – Microbalanç

A la Figura 4.5 es pot observar la microbalanç utilitzada que es tracta del model XS3DU del fabricant Mettler Toledo del departament de física de la UdG i s'ha utilitzat, com en al cas anterior, per pesar les mostres. Concretament aquesta s'ha utilitzat per pesar les mostres tant abans com després de fer les anàlisis de termogravimetria. Té una precisió de fins a tres decimals i dona les mesures en mil·ligrams (mg).

4.4.3 Morter d'àgata

El morter d'àgata és un morter manual utilitzat per a moldre petites quantitats de la mostra sense risc de contaminació. La mostra es mol a mà al morter mitjançant la fricció d'aquest i una massa. Rep aquest nom ja que està fet a partir d'un mineral anomenat àgata, que és una varietat microcristal·lina del quarz en forma de roca dura i resistent als reactius químics.

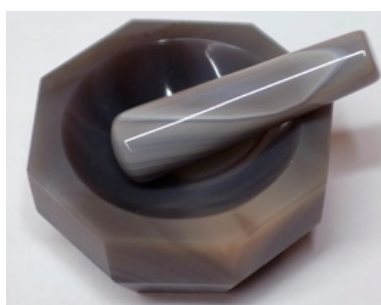


Figura 4.6 – Morter d'àgata

S'ha utilitzat per moldre les pólvores intermèdies obtingudes i ajudar a la sinterització d'aquestes en el procés d'obtenció del producte final o per obtenir unes pólvores adequades per realitzar les diferents anàlisis posteriors. A la Figura 4.6 es pot observar un exemple d'aquest tipus de morters.

5. SISTEMES D'ANÀLISI EMPRATS

Un dels objectius del projecte és la caracterització dels diferents estats en què es troba el material en les diferents etapes d'obtenció de l'òxid superconductor. Per conèixer les propietats estructurals i químiques a l'inici del procés, en etapes intermèdies i al final, s'han utilitzat diferents tècniques d'anàlisi com són la difracció de raigs X (DRX), l'espectroscòpia infraroja (IR) o la termogravimetria (TG).

5.1 Difracció de raigs X (DRX)

La difracció de raigs X és una tècnica experimental molt utilitzada en l'estudi i l'anàlisi estructural de materials sòlids en estat cristal·lí ja que aquesta permet saber-ne l'estructura cristal·lina que presenten.

Els raigs X són una radiació electromagnètica d'una elevada energia i una longitud d'ona curta, de l'ordre de les distàncies interatòmiques dels sòlids. Quan un feix de raig X incideix sobre el material, part d'aquest feix es dispersa en totes direccions a causa dels electrons associats als àtoms o ions que troben en la seva trajectòria. La resta del feix que no es dispersa, pot donar lloc al fenomen de la difracció de raig X si existeix una disposició ordenada d'àtoms i es compleixen unes condicions determinades.

Les condicions per tal que es produeixi la difracció venen donades per la Llei de Bragg, la qual relaciona la longitud d'ona dels raigs X i la distància interatòmica amb l'angle d'incidència del feix difractat. La llei de Bragg ve donada per l'equació:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. 5.1})$$

on n és un número enter, λ és la longitud d'ona dels raigs X, d és la distància entre els plans de la xarxa cristal·lina i θ és l'angle entre els raigs incidents i el pla de dispersió.

D'acord amb l'angle de desviació (2θ), el canvi de fase de les ones produeix que la interferència sigui constructiva o destructiva tal com es mostra a la Figura 5.1. En cas que sigui constructiva la intensitat difractada serà molt elevada. En canvi, si és destructiva la intensitat serà molt baixa.

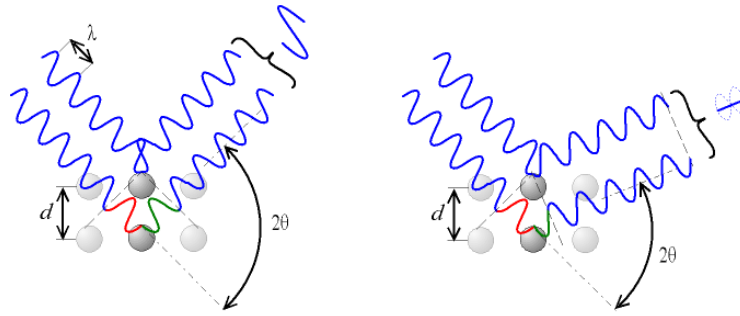


Figura 5.1 – Interferència constructiva (esquerra) i destructiva (dreta)

Tal com es podrà veure més detalladament en la secció 5.1.1 totes les difraccions de raigs X que s'han fet en el desenvolupament del present projecte s'han realitzat amb l'aparell anomenat difractòmetre de raigs X.

5.1.1 Difractòmetre de raigs X

El difractòmetre de raigs X és un aparell que s'utilitza per identificar les estructures cristal·lines dels materials a partir de difraccions de raigs X. El funcionament d'aquest segueix la llei de Bragg explicada anteriorment.

Totes les difraccions s'han fet amb el difractòmetre dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG situat al Parc Científic i Tecnològic. És el model D8 Advance de Bruker, amb la configuració Theta-2Theta i amb el mode de reflexió com el de la Figura 5.2. L'ànode és de coure i es troba equipat amb un monocromador secundari.



Figura 5.2 – Difractòmetre D8 Advance de Bruker

5.1.2 Mètode d'anàlisi de la corba obtinguda

Per analitzar les difraccions de raigs X es pot dividir el procés en dues etapes: una primera d'identificació de les fases que formen la mostra i una altra de representació dels resultats obtinguts. De cada anàlisi s'obtenen dos arxius, un .raw que s'utilitza per la identificació i un .uxd per la representació.

La primera etapa d'identificació es fa mitjançant un programa informàtic anomenat DIFRACPlus EVA. Conté una base de dades amb patrons d'innombrables fase cristal·lines tant de compostos com d'elements purs per comparar-los amb la mostra a analitzar. Coneixent la possible composició química de la mostra, es van seleccionant els diferents patrons observant quins s'adapten als pics d'intensitat més elevats del difractograma.

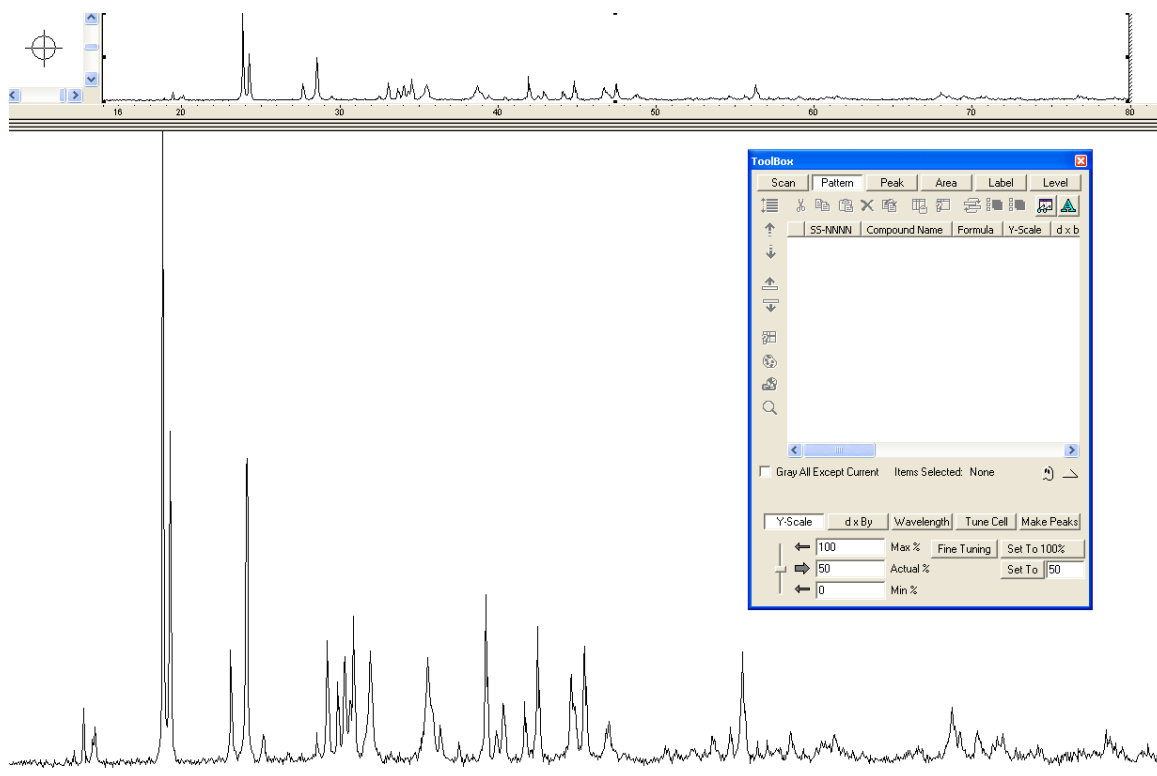


Figura 5.3 – Exemple dels pics d'intensitats obtinguts quan s'ha importat l'arxiu .raw al programa EVA (captura de pantalla del programa EVA)

A la Figura 5.3, s'observa que en alguns angles apareixen pics d'intensitat corresponents a diferents plans de la mostra. Aquests pics representen una característica per a cada fase cristal·lina diferenciant-les de les altres encara que estiguin formades pels mateixos elements atòmics. Per tant, s'aconsegueix identificar les diferents fases que formen la

mostra de forma qualitativa comparant els pics d'intensitat amb els diferents patrons que s'han escollit.

Per tal d'identificar les fases que formen la mostra, el primer que cal fer és importar l'arxiu .raw al programa. Fet això apareixen els pics d'intensitat tal com es veu a la Figura 5.3, es procedeix a provar els diferents patrons de les fases que es creu que pot tenir la mostra i es va observant quins d'aquests coincideixen.

Mitjançant l'opció anomenada *Search* es busquen els patrons que van apareixent a la finestra *ToolBox*. Es van seleccionant els patrons escollits i es prova si els pics d'aquests coincideixen amb els pics del difractòmetre de la mostra i si és així, es pot dir que la fase seleccionada és present a la mostra que s'està analitzant. A la Figura 5.4 s'observa un exemple d'aquest tipus d'anàlisi on s'han trobat tres fases: carbonat de Bari (BaCO_3), òxid de Gadolini (Gd_2O_3) i òxid de Coure (CuO). Els patrons d'aquestes fases queden representats damunt el difractòmetre amb diferents colors per poder identificar-les ràpidament.

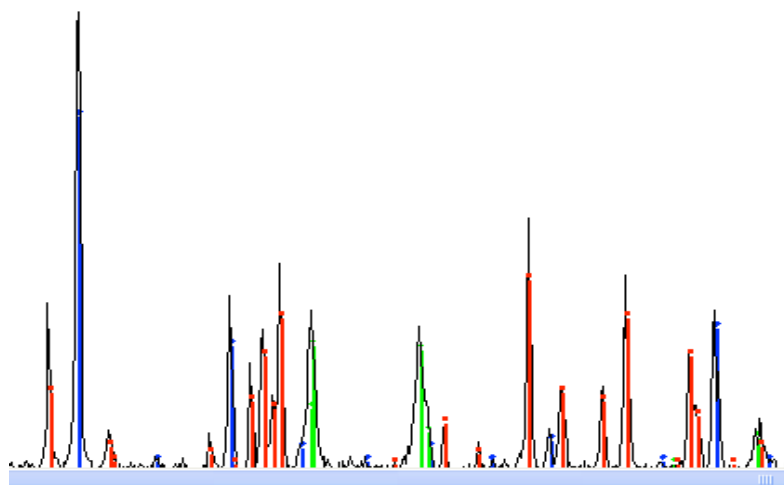


Figura 5.4 – Exemple d'anàlisi DRX d'una mostra on s'observen amb diferents colors els patrons de les fases Gd_2O_3 (blau), BaCO_3 (vermell) i CuO (verd).

Un cop identificades totes les fases, cal ajustar el patró a la intensitat de la mostra mitjançant l'opció *Y-Scale* de tal forma que la intensitat dels pics del patró coincideixi tan com sigui possible amb la dels pics de la mostra. Amb això s'aconsegueix fer una identificació quantitativa de forma més o menys aproximada del tant per cent (%) de cada fase present a la mostra. Continuant amb l'exemple anterior, a la Figura 5.4 es pot veure aquesta identificació de tal manera que s'obté un 39,11% de carbonat de bari (BaCO_3), un 36,60%

d'òxid de gadolini (Gd_2O_3) i un 12,80% d'òxid de coure (CuO). Sumant totes les fases s'obté un valor superior o inferior al 100% (en aquest cas concret 88,51%) per tant, cal corregir-lo. Això es fa dividint cada fase pel valor de la suma. D'aquesta manera de l'exemple anterior s'obté un 44,19% de carbonat de bari (BaCO_3), un 41,35% d'òxid de gadolini (Gd_2O_3) i un 14,46% d'òxid de coure (CuO).

Un cop identificades i quantificades totes les fases, s'han representat els resultats utilitzant el programa informàtic OriginPro. Aquest programa permet importar dades per tal de representar-les gràficament. S'obre l'arxiu .uxd que s'ha obtingut de cada mostra amb el programa Excel per obtenir una taula de dades que s'exportarà posteriorment a l'Origin. Amb aquestes dades es representen les gràfiques que interessen de cada anàlisi.

La representació de les anàlisis DRX es coneix com a difractograma o corba de raig X. En totes les que s'han fet en aquest projecte s'ha representat la intensitat dels pics en unitats arbitràries (u.a.) a l'eix Y respecte el seu angle de desviació 2θ (deg) a l'eix X. Per poder identificar ràpidament a quina fase correspon cada pic d'intensitat s'han anat marcant amb diferents símbols tal com s'observa a la Figura 5.5, on es pot veure el difractograma de l'exemple anterior.

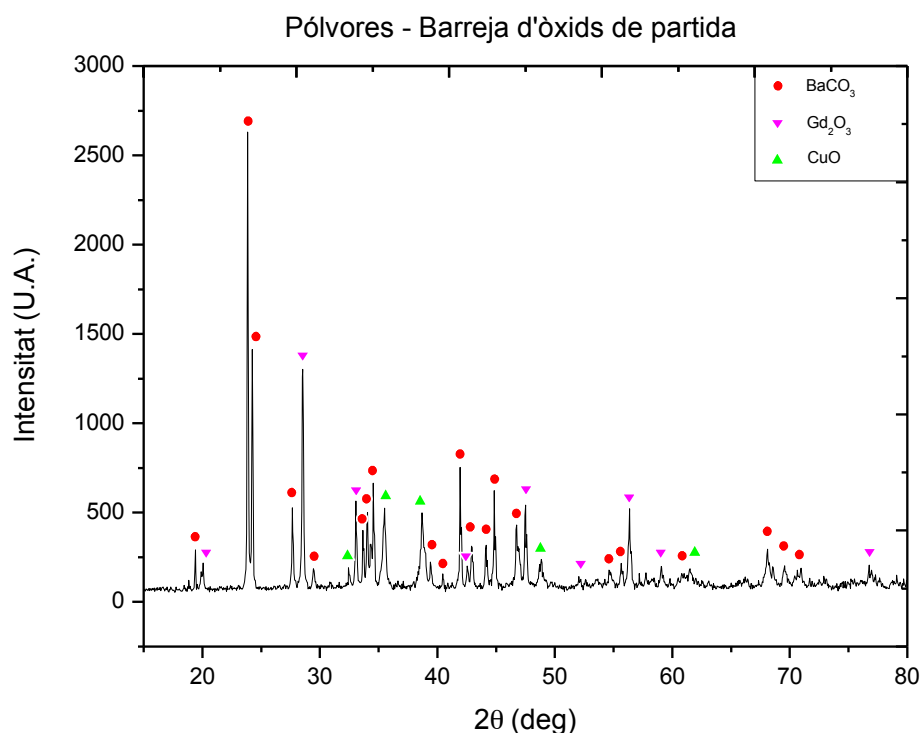


Figura 5.5 – Representació amb l'Origin de l'exemple d'anàlisi DRX amb les fases identificades

5.2 Espectroscòpia infraroja (IR)

L'espectroscòpia infraroja (IR) s'utilitza, com altres tècniques espectroscòpiques o en combinació amb elles, per a identificar un compost o investigar la composició d'una mostra. Els diferents estats vibracionals possibles d'una molècula es tradueixen en un conjunt de nivells d'energia. La separació entre aquests nivells d'energia cau dins la regió infraroja de l'espectre electromagnètic que comprèn longituds d'ona entre 0,7 i $1000\mu\text{m}$. Per obtenir l'espectre d'IR, es fa interaccionar el raig de llum infraroja amb la mostra, i es registra la quantitat d'energia absorbida a cada longitud d'ona.

Amb l'excepció dels enantiòmers, no hi ha dues molècules que tinguin el mateix espectre d'IR. Es poden distingir diferents zones a l'espectre d'IR segons les vibracions que s'hi observen tal com s'il·lustra a la Figura 5.6.

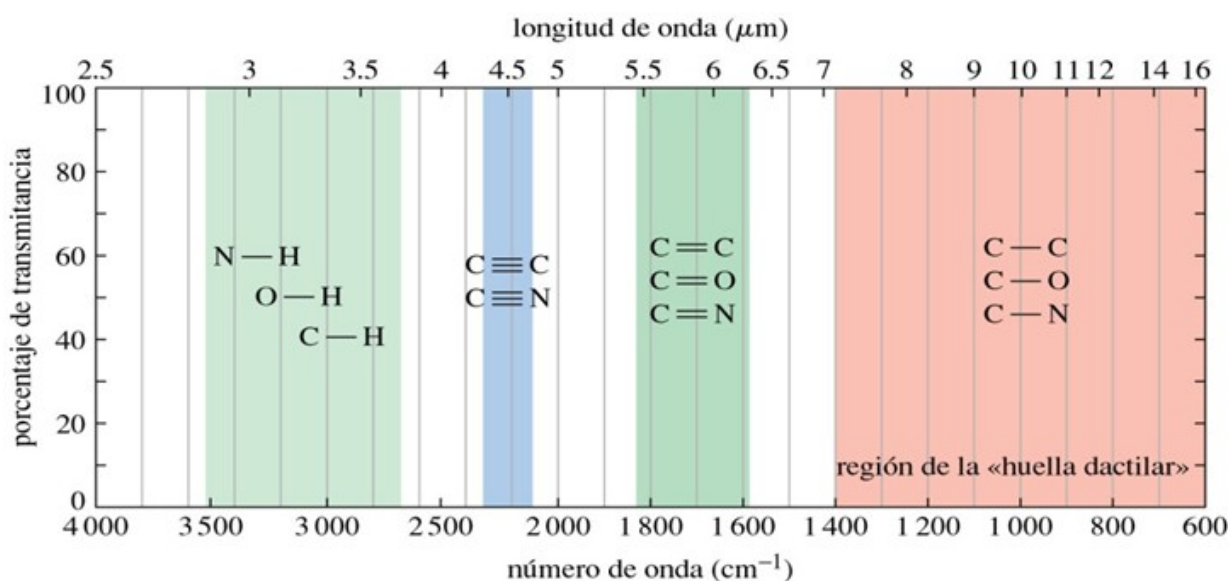


Figura 5.6 – Zones de l'espectre d'IR segons les vibracions

- Entre 4000 i 1400 cm^{-1} : Es solen observar una sèrie de bandes d'absorció provocades per vibracions de tensió senzilles, és a dir entre dos àtoms de la molècula. Identifiquen al que s'anomenen *grups funcionals*.
- Entre 1400 i 600 cm^{-1} : Es solen observar bandes d'absorció de vibracions moleculars, l'assignació de les quals és més difícil, ja que cadascuna d'elles està generada per absorcions individuals sumades (vibracions complexes). Per altra banda, en aquesta zona, les petites diferències en l'estructura de la molècula donen

lloc a variacions importants en els màxims d'absorció. Per tant, són característiques d'un compost determinat i és per això que aquesta zona de l'espectre rep el nom d'*empremta dactilar*.

Les aplicacions de l'espectroscòpia infraroja són moltes ja que permet l'anàlisi qualitativa, és a dir, permet la detecció de molècules presents en un material de mostres de naturalesa molt diversa. És una de les tècniques espectroscòpiques més versàtils i de major aplicació en la caracterització i identificació de materials com polímers, plàstics o sòlids inorgànics.

5.2.1 Espectròmetre d'infrarojos

L'espectròmetre d'infrarojos amb transformada de Fourier és l'aparell que s'utilitza per fer l'espectrometria infraroja (IR), per tant, es l'aparell que permet fer la caracterització de compostos orgànics en mostres líquides, aquoses o sòlides. Com s'ha vist a l'inici d'aquest apartat 5.2, cada compost que forma una mostra té un espectre infraroig que la caracteritza i aquesta eina els permet determinar.



Figura 5.7 – Espectròmetre d'infrarojos Bruker Alpha FT-IR spectrometer (FT-IR)

Totes les anàlisis d'espectroscòpia infraroja (IR) s'han fet als Serveis Tècnics de Recerca de la UdG al parc Científic i Tecnològic amb l'espectròmetre de la Figura 5.7. Es tracta del model Alpha de la marca Bruker el qual disposa de les característiques tècniques que es poden observar a la Taula 5.1.

Model	Bruker Alpha FT-IR spectrometer (FT-IR)
Any	2012
Interval de mesura	375 – 7500 cm^{-1}
Resolució	> 2 cm^{-1}
Precisió en la longitud d'ona	0,01 cm^{-1}
Detector	DTGS

Taula 5.1 – Característiques tècniques de l'espectròmetre utilitzat

5.2.2 Mètode d'anàlisi de la corba obtinguda

Per analitzar la corba obtinguda, només és necessari interpretar i caracteritzar correctament els diferents pics d'intensitat que hi apareixen. Les bandes IR es poden assignar a parts concretes de la molècula donant lloc al que s'anomena freqüències de grup. Aquestes es creen amb un grup funcional capaç d'absorbir radiació, que genera una banda IR en un interval concret de freqüència independentment a què estigui unit. Així les freqüències de grup permeten identificar si un determinat grup funcional està present o no a la mostra analitzada.

Per facilitar aquesta identificació de grups funcionals, existeixen bases de dades amb informació sobre la gamma de freqüències que aquests poden absorbir. Un exemple és la del National Institute of Standards (NIST) "Chemistry WeeBook" que proporciona espectres experimentals de més de 70.000 espècies químiques. Les tres regions que identifiquen grups funcionals i que s'acostumen a estudiar són: la regió de vibració d'extensió X-H, la regió de triple enllaç i la regió de doble enllaç. Finalment, fora aquest grup trobem la regió que s'anomena d'empremta dactilar.

La regió de vibració d'extensió X-H abasta les longituds d'ona de 4000 a 2500 cm^{-1} i s'hi troben els enllaços amb hidrogen. Els enllaços que es poden trobar dins aquesta regió són, entre d'altres, N-H, O-H i C-H.

La regió de triple enllaç abasta les longituds d'ona de 2500 a 2000 cm^{-1} i s'hi troba un nombre molt limitat de compostos, de manera que es detecten ràpidament. Els enllaços que es poden trobar dins aquesta regió són: $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ i $-\text{N}^+\equiv\text{C}$.

La regió de doble enllaç abasta les longituds d'ona de 2000 a 1550 cm^{-1} i les bandes principals es deuen al grup carbonil $\text{C}=\text{O}$ i al doble enllaç $\text{C}=\text{C}$. També es poden trobar enllaços $\text{C}=\text{N}$.

Finalment fora d'aquest grup, es troba la regió d'empremta dactilar que abasta les longituds d'ona de 1400 a 600 cm^{-1} . És una zona on la interpretació de l'espectre és molt complicada i moltes vegades s'hi trobaran alguns pics d'intensitat que no es podran interpretar.

5.3 Termogravimetria (TG)

La termogravimetria (TG) és la tècnica experimental que s'utilitza per estudiar el canvi de massa que pateix una mostra quan aquesta es sotmet a un programa de temperatures controlat i a una atmosfera específica (en els assajos d'aquest projecte s'ha fet amb aire per tal de simular les condicions al forn de mufla d'alta temperatura). En una anàlisi de termogravimetria es registra de manera continuada per mitjà d'una termobalança la massa d'una mostra col·locada en una atmosfera controlada, o bé en funció de la temperatura, o bé en funció del temps.

És una tècnica quantitativa encara que no dóna informació directa sobre els processos que es produeixen. Permet observar una pèrdua de massa però no diu si es correspon a l'evaporació d'un dissolvent o a la descomposició de la pròpia mostra.

A part de l'evolució de la massa, aquest assaig també dóna informació de les diferències de calor que es produeix a la mostra comparant-la amb una referència. Aquesta tècnica s'anomena calorimetria d'escombrat diferencial (DSC, de les sigles amb anglès Differential Scanning Calorimetry) i es representa a partir d'una corba de flux calorífic (\dot{Q}) en funció del temps o de la temperatura de l'assaig

A partir d'una referència patró coneguda, la diferència de temperatura entra aquesta i la mostra quan experimenta una transformació física tal com un canvi de fase, es dóna a partir del senyal DSC en forma de potència (mW). Depenen si la diferència és positiva o negativa el procés serà exotèrmic o endotèrmic. L'anàlisi DSC permet mesurar la quantitat de calor absorbida o eliminada durant les diferents transicions que es produeixin a la mostra, per tant, això ajuda a identificar quin tipus de procés ha sofert.

S'utilitza aquest mètode per a processos on es produeixen variacions de massa de la mostra degudes per exemple a descomposicions. El seu ús principal és caracteritzar la composició de materials. Les àrees d'aplicació inclouen plàstics, elastòmers i termostables, metalls, compostos minerals i ceràmics així com un ampli rang d'anàlisi en les indústries químiques i farmacèutiques.

Amb aquesta tècnica s'obté informació clara sobre el procés de descomposició d'algunes de les fases de la mostra i per tant, permet saber a quines temperatures s'han de fer els tractaments tèrmics depenen del que es vol obtenir. Com es podrà veure a l'apartat 7.6 del present projecte, s'ha utilitzat aquesta tècnica per conèixer les temperatures a les quals es descompon el nitràt i el carbonat de bari. Amb això s'han determinat les temperatures per caracteritzar els estats intermedis abans d'arribar al producte final.

5.3.1 Aparell utilitzat

L'aparell consta d'un forn horitzontal acoblat a una d'una termobalança i un conjunt de dispositius auxiliars.



Figura 5.8 – Termogravímetre TGA/DSC1 Star System de Mettler Toledo

Tots les anàlisis s'han fet utilitzant el termogravímetre del departament de física de la UdG que es tracta del model TGA/DSC1 Star System del fabricant Mettler Toledo tal com es pot veure a la Figura 5.8. A la Taula 5.2 es poden observar totes les seves característiques tècniques com són el volum màxim de la mostra o la temperatura màxima del forn.

Model	Mettler Toledo TGA/DSC1 Star System
Any	2014
Volum màxim de la mostra	900 µl
Temperatura màxima del forn	1600 °C
Exactitud	±0,3K / ±0,5K
Resolució balança	0,1 µg
Resolució DSC	0,00005 K

Taula 5.2 – Característiques tècniques del termogravímetre utilitzat

5.3.2 Mètode d'anàlisi de la corba obtinguda

De l'assaig s'obtenen un conjunt de dades que donen diferents informacions del comportament de la mostra. Es pot observar tant l'evolució la seva massa com el flux de calor en funció del temps i la temperatura del tractament. Per representar-les es segueix el mateix procediment que en la difracció de raig X: primer s'importen les dades al programa Excel per obtenir una taula de dades i posteriorment al programa informàtic Origin on es representen gràficament.

La massa es representa en forma de corba i es coneix com a *termograma* o *corba termogravimètrica*. Es sol representar el pes a l'eix Y, normalment en percentatge o en valor absolut, i la temperatura o el temps en què es fa l'assaig a l'eix X tal com s'il·lustra a la Figura 5.9.

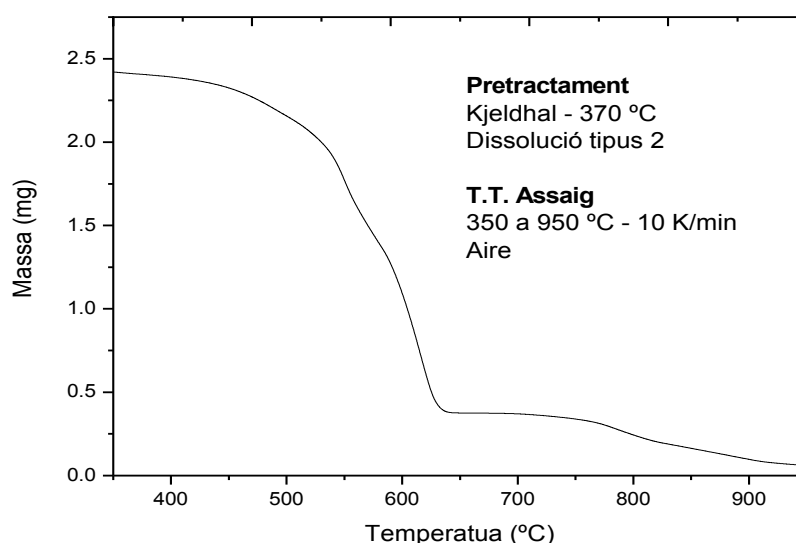


Figura 5.9 – Representació de la corba termogravimètrica amb els valors sense corregir

La massa inicial i final (9,92 i 7,44 mg a l'exemple) de la mostra pesada amb la microbalança no corresponen a les que s'ha obtingut de les dades de l'assaig de termogravimetria (2,42 i 0,062 mg a l'exemple). Per tal que al representar la corba els valors siguin coherents es necessari corregir-los. Això s'ha fet referenciant cada valor obtingut amb la massa real de la mostra pesada al final de l'assaig mitjançant l'equació:

$$m_{cor}(T) = m(T) - (m(T_f) - m_f) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

on $m(T)$ és la massa de la mostra que s'ha mesurat directament, $m(T_f)$ és la de la mostra de l'últim punt de la corba i m_f és la massa de la mostra pesada amb la microbalança després de fer l'assaig.

A tots els termogrames fets en aquest projecte s'ha representat la massa de la mostra en tant per cent (%) respecte la temperatura del tractament en graus (°C). Amb la massa corregida i utilitzant la massa inicial pesada abans de fer el tractament, es podrà obtenir el valor d'aquesta en % a partir de l'equació 5.3. Això s'ha d'aplicar a tots els valors de massa obtinguts per fer la corba. La representació en percentatge permet comparar l'evolució de diferents assajos de termogravimetria encara que les masses de les mostres siguin diferents.

$$\frac{m}{m_i} (\%) = \frac{m_{cor}(T)}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

on m_{cor} és la massa corregida calculada a partir de l'equació Eq. 5.2 i m_i és la massa de la mostra pesada amb la microbalança abans de fer l'assaig.

Pel que fa al flux de calor (\dot{Q}) també es representa en forma de corba i es coneix com a *corba DSC*. En tots els assajos s'ha representat el flux de calor (en mW) a l'eix Y respecte la temperatura que s'ha anat fent l'assaig (en °C) a l'eix X. Com en el cas de la massa els valors obtinguts també s'han de corregir. Això s'ha fet dividint-los per la massa inicial pesada abans de fer l'assaig i s'ha d'aplicar a tots els valors obtinguts per fer la corba.

$$\dot{Q} = \dot{Q}(T) / m_i \quad (\text{Eq. 5.4})$$

on $\dot{Q}(T)$ és el flux de calor obtingut de l'assaig i m_i és la massa de la mostra pesada amb la microbalança abans de fer l'assaig.

