



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

Títol: 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.

Document: Memòria i Annexos

Alumne: Marina Gutiérrez Domingo

Director/Tutor: Pere Roura Grabulosa

Departament: Física

Àrea: Ciència dels Materials i Estructures Metal·lúrgiques

Convocatòria (mes/any): Setembre 2014

ÍNDIX

Índex	- 1 -
1 Prefaci	- 5 -
2 Introducció	- 6 -
2.1 Antecedents	- 6 -
2.2 Objecte	- 6 -
2.3 Abast i Especificacions	- 6 -
3 Òxids superconductors	- 7 -
3.1 Fonament teòric de la superconductivitat	- 7 -
3.2 Aplicacions	- 8 -
3.3 Tipus de superconductors	- 12 -
3.4 Superconductors d'alta temperatura	- 13 -
3.4.1 Estructura de la perovskita	- 13 -
3.5 L'YBa ₂ Cu ₃ O ₇	- 17 -
3.5.1 Estructura de l'YBCO	- 18 -
4 Síntesi dels òxids	- 20 -
4.1 Mètode ceràmic	- 20 -
4.2 Síntesis de flux	- 21 -
4.3 Reaccions d'intercalació	- 22 -
4.4 Síntesis electroquímica	- 22 -
4.5 Síntesis a alta pressió	- 23 -
4.6 Mètode del precursor	- 24 -
4.7 Química suau	- 24 -
4.7.1 Coprecipitació	- 25 -
4.7.2 Mètode sol-gel	- 26 -

4.7.3	Síntesi hidrotermal	- 27 -
4.7.4	Mètode de deposició per bany químic (CBD)	- 28 -
4.7.5	Mètode d'absorció i reacció successiu de capes iòniques (SILAR)	- 29 -
4.7.6	Mètode de dipòsit des de la fase líquida (LPD)	- 29 -
4.8	Síntesis per mitjà de solucions de polímers metàl·lics	- 30 -
4.8.1	Mètode de dipòsit químic des de la fase de vapor (CVD)	- 31 -
4.8.2	Mètode de dipòsit físic des de la fase de vapor (PVD)	- 31 -
4.8.3	Mètode de dipòsit de polímer assistit (PAD)	- 31 -
5	Descripció de l'equip utilitzat	- 36 -
5.1	Forn Kjeldhal	- 36 -
5.2	Forn d'alta temperatura	- 37 -
5.3	Cabalímetre	- 38 -
5.4	Forn de mufla d'alta temperatura	- 38 -
5.5	Placa calefactora	- 39 -
5.6	Aparell Setsys	- 40 -
5.7	Difractòmetre de raigs X	- 42 -
5.8	Espectròmetre de rajos infrarojos (IR)	- 42 -
5.9	Instrumentació addicional	- 43 -
6	Descripció del mètode emprat	- 45 -
6.1	Caracterització dels productes de partida	- 47 -
6.1.1	Determinació del polímer	- 47 -
6.1.2	Determinació de l'àcid	- 53 -
6.1.3	Determinació dels òxids	- 53 -
6.2	Preparació de la dissolució precursora del superconductor	- 54 -
6.3	Primer tractament tèrmic	- 62 -
6.4	Segon tractament tèrmic d'alta temperatura	- 63 -
7	Mètodes de caracterització	- 68 -
7.1	Anàlisis tèrmiques	- 68 -
		- 2 -

7.1.1	Termogravimetria	- 68 -
7.1.2	Anàlisi tèrmica diferencial (DTA)	- 70 -
7.2	Espectroscòpia Infraroja (IR)	- 71 -
7.2.1	Procediment per a analitzar una mostra	- 72 -
7.2.2	Interpretació dels espectres d'IR	- 77 -
7.3	Difracció de raig X (DRX)	- 78 -
7.3.1	Interpretació qualitativa d'un difractograma	- 80 -
8	Tractament de les dades	- 82 -
8.1	Obtenció dels espectres d'IR	- 82 -
8.2	Representació de les corbes de difracció	- 83 -
8.2.1	Equació d'Scherrer	- 84 -
8.3	Representació de les corbes obtingudes per termogravimetria	- 88 -
8.4	Representació de les corbes DTA	- 89 -
9	Resultats	- 90 -
9.1	YBa₂Cu₃O₇	- 90 -
9.1.1	Obtenció de les pólvores intermèdies	- 91 -
9.1.2	Obtenció de l'YBa ₂ Cu ₃ O ₇	- 97 -
9.2	Resum dels resultats obtinguts	- 104 -
9.3	Optimització del pre-tractament tèrmic	- 106 -
9.3.1	Escalfament amb el forn d'alta temperatura (FTL) a 100/120°C durant 5 minuts en atmosfera inert	- 107 -
9.3.2	Escalfament en una placa a 100°C en una atmosfera oxidant d'aire	- 108 -
9.3.3	Escalfament en una placa a 220°C en una atmosfera oxidant d'aire	- 112 -
9.4	Assajos relatius al primer tractament tèrmic	- 122 -
9.4.1	Estudi de la dissolució a temperatura ambient	- 122 -
9.4.2	Analitzar una gota de la dissolució tractada a 100 °C amb el microscopi òptic	- 127 -
9.5	Estudi de la descomposició dels nitrats	- 128 -
9.6	GdBa₂Cu₃O₇	- 131 -
10	Obtenció d'una pastilla d'ybco	- 134 -

11	Resum del pressupost	- 136 -
12	Conclusions	- 137 -
13	Bibliografia	- 142 -
	A Pressupost	- 145 -
	A.1 Descomposició de preus	- 145 -
	A.2 Quadre de preus unitaris	- 148 -
	A.3 Quadre de preus descompostos	- 149 -
	A.4 Pressupostos parcials	- 151 -
	A.5 Pressupost total	- 153 -

1 PREFACI

Des de fa milers d'anys tant la història de la ciència com la de la humanitat ha estat íntimament lligada a l'evolució dels materials. Des dels temps prehistòrics, a on es varen fabricar les primeres eines, fins a l'actualitat, la investigació i el desenvolupament de nous materials han estat la principal conseqüència que l'ésser humà hagi traspassat els límits del seu propi planeta. El fet de descobrir un nou material és tan important que ha dividit la història en diferents etapes, cadascuna de les quals es caracteritza per la predominança d'un element.

La ciència ha experimentat un creixement exponencial i en poc temps s'ha passat de l'Era de l'acer a l'Edat del plàstic que té lloc al segle XX. Actualment, al segle XXI, tot i no haver descobert totes les possibilitats del plàstic ja s'està parlant d'una nova era que es podria denominar: l'Era dels materials tecnològics. Els materials tecnològics es caracteritzen perquè estan dissenyats per a una utilitat en concret utilitzant tecnologies avançades i/o combinant diferents materials.

