



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

Títol: Anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars

Document: Resum

Alumne: Francisco Javier Micharet Hernández

Director/Tutor: Pere Roura

Departament: Física

Àrea: Ciència dels materials i enginyeria metal·lúrgica

Convocatòria (mes/any): 09/09

El present projecte consisteix en l'anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars com són el propionat de ceri (III), el propionat de ceri (III) dopat amb gadolini i el propionat de ceri (III) dopat amb zirconi. Els òxids resultants són materials superconductors que ofereixen una resistència nul·la al pas del corrent en determinades condicions.

Per realitzar l'estudi hem fet servir quatre tècniques diferents: termogravimetria, calorimetria diferencial, espectrometria de masses i difracció de raigs-x.

La termogravimetria ens ha permès mesurar les pèrdues de massa que pateixen els precursors en funció de la temperatura i a diferents velocitats d'escalfament. Hem pogut veure com els resultats obtinguts variaven en el temps degut a canvis en el material precursor que s'han produït entre el començament i el final del projecte.

Tots els termogrames han presentat una pèrdua de massa inicial deguda a l'evaporació del dissolvent i una segona pèrdua molt més important deguda a la pròpia descomposició tèrmica del propionat. Més enllà del procés de descomposició no hem observat cap procés de pèrdua de massa en els termogrames degut a la deriva de l'aparell. Tot i això, mesurant la massa final obtinguda just al final de la descomposició i tornant a escalfar fins a una temperatura superior hem determinat una pèrdua de massa d'un 1% aproximadament que quedava oculta darrera de la deriva de l'aparell. Al principi del treball les masses finals s'han ajustat molt bé a la massa final teòrica. En canvi, els valors de massa final mesurats al final del treball ens han mostrat una variació més important respecte de la teoria.

D'altra banda, realitzant una història tèrmica a diferents velocitats d'escalfament hem pogut determinar l'energia d'activació del procés de descomposició del propionat de ceri (III) utilitzant l'equació de Kissinger.

Tenint en compte que la molècula del propionat de ceri conté oxigen, no necessita una aportació externa d'aquest gas per a la seva descomposició. Per aquest motiu hem realitzat experiments utilitzant una atmosfera inert d'argó per observar els canvis de comportament respecte de l'atmosfera d'aire.

Els experiments realitzats amb la tècnica de calorimetria diferencial ens han mostrat un

fort pic exotèrmic en la reacció de descomposició. A més, degut a que la calorimetria diferencial és una tècnica quantitativa, hem pogut calcular l'entalpia de descomposició per a totes tres mostres. No hem mesurat diferències significatives entre totes tres mostres, només una petita desviació en el cas del gadolini degut a què el seu estat d'oxidació normal és 3 i amb l'òxid de ceri es veu obligat a prendre l'estat d'oxidació 4.

Comparant el senyal obtingut pel calorímetre diferencial (DSC) amb la derivada del senyal obtingut pel termogravímetre (DTG) hem pogut veure com el procés de pèrdua de massa (descomposició) coincideix de manera pràcticament perfecta amb el pic exotèrmic mesurat.

D'altra banda, l'espectrometria de masses (MS) ha estat una tècnica secundària que ens ha aportat molta informació important. Utilitzant aquesta tècnica hem realitzat dos experiments a dues velocitats d'escalfament diferents per a poder veure quins són els compostos volàtils que es desprenen durant la descomposició. Gràcies a aquesta tècnica hem detectat que no només es desprenen radicals propis del propionat de ceri, sinó que també ho fan radicals del dissolvent. Aquests són molècules residuals que han quedat entrellaçades amb les molècules del propionat de ceri. A més hem pogut determinar que la presència d'oxigen és molt important ja que hem detectat una davallada molt important en la pressió parcial d'aquest gas. Els últims experiments realitzats amb atmosfera inert han permès constatar aquest fet.

Finalment la difracció de raigs-x ha estat la tècnica secundària que més hem utilitzat. Amb aquesta tècnica hem pogut observar el grau de cristal·lització de la mostra després d'haver estat tractada tèrmicament fins a diferents temperatures. Hem pogut comprovar que la mostra ja comença a cristal·litzar quan encara no s'ha acabat el procés de descomposició.

Hem utilitzat dos difractòmetres diferents: de monocristall i de pólvores. El difractòmetre de monocristall el vàrem fer servir en una etapa intermèdia del projecte i ens va mostrar com la mostra ja era pràcticament cristal·lina a una temperatura de 500°C. En canvi, el grau de cristal·lització per a una mostra tractada posteriorment fins a 500°C amb el difractòmetre de pólvores no ha estat superior a 0,5.

Els difractogrames que hem obtingut ens han permès aplicar la fórmula de Scherrer

per determinar la mida del cristall a cada temperatura. D'aquesta manera hem vist com la mida del cristall augmenta a mesura que s'augmenta la temperatura del tractament.

Comparant els resultats obtinguts amb les diferents tècniques hem pogut arribar a la conclusió que els resultats són correctes. Aquests resultats són coherents i mostren clarament els canvis que ha patit la mostra al llarg del temps.