Finalment per tal d'observar si els canvis de massa estan produïts per un procés exotèrmic o endotèrmic, es representen els termogrames de massa (en %) i les corbes DSC de flux de calor (en mW) en una mateixa gràfica, una damunt l'altre tal com es pot observar a la Figura 5.10.

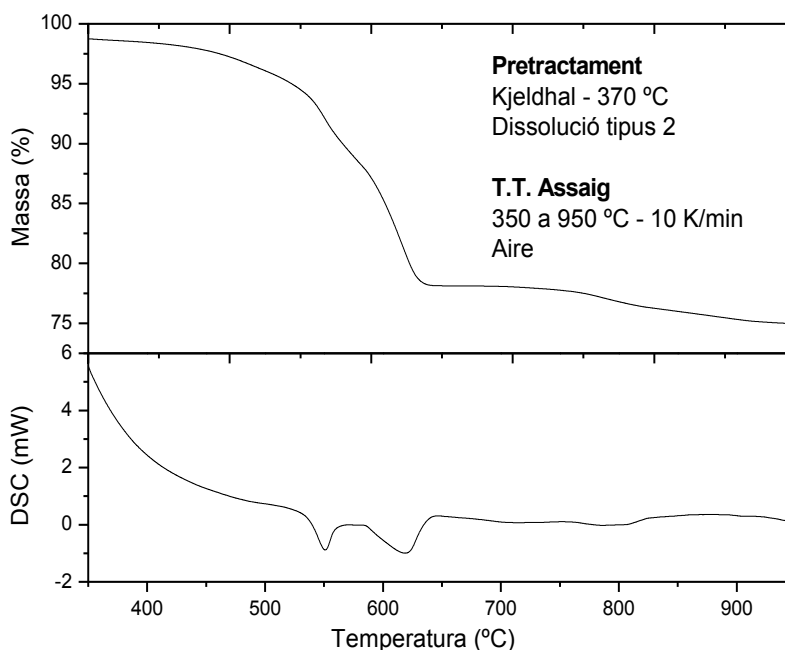


Figura 5.10 – Representació del termograma (%) i de la corba DSC (mW) respecte la temperatura (°C) amb els valors corregits

En l'exemple de la Figura 5.10 s'observa que la massa de la mostra ha anat disminuint progressivament de manera que es distingeixen clarament tres processos on aquest canvi és més pronunciat. Els pics de la corba DSC són negatius i per tant, es tracten de tres processos endotèrmics.

5.4 Microscopi òptic

El microscopi òptic és un microscopi basat en lents òptiques també conegut com a microscopi de llum ja que utilitza llums o fotons. Està format per almenys dos jocs de lents, l'objectiu i l'ocular. Darrere la mostra hi ha una làmpada que projecta llum a través d'aquesta i forma una imatge a l'objectiu on és ampliada i projectada cap a l'ocular.

Durant el funcionament del microscopi òptic es produeixen dues ampliacions de la imatge, una a l'objectiu i l'altre a l'ocular, anomenades ampliacions primàries i secundàries respectivament. La multiplicació de les dues ampliacions dóna el poder d'augment total del microscopi. L'objectiu sempre produeix un augment molt més gran que l'ocular i sol ser intercanviable per aconseguir diferents augments segons la necessitat mentre que l'ocular sol ser fixe.

El microscopi utilitzat en el projecte es pot observar a la Figura 5.11 i és un microscopi metal·logràfic de la casa Zeiss (Jena) situat al departament de Física de la UdG.



Figura 5.11 – Microscopi òptic

Aquest s'ha fet servir per tal d'observar diferents mostres dels assajos realitzats al capítol 8, Capes per combustió.

S'han comprovat diferents aspectes com són la presència i forma dels possibles cristalls que s'han format, l'aspecte de les zones on s'ha produït combustió o el gruix de les capes que s'han aconseguit per comprovar la combustió dels nitrats.

6. DISSENY DELS EXPERIMENTS PER A L'OBTENCIÓ DEL $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

En el desenvolupament de l'apartat 3.2 s'ha vist l'explicació genèrica del mètode utilitzat per obtenir el material superconductor. En aquest apartat s'hi detallen els diferents dissenys experimentals que s'han fet tot seguint el mètode explicat.

6.1 Preparació de la dissolució precursora

La solució precursora utilitzada per obtenir les pólvores de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es tracta d'una dissolució en àcid nítric d'òxid de gadolini, òxid de coure i carbonat de bari, en proporcions estequiomètriques. La presència de l'àcid és necessària ja que permet que els òxids reaccionin i formin els corresponents nitrats que tenen una solubilitat molt més gran. Quan aquest es descompon a altes temperatures no deixa residus sòlids de tal manera que no afecte en les prestacions de l'òxid superconductor. També s'hi afegeix un polímer orgànic que s'encarrega d'atrapar els cations i així minimitzar el creixement dels cristalls de nitrats o òxids metàl·lics que es formen durant l'etapa següent.

6.1.1 Òxids i carbonats

Per tal d'obtenir les pólvores de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ s'ha d'utilitzar òxid de gadolini (Gd_2O_3), òxid de coure (CuO) i carbonat de bari (BaCO_3) que tenen l'aspecte mostrat a la Figura 6.1. Per obtenir aquest compost superconductor s'ha preparat la dissolució precursora a partir d'aquests components amb les proporcions estequiomètriques adequades.

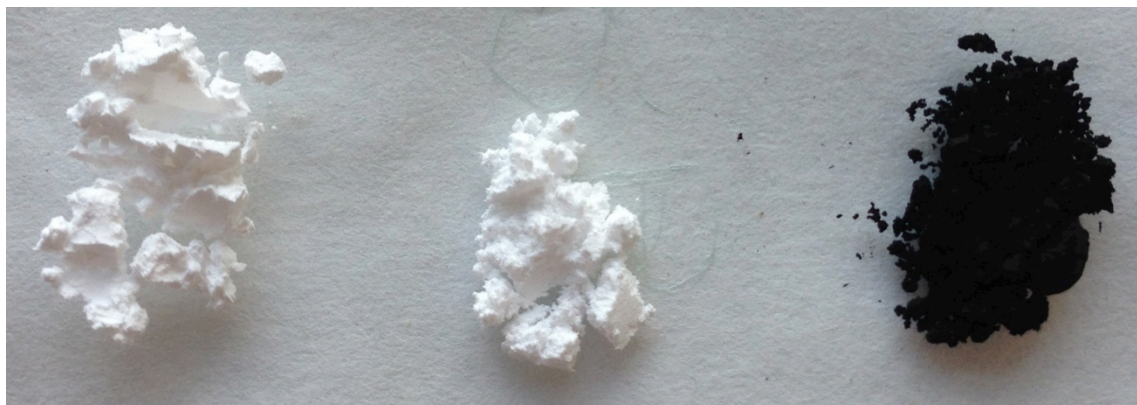
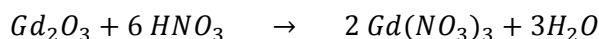


Figura 6.1 – Components de partida. D'esquerre a dreta: Gd_2O_3 , BaCO_3 i CuO .

Per plantejar la reacció estequiomètrica per a cada òxid cal tenir en compte que per obtenir 1 mmol de GdBa₂Cu₃O₇ es necessiten 1 mmol de gadolini, 2 mmols de bari i 3 mmols de coure. A partir d'aquesta relació i la massa molar de cada aliatge, es pot calcular la quantitat en massa que s'ha d'utilitzar de cada òxid, tal com es pot veure a continuació.

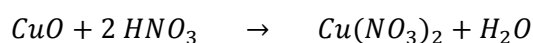
Òxid de gadolini (Gd₂O₃):



La massa molar de l'òxid de gadolini és de 362,5 mg/mmol per tant, la quantitat que se n'haurà d'utilitzar si es necessita 1 mmol de gadolini és:

$$1 \text{ mmol } Gd_2O_3 \cdot \frac{362,5 \text{ mg } Gd_2O_3}{2 \text{ mmol } Gd_2O_3} = 181,25 \text{ mg } Gd_2O_3$$

Òxid de coure (CuO):



La massa molar de l'òxid de coure és de 79,5 mg/mmol per tant, la quantitat que se n'haurà d'utilitzar si es necessita 3 mmols de coure és:

$$3 \text{ mmol } CuO \cdot \frac{79,5 \text{ mg } Gd_2O_3}{1 \text{ mmol } Gd_2O_3} = 238,5 \text{ mg } Gd_2O_3$$

Carbonat de bari (BaCO₃):



La massa molar del carbonat de bari és de 197,34 mg/mmol per tant, la quantitat que se n'haurà d'utilitzar si es necessita 2 mmols de bari és:

$$2 \text{ mmol } CuO \cdot \frac{197,34 \text{ mg } Gd_2O_3}{1 \text{ mmol } Gd_2O_3} = 394,6 \text{ mg } Gd_2O_3$$

6.1.2 Àcid nítric

Per aconseguir una bona dissolució i evitar problemes de solubilitat s'ha de tenir present la influència del pH del medi. Aquesta es pot controlar mitjançant la quantitat d'àcid utilitzat.

S'ha fet servir l'àcid nítric (HNO_3) el qual reacciona amb els òxids i carbonats formant-ne els seus nitrats. Aquests són els encarregats durant el pretractament d'oxidar el PEG obtenint de nou els òxids i carbonats de partida però amb una disminució de la mida dels seus cristalls.

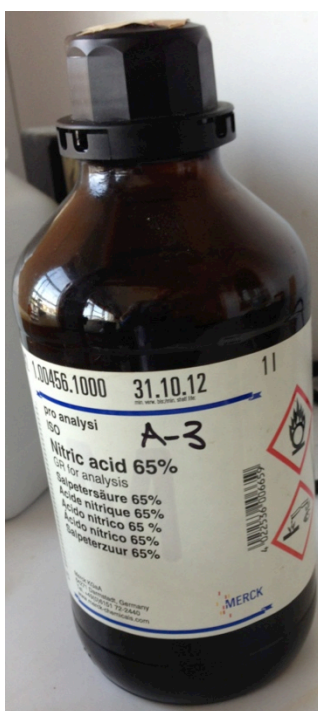


Figura 6.2 – Àcid nítric amb una concentració del 65%

L'àcid nítric utilitzat és el que es pot veure a la Figura 6.2, té una concentració del 65%, el pes molecular és de 63 mg/mmol i té una densitat de 1,4 mg/ μl . Mitjançant aquestes característiques s'ha pogut calcular la quantitat d'àcid que s'ha d'utilitzar en la dissolució per cada un dels components tal com es pot veure a continuació de forma detallada.

Òxid de gadolini (Gd_2O_3):

La reacció química utilitzada permet veure que per obtenir 1 mmol de gadolini es necessiten 3 mmols d' HNO_3 , per tant:

$$3 \text{ mmol } HNO_3 \cdot \frac{63 \text{ mg } HNO_3}{1 \text{ mmol } HNO_3} \cdot \frac{100 \text{ mg sol.}}{65 \text{ mg } HNO_3} \cdot \frac{1 \mu l}{1,4 \text{ mg}} = 207,69 \mu l HNO_3$$

Per assegurar que la quantitat d'àcid és suficient s'incrementarà el valor trobat en un 15%.

$$207,69 \mu l HNO_3 \cdot 1,15 = 238,84 \mu l \approx 240 \mu l HNO_3$$

Òxid de coure (CuO):

La reacció química utilitzada permet veure que per obtenir 3 mmol de coure es necessiten 6 mmols d' HNO_3 , per tant:

$$6 \text{ mmol } HNO_3 \cdot \frac{63 \text{ mg } HNO_3}{1 \text{ mmol } HNO_3} \cdot \frac{100 \text{ mg sol.}}{65 \text{ mg } HNO_3} \cdot \frac{1 \mu l}{1,4 \text{ mg}} = 415,38 \mu l HNO_3$$

Per assegurar que la quantitat d'àcid és suficient s'incrementarà el valor trobat en un 15%.

$$415,38 \mu l HNO_3 \cdot 1,15 = 477,69 \mu l \approx 480 \mu l HNO_3$$

Carbonat de bari ($BaCO_3$):

La reacció química utilitzada permet veure que per obtenir 2 mmol de bari es necessiten 4 mmols d' HNO_3 , per tant:

$$4 \text{ mmol } HNO_3 \cdot \frac{63 \text{ mg } HNO_3}{1 \text{ mmol } HNO_3} \cdot \frac{100 \text{ mg sol.}}{65 \text{ mg } HNO_3} \cdot \frac{1 \mu l}{1,4 \text{ mg}} = 276,92 \mu l HNO_3$$

Per assegurar que la quantitat d'àcid és suficient s'incrementarà el valor trobat en un 15%.

$$276,92 \mu l HNO_3 \cdot 1,15 = 318,46 \mu l \approx 320 \mu l HNO_3$$

6.1.3 Polímer (PEG)

Tal com s'ha comentat anteriorment, a la dissolució s'afegeix un polímer orgànic per evitar la precipitació per separat dels nitrats. El polímer utilitzat es pot veure a la Figura 6.3 i es tracta del polietilenglicol (PEG). La seva fórmula molecular és $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ i té una estructura química que es pot representar com $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$.



Figura 6.3 – Polietilenglicol (PEG)

La majoria de les seves aplicacions es donen en dissolucions aquoses ja que és soluble en aigua. Tot i això, si es varia la temperatura de la dissolució es poden formar fases riques o pobres del polímer. En aplicacions químiques actua com a co-dissolvent i proporciona una disminució de polaritat a la dissolució, cosa que produeix un increment de la solubilitat de les molècules orgàniques. En condicions oxidants aquest és estable.

El polímer utilitzat s'ha de descompondre totalment a temperatures poc elevades per tal que no en quedin residus ja que pot ser un problema a l'hora de la sinterització dels òxids superconductors d'alta temperatura.

A priori el PEG té unes característiques adequades per cohesionar els òxids i ajudar a que la dissolució inicial sigui homogènia tal com demostra l'estudi de termogravimetria (Gutiérrez, 2014) on es comprova la descomposició massica del PEG en funció de la temperatura. Amb aquest estudi es pot veure com aquest polímer es descompon a temperatures no molt altes i no deixa residus finals.

Es van realitzar els dos estudis de TG de la Figura 6.4, un amb una mostra amb PEG pur en estat sòlid (corba de color vermell) i un altra amb PEG dissolt en aigua en una concentració

del 30 % (corba de color negre). Es va escalfar cada mostra fins a una temperatura de 350 °C (temperatura que s'hauria de degradar el PEG) a una velocitat d'escalfament de 20 K/min. Aquest tractament es va començar a 100 °C ja que és la temperatura d'ebullició de l'aigua i interessava que aquesta s'evaporés per tal d'analitzar el comportament del PEG.

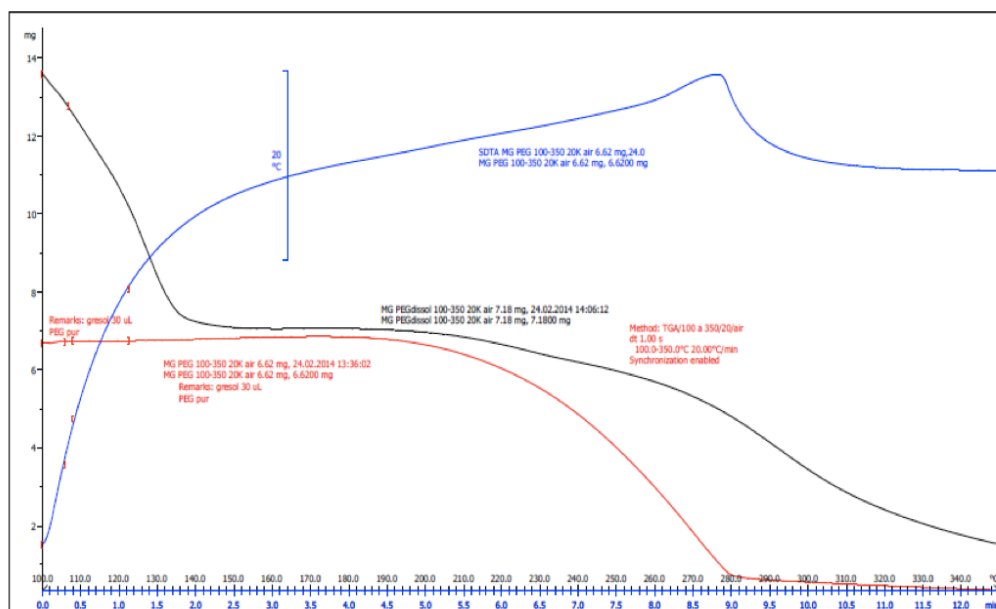


Figura 6.4 – Representació dels termogrames corresponents al PEG en dissolució al 30% (negre) i al PEG pur (Vermell)

PEG en una solució al 30 % en aigua:

Entre 100 i 130 °C la mostra pateix una pèrdua de massa molt gran degut a que al tractar-se d'una dissolució en aigua, primer s'ha d'evaporar aquesta i això és el que passa a partir dels 100 °C. La pèrdua de massa del PEG es produeix principalment entre els 200 i 320 °C. A partir d'aquí, encara que de forma menys sobtada, s'observa com encara es va perdent massa, per tant, es pot deduir que si es continues escalfant s'aniria descomponent totalment fins a no deixar residu.

PEG pur en estat sòlid:

Fins als 190 °C la mostra no pateix una pèrdua de massa, cosa que demostra que no hi ha presència d'aigua. És a partir dels 190 i fins als 280 °C, on la mostra pateix una pèrdua molt important produïda per la degradació del PEG. A partir dels 280 °C, tot i que amb menys

importància, és veu com a poc a poc la massa va disminuint fins a pràcticament 0 cap als 350 °C, per tant, es pot dir que el PEG s'ha descompost totalment.

Després de veure que el PEG és un polímer adequat per la dissolució a preparar, ja que s'ha comprovat que es descompon a una temperatura no molt elevada (aproximadament cap als 350 °C), es procedeix a calcular la quantitat que se n'ha d'utilitzar.

Per calcular la quantitat de PEG que s'ha de posar a la dissolució cal recordar que per obtenir l'òxid superconductor es necessiten 1 mmol de gadolini, 2 mmols de bari i 3 mmols de coure. El PEG és un polímer que permet coordinar els cations amb 4 oxigens i, per tant, perquè això passi calen un mínim de 4 mmols de PEG per a cada mmol de catió. Si a la dissolució hi ha 6 mmol de cations, es necessiten un total de 24 mmol de PEG.

$$6 \text{ mmols } M^+ \rightarrow 6 \cdot 4 = 24 \text{ mmols PEG}$$

Sabent que és necessiten 24 mmols de PEG (C₂H₄O) i que el seu pes molecular és de 44 mg/mmol, la quantitat de PEG que s'haurà de posar a la dissolució és:

$$24 \text{ mmol} \cdot \frac{44 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} = 1056 \text{ mg de PEG}$$

S'ha preparat, també, una segona dissolució amb menys quantitat de PEG per tal de comprovar si aquest ajuda o dificulta la reacció dels òxids per obtenir el superconductor final. En aquest nou cas s'ha utilitzat una dotzena part de PEG del que s'ha utilitzat en la primera per tal que la quantitat d'oxigen de la dissolució fos més elevada. Amb menys quantitat de PEG es vol aconseguir que la demanada d'oxigen per poder realitzar la combustió sigui menor.

$$1/12 \text{ de la primera dissolució (24 mmols de PEG)} \rightarrow 2 \text{ mmols PEG}$$

Sabent que és necessiten 2 mmols de PEG (C₂H₄O) i que el seu pes molecular és de 44 mg/mmol, la quantitat de PEG que s'haurà de posar a la dissolució és:

$$2 \text{ mmol} \cdot \frac{44 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} = 88 \text{ mg de PEG}$$

6.1.4 Preparació de la dissolució

La preparació de la dissolució és exactament igual tant en la primera com en la segona, l'única diferència és la quantitat de PEG que si ha de posar. Com s'ha vist anteriorment, 1056 mg de PEG per a la primera i 88 mg de PEG per a la segona. A la taula 6.1 es poden veure les quantitats que s'han de posar de cada component per una i altre dissolució.

	Dissolució 1 (mg)	Dissolució 2 (mg)
<i>PEG</i>	1056	88
<i>BaCO₃</i>	394,6	394,6
<i>Gd₂O₃</i>	181,3	181,3
<i>CuO</i>	238,5	238,5

Taula 6.1 – Quantitat de cada component per preparar les dues dissolucions

A la Figura 6.5 es veu la preparació de la dissolució inicialment dividida en tres provetes; en una s'hi posa el PEG, en una altre el carbonat de bari i en l'altre els òxids de gadolini i coure. S'utilitzen les quantitats estequiomètriques de cada component calculades anteriorment, pesant-les amb una balança analítica de precisió $\pm 0.0001g$.



Figura 6.5 – Provetes on es prepara inicialment la dissolució per separat

A la primera proveta s'hi posa el PEG (1056 o 88 mg segons la dissolució) i 2,5 ml d'aigua destil·lada per tal d'aconseguir un dissolució de PEG en un 30 %. Aquesta es deixa reposar fins que el PEG s'ha dissolt totalment en l'aigua i queda totalment homogeni. En la segona

proveta s'hi posa el carbonat de bari, 5 ml d'aigua destil·lada i l'àcid nítric que s'ha calculat anteriorment. S'ha de tenir en compte que l'àcid és l'últim component i que s'ha d'abocar lentament. Finalment, a la última proveta si posen els òxids de coure i de gadolini amb la quantitat adequada d'àcid nítric calculada per cada un.

Després d'abocar l'àcid a la segona i tercera proveta es comprova mitjançant un paper indicador d'acidesa com el de la Figura 6.6 si s'ha aconseguit un medi prou àcid. Si no fos així, la dissolució es portaria a terme molt més lentament. Al veure que el paper queda completament vermell es pot assegurar que el medi és prou àcid tal com era d'esperar ja que la quantitat d'àcid que s'ha posat a cada component és superior al mínim calculat.



Figura 6.6 – Paper indicador d'acidesa. El color vermell indica un medi àcid.

Un cop preparades les tres provetes amb les quantitats correctes s'ha d'aconseguir que aquestes es dissolguin i quedin totalment homogènies per acabar abocant-les en una mateixa proveta. Primer s'abocarà el PEG dissolt en aigua dins la proveta on hi ha el carbonat de bari i finalment s'abocarà aquesta dins la proveta on hi han els òxids obtenint la dissolució de la Figura 6.7.



Figura 6.7 – Dissolució final amb les tres dissolucions inicials barrejades

Al barrejar les tres provetes queda una solució tèrbola i poc homogènia, possiblement produïda pel carbonat de bari que no s'ha dissolt completament i ha donat lloc a precipitats. Per tal d'accelerar la dissolució s'escalfa damunt la placa calefactora a uns $80\text{ }^\circ\text{C}$ tal com s'observa a la Figura 6.8, fins que aquesta queda totalment homogènia i d'un color blau transparent, color característic dels nitrats.



Figura 6.8 – Escalfament de la dissolució damunt la placa calefactora a 80°C

6.2 Pretractament

Partint de la dissolució precursora de nitrats amb PEG explicada a l'apartat anterior, es realitza un primer tractament tèrmic, el qual s'ha anomenat *pretractament*, per tal d'evaporar l'aigua i oxidar el PEG. L'objectiu d'aquest tractament és obtenir de nou els òxids de partida (òxid de gadolini, òxid de coure i carbonat de bari) però amb una mida de cristall més reduïda per tal d'ajudar a la difusió atòmica en els processos posteriors.

Aquest pretractament s'ha fet utilitzant dos sistemes diferents: el reactor Kjeldhal i la placa calefactora. Tant per un com per l'altre mètode s'ha fet el mateix procediment utilitzant la dissolució precursora de tipus 1 (amb més quantitat de PEG) i la dissolució precursora de tipus 2 (amb menys quantitat de PEG).

6.2.1 Mitjançant el reactor Kjeldhal

El primer pretractament es fa utilitzant el digestor o reactor Kjeldhal. Escalfant la dissolució precursora aquest permet que s'evapori l'aigua i absorbeix els gasos que la reacció pot desprendre, com és el cas del diòxid de nitrogen (NO₂).

S'aboca la dissolució dins un tub de vidre situat al Kjeldhal. Aquest s'ha escalfat prèviament a uns 50 °C per tal que al tirar el producte no es refredi ja que si no es podria produir la precipitació dels nitrats, en particular el nitrat de bari que és el menys soluble.

Tots els pretractaments fets amb aquest sistema, tant si s'ha utilitzat un tipus de dissolució com l'altre, s'han fet servir les mateixes condicions. Posada la dissolució dins el Kjeldhal s'escalfa fins a 370 °C a una velocitat d'escalfament d'aproximadament 10 K/min. Un cop s'ha arribat a aquesta temperatura es deixa una estona per tal que es puguin produir totes les reaccions. Durant aquest tractament es genera carboni (C), per tal que s'elimini en forma de CO₂ s'utilitza una atmosfera oxidant d'aire. A la Taula 6.2 es poden observar els paràmetres que s'han seguit per fer aquest primer pretractament.

Temperatura final	Velocitat d'escalfament	Durada del tractament	Atmosfera
370 °C	10 k/min	50 min.	Aire

Taula 6.2 – Paràmetres del tractament tèrmic al Kjeldhal

Un cop acabat el pretractament al Kjeldhal, per les dues dissolucions s'obtenen unes pólvores de color negre completament sòlides. A simple vista no s'observa cap diferència rellevant en el producte obtingut. Amb aquestes pólvores s'han realitzat diferents tractaments tèrmics d'alta temperatura per obtenir l'òxid superconductor final. També s'han fet diferents anàlisis per caracteritzar l'estat del material a les diferents etapes.

Les pólvores obtingudes, tan per fer els tractaments tèrmics com les anàlisis, s'han mòlt amb l'ajuda del morter d'àgata per xafar els possibles agregats que s'han format i facilitar així les reaccions d'aquests.

6.2.2 Mitjançant la placa calefactora

L'altre pretractament s'ha fet utilitzant la placa calefactora. L'objectiu en aquest cas es fer un assecatge ràpid de la dissolució precursora damunt la placa, per aconseguir com en el cas anterior que s'evapori l'aigua i s'oxidi el PEG.

S'han fet diferents tractaments tèrmics damunt la placa variant tant la temperatura com el temps que s'ha tingut la mostra al damunt seu. En tots els tractaments s'ha utilitzat 1,5 ml de la dissolució precursora i s'ha disposat amb l'ajuda d'una pipeta damunt una càpsula de vidre circular, prèviament escalfada com el de la Figura 6.9. Amb aquest mètode i com en el cas del Kjeldhal, es treballa en una atmosfera oxidant d'aire.



Figura 6.9 – Dissolució abocada a la càpsula circular de vidre per fer el tractament tèrmic damunt la placa calefactora

Es poden observar comportaments diferents segons a la temperatura que es fa i el temps que dura el tractament. De la mateixa manera, també es produeixen diferències en els mateixos tractaments fets amb una dissolució o l'altra.

Utilitzant la primera dissolució, amb la quantitat de PEG normal, es poden distingir dos comportaments diferents segons la temperatura del tractament. Quan la temperatura és de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, s'obté un producte de color blau-verd molt enganxós, possiblement degut a que encara hi ha una gran quantitat d'aigua i PEG. Quan la temperatura és de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, s'obté un producte de color completament verd, amb un aspecte molt més sec que l'anterior. Finalment quan la temperatura és de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, el producte produeix autocombustió donant com a resultat unes pólvores de color negre. El color blau és característic del nitrat de coure (II), el verd de l'hidròxid carbonat de coure i finalment el negre de les pólvores de l'òxid de coure. A la Figura 6.10 s'observa el que s'ha obtingut a cada cas.



Figura 6.10 – Productes obtinguts dels tres tractaments tèrmics damunt la placa. El de l'esquerre a 100°C, el del mig a 150°C i el de la dreta a 200°C.

Quan s'utilitza la segona dissolució, amb menys quantitat de PEG, el comportament també es diferent del que s'ha vist en la primera dissolució. Com que abans s'ha observat que el comportament a 100 i a 150 °C és molt similar, en aquest cas només s'han fet els tractaments a 100 i a 200 °C. Quan la temperatura és de 100 °C el producte no crema i continua de color blau-verd molt similar a la dissolució 1. Quan la temperatura és de 200 °C en aquest cas tampoc es produeix autocombustió ja que al haver-hi menys quantitat de PEG aquest s'elimina sense cremar-se.

A la Taula 6.3 es pot observar un resum de tots els tractaments que s'han fet damunt la placa tant utilitzant la dissolució amb PEG normal com la dissolució amb menys PEG. Es pot observar la temperatura que s'ha fet el tractament, el temps d'aquest i el comportament de la mostra.

Dissolució 1			Dissolució 2		
Temperatures	Temps	Comportament	Temperatures	Temps	Comportament
100 °C	20 min.	No crema	100 °C	15 min.	No crema
150 °C	20 min.	No crema	200 °C	15 min.	No crema
200 °C	10 min.	Crema			

Taula 6.3 – Resum dels tractaments que s'han fet damunt la placa

Com en el cas del reactor Kjeldhal, posteriorment s'han fet diferents tractaments tèrmics d'alta temperatura als productes obtinguts a les diferents temperatures damunt la placa. Pel que fa a les anàlisis, en aquest cas només s'ha pogut analitzar el producte que s'ha obtingut a 200 °C ja que els altres encara hi havia una quantitat massa elevada d'aigua per poder fer una anàlisi DRX.

6.2.3 Barreja d'òxids de partida

Una altra forma, tot i que aquesta s'allunya clarament del mètode explicat, és la barreja d'òxids de partida sense fer la dissolució precursora. Aquesta barreja s'utilitza com a pólvores intermèdies enlloc de les que s'obtenen amb el Kjeldhal o a la placa calefactora. Amb això es vol provar quin resultat s'obté sense passar pel pas intermedi del pretractament i sense utilitzar el PEG.

S'agafen els òxids calculats anteriorment per estequiometria i es barregen amb l'ajuda d'un morter d'agata aproximadament durant 15 minuts fins que s'obtenen unes pólvores homogènies. A la Taula 6.4 es poden observar les quantitats de cada component segons els càlculs fets a l'apartat 6.1.

GdBa₂Cu₃O₇	
<i>BaCO₃</i>	394,6 mg
<i>Gd₂O₃</i>	181,3 mg
<i>CuO</i>	238,5 mg

Taula 6.4 – Quantitat de cada component calculats segons l'estequiometria requerida per obtenir el GdBa₂Cu₃O₇

Tot i no utilitzar-lo en tot el projecte també es realitza la barreja d'òxids de partida amb l'òxid superconductor l'YBa₂Cu₃O₇ per comparar si els resultats són similars. El mètode utilitzat de la bibliografia (Patta et al., 2008) està fet amb aquest tipus de compost i no amb el que s'ha fet servir en el projecte, per tant, es vol comprovar si es comporten de la mateixa forma.

Tenint en compte que la massa molar de l'òxid d'itri és de 225,8 mg/mmol, i com en el cas del gadolini, es necessita 1 mmol d'itri, la quantitat que s'ha d'utilitzar és:

$$1 \text{ mmol } Y_2O_3 \cdot \frac{225,8 \text{ mg } Y_2O_3}{2 \text{ mmol } Y_2O_3} = 112,9 \text{ mg } Y_2O_3$$

Els altres components seran els mateixos de tal manera que només s'haurà de canviar l'òxid de gadolini per l'òxid d'itri amb aquesta quantitat calculada. A la Taula 6.5 es poden observar les quantitats de cada component per aquest altre superconductor. Pel que fa al procés

també és el mateix, es barregen els òxids de partida amb l'ajuda del morter d'àgata aproximadament durant 15 minuts.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	
BaCO_3	394,6 mg
Y_2O_3	112,9 mg
CuO	238,5 mg

Taula 6.5 – Quantitat de cada component calculats segons l'estequiometria requerida per obtenir l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Aquestes dues barreges d'òxids es tractaran a alta temperatura com si es tractes de les pólvores obtingudes al pretractament per tal d'observar quin resultat s'obté i quina importància té el pas per la dissolució precursora abans d'arribar a l'òxid superconductor.