A finals del segle XX, l'enginyer de materials presenta una gran dedicació als materials ceràmics, els quals són molt utilitzats en aplicacions tecnològiques. És llavors quan es descobreixen els superconductors d'alta temperatura entre d'altres famílies. Aquests presenten un paper important ja que gràcies a ells es redueixen efectes negatius com són les pèrdues causades per l'efecte Joule o per la resistència al pas del corrent elèctric (pèrdues tèrmiques).

El present projecte es centrarà en aquest marc dels materials ceràmics tecnològics amb la finalitat d'aportar una mica més de coneixement i desenvolupament en aquest àmbit de la ciència.

2 INTRODUCCIÓ

2.1 Antecedents

La superconductivitat és un estat de la matèria en el qual no es presenta resistència elèctrica. Per aquesta raó, l'obtenció de superconductors ceràmics d'alta temperatura, ha estat un gran descobriment per a la ciència ja que ha permès aplicacions tals com la generació de camps magnètics, la fabricació de cables de conducció d'energia elèctrica i l'electrònica, com als principals camps.

Avui dia un punt important, objecte d'estudi, és la síntesi de materials ceràmics superconductors. El que es pretén és millorar en la mesura del possible el procés d'obtenció d'aquests materials ceràmics tecnològics de manera que es puguin arribar a sintetitzar amb un procés més ràpid i econòmic.

2.2 Objecte

L'objectiu del projecte és obtenir pólvores dels superconductors d'alta temperatura YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇.

2.3 Abast i Especificacions

L'abast d'aquest projecte és l'obtenció de pólvores d' YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇ per la via de dissolució-polimerització.

Aquestes pólvores seran obtingudes a partir d' òxids (Itri o Gadolini i Coure) i carbonat de bari amb àcid nítric en una dissolució aquosa de Polietinenglicol (PEG), per tal de convertir aquests òxids en nitrats coordinats amb les cadenes de PEG. Aquest producte intermedi es sotmetrà a una piròlisi per tal d'obtenir òxids i carbonats, però amb una mida més reduïda respecte als productes inicials i un grau de barreja més íntim, permetent que reaccionin entre ells amb més facilitat. Finalment, per tal d'obtenir els superconductors YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇ es farà un últim tractament tèrmic a alta temperatura en el qual es produirà la reacció desitjada.

Durant tot el procés es duran a terme anàlisis d'aquest per mitjà de tècniques de Termogravimetria (TGA), d'Anàlisi Tèrmica Diferencial (DTA), espectroscòpia Infraroja (IR) i la difracció de raig X (DRX) . També s'analitzaran els diferents productes que es

van obtenint (intermedis i finals) amb l'ajuda de l'espectrometria IR i la difracció de pólvores. En base a aquests resultats, es variaran els paràmetres de la reacció (concentracions, temperatures, etc.) i dels tractaments tèrmics (atmosfera, temperatura, temps, etc.) per tal d'optimitzar el producte.

3 ÒXIDS SUPERCONDUCTORS

3.1 Fonament teòric de la superconductivitat

La característica principal dels materials superconductors és la capacitat que presenten per a conduir corrent elèctric, sense presentar resistència al pas dels electrons ni pèrdua d'energia (Efecte Joule), per sota d'una temperatura determinada, variable segons el material amb el que es treballa i, que rep el nom de temperatura crítica (T_c). Aquesta temperatura és extremadament freda i actualment s'aconsegueix per mitjà de la liquació de gasos. En un primer moment s'aconseguia amb la liquació d'Heli (4.22 K) i, posteriorment, amb Nitrogen (77 K) per als materials superconductors d'alta temperatura (SCAT) ja que no necessiten refredar-se tant per assolir el comportament de superconductor. Cal fer incís en que, aquesta condició de no sobrepassar una determinada temperatura, no és suficient per a que la superconductivitat es mantingui ja que també s'han de mantenir uns límits de corrent i de camp magnètic crítics.

Es pot dir que els superconductors són materials que, a molt baixes temperatures, baixen sobtadament la seva resistència al corrent elèctric des d'un valor finit fins a zero, mantenint-se a zero tot i continuar refredant el material. Aquests materials han estat un gran descobriment per a la ciència ja que fins fa poc els materials que es coneixien, com els metalls d'alta puresa, en refredar-los a temperatures properes a zero kèlvins la resistivitat disminueix de forma gradual fins arribar a un valor petit però finit.

Amb el pas del temps, s'ha vist que la idea de que la superconductivitat es caracteritzava només per la pèrdua de resistència elèctrica no és del tot certa, sinó que també es tracta d'una reacció que presenta el material davant d'un camp magnètic. És en aquest punt on s'arriba al concepte de l'Efecte Meissner. Aquest efecte consisteix en l'anul·lació total del camp magnètic de l'interior dels materials superconductors essent les línies d'aquest camp expulsades de l'interior del cos presentant, d'aquesta manera, un comportament diamagnètic perfecte. Gràcies a aquesta expulsió del camp magnètic del material

superconductor poden tenir lloc efectes realment curiosos, com la levitació d'un imant sobre un material superconductor a baixa temperatura.

Una de les altres propietats que presenta un paper clau en les aplicacions que se li donen a aquest tipus de materials, ve descrita per l'efecte Josephson. Aquest és un efecte físic que es fomenta en l'aparició d'un corrent elèctric que té lloc entre dos superconductors que es troben separats per una capa d'aïllant o bé, per un metall no superconductor. Llavors es poden identificar dos casos diferents: enllaç de Josephson S-A-S (superconductor-aïllant-superconductor) i enllaç de Josephson S-M-S (superconductor-metall-superconductor). Segons la teoria BCS¹, en els superconductors, el corrent elèctric no és transportat per electrons simples sinó que la seva circulació té lloc a través de parells d'electrons, els anomenats parells de Cooper. Els parells de Cooper no poden existir en un aïllant o un metall superconductor. No obstant, si aquesta capa és molt fina, de l'ordre de nanòmetres, són capaços de travessar aquesta barrera per efecte túnel conservant la seva coherència de fase donant lloc a l'efecte de Josephson.

Es poden diferenciar dos tipus: l'efecte de Josephson continu i l'altern. El primer fa referència al fet que una corrent continua travessi l'aïllant en absència d'un camp electromagnètic extern. Per el que respecta l'efecte de Josephson altern treballa amb un valor de voltatge fixe entre les unions, la fase variarà amb el temps i la corrent serà alterna amb una determinada amplitud i freqüència. Aquest mode de funcionament permet que la unió de Josephson pugui funcionar com a un convertidor voltatge-freqüència perfecte.