6.3 Tractaments tèrmics d'alta temperatura

Finalment un cop s'ha realitzat el pretractament es fa un nou tractament tèrmic a les pólvores obtingudes a una temperatura més elevada amb l'objectiu d'aconseguir l'òxid superconductor d'alta temperatura. Es posen les pólvores intermèdies obtingudes durant el pretractament damunt un gresol d'alúmina dins el forn de mufla d'alta temperatura.

A tots els tractaments tèrmics d'alta temperatura realitzats, tant si s'ha utilitzat un tipus de dissolució com l'altre, s'han fet servir les mateixes condicions, només canviant la temperatura a la que s'ha portat a terme el tractament. La velocitat d'escalfament és de 10 K/min, la durada és d'una hora i es realitza en una atmosfera d'aire. A la Taula 6.6 es poden observar els paràmetres que s'han seguit per fer aquest últim tractament.

Temperatura tractament	Velocitat d'escalfament	Durada del tractament	Atmosfera
Variable	10 k/min	1 hora	Aire

Taula 6.6 – Paràmetres dels tractaments tèrmics d'alta temperatura

A la Taula 6.7 es poden veure tots els tractaments tèrmics d'alta temperatura que s'han fet en el transcurs del projecte tan per l'obtenció de l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com la caracterització dels estats intermedis que s'han anat obtenint. S'han fet diferents tractaments

a temperatures des de 570 fins a 900 °C partint dels dos tipus de dissolució (tipus 1 amb la quantitat de PEG normal i tipus 2 amb menys quantitat de PEG). Els diferents tractaments tèrmics d'alta temperatura s'han repetit pels diferents pretractaments explicats anteriorment.

Tipus dissolució	Pretractament	T.T. alta temperatura
1	Kjeldhal (370 °C)	800 °C
1	Kjeldhal (370 °C)	850 °C
1	Kjeldhal (370 °C)	900 °C
1	Placa (100 °C)	800 °C
1	Placa (100 °C)	850 °C
1	Placa (100 °C)	900 °C
1	Placa (200 °C)	800 °C
1	Placa (200 °C)	850 °C
1	Placa (200 °C)	900 °C
2	Kjeldhal (370 °C)	570 °C
2	Kjeldhal (370 °C)	700 °C
2	Kjeldhal (370 °C)	800 °C
2	Kjeldhal (370 °C)	850 °C
2	Placa (100 °C)	850 °C
-	Barreja òxids	900 °C

Taula 6.7 – Resum de tots els tractaments tèrmics d'alta temperatura que s'han fet al llarg del projecte

De la bibliografia (Patta et al., 2008) estudiada, la temperatura a la que es podria començar a obtenir l'YBCO és de 750 °C, per tant, s'ha deduït que per obtenir el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ la temperatura ha de ser molt similar a aquesta. Tot i això es fan diferents assajos a temperatures més baixes per obtenir les etapes intermèdies i s'ha anat augmentant fins a obtenir la temperatura òptima a la qual s'obté l'òxid superconductor en cada cas.

Amb les pólvores obtingudes dels diferents tractaments d'alta temperatura, variant el pretractament o la dissolució, se'ls ha realitzat un seguit d'anàlisis (sobretot XRD) per tal de caracteritzar més exactament quin és el seu estat. Amb això s'ha aconseguit definir quina és la millor opció per arribar al producte desitjat i quines reaccions es van obtenint abans d'arribar-hi. S'ha intentat aconseguir una caracterització de l'estat del material des dels òxids inicials fins al compost superconductor final. Aquestes anàlisis i tots els resultats es podran veure detalladament al capítol 7 del present projecte.

7. RESULTATS I ANÀLISIS

Com ja s'ha pogut veure anteriorment, el procediment per obtenir l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ consta de tres etapes: la dissolució precursora, el pretractament i el tractament tèrmic d'alta temperatura.

En aquest apartat es farà un estudi a fons de l'estat del material tant després del pretractament com després del tractament tèrmic d'alta temperatura. Les pólvores finals obtingudes a cada assaig seran analitzades utilitzant la tècnica de difracció de raigs X (DRX) per tal de caracteritzar l'estructura cristal·lina del compost. D'aquesta forma es pot observar si hi ha presència de la fase superconductora i en quina quantitat, i les fases secundàries que s'han anat formant.

L'objectiu d'aquest anàlisi és caracteritzar el material des del seu estat inicial fins al final quan s'obté l'òxid superconductor. De la mateixa manera també es vol optimitzar el millor mètode de sinterització del superconductor, determinant-ne els paràmetres crítics com són la temperatura del tractament tèrmic d'alta temperatura o el tipus de pretractament.

S'han fet pràcticament els mateixos assajos tant per la dissolució de tipus 1, amb la quantitat de PEG normal, com per la dissolució de tipus 2, amb menys quantitat de PEG. Això ha permès fer una comparació dels resultats intermedis i finals de les anàlisis partint d'un i altre precursor amb l'objectiu de veure la importància del polímer orgànic en l'obtenció de l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

7.1 Dissolució tipus 1: Amb la quantitat de PEG normal

Primer s'han fet els assajos amb la dissolució de tipus 1 amb la quantitat de PEG normal (24 mmols/mmol Gd), és a dir, la calculada inicialment per tal que aquest coordini cada catió amb 4 oxígens amb l'objectiu d'atrapar-los i minimitzar el creixement dels cristalls de nitrats o òxids metàl·lics que es formaran durant l'etapa següent. Amb això es vol mantenir la dissolució precursora de forma homogènia.

S'ha dividit aquest subapartat en dos per tal de separar els resultats obtinguts quan s'ha fet el pretractament amb el reactor Kjeldhal i quan s'ha fet amb la placa calefactora. A cada

apartat s'han analitzat les mostres que s'obtenen després del pretractament i les que s'obtenen després dels tractaments tèrmics a altes temperatures.

7.1.1 Pretractament amb el reactor Kjeldhal

El primer pretractament s'ha fet posant la dissolució precursora amb la quantitat de PEG normal al reactor Kjeldhal, s'ha escalfat fins a una temperatura de $370\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera oxidant d'aire. Un cop s'ha arribat a la temperatura s'ha deixat una estona per tal que es puguin produir totes les reaccions.

Amb aquest primer tractament tèrmic s'obtenen unes pólvores de color negre completament sòlides i seques. Fent una anàlisi de masses s'ha pogut tenir una idea de quines fases formen el producte obtingut.

Anàlisi de masses:

Per obtenir el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es necessita 1 mmol de gadolini (Gd), 2 mmol de bari (Ba) i 3 mmol de coure (Cu). A partir de la massa atòmica de cada un d'ells es pot calcular quina és la massa del producte obtingut en funció de si s'obtenen en forma de nitrats o d'òxids. A la Taula 7.1 es poden veure les masses unitàries (per mmol) i les masses totals de cada metall sense tenir en compte el component d'oxigen.

Component	Massa unitària	Massa total
Gadolini (Gd)	157,3 mg	157,3 mg
Bari (Ba)	137,3 mg	274,6 mg
Coure (Cu)	63,5 mg	190,5 mg
TOTAL		622,4 mg

Taula 7.1 – Masses unitàries i totals del gadolini (Gd), del bari (Ba) i del coure (Cu).

En tot el projecte es parla del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com a valor teòric, però tot i això, el material que es vol aconseguir realment és el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. Per tant, tal com es pot observar estequiomètricament el valor necessari d'oxigen és de $6,5\text{ mmol}$. Aquest té un pes variable en funció de si es troba en forma de nitrats (NO_3^-), d'òxids (O^{2-}) o de carbonats (CO_3^{2-}). A la Taula 7.2 es pot observar la massa unitària dels diferents anions que poden acompanyar el catió metàl·lic.

Component	Massa unitària
Nitrat (NO_3^-)	62 mg
Òxid (O^{2-})	16 mg
Carbonat (CO_3^{2-})	60 mg

Taula 7.2 –Massa unitària del nitrat (NO_3^-), de l'òxid (O^{2-}) i del carbonat (CO_3^{2-}).

Si tots els components es troben en forma de nitrat es necessiten 13 mmol de NO_3^- i si tots estan en forma d'òxids es necessiten 6,5 mmol d'oxigen. També hi ha la possibilitat que el bari es trobi en forma de carbonat, mentre que el gadolini i el coure en forma d'òxids, per tant, en aquest cas es necessitarien 4,5 mmol d'oxigen i 2 mmol de carbonat. Per tal d'obtenir la massa total de les pólvores obtingudes que es pot veure a la Taula 7.3, es sumarà el valor total del component calculat a la Taula 7.1 a cada una d'aquestes possibilitats.

Estat	Massa	Massa total
Nitrats	806 mg	1428,4 mg
Òxids	104 mg	726,4 mg
Òxids i carbonats	192 mg	814,4 mg

Taula 7.3 –Massa total del producte en funció de la forma en què es troben els components

La massa de les pólvores obtingudes del pretractament mitjançant el Kjeldhal és de **739,1 mg**. Aquesta és bastant inferior al cas on tots els components es troben en forma de nitrats, per tant, es pot deduir que gran part d'aquests ja s'hauran eliminat formant els corresponents òxids. A la Taula 7.4 es pot veure la temperatura de descomposició del nitrat de cada un dels components.

Component	T ^a descomposició
Nitrat de bari	592 °C
Nitrat de coure	256 °C
Nitrat de gadolini	350 – 618 °C

Taula 7.4 – Temperatura de descomposició del nitrat de cada component

La temperatura de descomposició del nitrat de coure és inferior a la del tractament (370 °C) per tant, és possible que aquest s'hagi descompost del tot donant lloc al seu òxid. Pel que fa al nitrat de gadolini, la seva temperatura de descomposició es produeix entre 350 i 618 °C,

per tant, és possible que aquest també s'hagi començat a descompondre. El nitrat de bari, en canvi, descompon a una temperatura més elevada que la del tractament realitzat i encara hauria d'estar en forma de nitrat.

Cal tenir en compte que una part del material s'ha perdut a les parets del recipient utilitzat per fer el tractament, per això el pes del producte hauria de ser una mica superior a l'obtingut. Això descarta que tot estigui en forma d'òxids i s'aproxima al cas on hi ha òxids i carbonats. Per caracteritzar l'estat del material i saber quins elements el formen, s'ha fet un anàlisi de difracció de raigs X.

Anàlisi de les pólvores intermèdies:

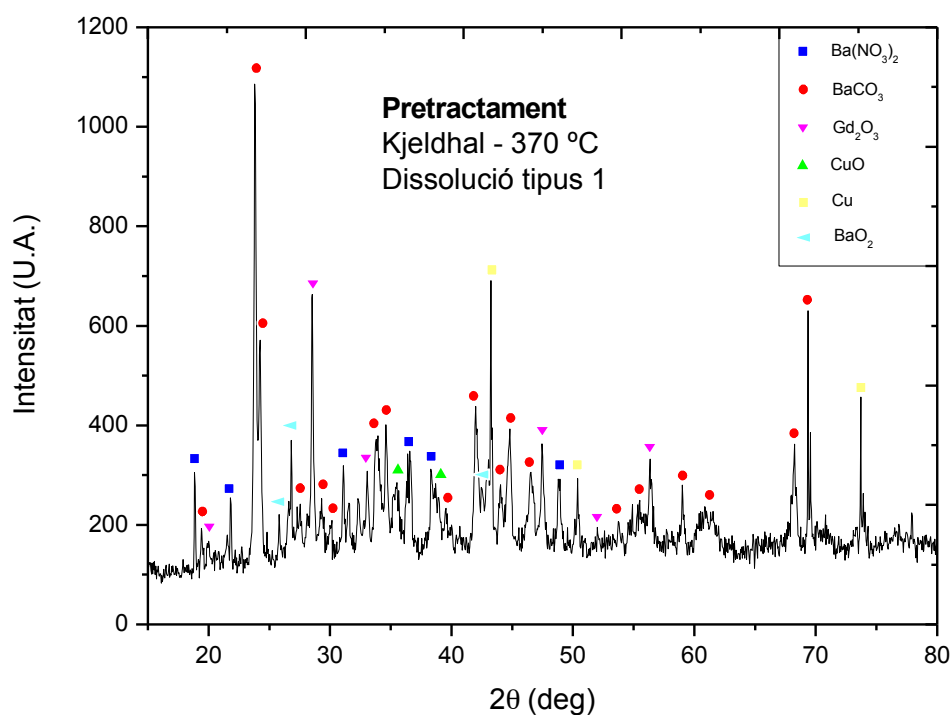


Figura 7.1 – Diffractograma de les pólvores obtingudes al Kjeldhal a 370°C i utilitzant la dissolució de tipus 1

A la Figura 7.1 es mostra el diffractograma de les pólvores obtingudes després del pretractament al Kjeldhal on essencialment s'observen òxids i carbonats tal com s'havia deduït a l'anàlisi de masses, per tant, la massa hauria de ser propera a 814 mg. Tot i això, aquesta encara hauria de ser una mica superior ja que s'observa una part de nitrat, i com es podia esperar en vista de la temperatura de descomposició dels nitrats, es tracte del nitrat de bari ($Ba(NO_3)_2$), que descompon a una temperatura més elevada que la del tractament

(370 °C). Es veu com apareixen les fases dels reactius de partida com són el carbonat de bari (BaCO₃), l'òxid de gadolini (Gd₂O₃) i l'òxid de coure (CuO). A part d'aquestes fases esperables, apareixen dues fases noves, el coure metàl·lic (Cu) i l'el peròxid de bari (BaO₂). A la Taula 7.5 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
Ba(NO ₃) ₂	13,45
BaCO ₃	30,84
Gd ₂ O ₃	25,08
CuO	4,43
Cu	17,57
BaO ₂	8,63

Taula 7.5 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.1

El nitrat de gadolini s'ha descompost completament formant la fase d'òxid de gadolini (Gd₂O₃).

El nitrat de coure s'ha descompost del tot donant lloc a la fase d'òxid de coure (CuO) i a la de coure metàl·lic (Cu). Això es produeix quan la combustió es realitza en una atmosfera pobra d'oxigen produïda per l'existència d'una quantitat elevada de matèria orgànica (PEG) per cremar la qual gasta tot l'oxigen de l'aire. Per tant, el PEG redueix l'òxid de coure(II) formant el coure metàl·lic.

El nitrat de bari, ha començat a descompondre formant una fase de peròxid de bari (BaO₂) i una altra de carbonat de bari (BaCO₃). La primera sorgeix de la reacció de l'òxid de bari amb O₂ formant el peròxid i l'altre de la combustió que es produeix en el tractament, ja que durant aquest es genera CO₂ que reacciona amb l'òxid de bari formant el seu corresponent carbonat. Tot i això, el nitrat de bari no s'ha descompost completament i encara es pot observar una part de nitrat.

Tractament tèrmic d'alta temperatura:

Les pòlvores obtingudes amb el reactor Kjeldhal, les anomenades pòlvores intermèdies, han estat tractades al forn de mufla d'alta temperatura per a produir la seva reacció i aconseguir l'òxid superconductor d'alta temperatura. El tractament tèrmic s'ha començat a una temperatura de 800 °C durant una hora, amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera d'aire. Les pòlvores obtingudes s'han analitzat mitjançant difracció de raigs X.

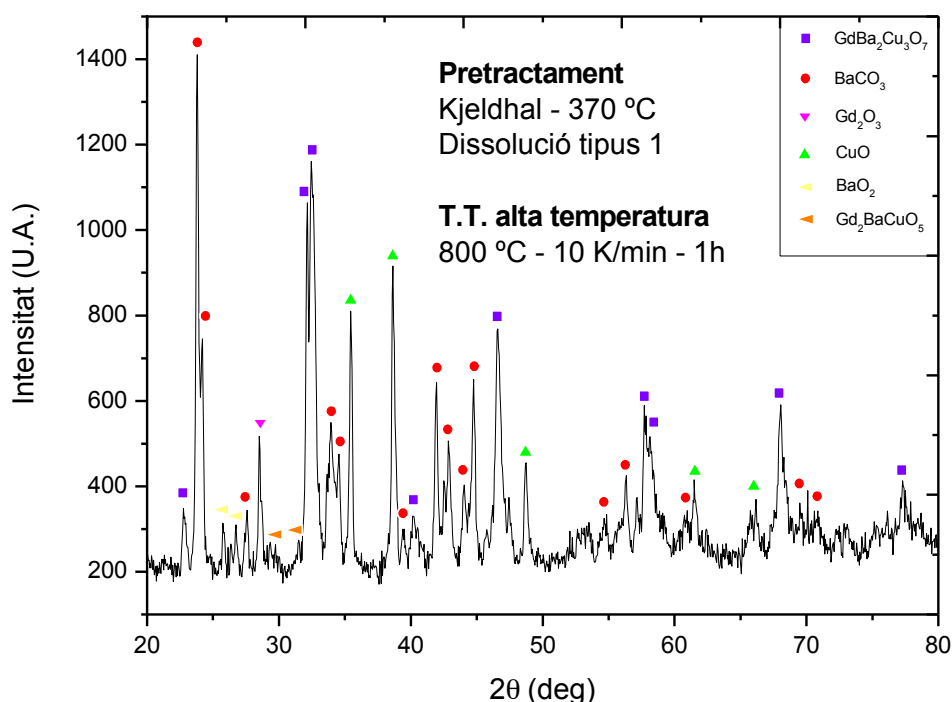


Figura 7.2 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes al Kjeldhal tractades a 800 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Amb aquest primer tractament d'alta temperatura s'obté el diffractograma de la Figura 7.2 on es pot observar que els òxids han començat a reaccionar i apareix una petita porció de la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Tot i això, encara es pot veure una quantitat important d'altres fases sense reaccionar com són el carbonat de bari (BaCO_3), l'òxid de gadolini (Gd_2O_3) i l'òxid de coure (CuO). També es manté una petita part de la fase de peròxid de bari (BaO_2). Finalment apareix una nova fase, la $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ que es tracta d'una fase secundària estable no superconductora. A la Taula 7.6 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	35,34
BaCO_3	26,87
Gd_2O_3	9,73
CuO	22,22
BaO_2	4,01
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	1,83

Taula 7.6 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.2

La fase superconductora només representa el 35,34% del conjunt del material, per tant, s'ha obtingut un producte amb moltes impureses degut a la presència de les altres fases. Aquest tractament s'ha fet a una temperatura insuficient per obtenir la fase desitjada en el seu estat pur. S'aplica un nou tractament tèrmic a les pòlvores intermèdies obtingudes al Kjeldhal a una temperatura superior per tal d'eliminar les impureses tals com el carbonat i els òxids que no acaben de reaccionar a menys temperatura. Aquest s'ha fet a les mateixes condicions que l'anterior augmentant la temperatura fins a 850°C. Les pòlvores obtingudes també s'han analitzat per DRX.

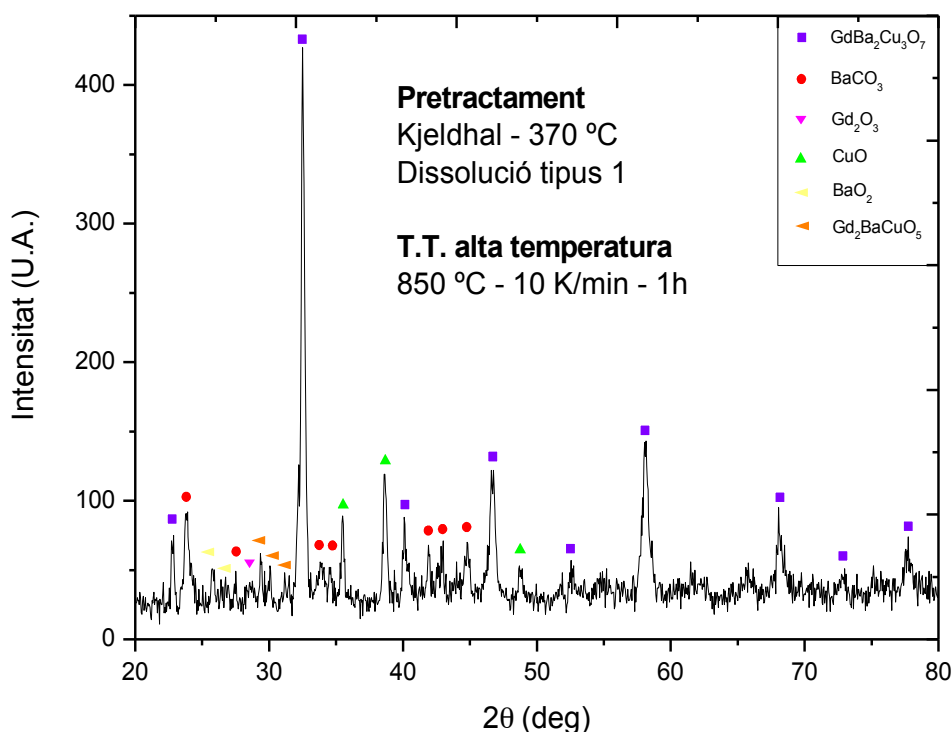


Figura 7.3 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes al Kjeldhal tractades a 850 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Amb aquest segon tractament d'alta temperatura s'obté el difractograma de la Figura 7.3 on s'observen les mateixes fases que el cas anterior però amb una presència molt menor tant del carbonat de bari (BaCO_3) com de l'òxid de coure (CuO). Això fa que la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ representi un percentatge superior dins el conjunt del material. A la Taula 7.7 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	69,43
BaCO_3	9,05
Gd_2O_3	3,18
CuO	9,88
BaO_2	2,82
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	5,64

Taula 7.7 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.3

La fase superconductora representa ara un 69,43% del conjunt total. Les fases de carbonat de bari i òxid de coure que representaven el 26,87% i el 22,22%, respectivament, han disminuït fins a 9,05% i 9,88%. No obstant això, el producte encara presenta bastantes impureses.

Per millorar encara més el material s'aplica un nou tractament a una temperatura superior per eliminar les impureses que encara no han reaccionat. Aquest s'ha fet a les mateixes condicions però augmentant la temperatura fins a 900°C. Les pólvores obtingudes també s'han analitzat mitjançant una difracció de raigs X.

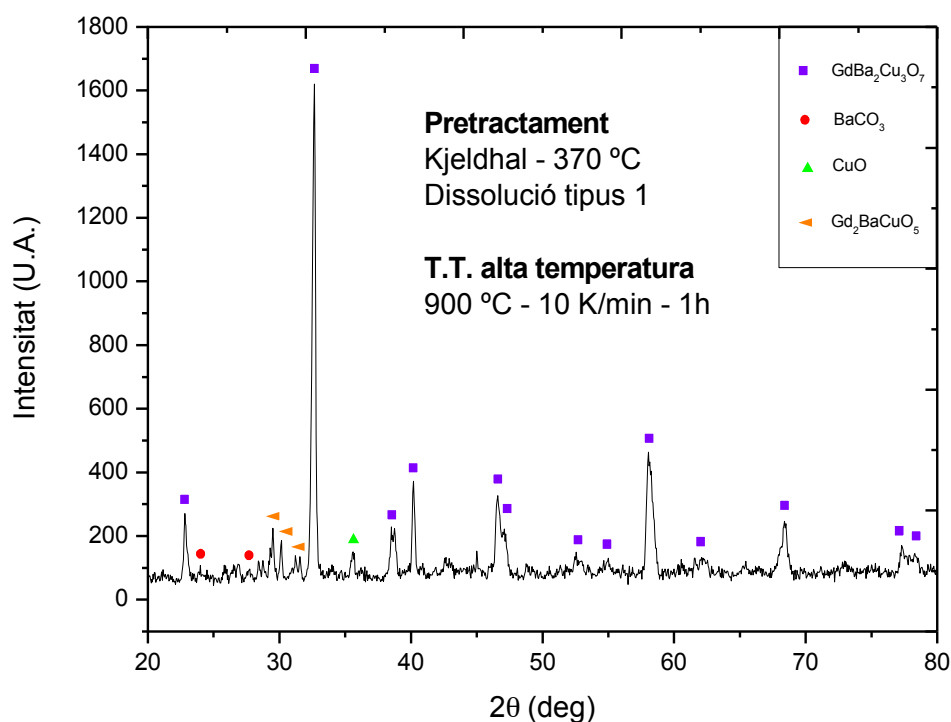


Figura 7.4 – Diffractograma de les pólvores obtingudes al Kjeldhal tractades a 900 °C al forn de muflla d'alta temperatura

A la Figura 7.4 es pot observar el diffractograma d'aquest tercer tractament tèrmic a 900 °C. A aquesta temperatura la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ja representa la part més rellevant del conjunt del material. Malgrat millorar el resultat, encara apareix una petita part de les fases d'òxid de coure (CuO), de carbonat de bari (BaCO_3) i de la fase estable no superconductora $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. A la Taula 7.8 següent es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	89,49
BaCO_3	3,26
CuO	2,12
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	5,13

Taula 7.8 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.4

La fase superconductora és ja un 89,49% del total del material. S'ha aconseguit la reacció de l'òxid superconductor amb només una petita part d'impureses que representen poc més

del 10%. A aquesta temperatura només s'ha aconseguit eliminar per complet l'òxid de gadolini. Tot i que aquests resultats són bastant bons, s'ha comprovat si canviant el tipus de pretractament és possible acostar-se més al 100% de la fase superconductora, obtenint així un material superconductor perfecte sense impureses.

7.1.2 Pretractament amb la placa calefactora

Observant els resultats anteriors, per tal d'aconseguir el material amb la fase superconductora pura no és suficient arribant a una temperatura de 900 °C ja que encara hi ha una petita part de fases que no interessin. Veient l'evolució dels resultats, si es continua augmentant la temperatura sembla que es podria aconseguir un material superconductor sense impureses. Tot i això, s'ha volgut aconseguir el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ el més pur possible però sense arribar a temperatures més elevades.

Els resultats obtinguts en anteriors projectes (Gutiérrez, 2014) semblaven indicar que es pot millorar l'obtenció del superconductor canviant el pretractament, més concretament fent un assecatge ràpid damunt una placa calefactora enlloc del reactor Kjeldhal. Com s'ha vist de forma detallada a l'apartat 2 del capítol 6, s'han fet diferents tractaments tèrmics damunt la placa variant tant la temperatura com el temps d'aquests. En tots s'ha utilitzat 1,5 ml de la dissolució precursora i s'ha disposat amb l'ajuda d'una pipeta damunt una càpsula circular de vidre, prèviament escalfada. Amb aquest mètode i com en el cas del Kjeldhal, es treballa en una atmosfera oxidant d'aire.

S'ha repetit el mateix procediment a diferents temperatures: 100, 150 i 200 °C. A 100 °C s'obté un producte de color blau (característic del nitrat de coure(II)) molt enganxós, possiblement perquè encara no s'ha pogut evaporar tota l'aigua i hi ha una quantitat important de PEG. Fent el mateix però augmentat la temperatura fins a 150°C, s'obté un producte de color verd (característic de l'hidròxid carbonat de coure) més sec ja que s'ha pogut evaporar més quantitat d'aigua. Finalment s'ha fet el tractament a 200°C, on el producte pateix una autocombustió i s'obtenen unes pólvores de color negre (característic de l'òxid de coure).

En la secció 6.1.3 del present projecte, s'ha pogut veure un estudi de termogravimetria del PEG on s'ha demostrat que en una solució al 30 % en aigua (com el que s'utilitza per preparar la dissolució) aquest no es comença a descompondre fins cap als 200°C; per tant, no és produït combustió fins que s'arriba a una temperatura propera a aquesta. Els

tractaments a 100 i 150 °C, el PEG encara no s'ha eliminat, en canvi, a 200 °C aquest s'acaba cremant. Es dedueix que els dos primers són molt similars amb l'única diferència que un té més quantitat d'aigua que l'altre per això, només s'ha continuat el procés amb els pretractaments a 100 i a 200 °C per tal de comparar els resultats quan es produeix autocombustió i quan no.

Anàlisi de les pólvores intermèdies:

Per tal de caracteritzar el producte que s'ha obtingut s'ha fet una anàlisi de difracció de raigs X, però només ha estat possible analitzar les pólvores obtingudes del pretractament a 200 °C.

Després del pretractament a 100 °C encara hi ha una quantitat important d'aigua i de PEG cosa que no permet fer-ne una anàlisi de DRX perquè probablement totes les fases són encara amorfes. Tot i això, no és necessari fer-la per confirmar que tots els components es troben en forma de nitrat. Com s'ha pogut veure a la Taula 7.4, el nitrat de coure és el que es descompon a una temperatura més baixa i no ho fa fins a 256 °C.

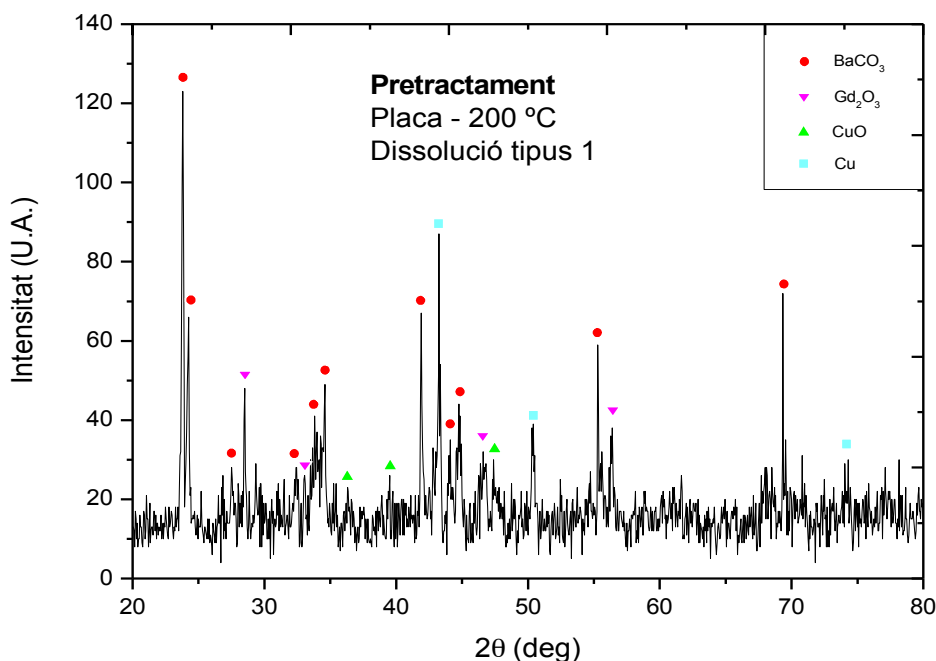


Figura 7.5 – Diffractograma de les pólvores obtingudes amb l'assecatge damunt la placa a 200 °C amb la dissolució de tipus 1.

Al difractograma de la Figura 7.5 es pot veure que a les pólvores obtingudes de l'assecatge ràpid damunt la placa calefactora a 200 °C no hi ha cap component en forma de nitrat sinó que es tornen a tenir els productes de partida. Tot i que s'ha vist que les temperatures que descomponen els nitrats de cada component és més elevada que la del tractament (200 °C), l'autocombustió que s'ha produït ha permès arribar a una temperatura més elevada. També es pot veure que una part important del coure ha format la fase de coure metàl·lic tal com havia passat en el cas del Kjeldhal. Això és degut a que la combustió es realitza en una atmosfera pobre d'oxigen i el PEG agafa els oxígens del coure que es redueix formant el coure metàl·lic. A la Taula 7.9 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
BaCO ₃	39,49
Gd ₂ O ₃	20,68
CuO	4,29
Cu	35,54

Taula 7.9 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.5

Calculant el percentatge esperat de cada fase s'hauria de tenir aproximadament un 20% de CuO, un 30% de Gd₂O₃ i un 50% de BaCO₃. Observant la Taula 7.9 es pot observar que aquests valors no coincideixen amb els obtinguts de l'anàlisi cosa que sembla indicar que, tot i que no s'ha observat per DRX, els nitrats de bari i gadolini no han descompost completament. A la Taula 7.4 s'ha vist com aquests descomponen a temperatures més elevades que el tractament que s'ha fet, i possiblement la combustió encara no ha estat suficient per arribar a aquestes temperatures.