3.2 Aplicacions

Els materials superconductors presenten unes propietats que els fan atractius des d'un punt de vista tecnològic ja que permeten el pas total del corrent elèctric sense cap pèrdua d'energia. És per això que són útils per a zones industrials a on el subministrament elèctric és continu però a la nit és mínim ja que permeten emmagatzemar una determinada quantitat de corrent elèctric en un circuit tancat el qual, en no haver dissipació d'energia, pot anar circulant fins que sigui necessari. D'aquesta

¹ La teoria BCS és un model de **mecànica quàntica** i sosté que a baixes temperatures en l'interior d'un superconductor (és a dir, un electró), actua amb la xarxa cristal·lina del material, pertorbant-la i interactuant aquesta xarxa amb un altre electró, donant lloc a una força d'atracció entre els dos electrons superant la força de repulsió entre ells donada per la Llei de Coulomb.

manera la corrent generada no es perd sinó que romandrà en el circuit elèctric el temps que sigui necessari fins que sigui demandada.

Tot i l'ampli ventall d'aplicacions que presenten els materials superconductors hi ha dos factors que limiten les seves utilitats. Com s'ha explicat anteriorment, aquests tipus de materials tenen la necessitat de ser refredats i, a més a més, són ineficients quan es treballa amb corrent alterna ja que el seu comportament com a superconductors tendiria a tornar-se com un conductor. Aquest canvi de comportament, es deu a la creació de regions localitzades que pateixen sobreescalfaments degut a la presència de la histèresi magnètica creada per un camp de corrent alternant.

En base a les característiques i limitacions que s'han vist que presenten els materials superconductors, es diferenciarien dues grans aplicacions: la transmissió d'energia i els magneto superconductors.

Avui dia s'utilitzen diversos sistemes que es regeixen per els magneto superconductors raó per la qual s'explicaran els que sembla que són més interessants. Entre aquests es troben els generadors elèctrics superconductors i els motors elèctrics. En els generadors elèctrics s'han utilitzat superconductors amb la finalitat de millorar el seu rendiment degut a que el seu comés és transformar, al contrari que els motors, l'energia mecànica en elèctrica per mitjà de principis electromagnètics. Pel que respecta als motors, la utilització d'aquests tipus de materials en el rotor provoca que aquest leviti i el fregament es redueixi i es pugui prescindir de l'ús de coixinets, per tant representa un avantatge del qual la tecnologia es pot beneficiar.

Una de les aplicacions més sorprenents dels magneto superconductors, es dona en els motors lineals que s'utilitzen per a la impulsio dels trens d'alta velocitat. El que aconseguixen és que aquests trens levitin en camps magnètics i s'impulsin amb ells aconseguint augmentar la seva rapidesa i seguretat respecte els trens convencionals.

Els superconductors han suposat la resolució de molts problemes relacionats amb l'electricitat propiciant un estalvi econòmic. Per exemple, a la xarxa elèctrica es produeixen un gran número de curtcircuits el que suposa que la línia ha de suportar un corrent cinc vegades més gran que el que circula habitualment. En aquest cas, gràcies a la versatilitat que presenten els superconductors de canviar el seu comportament a conductor en superar uns valors crítics proporcionant de nou una resistència al pas del

corrent, es pot evitar la instal·lació d'una línia més gran, més cara i amb més impacte ambiental.

A l'apartat 3.1, s'ha parlat de l'efecte Josephson continu, aquest principi és la base fonamental de l'aparell anomenat SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Aquest és un aparell molt sensible, format per un anell superconductor, que permet la mesura de camps magnètics exageradament petits (de l'ordre de microtesla i nanotesla).

Com s'ha indicat anteriorment, el fet que els superconductors permetin que no hi hagi pèrdua d'energia fa que siguin uns bons candidats per a ser utilitzats per guardar energia i utilitzar-la tantes vegades com calgui. Aquesta propietat es veu clarament en les rodes d'inèrcies les quals es troben en moviment levitant gràcies al camp magnètic creat per el superconductor. La roda es connecta a un motor-generador i permet que es pugui guardar i utilitzar l'energia repetidament segons convingui.

Cal afegir que també camps com la medicina (ressonància magnètica), l'electrònica (fabricació de xips i circuits elèctrics molt petits en no dependre's calor per l'efecte Joule) les centrals nuclears (electroimants en els reactors de fusió nuclear) i d'altres es beneficien d'aquest gran descobriment: la superconductivitat.

No obstant, un cop s'han vist totes aquestes múltiples aplicacions cal incidir que, per les seves propietats, l'aplicació més directa és la creació de cables superconductors d'alta temperatura o, més breu, els HTS (High-temperature Superconductor). Aquests cables presenten avantatges evidents davant els convencionals: transporten el corrent sense pèrdues, no deixen que es transmeti calor a l'exterior per l'efecte Joule, són més segurs en no existir diferència de potencial entre l'inici i el final (no calen línies d'alta tensió) i presenten menys impacte ambiental. Però, tot i això, quelcom que presenta avantatges també té els seus inconvenients i és que els superconductors s'han de refrigerar amb un gas líquid, per tant són més cars, i a més a més els materials SCAT (superconductors ceràmics d'alta temperatura) són difícils de treballar a causa de la seva falta de flexibilitat.

Es poden diferenciar dues tècniques per a la creació d'aquest tipus de cables: la tècnica PIT (Powder In Tube) i els "coated conductors". La primera es la tècnica amb la que es varen confeccionar els primers cables HTS. Es basa en un procés de deformació que

es realitza amb un compost de múltiples filaments de BiPb en una matriu d'òxid de plata o plata el que fa que aquest mètode sigui bastant costós. Per altra banda, els "Coated Conductors" (conductors recoberts) es basa en una aplicació bastant econòmica i de qualitat. Es creen cintes superconductores, disposant una pel·lícula de SCAT (per exemple, YBCO) a una cinta de metall amortida.

3.3 Tipus de superconductors

Un cop s'ha explicat en què consisteix la superconductivitat i l'Efecte Meissner, es poden identificar dues famílies de materials superconductors segons el comportament que presenten davant del camp magnètic. Aquesta classificació segueix el criteri d'Alekséi Abrikósoc proposat el 1957².

Les característiques per a cada família es detallen seguidament:

Superconductors de tipus I

Generalment es tracta de metalls purs amb una temperatura crítica baixa, per sota de la temperatura de l'Heli líquid (4.2 K). Aquests es caracteritzen perquè per sota de T_c es comporten com a superconductor (efecte Meissner), però un cop s'arriba a la T_c assoleixen un camp magnètic màxim (camp crític, H_c) i es perd el comportament diamagnètic propiciant que el seu comportament sigui com el d'un conductor.

Superconductors de tipus II

En aquest grup es trobarien les aleacions metàl·liques i els cuprats. Es caracteritzen perquè pateixen el que s'anomenaria desdoblament del camp crític. Aquest fet consisteix en la diferenciació d'un camp crític inferior (H_{c1}) i d'un superior (H_{c2}). Quan el material està per sota d' H_{c1} presenta un comportament de superconductor, quan està per sobre d' H_{c2} el comportament que adopta és el de conductor mentre que si es troba entre H_{c1} i H_{c2} aquest passa de manera gradual del comportament superconductor al de conductor.

En aquest projecte es treballarà amb superconductors de tipus II ja que es poden obtenir d'una manera més simple i econòmica. Aquest fet es deu a que la temperatura de transició és molt més elevada, trobant-se per sobre de la del nitrogen líquid i permetent que es pugui refrigerar el material amb aquest. D'aquesta manera es reduirien costos ja que el nitrogen líquid és molt més econòmic que l'heli.

² El criteri d'Alekséi Abrikósoc es basa en la classificació dels superconductors segons el comportament físic. S'identifiquen dos subgrups basats en l'estat del camp magnètic crític. El primer grup es caracteritza per passar bruscament de l'estat de superconductor al normal, mentre que el segon grup pot inclús tenir un estat mixt quan el camp magnètic es troba entre dos dels seus camps magnètics crítics.

3.4 Superconductors d'alta temperatura

Com ja s'ha vist la superconductivitat d'alta temperatura és la que té lloc a temperatures crítiques (T_c) de valors superiors als 77 K, la qual correspon a la temperatura d'ebullició del nitrogen. El primer superconductor va ser descobert experimentalment per Karl Müller i Johannes Bednorz, aquest va rebre immediatament el Premi Nobel de física del 1987. Aquest es tractava i es tracta d'un material ceràmic compost per òxids de coure, d'itri i de bari, que presentava l'avantatge de demostrar les característiques d'un superconductor a temperatura del nitrogen líquid (77 K). Fins aquell moment s'havia necessitat l'heli líquid per a refrigerar els materials coneguts, el fet de poder utilitzar nitrogen líquid permet un estalvi econòmic en tenir aquest un preu més reduït respecte l'heli. El nom genèric del material ve propiciat pels seus components i és YBCO o YBaCuO. Pel que respecta a l'estructura cristal·lina característica de l'YBCO és la mateixa que la perovskita. No obstant, la perovskita és un òxid de titanat de calci, raó per la qual presenta una composició totalment diferent a la de l'YBCO. La única cosa que tenen en comú és la posició relativa en la que es troben col·locats els àtoms que els componen, és a dir el que vindria a ser l'estructura cristal·lina. Aquest projecte es basa en la síntesi del compost YBCO, raó per la qual es farà una descripció de la seva estructura i propietats. No obstant, per a fer-ho de la manera més acurada possible es procedirà a explicar les estructures tipus perovskita així es podran veure les similituds i diferències amb l'YBCO.

3.4.1 Estructura de la perovskita

La perovskita (CaTiO₃) és un mineral que no es troba en abundància a l'escorça terrestre i es caracteritza perquè cristal·litza de forma ortoròmbica. La disposició atòmica d'aquest mineral ve definida per el CaTiO₃. El nom de perovskita és utilitzat per a anomenar un grup de cristalls que, tot i no presentar la mateixa composició, sí que tenen la seva mateixa estructura cristal·lina.

Els materials definits per una estructura tipus perovskites són ceràmiques que, generalment, formen estructures cúbiques i presenten comportament des d'aïllants fins a superconductors, passant per semiconductors i conductors metàl·lics.

En la seva forma ideal, les perovskites venen definida per l'expressió generalitzada AB. Aquestes estan constituïdes per cubs formats per tres elements químics diferents A, B i

C en una proporció de 1:1:3. Pel que respecta als àtoms A i B són cations metàl·lics, és a dir ions amb càrrega positiva, i en referència als àtoms tipus C són anions no metàl·lics, i en aquest cas, en ser anions, els ions presenten càrrega negativa (generalment oxigen). A continuació es mostra la distribució d'aquests ions.

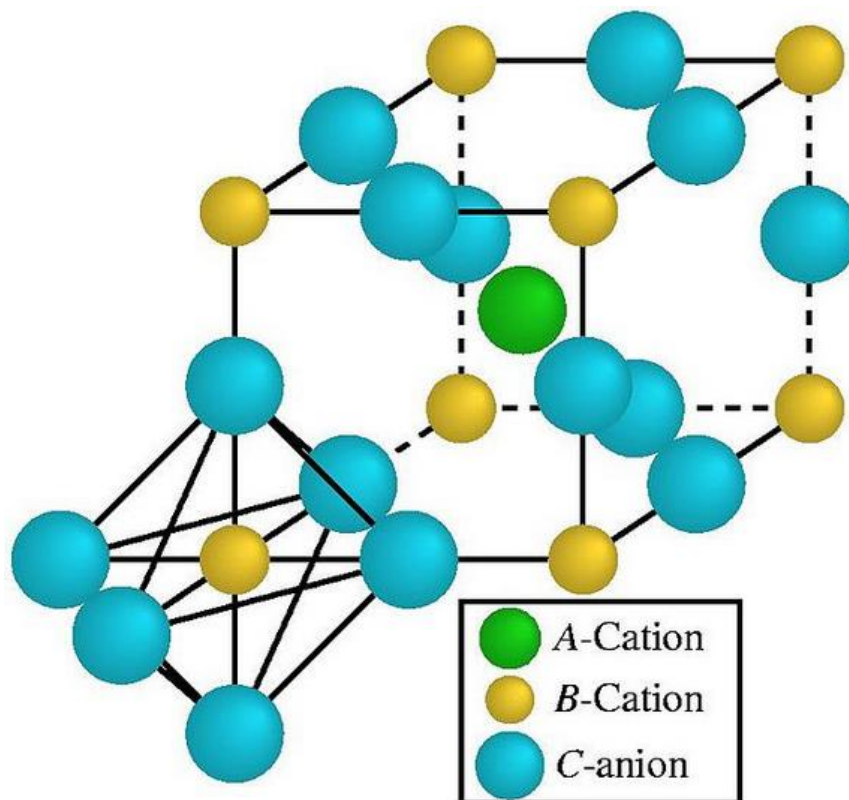


Figura 1 - Cel·la cúbica de l'estructura ideal tipus perovskita AB

A la figura 1 s'aprecia com el catió A, que és el que té el radi atòmic més gran, es troba al centre del cub, el B està situat a cada un dels vèrtexs del cub i a cada aresta de la cel·la cúbica es troben centrats els anions C. Cada catió B que defineix el vèrtex dels cubs veïns, es troben units fortament als sis anions que es troben al seu voltant i que pertanyen a cada una de les sis arestes del cub que convergeixen en el vèrtex. Aquests anions formen els vèrtexs d'un octaedre. A la figura 2 es pot veure com el catió A, anteriorment vist com el centre d'un cub, ara es troba envoltat per vuit octaedres amb vèrtexs compartits, i cadascun dels quals té un catió B al centre.