Tractament tèrmic d'alta temperatura (pretractament a 100°C):

Com en el cas del Kjeldhal s'ha fet un tractament d'alta temperatura al producte obtingut del pretractament a la placa a 100 °C. Aquest s'ha fet a 800 °C durant 1 hora, amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min i en una atmosfera d'aire. També s'han analitzat les pólvores obtingudes per DRX.

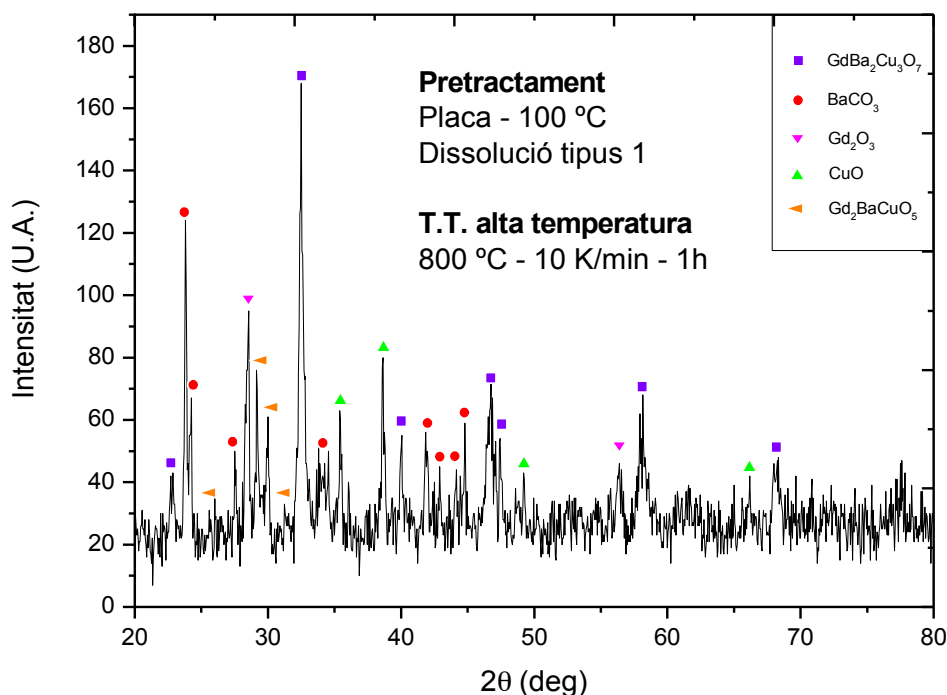


Figura 7.6 – Diffractograma de les pòlvors obtingudes a la placa a 100 °C, tractades a 800 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Tal com es pot veure en el diffractograma de la Figura 7.6, encara que es comença a observar la fase $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, les fases del carbonat de bari (BaCO_3) i dels òxids de gadolini (Gd_2O_3) i coure (CuO) tenen una rellevància important dins el conjunt del material. Tenint en compte que tots els components s'han posat al forn en forma de nitrat, i encara hi havia el PEG amb una quantitat elevada d'aigua, aquest s'ha cremat durant el tractament. També apareix la fase secundària estable no superconductora $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. A la Taula 7.10 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	44,80
BaCO_3	19,18
Gd_2O_3	18,28
CuO	11,02
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	6,72

Taula 7.10 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.6

La fase superconductora només representa el 44,80% del conjunt del material de manera que els resultats són molt similars als que s'havien obtingut mitjançant el pretractament al Kjeldhal a la mateixa temperatura (35,34 %). Com a l'altre mètode, aquest s'ha fet a una temperatura insuficient i s'aplica un nou tractament amb les mateixes condicions però augmentant la temperatura fins a 850°C. Les pòlvores obtingudes també s'han analitzat per DRX.

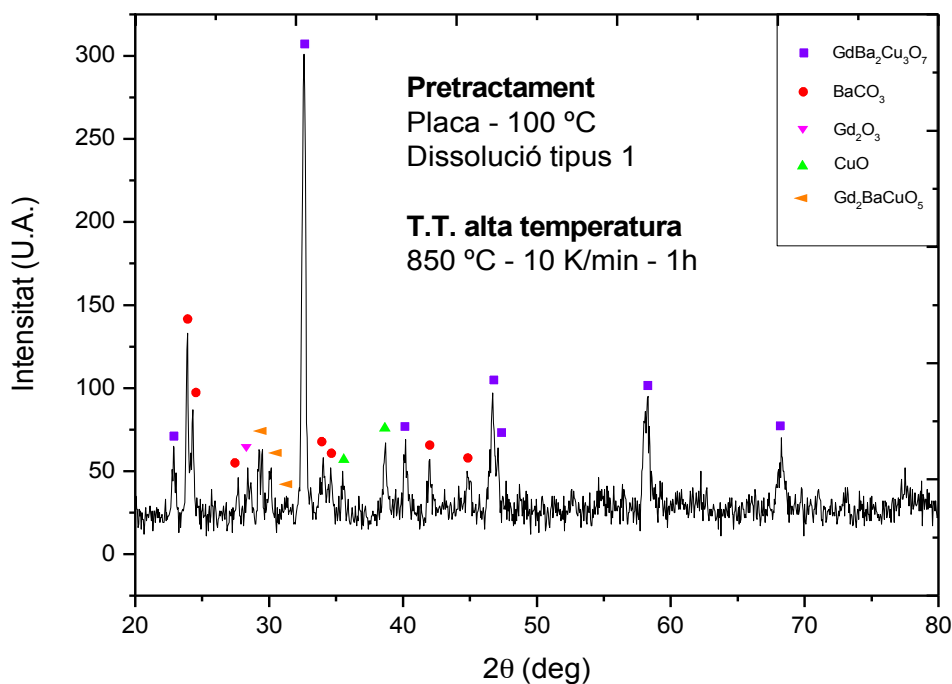


Figura 7.7 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes a la placa a 100 °C, tractades a 850 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Del diffractograma de la Figura 7.7 s'observen les mateixes fases que el cas anterior però amb una presència molt menor tan del carbonat de bari (BaCO_3) com de l'òxid de coure (CuO). A la Taula 7.11 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	72,07
BaCO_3	13,34
Gd_2O_3	5,76
CuO	4,44
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	4,39

Taula 7.11 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.7

La fase superconductora representa ara un 72,07 % del total. Tot i que les fases de carbonat de bari, d'òxid de gadolini i d'òxid de coure han disminuït, el producte encara presenta una quantitat elevada d'impureses. S'aplica un nou tractament amb les mateixes condicions que l'anterior però augmentant la temperatura fins a 900 °C. Les pólvores obtingudes també s'han analitzat mitjançant una difracció de raigs X.

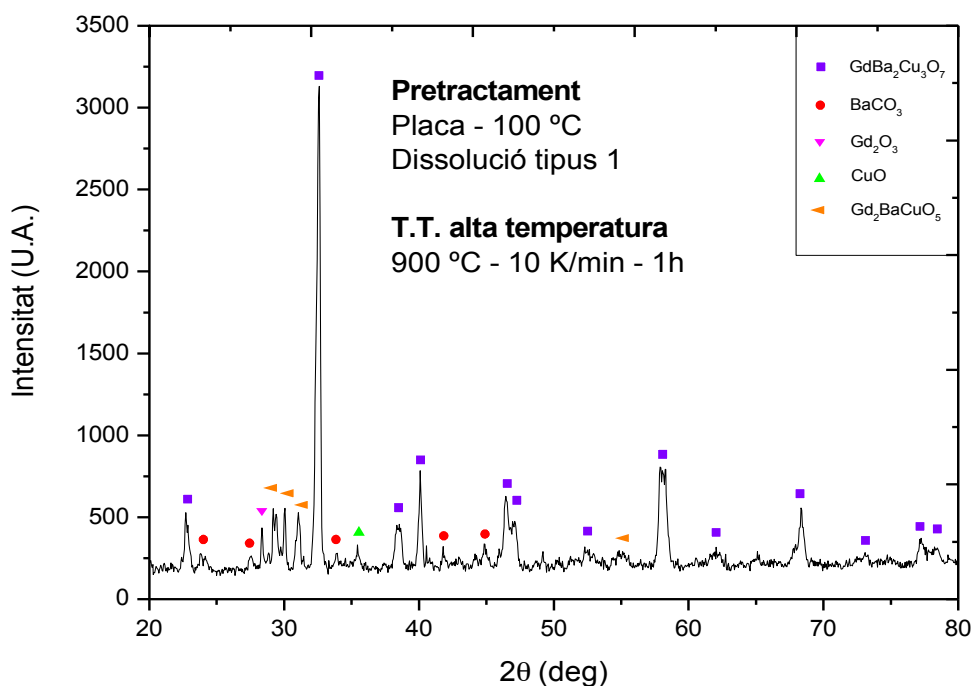


Figura 7.8 – Difractograma de les pólvores obtingudes a la placa a 100 °C, tractades a 900 °C al forn de mufla d'alta temperatura

A la Figura 7.8 es pot observar com la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ja representa una part molt important del conjunt del material. Tot i això encara apareixen una petita part de totes la fases secundàries que apareixien anteriorment. A la Taula 7.12 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	83,32
BaCO_3	1,46
Gd_2O_3	5,03
CuO	2,12
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	8,17

Taula 7.12 –Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.8

La fase superconductora representa un 83,32% del total del material. S'ha aconseguit la reacció de l'òxid superconductor amb una petita part d'impureses que representen menys del 20 % del material.

Es pot observar que fent el tractament damunt la placa calefactora a 100 °C, els resultats tot i ser molt similars que els obtinguts fent el pretractament al Kjeldhal, no milloren sinó que en algun cas empitjoren una mica. Per tal d'observar si quan es produeix l'autocombustió aquest pretractament millora, s'ha repetit el mateix procediment però fent l'assecatge damunt la placa calefactora a 200 °C.

Tractament tèrmic d'alta temperatura (pretractament a 200°C):

Amb les pólvores obtingudes de fer el pretractament a la placa a 200 °C s'han fet els mateixos tractaments d'alta temperatura que s'han fet en els dos casos anteriors amb les mateixes condicions i començant pel tractament a 800 °C. Com en tots els casos s'han analitzat les pólvores obtingudes per DRX.

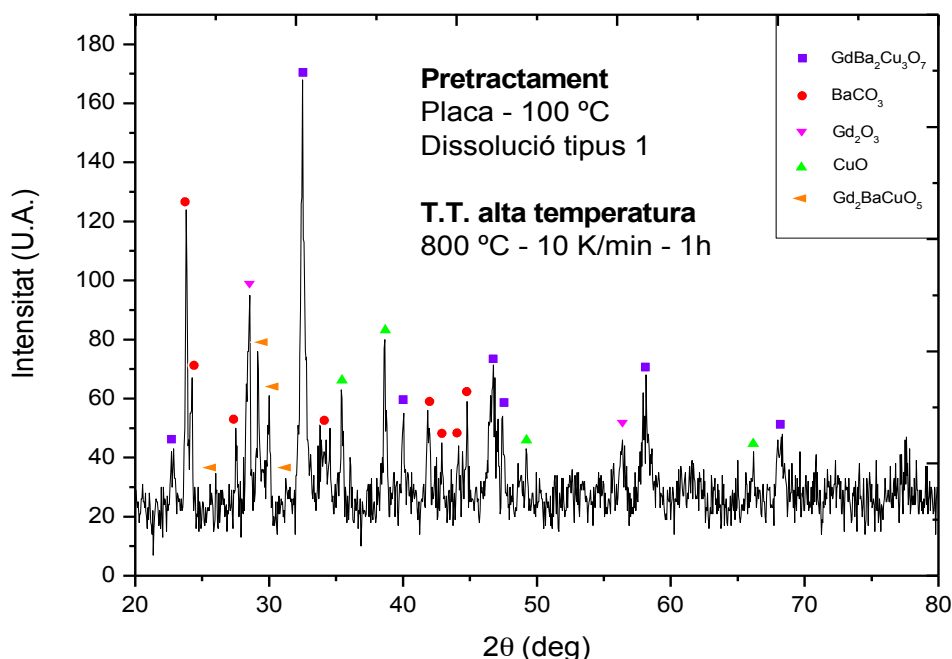


Figura 7.9 – Diffractograma de les pólvores obtingudes a la placa a 200 °C, tractades a 800 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Amb aquest tractament s'obté el diffractograma de la Figura 7.9 on es pot observar que no es milloren els resultats i la fase superconductora només apareix en una petita porció. També

s'observen les fases de carbonat de bari (BaCO_3), d'òxid de gadolini (Gd_2O_3) i d'òxid de coure (CuO). En aquest cas el producte que s'ha posat al forn ja estava en forma d'òxids i carbonats. Continua apareixent la fase secundària $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. A la Taula 7.13 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	28,74
BaCO_3	36,28
Gd_2O_3	8,33
CuO	21,10
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	5,55

Taula 7.13 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.9

La fase superconductora només representa el 28,74% i, per tant, els resultats són pitjors que els que s'havien obtingut a la mateixa temperatura amb el pretractament tant a la placa a 100 °C com al Kjeldhal. Com els casos anteriors, s'ha fet un nou tractament amb les mateixes condicions augmentat la temperatura fins a 850 °C per tal d'observar si els resultats continuen essent pitjors. Les pólvores obtingudes s'han analitzat per DRX.

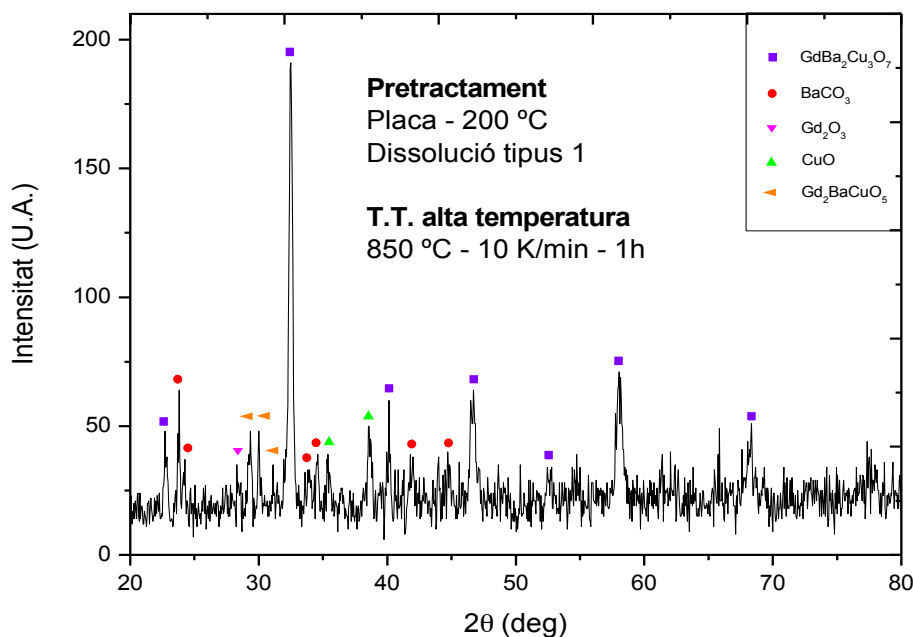


Figura 7.10 – Diffractograma de les pólvores obtingudes a la placa a 200 °C, tractades a 850 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Amb aquest segon tractament d'alta temperatura s'obté el difractograma de la Figura 7.10 on l'aspecte és molt similar a l'obtingut a la Figura 7.7 de les pòlvores del pretractament a la placa a 100 °C tractades a la mateixa temperatura. A la Taula 7.14 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	67,19
BaCO_3	13,94
Gd_2O_3	2,28
CuO	6,61
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	9,98

Taula 7.14 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.10

La fase superconductora representa ara un 67,19 % del conjunt del material i s'ha reduït molt el percentatge de les altres fases tal com havia passat també amb el tractament a les pòlvores a 100 °C (72,07 %). Per comprovar si es continuen comportant igual s'ha fet el mateix tractament a 900 °C i s'han analitzat les pòlvores per DRX.

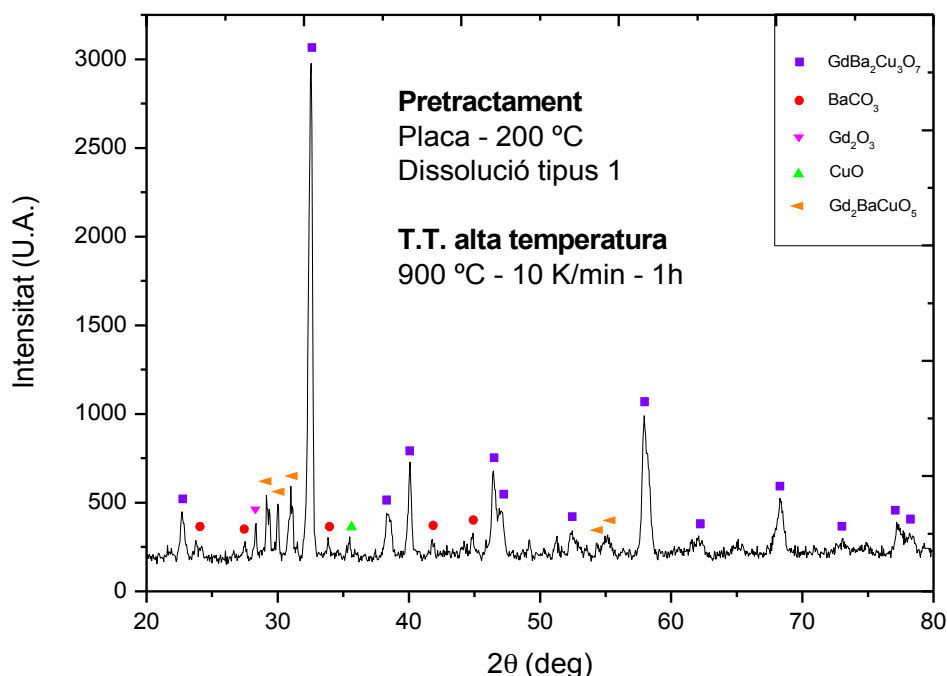


Figura 7.11 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes a la placa a 200 °C, tractades a 900 °C al forn de mufla d'alta temperatura

A la Figura 7.11 s'observa el difractograma d'aquest tractament tèrmic a 900 °C. La fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ha augmentat però encara no s'han eliminat les altres fases secundàries. A la Taula 7.15 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	84,72
BaCO_3	1,62
Gd_2O_3	3,43
CuO	1,97
BaO_2	2,82
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	8,26

Taula 7.15 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.11

Els òxids han reaccionat donant una fase superconductora del 84,72 % del total del material, pràcticament igual que quan aquest tractament s'ha fet partint de les pólvores obtingudes del pretractament a la placa a 100 °C.

7.1.3 Resum dels resultats utilitzant la dissolució de tipus 1

De tots els tractaments que s'han fet, es pot observar que no hi ha molta diferència si el pretractament es fa mitjançant el Kjeldhal o la placa calefactora, ja que no s'obtenen millores rellevants de l'òxid superconductor. Es pot veure que tot i que el tipus de pretractament no afecta excessivament el resultat final, s'obté la fase $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ més pura si es fa mitjançant el reactor Kjeldhal que si es fa a partir d'un assecatge ràpid damunt la placa calefactora. Fent el tractament d'alta temperatura a 900 °C s'ha obtingut aproximadament un 90 % de la fase superconductora pel Kjeldhal i un 85 % per la placa.

Quan es fa el pretractament damunt la placa calefactora també s'obtenen uns resultats molt similars tant si aquest es fa a 100 com a 200 °C. Sembla que al fer el segon tractament tèrmic d'alta temperatura per tal que reaccionin els òxids, no hi ha diferències rellevants si això es fa partint d'òxids o de nitrats.

L'altre paràmetre que pot fer canviar el resultat obtingut és la quantitat del polímer orgànic que s'ha posat a la dissolució precursora. És per això que s'ha preparat la dissolució de tipus 2 amb menys quantitat de PEG per tal de comprovar si aquest ajuda o dificulta la

reacció dels òxids per obtenir el superconductor final. Com s'ha pogut veure, aquest polímer necessita oxigen per tal d'eliminar-se completament sense deixar residus, i és possible que això perjudiqui l'obtenció de la fase superconductora.

7.2 Dissolució tipus 2: Amb menys quantitat de PEG

Després de l'anàlisi dels resultats de l'apartat anterior, s'han repetit tots els processos utilitzant la dissolució de tipus 2 amb menys quantitat de PEG (2 mmols/mmol Gd). Amb això es vol que el PEG no tingui una demanda tan elevada d'oxigen per cremar-se però de la mateixa manera continuï mantenint la dissolució precursora homogènia minimitzant el creixement dels cristalls de nitrats o òxids metàl·lics que es formaran en etapes següents.

Com en el cas anterior, s'ha dividit aquest subapartat en dos per tal de separar els resultats obtinguts quan s'ha fet el pretractament al reactor Kjeldhal i quan s'ha fet amb la placa calefactora. A cada apartat s'han analitzat les mostres que s'obtenen després del pretractament i les que s'obtenen després dels tractaments tèrmics a altes temperatures.

7.2.1 Pretractament amb el reactor Kjeldhal

Aquest tractament s'ha fet seguint exactament les mateixes condicions que el mètode explicat a la secció 1.1 d'aquest mateix capítol però amb la dissolució amb menys quantitat de PEG. S'han obtingut unes pólvores amb un aspecte molt similar i, tal com s'ha fet amb l'altre dissolució, s'ha utilitzat l'anàlisi de masses per tenir una idea de quines fases formen el material.

Anàlisi de masses:

L'anàlisi de masses esperada per aquesta dissolució amb menys quantitat de PEG és la mateixa que l'anterior, aquest tractament (370 °C) es fa a una temperatura més elevada que la de descomposició del PEG (200 °C) i, per tant, es indiferent la quantitat que se n'ha utilitzat pel que fa a la massa esperada. Hi ha la possibilitat que tots els components estiguin en forma de nitrat o en forma d'òxid. També és possible que el bari es trobi en forma de carbonat, mentre que el gadolini i el coure en forma d'òxid.

La massa del producte resultant del pretractament al Kjeldhal amb menys quantitat de PEG és de **848,6 mg**. Aquesta, tot i ser més gran que la que s'havia obtingut utilitzant l'altre precursor, també és inferior al cas on tots els components es troben en forma de nitrats tal com es pot veure a la Taula 7.3. Això indica que part dels nitrats ja s'hauran descompost formant els seus òxids. A diferència del cas anterior, la massa és superior que quan hi ha una part d'òxids i una de carbonats, cosa que demostra que algun dels components encara es troba en forma de nitrats.

A la Taula 7.4 s'ha vist que el nitrats de bari no descompon fins a $592\text{ }^\circ\text{C}$, per tant, és possible que el bari encara estigui en forma de nitrats. Pel que fa al coure i al gadolini pot ser que ja hagin descompost formant els corresponents òxids. Malgrat tenir una idea a partir de l'anàlisi de masses, per caracteritzar l'estat del material i saber quins elements el formen, s'ha fet un anàlisi de difracció de rajos X.

Anàlisi de les pólvores intermèdies:

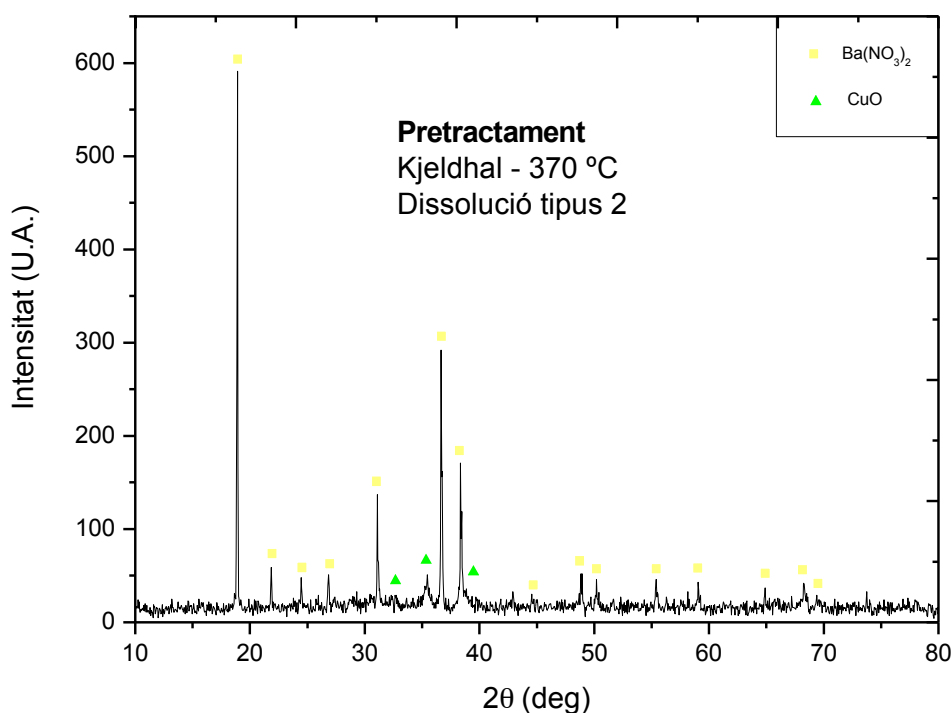


Figura 7.12 – Diffractograma de les pólvores obtingudes al Kjeldhal a $370\text{ }^\circ\text{C}$ i utilitzant la dissolució de tipus 2

Al diffractograma de la Figura 7.12 es pot observar com el bari encara es troba en forma de nitrats ($Ba(NO_3)_2$) tal com s'havia deduït amb l'anàlisi de masses. També s'observa com el

coure es troba en forma d'òxid (CuO) ja que amb el tractament s'ha superat la seva temperatura de descomposició. Pel que fa al gadolini, tot i que està present al material, no s'ha observat per DRX i no es pot saber de forma clara en quin estat es troba. A la Taula 7.16 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	86,81
CuO	13,19

Taula 7.16 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.12

Es poden veure diferències importants si es comparen aquests resultats amb els obtinguts del mateix pretractament amb la dissolució de tipus 1. El $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ encara no ha començat a descompondre mentre que en l'altre cas ja només en quedava una petita part. El PEG es crema fent augmentar la temperatura del tractament, per tant, en aquest cas al haver-hi molta menys quantitat fa que la temperatura sigui inferior que quan n'hi ha molta més. Per mitjà de la anàlisi DRX només es distingeixen les fases de nitrat de bari ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) i d'òxid de coure (CuO). Per observar en quin estat es troba el gadolini i si hi ha cap altre component, s'ha fet un anàlisi d'infrarojos (IR).

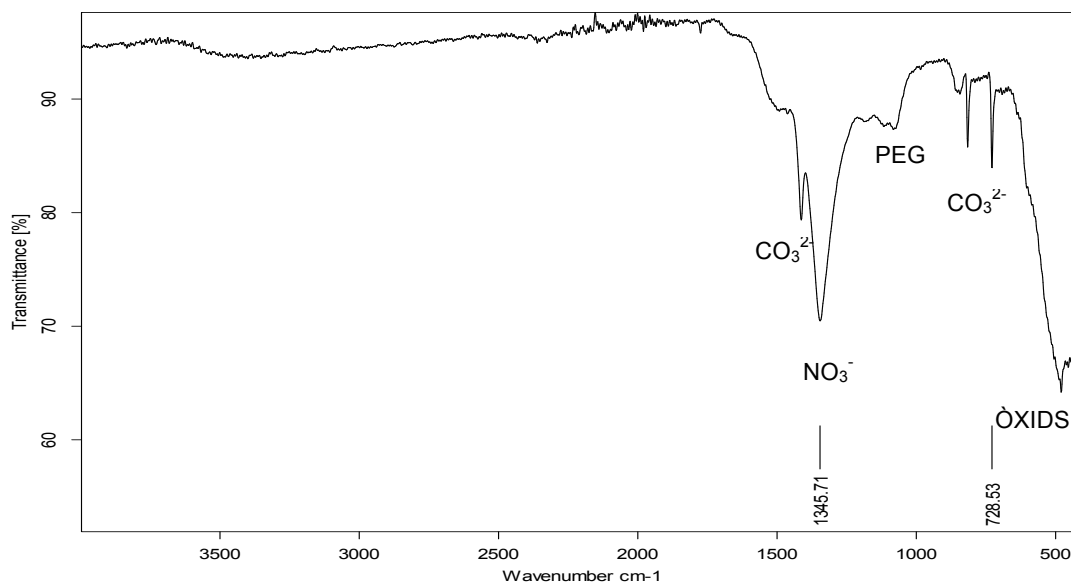


Figura 7.13 – Espectre d'IR de les pólvores obtingudes al Kjeldhal amb la dissolució de tipus 2

De l'espectre d'IR de la Figura 7.13, es pot observar la presència d'un pic molt accentuat amb un valor d'ona de l'ordre de 1350 cm^{-1} aproximadament. Segons les bases de dades

del NIST es pot veure que aquest correspon a un pic de N–O pertinent als nitrats (NO_3^-). També es pot distingir un petit pic al voltant de 1500 cm^{-1} i un altre al voltant 730 cm^{-1} que corresponen al carbonat (CO_3^{2-}). Cap a els 1000 cm^{-1} hi ha un pic petit que corresponen a un enllaç C–O presents al PEG. Finalment cap als 500 cm^{-1} s'observa un pic d'intensitat que es troba dins una zona de difícil interpretació. Tot i això, a partir de la base de dades es veu que l'espectre experimental de l'òxid de gadolini (Gd_2O_3) presenta senyals d'intensitat compreses entre valors de longitud properes a aquesta.

Amb aquesta anàlisi i juntament amb la DRX es pot arribar a la conclusió que després del pretractament al Kjeldhal amb aquesta dissolució amb menys polímer orgànic, el nitrat de gadolini i el nitrat de coure ja han descompost donant lloc als seus corresponents òxids (Gd_2O_3 i CuO). Malgrat això, no es pot assegurar que el nitrat de gadolini hagi descompost completament ja que una part dels nitrats observats poden ser d'aquest element.

Encara que amb una rellevància menor, s'ha observat una petita part de carbonat. Durant el tractament es produeix una combustió, possiblement molt menor que amb l'altre dissolució, que propicia la formació de carbonat ja que durant aquesta es genera CO_2 que reacciona amb el bari formant el seu corresponent carbonat. Per tant, no tot està en forma de nitrat si no que una part ja ha començat a descompondre donant lloc al seu òxid. Finalment també es veu que a aquesta temperatura el PEG encara no s'ha eliminat completament.

Tractament tèrmic d'alta temperatura:

Les pólvores obtingudes amb el reactor Kjeldhal, les anomenades pólvores intermèdies, han estat tractades amb el forn de mufla d'alta temperatura, de la mateixa manera que s'ha fet en tots els tractaments vistos fins ara, per tal que els òxids reaccionin formant la fase superconductora. El primer tractament tèrmic s'ha fet a 800 °C i les pólvores obtingudes s'han analitzat per DRX.