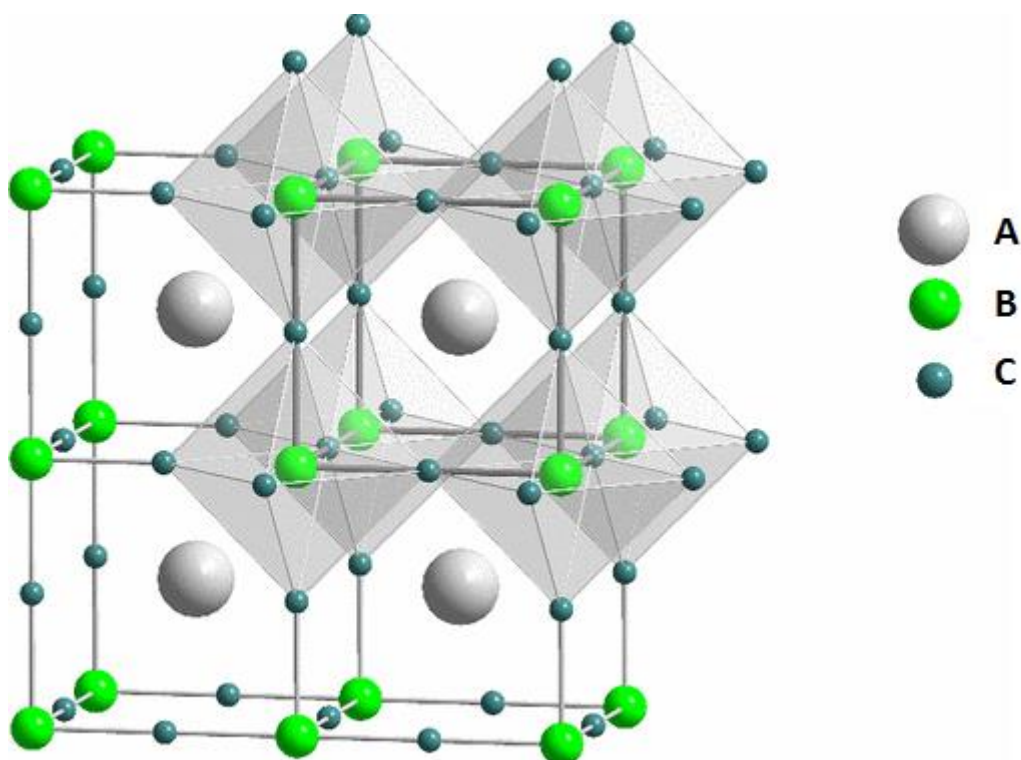


Figura 2 - Estructura tipus perovskita

És probable que a vegades aquesta estructura de perovskita ideal pateixi canvis en la seva simetria afectant de manera considerable les propietats dielèctriques. L'estructura de perovskita ideal es caracteritza perquè el catió A es troba coordinat amb 12 anions d'oxigen (C) i els cations B amb 6 anions d'oxigen. Generalment, el catió A és més gran que el B i els anions d'oxigen estan coordinats amb dos cations B i quatre cations A. En l'estructura de perovskita ideal els eixos dels octaedres es troben alineats. No obstant, a vegades el catió A central presenta una mida massa petita en relació als cations B provocant que els octaedres, els quals tenien els eixos alineats, tendeixen a inclinar-se i girar-se. Aleshores l'estructura col·lapsa al voltant dels cations A desplaçant les posicions d'equilibri dels anions C i els cations B, fent que la cel·la unitària no es pugui representar com a un cub senzill.

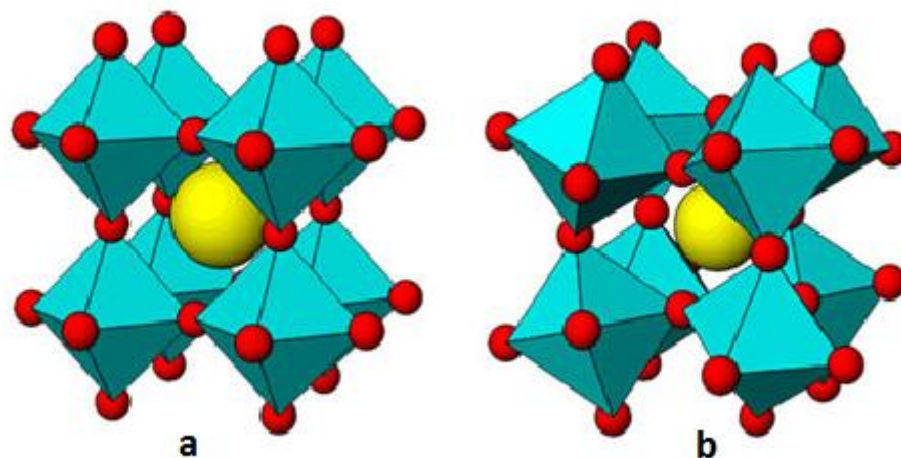


Figura 3 - Distorsió ortoròmbica resultant d'un gir d'octaedres. (a) sense distorsió. (b) vista de la xarxa amb distorsió

A la figura 3, es pot observar com la imatge (a) mostra una estructura de perovskita ideal la qual té una forma ortoròmbica. Per altra banda, la imatge (b) mostra la xarxa de la perovskita amb deformacions. Aquesta es caracteritza perquè en estar distorsionada pot adoptar estructures tetragonals, monoclíiques, romboèdriques o ortoròmbiques.

Les perovskites poden tenir diferents propietats físiques en funció dels tipus de ions que s'ubiquin en la posició A i B de la cel·la. En el lloc del catió A acostumen a ubicar-se elements pertanyents al grup dels metalls alcalins, alcalinoterris o bé, l'element químic de la taula periòdica anomenat Lantà (La). En canvi, en el lloc dels cations B generalment s'hi troben elements estables de la taula periòdica corresponents als metalls de transició (Fe, Mn, Mo, etc.). Finalment, les posicions C normalment estan ocupades per oxigen, tot i que poden trobar-se ocupades per la família dels 15 halògens (F, Cl, Br, etc.).

En l'estructura de tipus perovskita es poden fer variacions en la seva composició ideal ja que aquesta és susceptible de realitzar variacions en els cations A i B. Aquestes substitucions dels cations A i B donen lloc a perovskites complexes, algunes de les quals presenten propietats superconductores d'alta temperatura.

Un cop s'han explicat les característiques i l'estructura tipus perovskita es pot procedir a la descripció detallada de l'estructura i de les propietats del compost en el que es basa el projecte: l'YBCO.

3.5 L'YBa₂Cu₃O₇

L' YBa₂Cu₃O₇ (Y₁₂₃) és un òxid superconductor de gran importància que es caracteritza per presentar una temperatura crítica relativament alta, de 92 K concretament. Si a aquesta propietat se li suma un procés de sintetització relativament fàcil, s'entén perquè aquest material es converteix en un dels més estudiats i utilitzats en el desenvolupament d'aplicacions pràctiques dins de la categoria dels HTS.