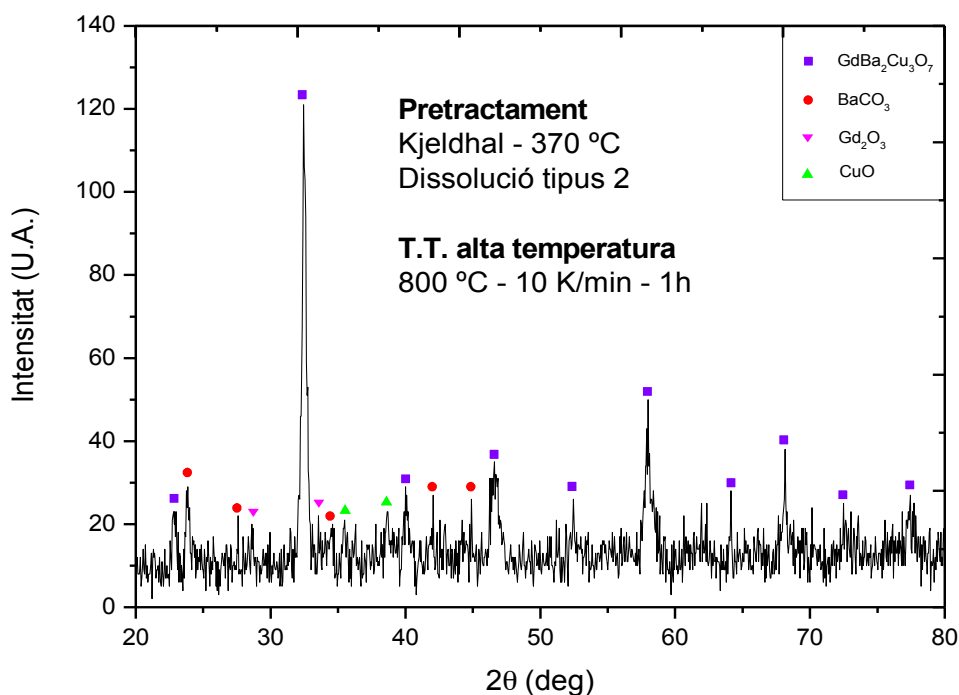


Figura 7.14 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes al Kjeldhal tractades a 800 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Amb aquest tractament s'ha obtingut el diffractograma de la Figura 7.14 on es pot observar que els òxids ja han reaccionat i apareix la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ amb una porció molt més important que el mateix tractament a aquesta temperatura amb l'altre precursor. A la Taula 7.17 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	77,61
BaCO_3	11,25
Gd_2O_3	5,33
CuO	5,81

Taula 7.17 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.14

La fase superconductora ja representa el 77,61% del conjunt del material. Si es compara aquest resultat amb l'obtingut amb la dissolució de tipus 1 (35,40 %) es veu, tal com s'havia observat al diffractograma, que el resultat ha millorat molt. Tot i això, encara s'ha fet a una temperatura insuficient per obtenir la fase superconductora pura, per tant, s'aplica un altre

tractament tèrmic a les mateixes condicions però augmentant la temperatura fins a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Les pòlvores obtingudes s'han continuat analitzant per DRX.

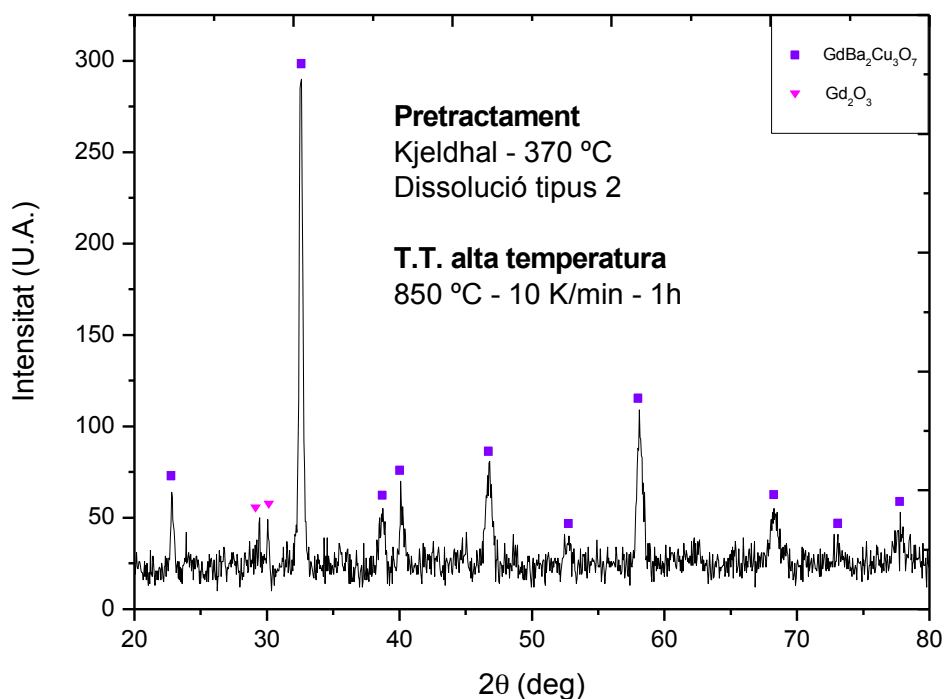


Figura 7.15 – Difractograma de les pòlvores obtingudes al Kjeldhal tractades a $850\text{ }^\circ\text{C}$ al forn de mufla d'alta temperatura

A la Figura 7.15, es pot observar el diffractograma d'aquest tractament on s'ha aconseguit que els òxids reaccionin de tal manera que apareix la fase $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ quasi pura. Només s'observa una petita part del l'òxid de gadolini (Gd_2O_3). A la Taula 7.18 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	97,53
Gd_2O_3	2,47

Taula 7.18 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.15

El producte obtingut en aquest cas és del 97,53% de la fase superconductora, és a dir, s'ha aconseguit gairebé el 100% de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Només hi ha un 2,47% de la fase d'òxid de gadolini cosa representa una part molt poc important dins el conjunt del material. Per altre

banda s'ha aconseguit eliminar la fase de carbonat de bari que no s'aconseguia eliminar amb l'altre dissolució.

Es pot observar que el resultat ha millorat molt respecte el mateix tractament utilitzant la dissolució amb la quantitat de PEG normal. Quan s'ha fet el tractament d'alta temperatura a 850°C de les pólvores intermèdies del Kjeldhal utilitzant la dissolució amb més PEG s'ha aconseguit un 69,43% de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mentre que canviant de dissolució s'ha aconseguit augmentar-la fins al 97,53%, aproximadament el 100% del material. Això demostra que el PEG no ajuda a l'obtenció del material superconductor, sinó que en dificulta la reacció dels òxids que el formen.

Tot i que anteriorment s'ha observat que els resultats del pretractament amb el Kjeldhal i amb la placa calefactora són molt similars, essent una mica millors els del primer, s'ha fet el mateix procés fent el pretractament a la placa amb la dissolució amb menys PEG. S'ha volgut comprovar si els resultats també milloren respecte els resultats obtinguts a la placa amb l'altre precursor.

7.2.2 Pretractament amb la placa calefactora

Amb aquesta dissolució, tal com s'havia fet amb l'altre, s'han fet diferents tractaments tèrmics damunt la placa variant la temperatura i el temps. En tots s'ha utilitzat 1,5 ml de la dissolució precursora de tipus 2 i s'ha disposat amb l'ajuda d'una pipeta damunt una capsula circular de vidre, prèviament escalfada. Amb aquest mètode i com en els casos anteriors, es treballa en una atmosfera oxidant d'aire.

Quan s'utilitza la segona dissolució, amb menys quantitat de PEG, el comportament és diferent del que s'ha vist en la primera dissolució. Al observar en el cas anterior que el comportament a 100 i a 150°C és molt similar, en aquest s'han fet només els tractaments a 100 i a 200°C . Quan la temperatura de la placa és de 100°C el producte no pateix autocombustió i continua de color blau (característic del nitrat de coure (II)) molt similar al de la dissolució 1. Quan la temperatura és de 200°C s'obté un producte de color verd (característic de l'hidròxid carbonat de coure) totalment sec, però en aquest cas tampoc es produeix autocombustió ja que al haver-hi menys quantitat de PEG aquest es pot eliminar sense cremar-se.

Anàlisi de les pólvores intermèdies:

Per tal de caracteritzar el producte obtingut s'ha de fer una anàlisi de difracció de raigs X. Només ha estat possible analitzar les pólvores obtingudes del tractament a 200 °C. El producte obtingut al pretractament de 100 °C encara hi ha una quantitat important d'aigua i una petita part del PEG, cosa que no permet una anàlisi d'aquest tipus.

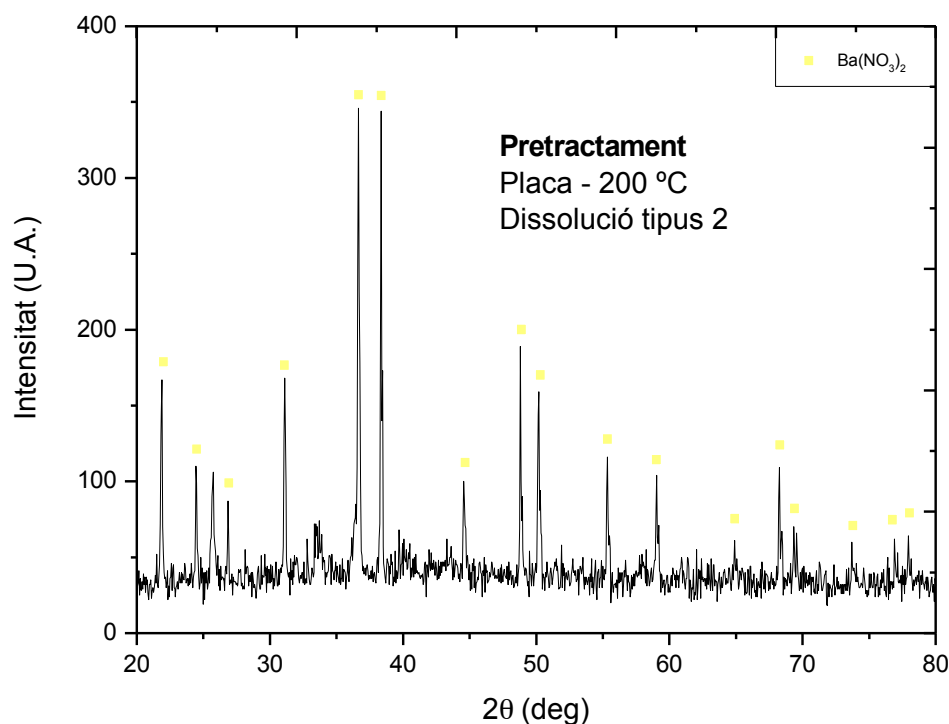


Figura 7.16 – Diffractograma de les pólvores obtingudes amb l'assecatge damunt la placa a 200 °C amb la dissolució de tipus 2.

Al diffractograma de la Figura 7.16 de les pólvores obtingudes de l'assecatge ràpid damunt la placa calefactora a 200 °C no es distingeix cap pic d'intensitat d'una altre fase que no sigui el nitrat de bari $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Encara que no es captin al diffractograma, dins el material s'hi troben les fases del coure i del gadolini, possiblement tot en forma de nitrat.

A diferència de l'altre dissolució, en aquesta no s'ha produït autocombustió i la temperatura no ha superat els 200°C de la placa calefactora. Per tant, no s'ha superat la temperatura de descomposició de cap dels nitrats que s'han pogut veure a la Taula 7.4.

Per mitjà de l'anàlisi DRX només es pot veure la fase de nitrat de bari ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). Encara que es pot suposar que tot està en forma de nitrat s'ha fet una anàlisi d'infrarojos (IR) per observar en quin estat es troben el gadolini i el coure, i si com en el cas anterior encara hi ha PEG o d'altres elements.

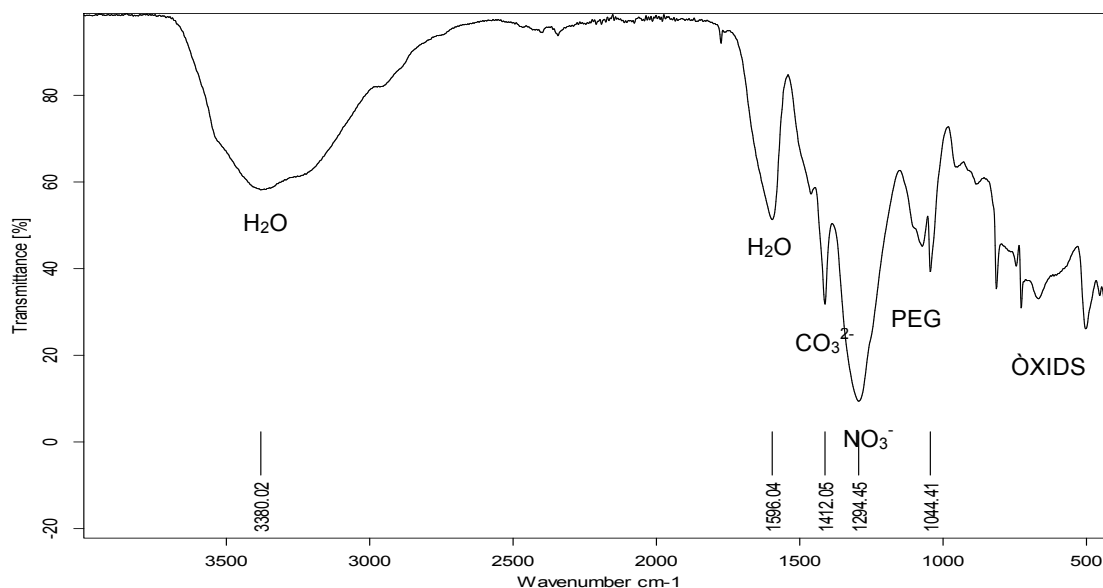


Figura 7.17 – Espectre d'IR de les pólvores obtingudes a la placa a 200°C amb la dissolució de tipus 2

A l'espectre d'IR de la Figura 7.17 es pot observar la presència d'un pic molt més accentuat que la resta amb un valor d'ona de l'ordre de 1300 cm^{-1} aproximadament. De les bases de dades del NIST es pot afirmar que aquest correspon a un pic de N–O produït pels nitrats (NO_3^-). Al voltant dels 3400 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} es poden veure un pic bastant importants que corresponen a l'aigua (H_2O). Cap als 1000 cm^{-1} hi ha un altre pic que corresponen a un enllaç C–O presents al PEG. Finalment i amb una rellevància menor, s'observa un pic d'intensitat al voltant dels 1400 cm^{-1} corresponent al carbonat i un conjunt de pics al voltant dels 500 cm^{-1} que tot i trobar-se dins aquesta zona de difícil interpretació com s'ha vist en el cas de les pólvores obtingudes del Kjeldhal corresponent als òxids.

Amb la interpretació d'aquests resultats es pot dir que els components que formen la dissolució (Gd, Ba i Cu) estan en la seva major part en forma de nitrat (NO_3^-). Encara que es pot observar una petita part de carbonats i d'òxids, aquests són gairebé irrelevantes si es comparen amb els nitrats. També es pot veure que a la mostra encara hi ha una quantitat molt important d'aigua i de PEG que encara no s'ha eliminat.

Tractament tèrmic d'alta temperatura:

El producte obtingut del pretractament a la placa a 200 °C la major part dels components es troben en forma de nitrat. Si es fa a una temperatura inferior aquests també estaran en aquest estat, per tant, el producte obtingut a la placa a 100 °C només es diferencia d'aquest en què hi ha més quantitat d'aigua i de PEG. Per això, només s'ha fet el tractament d'alta temperatura d'un cas. Veient que les pòlvores obtingudes anteriorment a 800°C no s'obtenia un material prou pur, s'ha fet el tractament amb les mateixes condicions però començant directament a 850 °C. Les pòlvores obtingudes s'han analitzat per DRX.

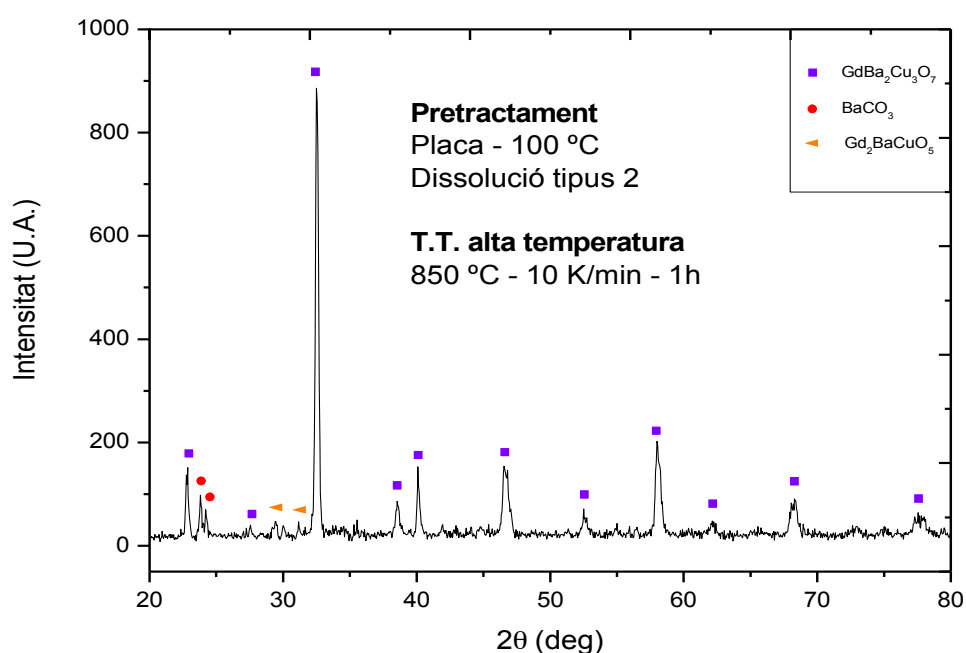


Figura 7.18 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes a la placa a 100 °C, tractades a 850 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Del diffractograma de la Figura 7.18 es pot observar tal com era d'esperar que la fase $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ està present amb una porció molt elevada. A la Taula 7.19 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	94,40
BaCO_3	3,56
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	2,04

Taula 7.19 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.18

El producte obtingut en aquest cas és del 94,40% de la fase superconductora, és a dir, s'ha aconseguit un material poc allunyat del 100% de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Només hi ha poc més del 5% d'altres fases com són el carbonat de bari BaCO_3 i la fase estable $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$.

Com en els casos de les pólvores intermèdies, s'ha fet un anàlisi d'infrarojos (IR) per tal de veure la presència del carbonat de bari. A la figura 7.19 es pot observar com només es pot distingir un pic d'intensitat que correspon al carbonat (CO_3^{2-}).

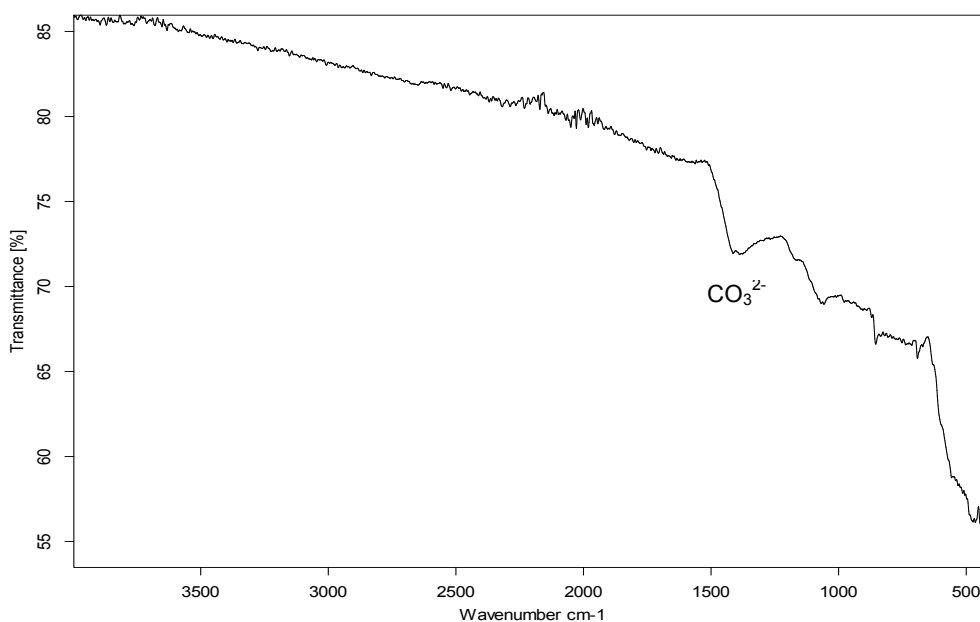


Figura 7.19 – Espectre d'IR de les pólvores obtingudes a la placa a 100°C i posteriorment tractades al forn a 850 °C

7.2.3 Resum de resultats utilitzant la dissolució de tipus 2

Comparant el mateix mètode fent servir una o altre dissolució s'observa que els resultats milloren molt quant s'utilitza menys quantitat de PEG. Quan s'ha fet el tractament final a 850°C de les pólvores obtingudes al Kjeldhal amb la dissolució amb més PEG s'ha aconseguit un 69,43 % de la fase superconductora mentre que amb menys PEG aquesta ha augmentat fins al 97,53 %.

Fent el mateix tractament d'alta temperatura a 850 °C a les pólvores obtingudes de la placa, tant a 100 com a 200 °C, amb més quantitat de PEG s'ha aconseguit aproximadament un 70 % de la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Fent els mateixos tractaments però utilitzant menys quantitat de PEG s'ha aconseguit augmentar aquesta fase fins al 94,4 %. Això

permet afirmar que el polímer no ajuda a l'obtenció del material superconductor, sinó que en dificulta la sinterització dels òxids que el formen.

Canviant el pretractament s'obtenen uns resultats molt similars, en canvi, quan es canvia el tipus de dissolució s'aconsegueix millorar-los molt. Es pot dir doncs que el paràmetre més important durant la reacció de l'òxid superconductor, sense tenir en compte la temperatura de l'últim tractament tèrmic, és la quantitat de polímer orgànic que s'utilitza en la dissolució precursora.

Tot i que com s'ha vist a l'apartat 3.1 d'aquest projecte, l'obtenció del material superconductor a partir d'òxids en estat sòlid sembla més feixuga i difícil, s'ha provat de canviar la preparació de la dissolució precursora i el pretractament per la barreja d'òxids de partida. Amb això s'ha volgut observar si eliminant completament el polímer orgànic s'aconsegueix millorar encara més els resultats.

7.3 Barreja d'òxids de partida

Encara que s'allunya del mètode seguit, s'ha fet el tractament a partir de la barreja d'òxids de partida sense fer la dissolució precursora. Aquesta barreja s'utilitza com a pólvores intermèdies (com les que s'obtenen després del Kjeldhal o la placa calefactora) per tal de provar si es milloren els resultats sense passar pel pas intermedi del pretractament i sense la utilització del PEG.

Partint dels òxids calculats anteriorment per l'estequiometria requerida, es barregen amb l'ajuda d'un morter d'àngata aproximadament durant 15 minuts fins que queden unes pólvores ben homogènies. A partir d'aquesta barreja s'ha fet un tractament tèrmic a la temperatura més alta que s'havia fet fins al moment per assegurar els millors resultats possibles. S'ha fet a 900°C durant una hora, amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera d'aire. Les pólvores obtingudes s'han analitzat mitjançant una difracció de raigs X.

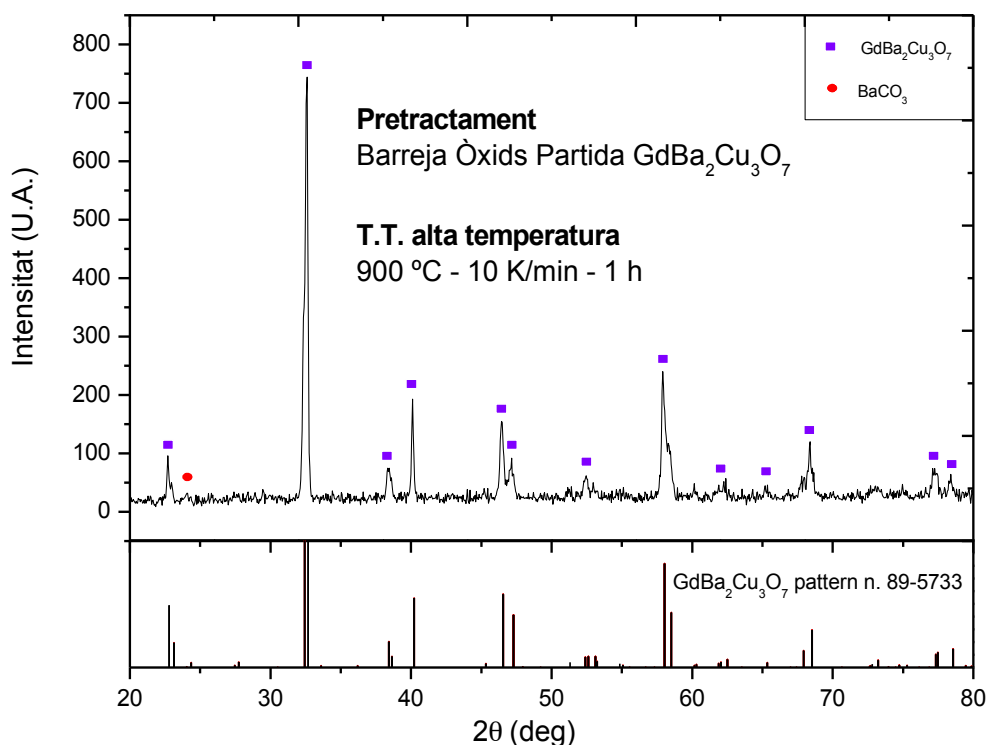


Figura 7.20 – Difractograma de les pòlvores obtingudes de la barreja d'òxids de partida del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, tractades a 900 °C al forn de mufla d'alta temperatura

A la Figura 7.20 es pot veure al difractograma d'aquest tractament com s'ha obtingut la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ quasi sense impureses. Només s'observa una petita part del carbonat de bari (BaCO_3). A la Taula 7.20 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	96,44
BaCO_3	3,56

Taula 7.20 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.20

El producte obtingut és el 96,44% de la fase superconductora, pràcticament s'ha aconseguit el 100% de material superconductor. Tot i això, encara hi ha una porció petita del material formada per carbonat de bari (BaCO_3) que no s'ha pogut eliminar. Com s'ha fet en els cas anteriors, s'ha fet un anàlisi d'infrarojos (IR) per tal de veure la presència d'aquest carbonat. A la figura 7.21 es pot observar com només es pot distingir el pic d'intensitat corresponent a al carbonat.

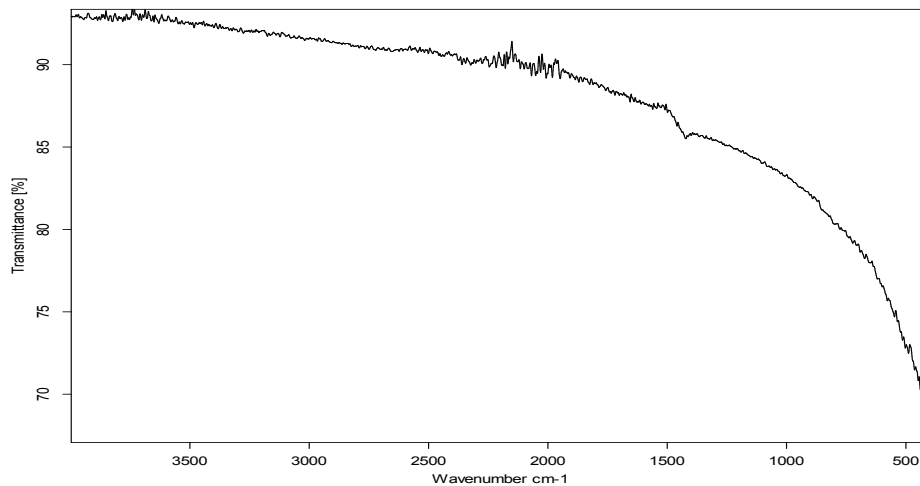


Figura 7.21 – Espectre d'IR de les pòlvores obtingudes de la barreja d'òxids de partida del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, tractades al forn a 850 °C

Tot i no utilitzar-lo en el projecte, es realitza la barreja d'òxids de partida amb l'òxid superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ per comparar si els resultats són similars. El mètode de la bibliografia (Patta et al., 2008) està fet amb aquest compost i no amb el que s'ha fet servir en el projecte, per tant, es vol comprovar si es comporten de la mateixa forma.

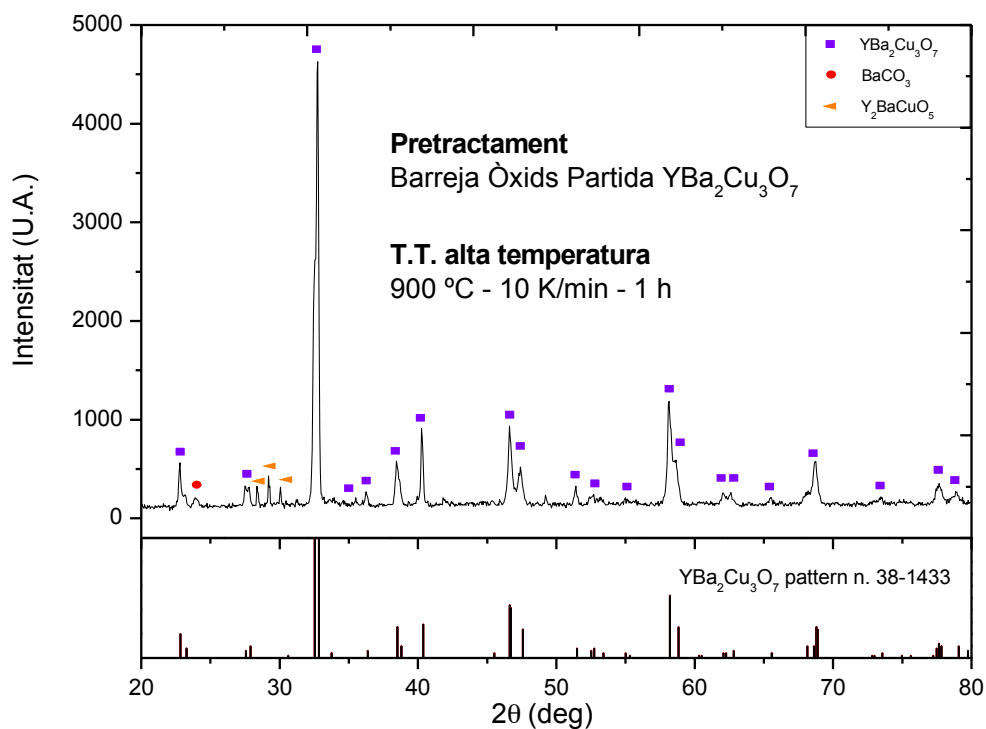


Figura 7.22 – Difractograma de les pòlvores obtingudes de la barreja d'òxids de partida del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, tractades a 900 °C al forn de mufla d'alta temperatura

Al difractograma de la Figura 7.22, es pot veure com fent el tractament a $900\text{ }^\circ\text{C}$ de la barreja d'òxids de partida per aconseguir l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, s'obté a part de la fase superconductora, una petita part de la fase de carbonat de bari (BaCO_3) i de la fase estable Y_2BaCuO_5 . A la Taula 7.21 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	96,55
BaCO_3	1,16
Y_2BaCuO_5	2,29

Taula 7.21 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.22

Amb aquest mètode s'obté un 96,55% de la fase superconductora, molt propera al 100%. Les altres dues fases representen una porció molt petita del total del material, per tant, es pot considerar un material amb poques impureses.

Encara que el carbonat estigui present d'una forma molt poc important, el fet de no utilitzar aquest tractament de barreja directe és que no s'aconsegueix eliminar-lo completament. Per no tenir presència del carbonat, s'hauria de seguir un procés similar a l'explicat a l'aparat 1 del capítol 3, on s'obté l'òxid superconductor a partir de la reacció dels òxids en estat sòlid. Aquest mètode requereix fer molts tractaments a alta temperatura i amb temps molt llargs.

Amb la dissolució amb menys quantitat de PEG s'ha aconseguit eliminar completament el carbonat de bari (BaCO_3) aconseguint un material més pur. Per tant, la completa eliminació del polímer no millora l'obtenció de l'òxid superconductor, si no que una part d'aquest beneficia la reacció.

7.4 Resum de resultats

A la Taula 7.22 es pot veure un resum de tots assajos fets tant per la dissolució de tipus 1 com per la de tipus 2. Es poden diferenciar els diferents pretractaments, amb el Kjeldhal o amb la placa calefactora, i els tractaments tèrmics d'alta temperatura. S'observa el % de cada fase que forma el material a partir de les anàlisis de difracció de raigs X. En negreta s'ha remarcat la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que interessa obtenir.

		Pòlvores	800 °C	850 °C	900 °C
Kjeldhal (370 °C) (PEG normal)		Ba(NO ₃) ₂ : 13,45 % CuO : 4,43 % Gd ₂ O ₃ : 25,08 % Cu : 17,57 % BaCO ₃ : 30,84 % BaO ₂ : 8,63 %	BaCO ₃ : 26,87 % GdBa₂Cu₃O₇ : 35,34 % CuO : 22,22 % Gd ₂ O ₃ : 9,73 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 1,83 % BaO ₂ : 4,01 %	BaCO ₃ : 9,05 % GdBa₂Cu₃O₇ : 69,43 % CuO : 9,88 % Gd ₂ O ₃ : 3,18 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 5,64 % BaO ₂ : 2,82 %	BaCO ₃ : 3,26 % GdBa₂Cu₃O₇ : 89,49 % CuO : 2,12 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 5,13 %
Placa (PEG normal)	100 °C	-	BaCO ₃ : 19,18 % GdBa₂Cu₃O₇ : 44,80 % Gd ₂ O ₃ : 18,28 % CuO : 11,02 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 6,72 %	BaCO ₃ : 13,34 % GdBa₂Cu₃O₇ : 72,07 % Gd ₂ O ₃ : 5,76 % CuO : 4,44 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 4,39 %	BaCO ₃ : 1,46 % GdBa₂Cu₃O₇ : 83,32 % Gd ₂ O ₃ : 5,03 % CuO : 2,12 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 8,17 %
	200 °C	Gd ₂ O ₃ : 20,68 % BaCO ₃ : 39,49 % Cu : 35,54 % CuO : 4,29 %	BaCO ₃ : 36,28 % GdBa₂Cu₃O₇ : 28,74 % Gd ₂ O ₃ : 8,33 % CuO : 21,10 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 5,55 %	BaCO ₃ : 13,94 % GdBa₂Cu₃O₇ : 67,19 % Gd ₂ O ₃ : 2,28 % CuO : 6,61 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 9,98 %	BaCO ₃ : 1,62 % GdBa₂Cu₃O₇ : 84,72 % Gd ₂ O ₃ : 3,43 % CuO : 1,97 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 8,26 %
Kjeldhal (370 °C) (Poc PEG)		Ba(NO ₃) ₂ : 86,81 % CuO : 13,19 %	BaCO ₃ : 11,25 % GdBa₂Cu₃O₇ : 77,61 % CuO : 5,81 % Gd ₂ O ₃ : 5,33 %	Gd ₂ O ₃ : 2,47 % GdBa₂Cu₃O₇ : 97,53 %	-
Placa (poc PEG)	100 °C	-	-	BaCO ₃ : 3,56 % GdBa₂Cu₃O₇ : 94,40 % Gd ₂ BaCuO ₅ : 2,04 %	-
	200 °C	Ba(NO ₃) ₂ : 100 %	-	-	-
Barreja òxids partida (GdBa ₂ Cu ₃ O ₇)		BaCO ₃ : 44,29 % Gd ₂ O ₃ : 41,35 % CuO : 14,46 %	-	-	GdBa₂Cu₃O₇ : 96,44 % BaCO ₃ : 3,56 %
Barreja òxids partida (YBa ₂ Cu ₃ O ₇)		-	-	-	BaCO ₃ : 1,16 % YBa₂Cu₃O₇ : 96,55 % Y ₂ BaCuO ₅ : 2,29 %

Taula 7.22 – Resum dels resultats obtinguts per DRX segons el pretractament i la quantitat de PEG.

S'observa en tots els casos que a mesura que la temperatura del tractament és més elevada, la fase superconductora va augmentant i la de carbonat de bari va disminuint. Si es comparen els resultats obtinguts d'una i altre dissolució, tant fent el pretractament al Kjeldhal com a la placa, en el segon els òxids reaccionen a una temperatura inferior i s'obté un material superconductor molt més pur. A la Figura 7.23 es pot veure l'evolució de la fase superconductora i de la de carbonat de bari en funció de la temperatura del tractament d'una i altre dissolució fent el pretractament al Kjeldhal.

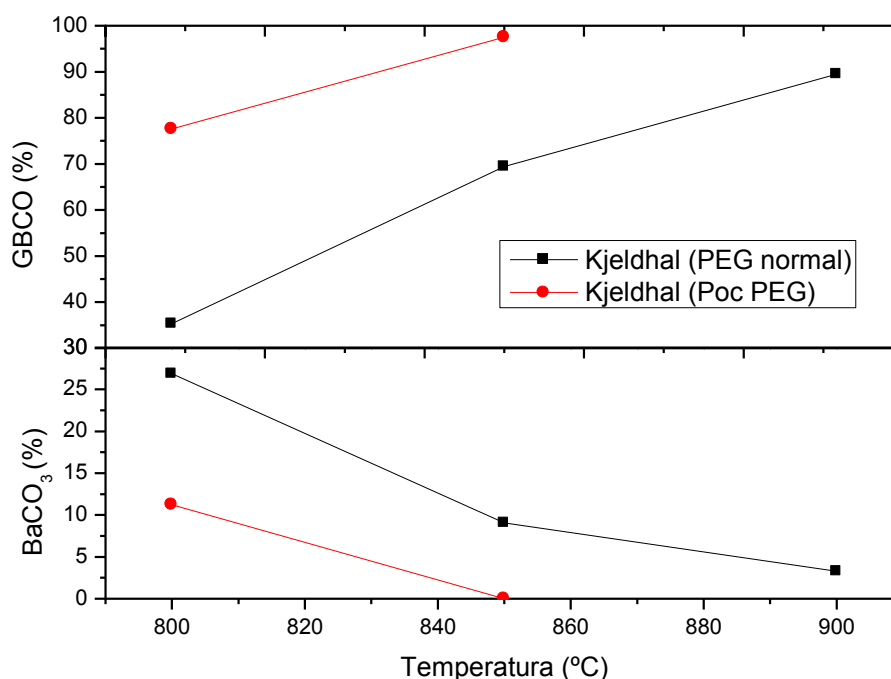


Figura 7.23 – Comparació de l'evolució de les fases GBCO i BaCO_3 en % en funció de la temperatura del tractament de les pólvores al Kjeldhal amb les dues dissolucions

Pel que fa a la barreja d'òxids de partida, no es pot comparar la seva evolució ja que només s'ha fet un tractament a una temperatura elevada. Amb el precursor amb menys PEG no s'ha fet a aquesta temperatura ja que abans d'arribar-hi s'han obtingut uns resultats millors. Tot i això, els resultats fent servir la barreja d'òxids són més bons que el mateix tractament fet servir el precursor amb més PEG.

De tots els resultats el millor cas és quan es fa el pretractament al Kjeldhal amb la dissolució precursora amb menys quantitat de PEG i posteriorment es fa el tractament tèrmic d'alta temperatura a 850 °C. A la Taula 7.22 s'ha vist com s'obté un 97,53 % de la fase superconductora i la eliminació per complet de la fase de carbonat de bari.

7.5 Comprovació de la formació del residu carbonós

El la reacció dels òxids per tal d'obtenir el material superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, com s'ha vist fins ara, un dels principals problemes és la formació de carboni. Amb els resultats obtinguts a partir de la barreja d'òxids de partida no s'aconsegueix el 100% de material superconductor ja que part de l'òxid de bari es transforma en carbonat de bari. Al utilitzar la dissolució precursora i posteriorment el pretractament, es veu una diferència molt important en funció de la quantitat de polímer orgànic que s'ha posat en la solució.

Per tal d'estudiar l'evolució d'aquest carboni s'han fet diferents tractament tèrmics des de 600 °C i fins a 900 °C a les pólvores obtingudes al Kjeldhal per comparar així l'evolució del producte. S'ha fet la dissolució sense coure de manera que el residu carbonós és l'únic element que fa que el producte agafi un aspecte de color fosc i, per tant, si aquest s'elimina per complet, s'haurien d'aconseguir unes pólvores totalment blanques.

S'ha fet el mateix per la dissolució amb la quantitat de PEG normal i per la dissolució amb menys quantitat de PEG per comparar quina importància té aquest en la formació del residu carbonós.

7.5.1 Dissolució 1: Amb la quantitat de PEG normal

S'ha preparat la dissolució precursora amb els valors estequiomètrics calculats anteriorment però sense l'òxid de coure (CuO). Amb aquesta dissolució es fa el pretractament al Kjeldhal amb les mateixes condicions que s'han fet fins ara. S'ha escalfat fins a una temperatura de 370°C, a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera oxidant d'aire.

S'han obtingut unes pólvores de color marró tal com es pot veure al primer gresol de la figura 7.24. Això demostra que s'ha format un petit residu carbonós a partir de la descomposició del PEG (matèria orgànica) ja que sinó les pólvores haurien de ser completament blanques. A partir d'aquestes pólvores es fa un tractament tèrmic al forn de mufla d'alta temperatura fins a 900 °C. Posant-hi diferents gresols, s'han anat traient a diferents temperatures per observar el color i per veure com el residu carbonós (de color fosc, com el carbó) que queda a les pólvores s'oxida amb l'aire de la mufla i se'n va en forma de CO_2 . Es fa un tractament tèrmic fins a 900°C sense isoterma, amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min i en una atmosfera d'aire. Es posen 4 gresols d'alúmina, traient el

primer quan arriba a 600 °C, el segon quan arriba a 700 °C, el tercer a 800 °C i el quart a 900 °C.

A la figura 7.24, es pot observar com han anat evolucionant les mostres a mesura que ha augmentant la temperatura. A partir dels 600 °C ja s'observa clarament com es perd el color marró i s'aclareix, el que demostra que la mostra ha perdut part del residu carbonós. Malgrat això, a mesura que ha anat augmentant la temperatura no s'ha produït cap canvi d'aspecte i tampoc s'ha aconseguit que la mostra es torni totalment blanca.



Figura 7.24 – Evolució del color de la mostra des de l'inici fins a 900°C (Començant per l'inicial i acabant pel final, d'esquerre a dreta).

Amb això es veu que amb aquesta dissolució amb més PEG no serà possible aconseguir un material superconductor pur encara que es vagi augmentat la temperatura. No es pot eliminar del tot la presència del carboni que acabarà reaccionant amb els òxids, formant per exemple el carbonat de bari.

7.5.2 Dissolució 2: Amb menys quantitat de PEG

Per la dissolució amb menys quantitat de PEG, i com en el cas anterior, s'ha preparat la dissolució precursora amb els valors estequiòmètrics calculats anteriorment però sense l'òxid de coure (CuO). Amb aquesta dissolució es fa el pretractament al Kjeldhal amb les mateixes condicions que s'han fet fins ara. S'ha escalfat fins a una temperatura de 370 °C, a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i en una atmosfera oxidant d'aire.

S'han obtingut unes pólvores de color marró més clar que les anteriors tal com es pot veure al primer gresol de la figura 7.25. Això demostra que s'ha format carboni (matèria orgànica) però amb menys quantitat que la dissolució amb més PEG ja que s'han obtingut unes pólvores més clares. A partir d'aquestes es fa un tractament tèrmic al forn de mufla d'alta temperatura fins a 900 °C. Posant-hi diferents gresols, s'han anat traient a diferents

temperatures per observar el color i per veure com s'oxida el carboni. Es fa un tractament tèrmic fins a $900\text{ }^\circ\text{C}$ sense isoterma, amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min i en una atmosfera d'aire. Es posen 4 gresols d'alúmina, traient el primer quan arriba a $600\text{ }^\circ\text{C}$, el segon quan arriba a $700\text{ }^\circ\text{C}$, el tercer a $800\text{ }^\circ\text{C}$ i el quart a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

A la figura 7.25, es pot observar com han evolucionat les mostres a mesura que ha augmentant la temperatura. A partir dels $600\text{ }^\circ\text{C}$ la mostra ha quedat completament blanca i, per tant, es pot dir que s'ha eliminat completament el carboni. A partir d'aquesta temperatura el peròxid de bari s'ha descompost i ha fet que el producte reaccionés. Tot i això aquest acaba convertint-se amb òxid i pot reaccionar formant la fase superconductora. S'ha aconseguit tal com es volia que el carboni s'elimini per complet. A la Figura 7.25 es veu que la reacció del peròxid ha fet enfosquir les mostres, però això només afecta a la superfície superior ja que al triturar-les tenen el mateix aspecte que la segona.



Figura 7.25 – Evolució del color de la mostra des de l'inici fins a 900°C (Començant per l'inicial i acabant pel final, d'esquerre a dreta).

Observant els resultats de la comprovació de l'eliminació del residu carbonós es pot justificar que la dissolució amb menys PEG permet aconseguir la sinterització de l'òxid superconductor més pur ja que elimina el carboni per complet.

Quan s'utilitza aquesta dissolució en el pretractament amb el Kjeldhal s'obtenen unes pólvores amb el bari en forma de nitrats, i per tant, no permet que es descompongui i es formi el seu carbonat. En canvi, quan es fa el pretractament amb la dissolució amb més PEG, aquest es crema augmentant més la temperatura i fent que el nitrats de bari comenci a descompondre's donant lloc al carbonat de bari i deixant més residu orgànic (carboni) els quals després són molt difícils d'eliminar per mitjà del tractament tèrmic d'alta temperatura.

Pel que fa al procés on s'ha utilitzat la barreja d'òxids enlloc de la dissolució precursora seguida del pretractament, també es comença amb una quantitat de carbonat que no s'ha

pogut eliminar completament a alta temperatura. Veient tots els resultats obtinguts sembla doncs que el millor procés per obtenir l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ és la realització del pretractament Kjeldhal utilitzant la dissolució amb menys quantitat de PEG.

7.6 Caracterització de les etapes del procés d'obtenció del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Després de totes les anàlisis s'ha arribat a la conclusió que el millor procediment per aconseguir l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ és partint de la dissolució precursora amb menys quantitat de PEG i fent el pretractament amb el reactor Kjeldhal a 370 °C. El tractament a alta temperatura a partir del qual s'ha aconseguit un material superconductor quasi sense impureses s'ha fet a una temperatura de 850 °C.

De les pólvores obtingudes del pretractament al Kjeldhal a 370 °C i fins el primer tractament d'alta temperatura a 800 °C no s'ha pogut observar com va canviant la mostra. Per tal de veure a quines temperatures es produeixen els canvis més importants d'aquesta, com pot ser la temperatura que descomponen els nitrats, se li ha fet un estudi de termogravimetria. A partir d'aquest s'ha pogut decidir a quines temperatures s'han de fer els tractaments tèrmics per tal de caracteritzar els estats intermedis i observar-ne les seves fases.

7.6.1 Estudi de termogravimetria (TG)

Com s'ha vist anteriorment aquesta tècnica experimental s'utilitza per estudiar el canvi de massa que pateix una mostra quan es sotmet a un programa de temperatures controlat i a una atmosfera específica.

El tractament s'ha fet de 350 a 950 °C a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera d'aire per tal de simular el tractament al forn que s'utilitza per fer els tractaments d'alta temperatura. Es comença a la temperatura on aproximadament ha arribat el pretractament al Kjeldhal (370 °C) i s'acaba una mica després de la temperatura on s'ha vist que s'obté l'òxid superconductor quasi sense impureses (850 °C).

Amb l'anàlisi de les pólvores obtingudes al Kjeldhal, s'ha observat que mentre els nitrats de gadolini i coure ja s'han eliminat donant lloc als seus òxids, el bari encara es troba en la forma inicial de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Amb aquest estudi es vol veure a quines temperatures es descompon i com evoluciona aquesta mescla.

A la Figura 7.26 es pot veure el termograma d'aquest assaig on a mesura que s'augmenta la temperatura del tractament la mostra va reduint la seva massa. Es poden distingir tres processos endotèrmics, un al voltant dels 550 °C, un altre a poc mes de 600 °C i finalment l'últim a aproximadament 800 °C.

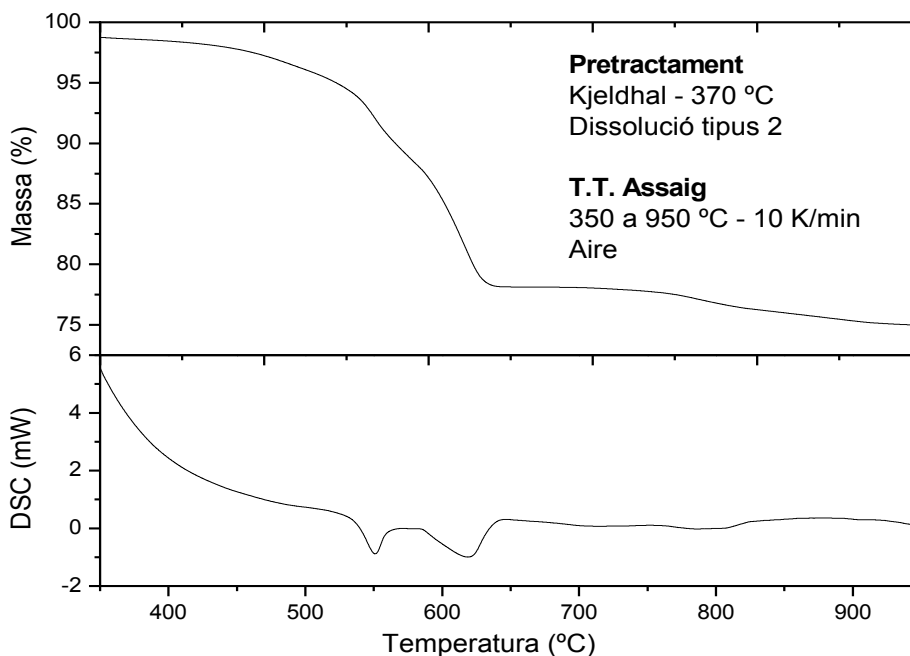


Figura 7.26 – Termograma de les pòlvores obtingudes al Kjeldhal de la dissolució amb poc PEG

El primer pot ser produït per la descomposició de l'oxinitrat de gadolini ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$) que es pot haver format després del Kjeldhal i dóna lloc al seu òxid (Gd_2O_3). El segon pot ser a causa de la descomposició del nitrat de bari ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) que es transforma en el seu òxid i reacciona amb el CO_2 que s'ha format donant lloc al carbonat de bari (BaCO_3). Finalment l'últim pot ser produït per l'eliminació del carbonat de bari que s'ha format a l'etapa anterior i el bari adopta la fase del seu òxid (BaO).

Tot i que fins ara s'havia considerat que després del tractament al Kjeldhal el nitrat de gadolini s'havia descompost formant el seu òxid, cal tenir en compte que aquest descompon per etapes i a 370 °C es pot formar l'oxinitrat de gadolini ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$). Per tant, després del pretractament el nitrat de gadolini possiblement ha descompost una part en forma d'òxid i un altre en forma d'oxinitrat que es descompondrà a temperatures superiors.

Per tal de concretar a que pertanyen aquests canvis s'ha fet una anàlisi de masses teòric per comprovar la semblança amb la corba termogravimètrica i veure com es comporta

realment. Tot i cometre un petit error en els càlculs es considera tot el gadolini en forma d'òxid ja que no es pot saber quina quantitat hi ha en cada forma.

Anàlisi de masses:

A l'anàlisi de masses de la secció 7.2.1 d'aquest mateix capítol s'ha vist que la massa dels components calculada a partir de l'estequiometria requerida i sense tenir en compte la part d'oxigen és de 622,4 mg.

Els elements que formen les pólvores obtingudes al Kjeldhal poden estar en forma de nitrats (NO₃⁻), d'òxids (O²⁻) o de carbonats (CO₃²⁻) cosa que en farà variar el seu pes total. A la Taula 7.2 d'aquest tema s'ha pogut veure la massa unitària dels diferents anions que poden acompanyar el catió metàl·lic.

En el seu estat inicial, després del pretractament al Kjeldhal a 370 °C, mentre el nitrat de coure ja s'ha descompost formant el seu òxid (CuO) el bari encara es troba en forma de nitrat (Ba(NO₃)₂). Del termograma de la Figura 7.25 es poden deduir dos canvis de massa importants produïts possiblement per l'evolució del nitrat de bari i gadolini.

Segons els canvis de massa que es van produir a la mostra es poden distingir 3 estats: L'inicial format pel nitrat de bari Ba(NO₃)₂, una part d'oxinitrat de gadolini (Gd(NO₃)₃) i els òxids de gadolini i coure (Gd₂O₃ i CuO). El segon format pel carbonat de bari (BaCO₃) i els òxids dels altres dos (Gd₂O₃ i CuO). I l'últim amb els tres components en forma d'òxid (BaO, Gd₂O₃ i CuO). A la Taula 7.23 es pot veure un resum de les formes dels components a cada estat.

Component	Estat 1	Estat 2	Estat 3
Bari (Ba)	Ba(NO ₃) ₂	BaCO ₃	BaO
Gadolini (Gd)	Gd ₂ O ₃ / Gd(NO ₃) ₃	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Coure (Cu)	CuO	CuO	CuO

Taula 7.23 – Forma com es troba cada component en cada un dels estats

El valor real d'oxigen per aquest compost és de 6,5 mmol per tant, es necessita 1,5 mmol pel gadolini, 2 mmol pel bari i 3 mmol pel coure. S'ha de tenir en compte que si està en forma de

nitrat aquest valor serà el doble. A les Taules 7.24, 7.25 i 7.26 es poden veure les masses totals dels estats 1, 2 i 3 respectivament.

Component	Massa unitària
4 NO ₃ ⁻	248 mg
4,5 O ²⁻	72 mg
Components	622,5 mg
TOTAL	942,5 mg

Taula 7.24 – Massa total de l'estat 1 (per fer els càlculs es considera tot el gadolini en forma d'òxid)

Component	Massa unitària
4,5 O ²⁻	72 mg
2 CO ₃ ²⁻	120 mg
Components	622,5 mg
TOTAL	814,5 mg

Taula 7.25 – Massa total de l'estat 2

Component	Massa unitària
6,5 O ²⁻	104 mg
Components	622,5 mg
TOTAL	726,5 mg

Taula 7.26 – Massa total de l'estat 3

S'ha observat al difractograma de la Figura 7.15 que després de fer el tractament a 850 °C tots els components estan en forma d'òxids ja que han reaccionat i han donat lloc a la fase superconductora formada per aquests. Es considera el final de la corba, que està a una temperatura superior a aquesta, com a estat 3 i coincideix on la massa representa el 75 % observant el TG. A mesura que la massa ha disminuït ha canviat la forma en què es troben els components, de manera que quan aquesta s'hagi transformat per complet canviarà l'estat. Per tal de fer una comparació amb el termograma de la Figura 7.26 s'ha calculat el percentatge de cada estat a partir de l'equació:

$$m_i(\%) = (m_i/m_{estat\ 3}) \quad (\text{Eq. 1})$$

Fent aquest procés s'obtenen els valors que s'han de multiplicar al 75 % que s'ha considerat com a fixe per tal de trobar en quin instant comencen els altres estats. A la taula 7.27 es pot veure un resum de la massa total de cada estat i el percentatge de massa que representen.

Estat	Massa (mg)	Reducció (%)
1	942,5	97,5
2	814,5	84
3	726,5	75

Taula 7.27 –Massa total del producte en funció del seu estat

Quan el material està format pel nitrats de bari i els òxids de gadolini i coure aquest representa el 97,5%. Quan es descompon per complet el nitrats de bari formant el seu carbonat és el 84%. I finalment quan el carbonat de bari es transforma en el seu òxid és el 75%. A la Figura 7.27 es pot veure la comparació entre els valors teòrics i l'anàlisi de termogravimetria.

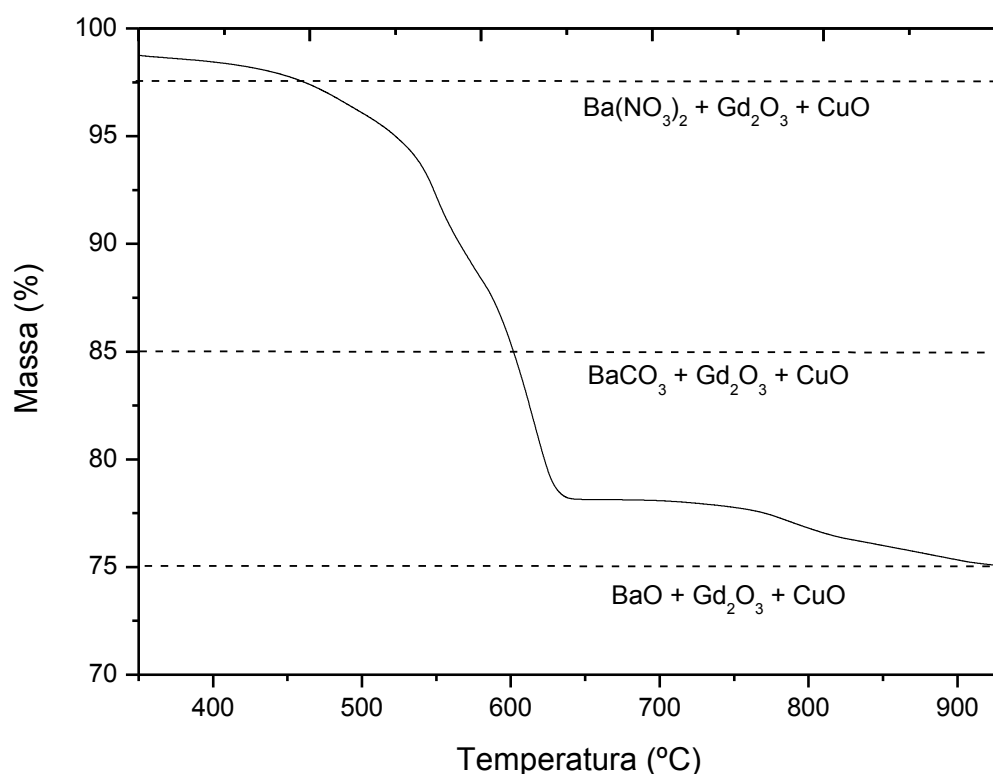


Figura 7.27 – Comparació dels valors teòrics esperats amb el percentatge que representa la massa en funció de la temperatura de l'anàlisi TG

De l'estudi de termogravimetria s'ha pogut veure com l'evolució del bari pot explicar pràcticament tot el procés de descomposició de la massa de la mostra. Tot i això, l'estat 1 on s'ha considerat que el nitrat de gadolini ja s'ha descompost totalment formant el seu òxid no és el 100% de la massa de la mostra. Això podria indicar que hi ha una part d'oxinitrat que no s'observa per DRX i que acaba descomponent abans de l'estat 1.

Observant la Figura 7.27 es veu que la descomposició del nitrat de bari ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) es produeix quan el tractament es fa a una temperatura al voltant dels 600 °C. Pel que fa a la transformació del carbonat cap a òxid de bari (BaO) s'ha de produir poc abans dels 850 °C.

Com que per DRX no es veu l'oxinitrat s'ha decidit fer només els tractaments tèrmics intermedis al voltant de les temperatures on es produeixen els canvis del bari. Aquests s'han fet a les pólvores obtingudes al Kjeldhal a 570 i a 700 °C ja que són temperatures que es troben entre els estats descrits. Les condicions són les mateixes que tots els tractaments fets al forn d'alta temperatura que s'han vist fins el moment. S'han fet durant una hora amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera oxidant d'aire.

7.6.2 Caracterització de les etapes

Amb els tractaments i les anàlisis fetes fins al moment amb aquest pretractament i amb la dissolució amb menys quantitat de PEG, juntament amb aquests dos nous tractaments intermedis, s'ha aconseguit caracteritzar l'evolució de tots els components des que es troben en forma de nitrat a la dissolució precursora i fins que s'aconsegueix que reaccionin formant l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

El primer pas del procés d'obtenció del superconductor ha estat el pretractament mitjançant el reactor Kjeldhal a una temperatura de 370 °C el qual s'ha analitzat a l'apartat 7.2.1. Del difractograma de la Figura 7.12 s'ha vist que el bari es troba en forma de nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) i el coure en forma d'òxid (CuO). Pel que fa al gadolini no es pot veure per difracció de raigs X, però amb l'anàlisi IR de la Figura 7.13 semblava que estava en forma d'òxid (Gd_2O_3). Tot i això, amb la termogravimetria s'ha vist que una part d'aquest és possible que estigui en forma d'oxinitrat.

Després del tractament a 370 °C gran part del material està en forma de nitrat, més concretament el de bari. Encara que aquest comença a descompondre a 592 °C, la

combustió del PEG durant el procés pot fer augmentar la temperatura de la mostra i per tant, que la descomposició comenci abans. El primer tractament intermedi s'ha fet a $570\text{ }^\circ\text{C}$ de tal manera que aquest encara no s'hagi eliminat del tot, ja que com s'ha vist en l'estudi de termogravimetria això no passa fins cap als $600\text{ }^\circ\text{C}$.

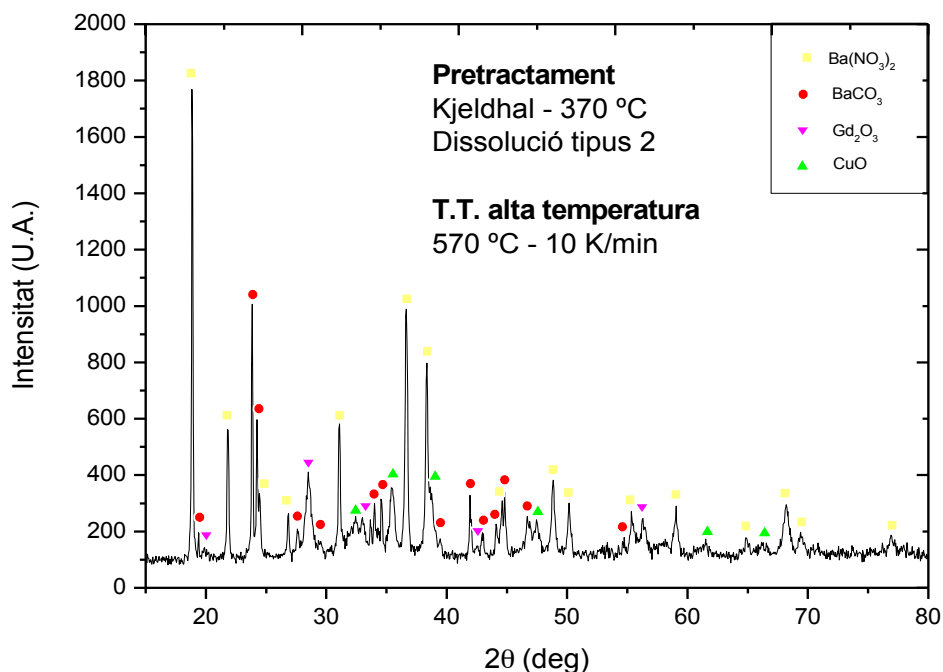


Figura 7.28 – Diffractograma de les pòlvores obtingudes al Kjeldhal a $370\text{ }^\circ\text{C}$ posteriorment tractades al forn d'alta temperatura a $570\text{ }^\circ\text{C}$.