La composició química d'aquest material ceràmic és YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Com es pot observar en la composició apareix el paràmetre δ el qual indica el seu contingut d'oxigen. Es tracta d'un factor important ja que les propietats superconductores són sensibles a aquest, de tal manera que si δ es troba entre 0 i 0,65 els materials no són superconductors per sota de la T_c i, en canvi si δ presenta un valor igual o superior a 0,7 adopta el comportament de superconductor a temperatures superiors a la T_c (92 K). La propietat de tenir el comportament de superconductor o no, no només és susceptible a l'estequiometria de l'oxigen, sinó que també es veu afectada pels diferents mètodes de cristal·lització empleats. Amb això, el que es vol dir és que s'ha de ser curós a l'hora de sintetitzar l'YBCO ja que les millors propietats superconductores s'obtenen quan els límits de gra es troben alineats, i això dependrà de la durada del tractament tèrmic i de la temperatura ja que és una manera d'evitar que quedin residus que influeixin en el límit de gra fent-los irregulars.

No obstant, durant el creixement de les diferents capes texturades, existeix un gran nombre de diferents fenòmens que afecten a la alineació dels límits de gra, es distingeixen: les concentracions dels diferents compostos amb els quals es prepara la dissolució de partida, les diferents fases cristal·lines que es poden donar en els processos intermedis així com la precipitació de diferents residus que no s'han descompost i la descomposició de productes que poden alterar la composició inicial durant el tractament tèrmic. Les fases metastables poden cristal·litzar afectant a l'alineació dels límits de gra durant la seva transformació a una fase estable, com per exemple Y₂BaCuO₅ o BaCuO₂. A la figura 4 es pot observar el diagrama de fases de l'YBCO (Winnie et al., 1998).

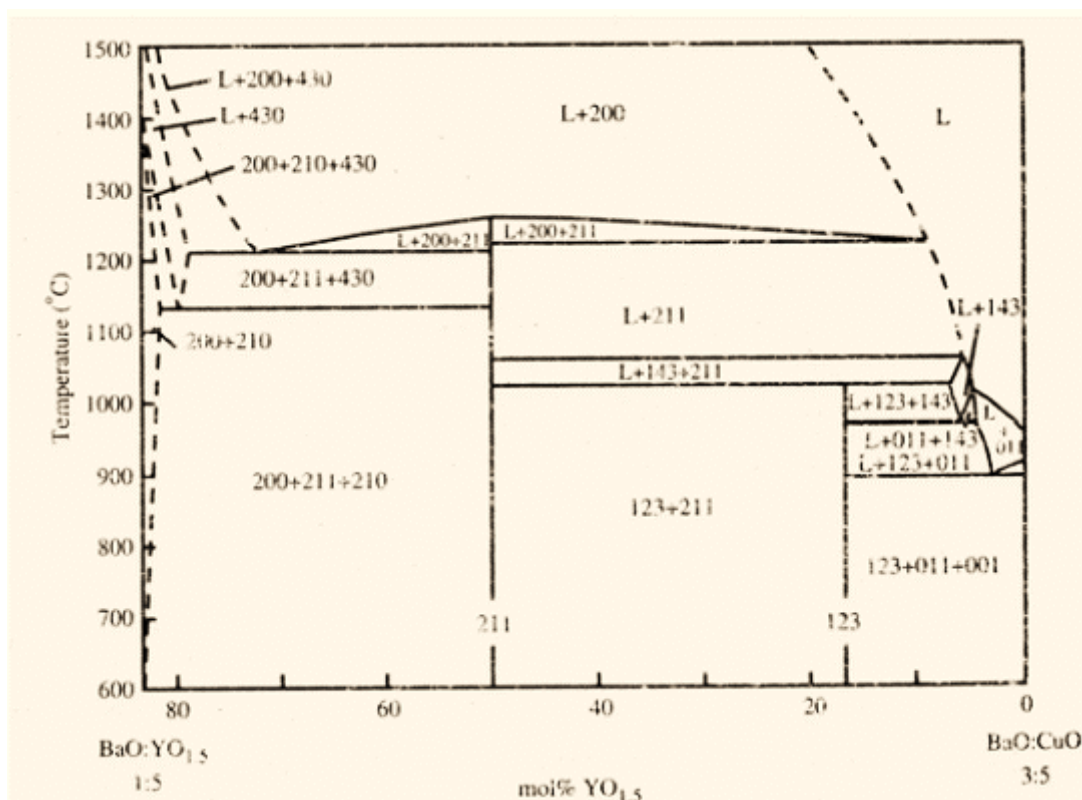


Figura 4 - Diagrama de fases pseudoternari per a BaO: CuO: YO_{1.5} (P₀₂=0,2). On Y₂₁₁ correspon a la fase Y₂BaCuO₅, Y₀₁₁ correspon a BaCuO₂, Y₀₀₁ és el CuO i el Y₁₂₃ és el corresponent a YBa₂Cu₃O₇.

S'observa com la reacció de l'YBCO es pot establitzar en altres fases estables. Aquest fet és conseqüència de la difusió dels àtoms d'oxigen que es troben amb freqüència enllaçats dèbilment a l'estructura durant el tractament tèrmic a altes temperatures (900 °C). L'estabilització en altres estructures depèn del número i de l'ordenament dels llocs lliures d'oxigen (tetraèdric o octaèdric). Al diagrama de fases de l'YBCO (figura 4) a les temperatures a les que es treballaran en el projecte (750/850 °C) es veu que es poden formar les fases estables YBa₂Cu₃O₇, però també poden aparèixer les fases secundàries corresponents a BaCuO₂ (Y₀₁₁), Y₂BaCuO₅ (Y₂₁₁), així com la fase precursora CuO (Y₀₀₁).

3.5.1 Estructura de l'YBCO

L'YBCO presenta la mateixa estructura cristal·lina que la perovskita. Com s'ha vist a l'apartat 3.4.1, la perovskita és un òxid de titani i calci (CaTiO₃) i per tant, la seva composició no té res a veure amb la de l'YBCO. La única similitud que hi ha entre

aquests dos compostos és la posició relativa en la que es troben col·locats uns àtoms respecte els altres.

Si es compara l'estructura de l'YBCO amb l'estructura tipus perovskita, s'observa com en l'YBCO la cel·la unitària està formada per l'apilament de tres cel·les cúbiques. En aquestes cel·les el lloc del catió A serà ocupat pels àtoms d'itri i de bari, i en els cations B es trobaran els àtoms de coure. I a la posició de l'aníó C, a l'igual que en l'estructura tipus perovskita, s'ubicaran els àtoms d'oxigen. A la figura 5 es mostra l'estructura cristal·lina de l'YBa₂Cu₃O₇.

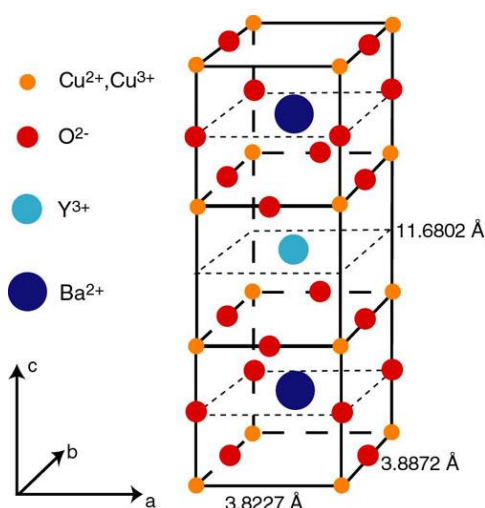


Figura 5 - Estructura cristal·lina molecular del compost superconductor YBaCuO

4 SÍNTESI DELS ÒXIDS

En el present apartat s'ha fet una recerca de les principals característiques dels mètodes més rellevants per a la síntesi d'òxids superconductors o metàl·lics (De La Fuente et al., 1991). La informació que es detallarà a continuació pot ser de gran interès degut a la poca literatura oberta que hi ha sobre el tema.

La classificació dels diferents mètodes de síntesi es pot basar en el tipus de reacció, en la dimensió que es vol obtenir del material resultant, l'estat termodinàmic, l'estat cristal·lí o la força impulsora de la reacció i els mecanismes de cristal·lització i difusió.

Independentment d'aquesta classificació, s'identificaran tant els mètodes més tradicionals com el mètode ceràmic, com els que es duen a terme en les condicions més suaus com els mètodes de flux, sol-gel, hidrotermal, reaccions d'intercalació i electroquímiques. Sense deixar de banda els mètodes menys populars com són els d'alta pressió i el del precursor.

4.1 Mètode ceràmic

El mètode ceràmic, també conegut com síntesi en estat sòlid, és la tècnica tradicional de preparació en estat sòlid per mitjà de la qual s'obtenen compostos estables termodinàmicament parlant. S'identifica com la tècnica més important en la preparació de sòlids policristal·lins, tant si es tracta de pols com de sòlids densificats per mitjà d'una reacció directa d'una mescla inicial en estat sòlid (reactius).

El procediment s'ha de dur a terme a altes temperatures, superiors a 1300K, el que suposa una gran consum d'energia. El primer pas és obtenir una mescla de reactius sòlids amb l'ajuda d'un morter o un molí de boles. Un cop es té la mescla totalment homogeneïtzada es portarà a altes temperatures amb la finalitat d'aconseguir interdifusions i reaccions d'estat sòlid. Com es pot observar els passos a seguir són molt senzills i es poden sintetitzar òxids mixtes com les perovskites que presenten estructures de monocristalls o capes fines.

Tot i la senzillesa del procediment, es detecten defectes com la manca d'homogeneïtat en els materials que s'obtenen a causa de la baixa velocitat a la que es donen les reaccions en estat sòlid entre els òxids precursors. Aquesta inhomogeneïtat, juntament amb la necessitat d'una alta temperatura per a dur a terme la reacció, suposarien dues

grans limitacions a l'hora d'emprar el mètode. No obstant, sempre hi hauran reaccions i processos en estat sòlid molt importants i de gran utilitat. Un exemple és la fabricació de nitrur d'alumini (AlN), el qual té un paper important dintre de la tecnologia en presentar propietats d'aïllant elèctric i conductor tèrmic.

4.2 Síntesis de flux

Aquesta tècnica de sinterització es podria dir que es tracta d'una implementació del mètode ceràmic. La innovació és que en aquest cas es procedeix a la solubilització dels reactius que comportin una millor difusió per tal de reduir la temperatura de reacció. D'aquesta manera s'aconsegueix una disminució de l'energia que ha de consumir el procés i, conseqüentment, un estalvi econòmic.

El mètode de síntesi de flux requereix d'un solut que presenti un cert grau de solubilitat, com els compostos orgànics. Per aquesta raó no és molt utilitzat en la síntesi d'estat sòlid ja que treballa amb compostos inorgànics i molts d'aquests no són solubles en aigua o altres solvents orgànics.

Per tal que el mètode doni uns bons resultats hi ha una sèrie de factors que s'han de tenir en compte degut a la seva influència sobre el producte final. Es treballa amb un medi format per una sal fosa i, normalment dins d'un rang de temperatures superiors a 200°C i inferiors a 600°C. El producte final ha de ser cristal·lí de manera que el solut s'ha hagut de dissoldre totalment en el solvent. L'acidesa i el potencial de reducció són propietats químiques que incideixen en els resultats del procés.

És possible que s'obtingui un material final poc pur per la influència dels ions de la sal fosa. Per posar solució a aquest problema es pot optar per una sal que contingui tant cations com anions o bé, que tingui els ions d'una mida diferent als del producte final que es vol obtenir.

Les gemes sintètiques, són un exemple en el que es pot observar una aplicació pràctica d'aquest tipus de síntesi. Per tal d'obtenir aquesta pedra preciosa de manera artificial, es fa ús del principi de "dissolució" del material a obtenir en una substància adequada a temperatura molt alta. És a dir, el procediment es basa en dissoldre el material que es vol cristal·litzar, alumina per exemple, en un compost fos que actuï com a dissolvent. La mescla d'alumina i dissolvent s'introduirà en un gresol de platí que es posarà dins d'un

forn que funcionarà a altes temperatures. La cristal·lització té lloc quan es disminueix la temperatura progressivament.

4.3 Reaccions d'intercalació

El mètode present es basa en reaccions que es preparen a altes temperatures. La finalitat d'aquestes és l'obtenció de materials avançats que incorporen o generen ions, àtoms i molècules addicionals en l'espai que hi hagi disponible d'estructures sòlides. A mode d'exemple, es tenen els cuprats superconductors.

La falta d'estabilitat tèrmica del material laminar i la sensibilitat al seu ambient químic formen part dels trets característics d'aquesta tècnica. S'intenta millorar aquesta tècnica per tal d'obtenir materials altament cristal·lins i microporosos.

4.4 Síntesis electroquímica

La tècnica de la síntesi electroquímica es basa en el principi de les reaccions electrosintètiques. En tracta de sotmetre una mescla de components fosos es a l'electròlisi per a obtenir el producte final en fase cristal·lina.

Dins d'aquest tipus de reaccions es poden fer dos grups segons si les reaccions són directes o indirectes. Les primeres són reaccions heterogènies on l'intercanvi electrònic es produeix directament a la interfase de elèctrode-dissolució. Aquestes es caracteritzen perquè la interfase electròdica té camps de fins 107 Vcm⁻¹, fet que suposa un gran avantatge respecte les reaccions heterogènies convencionals ja que permet portar a terme processos inviables per via química a temperatures moderades i pressió atmosfèrica.