Al fer el tractament a aquesta temperatura s'obté el diffractograma de la Figura 7.28 on es pot observar que efectivament, el nitrat de bari ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ha començat a descompondre donant lloc al seu òxid. Aquesta fase s'observa en forma de carbonat (BaCO_3) ja que aquest absorbeix CO_2 de l'aire. També es pot veure la fase d'òxid de gadolini (Gd_2O_3) que no es veia amb les pòlvores obtingues directament al Kjeldhal i es continua observant la fase de l'òxid de coure (CuO). A la Taula 7.28 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	61,15
BaCO_3	19,58
Gd_2O_3	6,46
CuO	12,81

Taula 7.28 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 7.28

El tant per cent de la fase de nitrat de bari encara és bastant superior a la del carbonat cosa que indica que a aquesta temperatura encara s'està descomponent. El pròxim tractament tèrmic s'ha fet a $700\text{ }^\circ\text{C}$ on semblava que aquest ja s'havia descompost per complet i s'havia format el seu carbonat (BaCO_3).

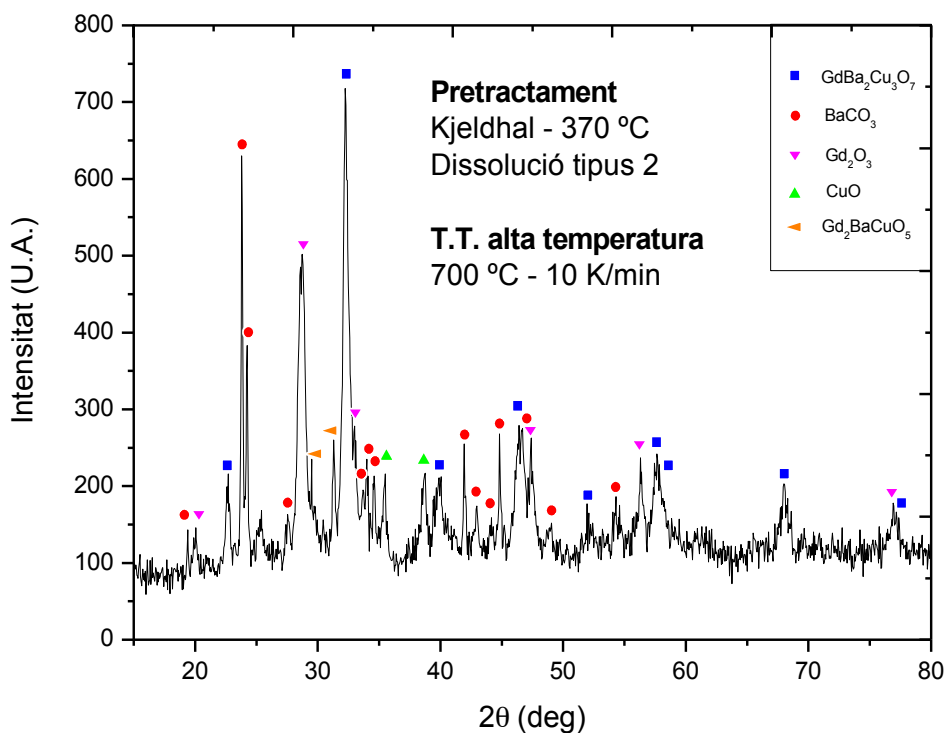


Figura 7.29 – Diffractograma de les pólvores obtingudes al Kjeldhal a 370°C posteriorment tractades al forn d'alta temperatura a 700°C .

Al fer el tractament a aquesta temperatura s'obté el diffractograma de la Figura 7.29 on es pot observar que, tal com s'havia deduït, el nitrat de bari ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ja s'ha descompost totalment i se'n veu una part en forma de carbonat (BaCO_3). Com en el cas anterior es continuen observant les fases dels òxids de gadolini (Gd_2O_3) i de coure (CuO). Tot i això, a aquesta temperatura una part dels òxids ja han reaccionat donant lloc a la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. També apareix la fase secundària $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. A la Taula 7.29 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Fases	Quantitat (%)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	39,36
BaCO_3	16,62
Gd_2O_3	27,98
CuO	8,37
$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$	7,67

Taula 7.29 – Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 7.29

La fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ representa aproximadament un 40 % del conjunt del material. La fase de carbonat de bari (BaCO_3) que no permet que es sintetitzi tot el material encara representa una part important ja que com s'ha vist no s'elimina per complet fins poc després dels 800 °C.

El tractament tèrmic a 800 °C s'ha analitzat a l'apartat 7.2.1 i tal com s'ha vist a la Figura 7.14 i a la Taula 7.17 la fase superconductora és gairebé el 80% del total del material. Tot i això, encara hi ha la presència d'una part de la fase de carbonat de bari (BaCO_3). Això demostra que fins a una temperatura superior als 800 °C no es pot eliminar del tot formant de nou l'òxid de bari (BaO).

El tractament tèrmic a 850 °C també s'ha analitzat a l'apartat 7.2.1 i es pot veure a la Figura 7.15 i a la Taula 7.18. S'ha aconseguit que la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ representi el 97,53%, pràcticament el 100% del conjunt del material ja que només s'observa una petita part de l'òxid de gadolini (Gd_2O_3). Aquest hauria d'acabar reaccionant amb els altres òxids sense problemes si s'augmenta una mica la temperatura del tractament.

Cal destacar que a aquesta temperatura s'ha aconseguit eliminar per complet la fase de carbonat de bari (BaCO_3) que com s'ha vist és el problema més important que apareix en la reacció del material superconductor. Aquest s'ha transformat en òxid de bari (BaO) però no s'ha pogut observar a l'anàlisi DRX ja que al convertir-se en òxid ja ha pogut reaccionar formant la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

A partir d'aquests tractaments tèrmics intermedis s'ha pogut comprovar com a partir de la dissolució de nitrats aquests van evolucionant fins que es descomponen completament formant el seus corresponents òxids.

Amb el pretractament a 370 °C el nitrat de coure es descompon per complet donant lloc al seu òxid, el nitrat de gadolini comença a descompondre formant una fase d'oxinitrat (que encara que no s'observa per DRX de l'estudi de termogravimetria sembla que descompon cap als 600 °C) i una altre d'òxid i, finalment, el nitrat de bari encara ha de començar a descompondre.

Al fer un tractament a 570 °C, poc abans de la temperatura de descomposició del nitrat de bari, aquest ja ha començat a descompondre i apareix la fase de carbonat (s'ha format l'òxid de bari que ha reaccionat amb el CO_2). Tot seguit, a 700 °C s'ha aconseguit que el nitrat de bari es descompongués per complet cosa que permet que aquest i la resta d'òxids comencin a reaccionar donant lloc a la fase superconductora. Finalment no és fins als 850 °C que el carbonat de bari s'ha eliminat i els òxids han format quasi el 100 % de la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

8. CAPES PER COMBUSTIÓ

Mitjançant les dissolucions precursors que s'utilitzen per obtenir el superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ explicada detalladament en el capítol 6 del present projecte, s'ha intentat comprovar si és possible la combustió d'aquest formant capes primes. Això s'ha fet mitjançant l'assecatge ràpid del producte en diferents recipients i utilitzant diferents tractaments tèrmics a baixes temperatures. Per comprovar si la combustió és possible s'ha acostat a la mostra una punta d'un clau roent prèviament escalfada amb un bunsen.

S'han realitzat un total de 6 assajos diferents canviant el tipus de tractament o el tipus de dissolució precursora utilitzada (tipus 1 o tipus 2). En els apartats que segueixen a continuació es podrà veure amb més detall l'estudi i els resultats obtinguts de cada un d'aquests assajos.

8.1 Assajos experimentals

8.1.1 Anàlisi de masses

Com s'ha fet al capítol 7 de resultats i anàlisis dels mètodes d'obtenció del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, s'ha fet una anàlisi de masses per tenir una idea del que s'ha anat obtenint en els diferents assajos. Per obtenir el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es necessita 1 mmol de Gadolini (Gd), 2 mmol de Bari (Ba) i 3 mmol de Coure (Cu). A partir de la massa atòmica de cada un d'ells es pot calcular quina és la massa del producte obtingut tal com s'havia vist a la Taula 7.1 del capítol 7.

Com s'ha pogut observar, el valor necessari d'oxigen és de 6,5 mmol. Aquest té un pes variable en funció de si es troba en forma de nitrats (NO_3^-), d'òxids (O^{2-}) o de carbonats (CO_3^{2-}). A la Taula 7.2 es pot observar la massa atòmica de cada una d'aquestes possibilitats en forma unitària.

En cas que tots els components estiguin en forma de nitrat es necessitarien 13 mmol i si tots estan en forma d'òxids es necessitarien 6,5 mmol d'oxigen. També hi ha la possibilitat que el bari es trobi en forma de carbonat, mentre que el gadolini i el coure en forma d'oxigen, per tant, en aquest cas es necessitarien 4,5 mmol d'oxigen i 2 mmol de carbonat. A la Taula 7.3 s'ha pogut veure la massa total de les pólvores obtingudes per cada una d'aquestes possibilitats.

Les masses esperades que s'han calculat són en el cas que s'utilitzi tota la dissolució, que és d'aproximadament 10 ml. En tots els assajos que s'han fet només s'ha utilitzat 1 ml de la dissolució i, per tant, la massa de cada una de les possibilitats serà un 10% de la massa calculada anteriorment tal i com es pot veure a la Taula 8.1.

Estat	Massa (10 ml)	Massa (1 ml)
Nitrats	1428,4 mg	142,84 mg
Òxids	726,4 mg	72,64 mg
Òxids i carbonats	814,4 mg	81,44 mg

Taula 8.1 – Massa total si es fa servir tota la dissolució (10 ml) o se n'utilitza una part (1 ml)

Aquests masses són sense tenir en compte l'aigua i el PEG que encara estaran presents a les mostres. S'ha utilitzat 7,5 ml d'aigua que representa 7500 mg pel total de la dissolució (la densitat de l'aigua és de 1 g/ml). També s'ha de tenir en compte el pes del PEG, que és de 1056 mg per la dissolució de tipus 1 i 88 mg per la de tipus 2. En cada assaig només s'ha utilitzat 1 ml de la dissolució, el que equival al 10% del total. A la Taula 8.2 es pot veure la massa esperada inicial tenint en compte aquests dos aspectes que formen el producte.

Estat	Dissolució 1	Dissolució 2
Nitrats + H ₂ O + PEG	998,44 mg	901,64 mg
Òxids + H ₂ O + PEG	928,24 mg	831,44 mg
Òxids i carbonats + H ₂ O + PEG	937,04 mg	840,24 mg

Taula 8.2 – Massa total tenint en compte els components, l'aigua i el polímer

El primer que s'ha fet a cada assaig, és un assecatge per intentar evaporar l'aigua que està present a la mostra, per tant, el pes d'aquesta hauria de ser la de la Taula 8.2 però sense l'aigua. Si no s'ha produït cap tipus de combustió tots els components seran nitrats. Per tant, la massa esperada abans de la combustió és la de Nitrats + PEG de la Taula 8.3.

Estat	Dissolució 1	Dissolució 2
Nitrats + PEG	248,44 mg	151,64 mg
Òxids + PEG	178,24 mg	81,44 mg
Òxids i carbonats + PEG	187,04 mg	90,24 mg

Taula 8.3 – Massa total tenint en compte els components i el polímer

8.1.2 Assaig 1

En aquest primer assaig s'ha utilitzat 1 ml de la dissolució de tipus 1 i s'ha posat damunt un recipient de vidre de 5 cm de diàmetre. L'objectiu de l'assaig és aconseguir una pel·lícula homogènia damunt el recipient, en aquest cas el vidre, i comprovar si es possible que hi hagi combustió obtenint una capa mitjançant el contacte de la mostra amb la punta del clau roent prèviament escalfat.

El primer que s'ha fet és un assecatge de la mostra per tal d'evaporar els líquids que conté la dissolució, principalment l'aigua. Aquest s'ha realitzat posant el producte dins el forn a una temperatura de 80 °C durant aproximadament 15 minuts. Després d'aquest primer tractament, s'ha obtingut el producte en forma de film però amb alguna inhomogeneïtat. Pel que fa a la massa s'ha reduït fins a 401,1 mg.

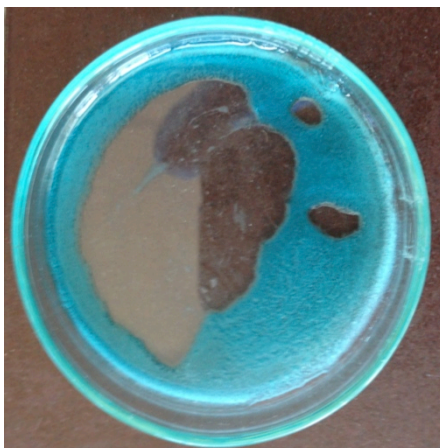


Figura 8.1 – Aspecte de la mostra després de fer l'assecatge al forn a 80 °C

Tot i que la mostra ha patit una reducció de massa considerable, tal com s'observa a la Figura 8.1 encara presenta una quantitat bastant important d'aigua que interessa treure per tal d'aconseguir la combustió.

S'han fet diferents tractaments tèrmics a baixes temperatures damunt la placa calefactors per continuar assecant la mostra. S'ha posat uns 50 minuts a 100 °C i s'ha anat comprovant la seva massa en intervals de 10 minuts. Tot seguit s'ha fet el mateix a 120 i a 150 °C. A la Taula 8.4 es pot veure un resum de la massa de la mostra en cada un dels tractaments.

Massa de la mostra (mg)			
Temps (min.)	Temperatura (°C)		
	100	120	150
10	336,3	313,8	279,4
20	327,5	306,0	274,2
30	324,4	302,6	268,2
50	318,9	-	-

Taula 8.4 – Massa de la mostra després de variar el temps i la temperatura del tractament

El comportament de la mostra a cada tractament ha estat diferent. A 100 °C la mostra ha patit una reducció de massa fins a 318,9 mg però no ha sofert cap canvi d'aspecte i a l'acostar el cargol no s'ha produït cap reacció ja que encara hi ha aigua. A 120 °C la mostra ha patit una reducció de massa fins a 302,6 mg i ha començat a reaccionar canviant de color blau, color característic del nitrat de coure (II), cap a verd, color característic de l'hidroxid carbonat de coure. Continua sense produir-se la combustió ja que encara hi ha aigua. Finalment a 150 °C la mostra ha patit una reducció de massa fins a 268,2 mg i ha reaccionat quasi immediatament al posar-lo a la placa fent un petit bombolleig. Als 20 minuts a l'acostar el clau roent on es produeixen aquestes bombolles ha intentat comença la combustió, però s'ha apagat molt ràpidament. A la Figura 8.2 es pot veure tant l'aspecte de la mostra com la zona on s'ha produït aquesta combustió.



Figura 8.2 – Aspecte de la mostra després de fer el tractament a 150 °C

S'observa que la mostra crema aproximadament als 20 minuts a 150 °C, la combustió ha començat en un punt però ràpidament s'ha apagat, possiblement pel fet que la mostra era

molt poc homogènia tal com ja s'havia pogut comprovar inicialment en el primer assecatge. Comparant la massa obtinguda amb l'esperada hi ha una diferència molt petita, per tant, ja queda molt poca aigua.

Per intentar solucionar aquest problema es va deixar la mostra molt més temps a assecar per tal que es pogués evaporar l'aigua sense fer bombolles, cosa que es pot veure en l'assaig 2.

8.1.3 Assaig 2

La mostra obtinguda després del primer assecatge no era prou homogènia cosa que pot ser un dels problemes de que no es propagués la flama. Per tal que no es formin bombolles i d'aquesta manera aconseguir la màxima homogeneïtat possible s'ha realitzat aquest segon assaig deixant la mostra assecant un temps molt més llarg.

S'ha utilitzat la dissolució de tipus 1 i s'ha disposat d'1 ml en tres recipients diferents: un pot de vidre (Recipient 1), un vidre circular (Recipient 2) i un recipient de ceràmica (Recipient 3). S'ha aprofitat aquest segon assaig per observar el comportament en diferents tipus de materials i mides ja que un dels altres problemes que es podien observar en el primer assaig és que la dissolució no ocupava la totalitat del recipient.

L'assecatge de les tres mostres es divideix en dues etapes. Una primera de mitja hora a 60°C al forn, i una segona d'aproximadament 70 hores també a 60°C però en aquest cas damunt la placa calefactora, tal com es pot veure a la Figura 8.3.



Figura 8.3 – Assecatge de les tres mostres damunt la placa

Després d'assecar els tres recipients amb les dues etapes explicades anteriorment, el pes de cada un d'ells ha disminuït considerablement respecte la seva massa inicial, per tant, es dedueix que s'ha evaporat gran part de l'aigua del producte. A la Taula 8.5 es pot observar el pes que s'ha obtingut de cada una de les mostres després dels dos assecatges.

Temps Temperatura	Pes (mg)		
	Recipient 1	Recipient 2	Recipient 3
1/2 hora a 60 °C	635,5	319,7	366,0
70 hores a 60 °C	268,0	295,5	318,7

Taula 8.5 – Massa de les tres mostres després dels dos assecatges damunt la placa

Com en l'assaig 1, es pot observar la reducció de massa que ha patit cada un dels recipients i per tant, la quantitat de part líquida que ha perdut en l'assecatge. També es poden observar algunes diferències en el seu aspecte. El recipient 1 ha reduït la seva massa fins a 238 mg i ha quedat quasi tota la dissolució de color blau fent una pel·lícula al voltant del pot. El recipient 2 ha reduït la seva massa fins a 295 mg i es pot observar que la dissolució també continua de color blau, i té un aspecte bastant homogeni. Finalment el recipient 3 ha reduït la massa fins a 318,7 mg i es pot observar que la dissolució és blava però amb bastantes zones de color verd. Al ser un recipient més petit que els altres, el producte ha quedat perfectament repartit en tota la superfície.

La massa en els tres casos és bastant similar, però encara no s'ha aconseguit eliminar tota l'aigua ja que la seva massa hauria de ser d'aproximadament 250 mg. Només s'han utilitzat la segona i la tercera mostra que se'ls ha realitzat diferents tractaments tèrmics, provant si en aquests 2 casos és possible la combustió.

Amb el vidre cilíndric només es volia tenir una idea de com es comportaria i com s'assecaria el producte dins una superfície molt més petita. En un principi semblava que li costaria més assecar-se ja que el pot és més tancat i l'aigua li podia costar més evaporar-se, però al fet de tenir-lo un temps tant llarg ha permès que ho fes sense més dificultats.

Vidre circular

La mostra en el vidre circular (Recipient 2) assecada prèviament com s'ha comentat, ha estat sotmesa ha diferents tractaments tèrmics per tal d'observar quin era el seu comportament. A la Figura 8.4 es pot observar l'aspecte de la mostra que s'ha obtingut després dels dos assecatges. Aquesta ha quedat distribuïda homogèniament formant una pel·lícula, cosa que és el que interessa tenir després de treure el màxim d'aigua possible.

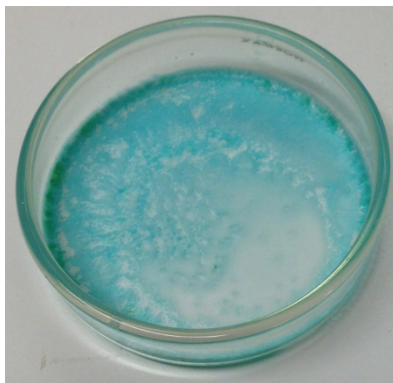


Figura 8.4 – Aspecte de la mostra en el vidre circular després dels processos d'assecatge

Tots els tractaments tèrmics s'han fet amb la placa calefactors i arribant a baixes temperatures. S'ha començat amb un tractament inicial a 100 °C durant 20 minuts, un segon tractament a 150 °C durant 20 minuts i un tractament final a 200 °C durant 10 minuts. Partint de la massa que s'ha obtingut després de l'assecatge s'ha anat comprovant la reducció d'aquesta en intervals de 10 minuts per fer un control de la quantitat d'aigua que s'ha anat evaporant. A la Taula 8.6 es pot veure un resum de la massa a cada un dels tractaments.

Massa de la mostra (mg)

<i>Temps (min.)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>		
	100	150	200
Inicial	295,5	285,6	231,9
10	288,1	313,8	205,7
20	285,6	231,9	-

Taula 8.6 – Massa de la mostra després dels diferents tractaments tèrmics

Durant el tractament a 100 °C la mostra ha sofert una reducció de massa fins a 285,6 mg, encara amb una petita quantitat d'aigua. Als 10 minuts ha començat a canviar de color i als 20 minuts ha quedat completament de color verd d'un dels costats tal com es pot veure a la

Figura 8.5. Algun dels nitrats ha començat a descompondre, possiblement el de coure que és el que ho fa a una temperatura més baixa. Al acostar el clau calent no es produeix cap tipus de combustió.

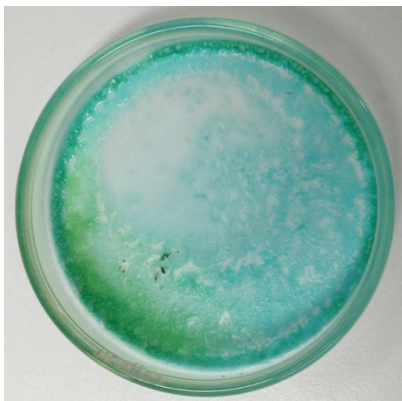


Figura 8.5 – Aspecte de la mostra després del tractament a 100 °C

Durant el tractament a 150 °C la mostra ha patit una reducció de massa fins a 231,9 mg. Es pot observar que s'ha aconseguit una massa més baixa que la calculada prèviament de Nitrat + PEG. El producte ha anat canviant de color, cap a un verd més clar i als pocs minuts ha començat a inflar-se fent bombolles, a conseqüència de que el PEG comença a reaccionar. Al acostar el clau calent quan es produeixen aquestes bombolles, s'ha iniciat la combustió que només ha continuat al voltant del vidre (Figura 8.6) ja que hi ha menys contacte superficial amb el substrat (vidre) i no refreda tant com al centre on aquesta superfície de contacte és millor. S'ha aconseguit per tant eliminar tota l'aigua de la mostra.



Figura 8.6 – Aspecte de la mostra després del tractament a 150 °C

Finalment durant el tractament a 200 °C la mostra ha patit una reducció de massa fins a 205,7 mg. Això indica que tota l'aigua s'ha evaporat i algun dels nitrats ja s'ha descompost,

tal com s'observa a la Figura 8.7 on es pot veure que el color de la mostra té tendència a tornar-se de color groc/marró (pot ser produït pels productes que es generen amb la reacció del PEG). En aquest cas no s'ha produït el bombolleig ni tampoc s'ha inflat, és possible que l'aigua s'hagi evaporat quasi tota i ja no pot reaccionar amb el PEG.

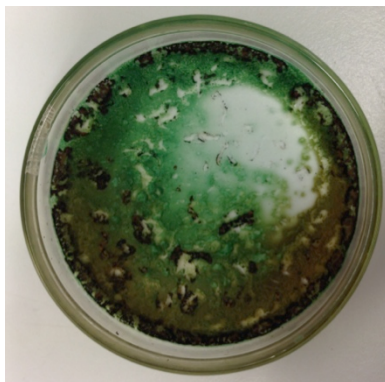


Figura 8.7 – Aspecte de la mostra després del tractament a 200 °C

Tot i que en aquesta prova s'ha pogut iniciar la combustió i aquesta ha continuat al voltant del vidre, a la part del centre d'aquest la flama s'ha apagat ràpidament com a la primera mostra. El fet de reaccionar en forma de bombolles fa que es perdi la homogeneïtat i dificulti la combustió en forma de capa.

La mostra del recipient de ceràmica (recipient 3), la superfície de contacte és diametralment més petita i la capa de precipitat que s'ha format és més gruixuda que els dos assajos estudiats fins al moment. S'ha intentat realitzar els mateixos passos que s'han fet en aquesta última prova a veure com reaccionava la mostra i si era possible la combustió en forma de capa quan aquesta és més gruixuda.

Ceràmica

La mostra posada en el recipient de ceràmica (Recipient 3) i assecada prèviament, ha estat sotmesa a un tractament tèrmic de 150 °C per tal de comprovar si el comportament era el mateix que en el cas del vidre. La dissolució obtinguda després dels assecatges, ha quedat totalment distribuïda damunt el recipient i amb un clar aspecte de capa en forma de pel·lícula tal com es veu a la Figura 8.8.



Figura 8.8 – Aspecte de la mostra en el recipient de ceràmica després dels processos d'assecatge

En el cas anterior s'ha pogut comprovar que la mostra reaccionava i cremava quan aquesta se li feia un tractament tèrmic de $150\text{ }^\circ\text{C}$, per tant, en aquest cas s'ha decidit escalfar la mostra directament a la placa calefactora a $150\text{ }^\circ\text{C}$ i provar si era possible la combustió. Als pocs minuts d'estar a $150\text{ }^\circ\text{C}$, el producte ha reaccionat fent bombolles i inflant-se tal com havia fet en el vidre. Només d'acostar el clau roent s'ha iniciat la combustió a les bombolles i ha acabat cremant quasi tota la mostra. (Figura 8.9)

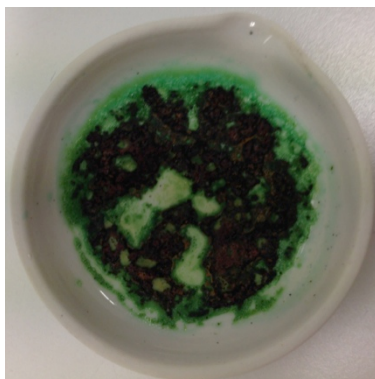


Figura 8.9 – Aspecte de la mostra després de la combustió produïda durant el tractament a $150\text{ }^\circ\text{C}$

Un cop s'ha produït la combustió la massa de la mostra s'ha reduït fins a $190,8\text{ mg}$. Al produir-se aquesta combustió s'ha cremat gran part del PEG aportant una temperatura prou alta que ha permès que una part dels nitrats es descomponguin formant els òxids corresponents. Tot i que s'ha cremat quasi tota la mostra, la combustió no ha format una capa sinó que ha cremat les bombolles que s'inflaven quan la dissolució estava reaccionant.

Vist com s'ha produït la combustió i com s'ha propagat la flama en les dues proves d'aquest segon assaig, el que realment interessa és que no reaccionin formant bombolles i cremi la

part homogènia per tal que s'obtingui una capa. Per intentar que quan s'escalfi la mostra aquesta no reaccionï fent el bombolleig que no permet la combustió en forma de capa, s'ha intentat un nou assaig canviant les condicions d'assecatge. Es vol observar si la pel·lícula obtinguda és capaç d'evaporar encara més quantitat d'aigua i d'aquesta manera no permetre la reacció amb el PEG quan s'escalfa.

8.1.4 Assaig 3

En aquest tercer assaig s'ha seguit utilitzant la dissolució de tipus 1 evocant-ne 1 ml damunt un vidre. L'objectiu d'aquest assaig és intentar que quan s'asseca la mostra aquesta evapori el màxim d'aigua possible per tal que, al realitzar-li tractaments tèrmics, no reaccionï amb el PEG fent el bombolleig. El procés d'assecatge ha consistit en deixar la mostra aproximadament a 90 °C durant 12 hores damunt la placa. El final d'aquest primer tractament d'assecatge s'obté una massa de 255,9 mg, el que significa que a priori s'ha eliminat quasi tota l'aigua.

Es pot observar que aquesta reducció de massa es la mateixa que s'havia obtingut al deixar les mostres tot el cap de setmana a 60 °C, per tant, amb molt menys temps s'ha aconseguit evaporar quasi la mateixa quantitat d'aigua. Tot i això a la Figura 8.10 es pot observar clarament que la mostra s'ha assecat formant moltes bombolles i per tant, abans de realitzar-li cap tractament tèrmic ja ha quedat molt poc homogènia.



Figura 8.10 – Aspecte de la mostra després del procés d'assecatge

Malgrat que el procés d'assecatge no semblava que pogués donar bons resultats, s'han realitzat diferents tractaments tèrmics com en les altres mostres per tal d'observar quin era el seu comportament. S'ha escalfat la mostra a 150 °C i s'ha anat comprovant la seva massa

en diferents intervals de temps. A aquesta temperatura, com ja s'havia vist, la mostra ha començat a fer bombolles i al acostar-li el clau ha cremat, però en aquest cas només on hi ha hagut el contacte. (Figura 8.11)



Figura 8.11 – Aspecte de la mostra després del tractament a 150 °C

A la Taula 8.7 es poden veure les diferències de massa que s'han anat obtenint a diferents intervals del tractament.

Assecatge	255,9 mg
Escalfament placa	248,6 mg
10 min. a 150 °C	232,4 mg
90 min. a 150 °C	220,2 mg
20 min. a 150 °C	219,6 mg

Taula 8.7 – Massa de la mostra després dels diferents tractaments tèrmics

La massa després de 120 minuts a 150 °C és de 219,6 mg. La mostra no presentava uns bons resultats després de l'assecatge, encara que els resultats de reducció de massa han estat bastant similars que els altres assajos. S'ha pogut veure que l'assecatge a una temperatura tan alta i durant tant temps fa que es formin bombolles i no quedi una pel·lícula homogènia. Després de totes les proves realitzades fins al moment, s'ha vist que la combustió només es produeix on l'evaporació de l'aigua ha format bombolles del polímer PEG. En canvi, quan no es produeixen aquestes bombolles el producte no crema. A la vista d'aquests resultats es va deduir que l'oxigen per produir la combustió no és suficient ja que el PEG és un polímer orgànic el qual necessita molt oxigen per reaccionar i eliminar-se el qual l'agafa del contingut en els nitrats i també de l'oxigen atmosfèric.

8.1.5 Assaig 4

En el quart assaig s'ha continuat utilitzant la mateixa dissolució de tipus 1 tot i haver vist que possiblement es podria intentar fer servir la segona amb menys quantitat de PEG ja que això faria que el producte tingués una menor demanda d'oxigen per poder realitzar la combustió.

L'objectiu d'aquest assaig és intentar aconseguir una pel·lícula al màxim homogènia possible i augmentar a més altes temperatures per comprovar si és possible la combustió. S'ha posat 1 ml de la dissolució 1 directament de la proveta damunt el vidre. (Figura 8.12)

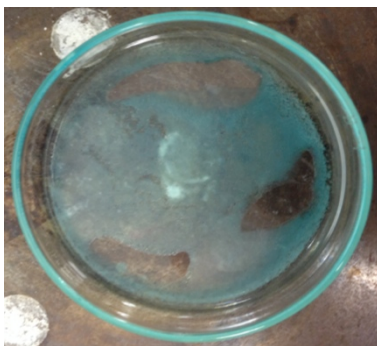


Figura 8.12 – Aspecte de la mostra després del procés d'assecatge

S'han anat fent diferents tractaments augmentant la temperatura. Primer s'ha deixat la mostra a 100 °C aproximadament una hora i la massa d'aquesta s'ha reduït fins a 266,0 mg. Al cap de 30 minuts comencen a aparèixer moltes zones verdes, on el nitrat comença a descompondre's. També comencen a aparèixer bombolles i és on té tendència a cremar. Malgrat això s'ha aconseguit una zona on s'ha format una capa homogènia bastant gran com es pot veure a la Figura 8.13



Figura 8.13 – Aspecte de la mostra després del tractament a 100 °C

A l'incrementar la temperatura fins a $150\text{ }^\circ\text{C}$ la massa de la mostra s'ha reduït fins a $233,2\text{ mg}$. Al cap d'una estona (Figura 8.14) han començat a aparèixer moltes més bombolles i la mostra s'ha tornat d'un color verd més fosc, ja que la temperatura augmenta prou com perquè es vagin eliminant els nitrats.



Figura 8.14 – Aspecte de la mostra després del tractament a $150\text{ }^\circ\text{C}$

S'ha continuat pujant la temperatura fins a $230\text{ }^\circ\text{C}$. Al arribar als $180\text{ }^\circ\text{C}$ la mostra ja és tota de color verd, però no fa ni bombolles ni crema. Al continuar escalfant la mostra té tendència a tornar-se de color marró (Figura 8.15) però continua sense cremar. Tot i això al arribar a $230\text{ }^\circ\text{C}$ en algun punt sembla que s'ha intentat iniciar la combustió però s'apaga molt ràpidament.

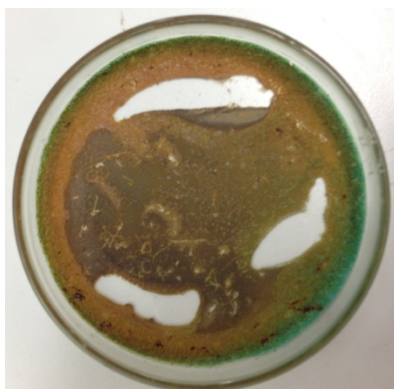


Figura 8.15 – Aspecte de la mostra després del tractament a $230\text{ }^\circ\text{C}$

Cal destacar que s'ha aconseguit una zona molt ampla amb un film molt homogeni i sense formar bombolles. Com en els altres casos no s'ha aconseguit que s'iniciï la combustió aquí on es podria formar una capa. La falta d'oxigen a la dissolució no permet que aquesta zona cremi. Els pròxims assajos s'han intentat mitjançant la dissolució de tipus 2 amb menys quantitat de PEG per intentar que el conjunt del producte disposi de més quantitat d'oxigen.

8.1.6 Assaig 5

Al veure que la falta d'oxigen podia provocar que la combustió no fos possible, es va decidir fer un nou assaig amb la dissolució de tipus 2. Com en tots els casos anteriors s'ha utilitzat 1 ml i s'ha disposat damunt un recipient de vidre.

A diferència de la resta de casos la utilització de menys PEG pot fer que la dissolució precipiti i se separi més ràpidament, sobretot el bari que és el menys soluble, ja que aquest actua com a aglutinador dels diferents components que formen el producte. Per tant, s'ha posat prèviament al vidre al forn per tal que s'escalfi i al posar el producte damunt seu no és refredat tant ràpidament.

Per tal d'assecar la mostra, s'ha posat directament el producte de la proveta damunt el vidre que s'havia col·locat prèviament dins al forn a uns 80 °C. Malgrat això sembla que té tendència a separar-se i a precipitar. S'ha augmentat el forn fins a 100 °C i s'hi ha deixat la mostra uns 25 minuts. Al treure el vidre del forn el producte resultant ha format molts cristalls, possiblement deguts al nitrat de bari que ha precipitat. La mostra obtinguda és molt poc homogènia, no s'ha format un film, i té una massa de 210,6 mg.

Tot i que la mostra obtinguda semblava poc òptima s'ha procedit a fer un segon assecatge damunt la placa a 60 °C unes 20 hores per comprovar si en alguna zona es pot formar una capa que permeti comprovar si és possible la combustió. S'ha obtingut una reducció de massa important fins a 157,8 mg el que sembla completament sense aigua. (Figura 8.16)

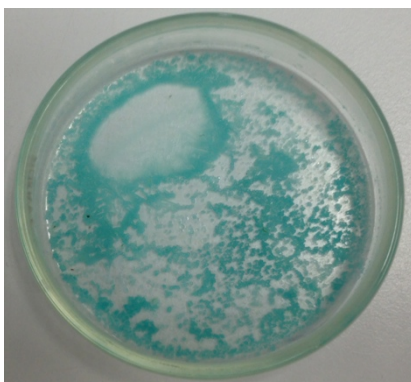


Figura 8.16 – Aspecte de la mostra després del segon assecatge damunt la placa

A partir de la mostra obtinguda s'han realitzat tractaments tèrmics per veure com es va comportant i si es possible la combustió mitjançant el contacte amb el clau calent. S'ha augmentat la temperatura de la placa des de 100 fins a 180 °C amb diferents intervals de temps. Com en els altres casos la mostra té tendència a canviar del color blau a verd, i aproximadament als 140 °C comença a fer bombolles on al acostar al cargol crema però s'apaga molt ràpidament. Quan s'ha arribat als 180 °C es deixa una estona la mostra, però aquesta no reacciona ni tampoc crema i s'acaba obtenint un aspecte com el de la Figura 8.17.



Figura 8.17 – Aspecte de la mostra després del tractament a 180 °C

S'havia comprovat, ja després del primer assecatge, que la mostra s'havia separat molt ràpidament i s'havien format molts cristalls. Possiblement el nitrat de bari ha precipitat i ha donat com a resultat una capa molt poc homogènia sense formar una pel·lícula. Per solucionar que això passi i es separi tan ràpidament s'intentarà fer un nou assaig amb un assecatge mitjançant una evaporació ràpida.

8.1.7 Assaig 6

En aquest assaig s'ha continuat utilitzant la dissolució de tipus 2 i s'ha volgut aconseguir que la mostra no refredi tan ràpidament i no permeti que es formin cristalls, per tant, s'ha intentat fer un assecatge molt més ràpid que el cas anterior.

Com també s'ha fet al cas anterior, s'ha posat prèviament el vidre al forn per tal que aquest s'escalfi i no refredi el producte al posar-lo al damunt seu. La diferència és que en aquest assaig l'assecatge s'ha realitzat directament a 100 °C. Al cap de 15 minuts d'estar al forn la

mostra ha començat a fer bombolles i per tant a assecar-se d'una forma molt poc homogènia tal com s'observa a la Figura 8.18.

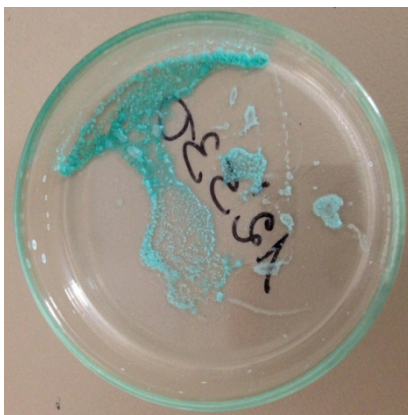


Figura 8.18 – Aspecte de la mostra després d'assecar la mostra directament a 100 °C

Al assecar ràpidament a una temperatura més alta s'evita que la mostra precipiti formant cristalls, però per contra aquesta s'assecar amb forma de bombolles i queda molt poc homogènia, cosa que com hem vist anteriorment no permet que hi hagi combustió en forma de capa.

8.2 Anàlisi dels resultats

A partir dels resultats obtinguts s'han fet diferents anàlisis per veure en cada cas quina quantitat de PEG o d'aigua s'ha eliminat, que s'obté després de cada assaig i perquè no és possible obtenir la combustió en forma de capa.

8.2.1 Anàlisi de masses

Aquest subapartat permet fer una comparació de la massa teòrica inicial de la mostra i la massa obtinguda en cada assaig per saber la quantitat d'aigua i PEG que s'han anat eliminant. Només es tenen en compte els assajos fets amb la dissolució 1, ja que com s'ha pogut veure la disminució de la quantitat de PEG, a diferència que en el cas de l'obtenció de l'òxid superconductor, no és adequada per tal d'obtenir una pel·lícula homogènia damunt del vidre. A la Taula 8.8 es pot veure un resum de les masses obtingudes en mil·ligrams al final dels diferents tractaments que s'han detallat en els apartats anteriors de cada un dels assajos.

	Assecatge	100 °C	150 °C	200 °C
Assaig 1	401,1	318,9	268,2	-
Assaig 2 (vidre)	295,5	285,6	231,9	205,7
Assaig 2 (ceràmica)	336,3	-	190,8	-
Assaig 3	255,9	248,6	219,6	-
Assaig 5	-	266,0	233,2	-

Taula 8.8 – Resum de les masses (mg) obtingudes a cada assaig després dels tractaments

A partir del càlcul de la massa inicial esperada quan hi ha nitrats + H₂O + PEG que s'ha calculat al principi d'aquest tema es pot calcular el percentatge de reducció de massa (%) que es va produint a cada instant mitjançant l'equació:

$$\% \text{ reducció massa} = \frac{\text{massa esperada} - \text{massa final}}{\text{massa esperada}} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

A la Taula 8.9 es pot veure el percentatge de reducció de massa (%) després de cada tractament que fet a cada assaig.

	Assecatge	100 °C	150 °C	200 °C
Assaig 1	59,83 %	68,06 %	73,14 %	-
Assaig 2 (vidre)	70,40 %	71,39 %	76,77 %	79,40 %
Assaig 2 (ceràmica)	66,32 %	-	80,89 %	-
Assaig 3	74,37 %	75,10 %	78,01 %	-
Assaig 5	-	73,36 %	76,64 %	-

Taula 8.9 – Percentatge de reducció de massa (%) després de fer cada tractament

Quan s'evapora tota l'aigua, la massa esperada corresponent a nitrats + PEG que com s'ha vist anteriorment, hauria de ser aproximadament 248,44 mg. Utilitzant la mateixa equació es pot veure que el % de reducció de massa teòric a partir del qual s'ha evaporat tota l'aigua és de 75,12 %. Excepte el primer assaig s'ha aconseguit evaporar per complet l'aigua, per tant, la presència d'aquesta no representa el problema de que no es produeixi la combustió. En alguns casos s'ha superat bastant aquest valor cosa que significa que el PEG o els nitrats

han començat a reaccionar, o bé eliminant-se o be transformant-se amb els corresponents òxids o carbonats.

8.2.2 Anàlisi mitjançant el microscopi òptic

De les diferents mostres obtingudes s'han realitzat diferents observacions amb la utilització del microscopi òptic del laboratori per tal d'observar el gruix on s'ha format una capa, la formació de cristalls o l'aspecte d'on s'ha produït la combustió.

Assaig 2 (Vidre) – Gruix de la capa

S'ha analitzat la mostra del recipient de vidre que s'ha obtingut en l'assaig 2. S'ha mesurat el gruix de la capa homogènia la qual no ha patit cap canvi al fer-li els diferents tractaments. Això s'ha fet amb fent un enfonc damunt la capa i un a una ratllada d'aquesta mitjançant l'objectiu de 20x. S'ha obtingut un gruix aproximat de 30 μm . Amb aquest gruix la mostra no ha patit cap canvi ni tampoc ha cremat en cap instant. A la Figura 8.19 es pot observar la imatge obtinguda del microscopi fent aquest anàlisi.

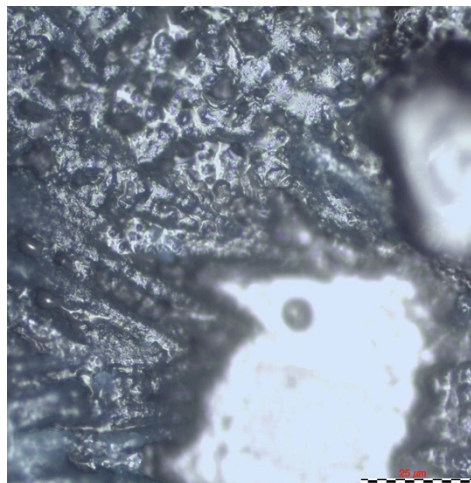


Figura 8.19 – Imatge extreta del microscopi de la mostra de l'assaig 2

Assaig 6 – Observació de la formació de cristalls

S'ha analitzat la mostra del recipient que s'ha obtingut a l'assaig 6. Tal com es pot veure a la Figura 8.20, s'ha observat la presència de cristalls formats degut a la precipitació d'alguns dels nitrats. De la bibliografia s'ha vist que el nitrat de bari cristal·litza en forma de prismes,

per tant, quan es produeix la precipitació és per culpa del bari ja que com s'havia comentat és el menys soluble.

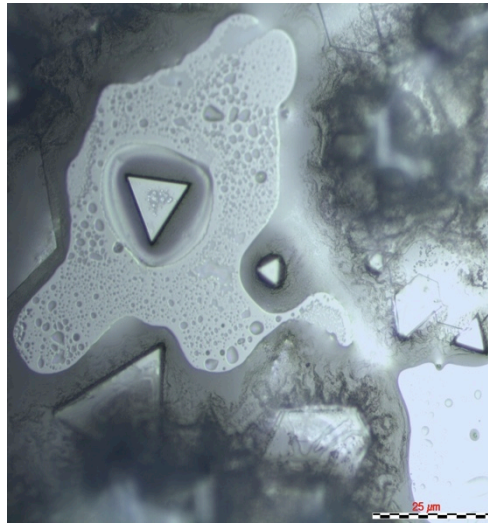


Figura 8.20 – Cristall observat en l'assaig 6 en forma de prisma produït pel nitrat de bari

Assaig 3 – Aspecte de les zones negres cremades

També s'ha analitzat la mostra del recipient que s'ha obtingut a l'assaig 3. D'aquest assaig s'ha pogut observar de forma qualitativa l'aspecte que tenen les zones on s'ha produït la combustió i comparar-les amb les zones on no s'ha tal com es veu a la Figura 8.21.

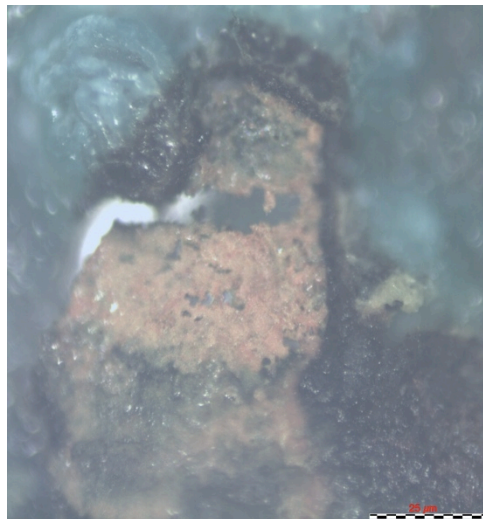


Figura 8.21 – Zona on s'ha produït la combustió al acostar el clau roent a l'assaig 3.

8.3 Resum dels resultats

A partir de tots els assajos fets s'han observat uns resultats bastant similars i s'ha pogut veure que no ha estat possible aconseguir la combustió dels nitrats amb el PEG amb forma de capa. El comportament dels sis assajos es pot diferenciar segons el tipus de dissolució utilitzada, és a dir, els quatre primers assajos mitjançant la dissolució de tipus 1 i els dos últims assajos amb la dissolució de tipus 2.

Dels quatre primers assajos realitzats amb la primera dissolució, tot i que l'assecatge o els tractaments posteriors han estat diferents, es poden arribar a unes mateixes conclusions. Assecant lentament a baixa temperatura s'acaba obtenint una capa més homogènia i no es formen bombolles. La combustió només es produeix quan la mostra fa bombolleig aproximadament quan aquesta s'escalfa a 150 °C. A partir d'aquesta temperatura la mostra deixa de fer aquestes bombolles i no hi ha combustió.

Pel que fa a l'aspecte de la mostra, aquesta va canviant de color a mesura que se li va augmentant la temperatura. Inicialment és de color blau el qual és el color característic del nitrat de coure (II). Després té tendència a tornar-se de color verd que pot ser produït pel coure que es transforma de nitrat a hidròxid carbonat de coure ja que el carbonat de coure agafa humit amb el temps. I Finalment acaba tornant-se d'un color groc/marró que pot ser produït pels productes que es generen amb la reacció del PEG.

Dels assajos realitzats amb la dissolució de tipus 2, només es poden diferenciar els tipus d'assecatge utilitzat. Si l'assecatge es realitza a una temperatura baixa la mostra se separa molt ràpidament formant cristalls degut a la precipitació del nitrat de bari. En canvi, si l'assecatge es realitza a una temperatura més elevada, la mostra no se separa, però es formen bombolles i no s'obté una capa homogènia.

9. RESUM DEL PRESSUPOST

L'import total del pressupost ascendeix a **vuit mil cent vuitanta-quatre euros amb vuitanta-quatre cèntims (8.184,84 €)** per totes les etapes i tractaments de l'obtenció del superconductor, les anàlisis tant intermedis com finals, els assajos de combustió del nitrat en forma de capa, el tractament de resultats i la redacció del present projecte.

10. CONCLUSIONS

Es poden dividir els objectius del projecte en dues parts: un primer d'obtenció de les pólvores del superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i la caracterització dels estats que es van obtenint des de l'inici i fins al final del procés, i un segon per comprovar si és possible assecat els nitrats i el PEG que formen la dissolució en forma de capa, i si posteriorment, s'aconsegueix descompondre-la per combustió. Per tant, s'han dividit les conclusions del present projecte seguint aquests dos objectius.

Pel que fa a l'obtenció de pólvores del superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i la caracterització dels estats, s'ha aconseguit un material format per gairebé el 100 % de la fase superconductora després de fer diferents proves, variant tant el procés d'obtenció com la dissolució precursora. De totes aquestes proves s'han pogut extreure les següents conclusions:

- Utilitzant el mètode d'obtenció del superconductor a partir de dissolucions precursors de nitrats, s'ha aconseguit obtenir el material superconductor quasi sense impureses.
- Quant més elevada és la temperatura del tractament tèrmic final més augmenta el percentatge de fase superconductora. Fins a una temperatura de 700 °C no es comença a apreciar aquesta fase, tot i que no és fins a 800 °C quan aquesta és abundant.
- De la bibliografia (Gutiérrez, 2014) s'havia vist que variant el tipus de pretractament s'aconseguia millorar el producte resultant però en aquest estudi, amb el Kjeldhal o assecat damunt la placa calefactora, els resultats són molt similars.
- Variant la quantitat de PEG s'ha aconseguit millorar molt el resultat. Quan s'ha utilitzat la dissolució amb menys quantitat de PEG el resultat és molt millor que quan se n'ha utilitzat més. Fent el pretractament al Kjeldhal a 370 °C i, posteriorment el tractament d'alta temperatura a 850°C, amb la quantitat de PEG normal s'obté un 69,43% de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mentre que si es fa amb menys PEG augmenta fins al 97,53%.
- Quan el PEG es crema genera CO_2 que pot reaccionar amb els òxids formant el seu corresponent carbonat. Quan hi ha una quantitat elevada de carbonat és difícil que

s'elimini i es formin els òxids que han de reaccionar per obtenir el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Per tant, si s'utilitza més quantitat de PEG es pot formar més carbonat i l'obtenció de la fase superconductora és més complicada.

- Tot i que disminuint la quantitat de PEG el resultat ha estat millor, aquest polímer és necessari, ja que s'ha comprovat que la reacció directa dels òxids inicials dona menys quantitat de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
- S'ha caracteritzat el mètode on s'ha aconseguit el material superconductor amb menys impureses. A $370\text{ }^\circ\text{C}$ el nitrat de coure ja s'ha descompost, el de gadolini ha descompost una part en forma d'òxid i una altre en forma d'oxinitrat i el nitrat de bari encara no ha començat a descompondre. Tant l'oxinitrat de gadolini com el nitrat de bari descomponen durant el tractament posterior a alta temperatura.
- El nitrat de bari descompon formant el seu òxid que reacciona amb el CO_2 formant carbonat. Aquest no descompon fins passat els $800\text{ }^\circ\text{C}$, per tant, el tractament final ha de ser superior a aquesta temperatura.
- Es pot dir doncs que s'han complert els objectius que s'havien plantejat a l'inici del projecte. S'ha aconseguit obtenir el material superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a partir d'un mètode senzill i econòmic. De la mateixa forma s'ha pogut fer un estudi dels diferents processos per caracteritzar l'estat del material en les diferents etapes.

Pel que fa a la combustió dels nitrats i el PEG en forma de capa, després de fer molts assajos variant el procediment d'obtenció de la capa i la dissolució precursora que s'ha utilitzat, es pot dir que aquesta no és possible. De totes aquestes proves s'han pogut extreure les següents conclusions:

- Utilitzant la primera dissolució amb més quantitat de PEG, s'ha aconseguit formar la capa però no s'ha aconseguit la combustió ja que la demanada d'oxigen perquè aquesta es produeixi és superior a l'existent al producte.
- Fent els mateixos assajos amb la dissolució amb menys quantitat de PEG es redueix la demanada d'oxigen i per tant, aquest es podria utilitzar per a la combustió. Tot i això, no s'aconsegueix que es formi la capa ja que el nitrat de bari precipita molt ràpidament.

- A partir de certa temperatura en la majoria d'assajos es genera una combustió en fase gas, quan es produeix el bombolleig, cosa que no interessa per formar capes. El PEG és l'encarregat d'aportar calor ja que és la substància que actua com a combustible i, quan es genera el bombolleig, els productes volàtils de la piròlisi del PEG són inflamables, i generen la flama que s'ha pogut observar en el recipient de ceràmica de l'assaig 2.
- S'ha observat a l'anàlisi de masses que en la majoria d'assajos s'aconsegueix evaporar tota l'aigua, cosa que indica que la presència d'aquesta no representa cap inconvenient. El problema és que si s'utilitza la quantitat adequada de polímer per tal que no es produeixi la precipitació ràpida del nitrat de bari, no hi ha prou oxigen perquè es pugui portar a terme la combustió completa.

L'autor del present projecte.

Guillem Pujol Bartrina

Girona, 15 de gener del 2015.

Agraïments

A en Pere Roura i en Jaume Camps, els dos tutors durant la realització del present projecte, que amb la seva implicació han permès que s'assolissin els objectius proposats. Amb la seva ajuda, consells i els innumerables coneixements aportats han fet d'aquest projecte una realitat. Agrair-los també la paciència per resoldre tots els dubtes que han anat sorgint, tant en el desenvolupament del projecte com en la interpretació dels resultats.

A en Joan Pere López per les instruccions d'ús dels aparells de laboratori.

A en Xavier Fontrodona per totes les anàlisis de les mostres amb el difractòmetre.

11. BIBLIOGRAFIA

- [1] GUTIÉRREZ DOMINGO, M. Síntesi de pólvores de superconductors d'alta temperatura: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ per via de dissolució-polimerització. Treball Fi de Carrera. Enginyeria Industrial. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. Setembre 2014.
- [2] MACMANUS-DRISCOLL, J.L., BRAVMAN, J.C., BEYERS, R.B. Phase equilibria in the Y–Ba–Cu–O system and melt processin of Ag clad $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tapes at reduced oxygen partial pressures. *Physica C*. Vol. 241, p. 401 – 413. 1995
- [3] MICHARET HERNÁNDEZ, F.J. Anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars. Treball Fi de Carrera. Enginyeria Industrial. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. Setembre 2009.
- [4] NIST. National Institute of Standards and Technology (<http://webbok.nist.gov/chemistry/>, 10 de Desembre de 2015).
- [5] PATTA, Y.R., WESOLOWSKI, D.E., CIMA, M.J. Aqueous polymer –nitrate solution deposition of YBCO films. *Physica C*. Vol. 469, p. 129 – 134. 2008.
- [6] PEÑA, J.P., OTÁLORA, J., MARTINEZ, D., ROA, J., PARRA, C.A. Production and characterization of the new superconductor System $\text{Yb}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Aci*. Vol. 2(4), p. 89 – 95. 2011.
- [7] PRISEDSKII, V.V., VOLKOVA, E.I. Peritectic descomposition of the metal oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 41, p. 27 – 31. 1999.
- [8] WIKIPEDIA (<http://www.wikipedia.org>, 14 de Desembre de 2014).

A. PRESSUPOST

S'ha comptabilitzat una amortització del 10% sobre l'import de l'equip informàtic i del programari utilitzat.

A.1 Descomposició dels preus unitaris

		Preparació dissolució precursora tipus 1						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	18,00	€/h	18,00	€
	Maquinaria	Balança analítica	0,20	hores	0,15	€/h	0,03	€
		Placa calefactora	0,20	hores	0,20	€/h	0,04	€
	Material	Producte precursors	0,15	Ut	8,00	€/ut	1,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						19,27	€/ut

		Preparació dissolució precursora tipus 2						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	18,00	€/h	18,00	€
	Maquinaria	Balança analítica	0,20	hores	0,15	€/h	0,03	€
		Placa calefactora	0,20	hores	0,20	€/h	0,04	€
	Material	Producte precursors	0,10	ut	8,00	€/ut	0,80	€
	Import resultat de la unitat d'obra						18,87	€/ut

		Pretractament al Kjeldhal						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	18,00	€/h	18,00	€
	Maquinaria	Reactor Kjeldhal	1,00	hores	20,00	€/h	20,00	€
		Balança analítica	0,05	hores	0,15	€/h	0,01	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						38,21	€/ut

		Pretractament a la placa calefactora						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	18,00	€/h	18,00	€
	Maquinaria	Placa calefactora	1,00	hores	0,20	€/h	0,20	€
		Balança analítica	0,10	hores	0,15	€/h	0,02	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						18,42	€/ut

		Tractament tèrmic d'alta temperatura						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	2,50	hores	18,00	€/h	45,00	€
	Maquinaria	Forn de mufla	2,00	hores	65,00	€/h	130,00	€
		Balança analítica	0,10	hores	0,15	€/h	0,02	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						175,22	€/ut

		Anàlisi DRX						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Tècnic de laboratori	1,00	hores	20,00	€/h	20,00	€
	Maquinària	Difractòmetre DRX	2,00	hores	25,00	€/h	50,00	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						70,20	€/ut

		Anàlisi IR						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Tècnic de laboratori	1,00	hores	20,00	€/h	20,00	€
	Maquinaria	Espectròmetre IR	0,50	hores	25,00	€/h	12,50	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						32,70	€/ut

		Anàlisi de termogravimetria (TG)						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	2,00	hores	18,00	€/h	36,00	€
	Maquinaria	Termogravímetre	1,50	hores	70,00	€/h	105,00	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						141,20	€/ut

		Assaig de combustió en forma de capa						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,50	hores	18,00	€/h	27,00	€
	Maquinaria	Balança analítica	0,25	hores	0,15	€/h	0,04	€
		Placa calefactora	1,00	hores	0,20	€/h	0,20	€
		Bunsen	0,15	hores	0,10	€/h	0,02	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
Import resultat de la unitat d'obra						27,46	€/ut	

		Anàlisi de microscopi						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	0,50	hores	18,00	€/h	9,00	€
	Maquinaria	Microscopi	0,30	hores	15,00	€/h	4,50	€
	Material	Llibreta	0,10	ut	2,00	€/ut	0,20	€
	Import resultat de la unitat d'obra						13,70	€/ut

		Tractament de dades						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	70,00	hores	18,00	€/h	1260,00	€
	Maquinaria	Ordinador	1,00	ut	220,00	€/ut	220,00	€
	Material	Programari software	3,00	ut	150,00	€/ut	450,00	€
		Llibreta	0,50	ut	2,00	€/ut	1,00	€
	Import resultat de la unitat d'obra						1931,00	€/ut

		Redacció del projecte						
		Quantitat	Ut	Preu unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	60,00	hores	18,00	€/h	1080,00	€
	Maquinaria	Ordinador	1,00	ut	220,00	€/ut	220,00	€
	Material	Programari software	2,00	ut	150,00	€/ut	300,00	€
		Llibreta	0,20	ut	2,00	€/ut	0,40	€
	Import resultat de la unitat d'obra						1600,40	€/ut

A.2 Quadre de preus unitaris

Concepte	Preu unitari (€)	Preu unitari (€)
Preparació dissolució precursora tipus 1	dinou euros amb vint-i-set cèntims	19,27
Preparació dissolució precursora tipus 2	divuit euros amb vuitanta-set cèntims	18,87
Pretractament al Kjeldhal	trenta-vuit euros amb vint-i-un cèntims	38,21
Pretractament a la placa calefactora	divuit euros amb quaranta-dos cèntims	18,42
Tractament tèrmic d'alta temperatura	cent setanta-cinc euros amb vint-i-dos cèntims	175,22
Anàlisi DRX	setanta euros amb vint cèntims	70,20
Anàlisi IR	trenta-dos euros amb setanta cèntims	32,70
Anàlisi TG	cent quaranta-un euros amb vint cèntims	141,20
Assaigs de combustió en forma de capa	vint-i-set euros amb quaranta-sis cèntims	27,46
Anàlisi de microscopi	tretze euros amb setanta cèntims	13,70
Tractament de dades	mil nou cents trenta-un euros	1931,00
Redacció del projecte	mil sis cents euros amb quaranta cèntims	1600,40

A.3 Quadre de preus descompostos

Descripció	Preparació dissolució precursora tipus 1
Mà d'obra	18,00 €
Maquinaria	0,07 €
Material	1,20 €

Descripció	Preparació dissolució precursora tipus 2
Mà d'obra	18,00 €
Maquinaria	0,07 €
Material	0,80 €

Descripció	Pretractament al Kjeldhal
Mà d'obra	18,00 €
Maquinaria	20,01 €
Material	0,20 €

Descripció	Pretractament a la placa calefactora
Mà d'obra	18,00 €
Maquinaria	0,22 €
Material	0,20 €

Descripció	Tractament tèrmic d'alta temperatura
Mà d'obra	45,00 €
Maquinaria	130,02 €
Material	0,20 €

Descripció	Anàlisi DRX
Mà d'obra	20,00 €
Maquinaria	50,00 €
Material	0,20 €

Descripció	Anàlisi IR
Mà d'obra	20,00 €
Maquinaria	12,50 €
Material	0,20 €

Descripció	Anàlisi TG
Mà d'obra	36,00 €
Maquinaria	105,00 €
Material	0,20 €

Descripció	Assaig de combustió en forma de capa
Mà d'obra	27,00 €
Maquinaria	0,26 €
Material	0,20 €

Descripció	Anàlisi de microscopi
Mà d'obra	9,00 €
Maquinaria	4,50 €
Material	0,20 €

Descripció	Tractament de dades
Mà d'obra	1260,00 €
Maquinaria	220,00 €
Material	451,00 €

Descripció	Redacció del projecte
Mà d'obra	1080,00 €
Maquinaria	220,00 €
Material	300,40 €

A.4 Pressupostos parcials

Preparació dissolució precursora tipus 1:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
5	19,27	96,35

Preparació de la dissolució precursora tipus 2:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
5	18,87	94,35

Pretractament al Kjeldhal:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
4	38,21	152,84

Pretractament a la placa calefactora:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
10	18,42	184,2

Tractament tèrmic d'alta temperatura:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
12	175,22	2102,64

Anàlisi DRX:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
20	70,20	1404,00

Anàlisi IR:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
4	32,70	130,80

Anàlisi TG:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
2	141,20	282,40

Assaig de combustió en forma de capa:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
6	27,46	164,76

Anàlisi de microscopi:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
3	13,70	41,10

Tractament de dades:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
1	1931,00	1931,00

Redacció del projecte:

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
1	1600,40	1600,40

A.5 Pressupost total

Concepte	Cost (€)
Preparació dissolució precursora tipus 1	96,35
Preparació dissolució precursora tipus 2	94,35
Pretractament al Kjeldhal	152,84
Pretractament a la placa calefactora	184,20
Tractament tèrmic d'alta temperatura	2102,64
Anàlisi DRX	1404,00
Anàlisi IR	130,80
Anàlisi TG	282,40
Assaigs de combustió en forma de capa	164,76
Anàlisi de microscopi	41,10
Tractament de dades	1931,00
Redacció del projecte	1600,40
TOTAL	8184,84

L'autor del present projecte.

Guillem Pujol Bartrina

Girona, 15 de gener del 2015.