Per altra banda, en les reaccions indirectes la transferència es realitza entre l'elèctrode i el mediador. Aquest últim es regenera a l'elèctrode i reacciona en la dissolució amb el producte inicial per a obtenir el producte final que es desitja. La reacció entre el substrat i el mediador pot tenir lloc tant dins del reactor electroquímic (in-cell) com en un reactor químic convencional (ex-cell).

Aquest és un procés segur i sense risc per a la indústria en dur-se a terme a temperatura ambient i a una baixa pressió atmosfèrica. A més a més, se li ha de sumar que presenta

un impacte ambiental nul i que, des d'una perspectiva energètica, són processos molt econòmics.

L'evolució de la tecnologia ha permès obtenir un gran ventall de materials essencials per el procés en qüestió. Un clar exemple són els dissenys millorats de reactors industrials, l'obtenció de nous materials electrònics i de noves membranes amb un millor comportament fisicoquímic. Gràcies a aquests avanços la síntesi electroquímica ha anat evolucionant de manera positiva tot i que encara es pot continuar investigant i desenvolupant sobre aquesta tecnologia.

4.5 Síntesis a alta pressió

Aquesta tècnica permet conèixer l'efecte que té la pressió sobre les estructures i les propietats dels sòlids. Des d'un punt de vista tecnològic agafa un paper important pel que respecta tant en la síntesi de nous materials com en el creixement de monocristalls.

La síntesi a alta pressió, usualment, s'utilitza per a l'obtenció de nous compostos de baixa estabilitat o de caràcter metastables. El fet de treballar a una alta pressió fa possible produir estats d'oxidació intermedis o elevats en metalls de transició i també afavoreix la generació de noves fases cristal·logràfiques.

El procés es realitza amb aigua a una pressió i temperatura per sobre del punt d'ebullició normal. D'aquesta manera s'aconsegueix que les reaccions entre sòlids presentin una velocitat més elevada. És a dir, s'aconsegueix accelerar la reacció.

A mode d'exemple es detallarà què passa amb els compostos Na₂MTeO₆ (M = Ti⁴⁺, Si⁴⁺) segons les condicions a la que es preparen. S'observa que quan es sintetitzen a temperatura ambient cristal·litzen amb l'estructura de la ilemita mentre que si es fa el tractament a una alta temperatura (100°C) i pressió (40-70 kbar) es transformen a estructures de perovskites. Alguns dels materials que es poden obtenir per aquest mètode són: superconductors (Sr,Nd)CuO₂, perovskites RNiO₃, CaCu₃Mn₄O₁₂ i derivats i pirocloros derivats de Ti₂Mn₂O₇.

Un dels aspectes negatius del mètode en qüestió és la reduïda quantitat de producte final que s'obté. Aquest fet fa difícil la caracterització i l'aplicació del material final. També s'ha de tenir en compte que es tracta d'un mètode que necessita aparells per a la síntesi que són bastant costosos.

4.6 Mètode del precursor

El mètode del precursor té com a objectiu la barreja dels components a nivell atòmic formant un sòlid. Aquest sòlid serà el precursor on els metalls ja es troben dins de l'estequiometria del sòlid a obtenir.

Es parteix d'una solució composta per la mescla dels reactius inicials a la que se li afegeix un solvent. D'aquesta manera s'obté una mescla amorfa o nanocristal·lina de cations i un o diversos anions. Per tal d'obtenir el producte final desitjat s'escalfa el gel o les pólvores amb la finalitat d'induir a la reacció pertinent.

Amb aquesta tècnica s'aconsegueix eliminar problemes de difusió i falta d'homogeneïtat del producte, així com les fases intermèdies impures. A més a més, permet obtenir fases metastables i compostos amb cristalls petits el que significa que es tindrà una alta àrea superficial. És un mètode, que si es compara amb el ceràmic, presenta l'important avantatge d'obtenir el producte final a menor temperatura.

No obstant tots els aspectes positius detallats anteriorment, cal comentar que a vegades controlar l'estequiometria exacta no és una tasca senzilla ja que pot ser difícil trobar els reactius idonis per a que no hidrolitzin i precipitin en solució aquosa.

En la síntesi de ZnFe₂O₄ es pot veure l'aplicació pràctica del mètode del precursor. Per a obtenir aquest producte final es fa una dissolució amb aigua i oxalats de zinc i de ferro en una reacció 1:1. Posteriorment, s'escalfa per tal que l'aigua es vagi evaporant i precipiti un acetat mixt de Zn/Fe. Un cop la major part de l'aigua hagi evaporat, es filtrarà el precipitat i es calcinarà a uns 1000°C.

4.7 Química suau

A l'actualitat hi ha la necessitat de produir materials avançats degut a l'exigent demanda de la societat moderna. Per aquesta raó, s'ha dedicat molt de temps i esforç en el desenvolupament de mètodes químics més simples i que es realitzin a temperatures més baixes que, per exemple, en el mètode ceràmic. La química suau ("chimie douce") és la conseqüència de voler millorar les tècniques que existeixen fins el moment per a sintetitzar diferents òxids reduint les seves limitacions. En el mètode, que s'explicarà a continuació, es tenen en compte diferents factors com l'estructura, l'estabilitat i els mecanismes de formació del producte.

En el present mètode, la difusió de petites espècies iòniques o moleculars es veu afavorida a causa de la presència d'una fase líquida, normalment en solució aquosa. Gràcies a aquesta difusió s'obté una mescla homogènia, dels precursors en la solució, a les molècules permetent la formació de materials multicomponents a temperatures molt més reduïdes (<500°C). Cal esmentar també, que els elements estructurals dels reactius resten al producte però la composició varia, aquest fet rep el nom de reacció topotàctica. El mètode en qüestió serà de gran utilitat en aplicacions tals com la modificació d'estructures electròniques de sòlids, el disseny de nous compostos metastables o la preparació de reactius i/o materials de gran àrea superficial utilitzats en catàlisis heterogènia, bateries i sensors.

Un aspecte positiu de treballar a baixes temperatures és que els enllaços d'hidrogen, les interaccions de Van der Waals i d'altres, no es destrueixen. D'altra banda s'han de tenir en compte altres aspectes negatius i, és que no és una tasca fàcil trobar precursors adequats per a realitzar aquest mètode de química suau, a més de sumar-li el factor de que els productes metastables que s'obtenen acostumen a ser inestables quan s'utilitzen a aplicacions d'altres temperatures o es volen monocristalls.

Dins d'aquesta via de sinterització es poden identificar diversos mètodes químics que treballen amb medis humits: la coprecipitació, el mètode sol-gel o la síntesi hidrotermal entre d'altres. Seguidament es detallen les característiques més rellevants de cadascun.

4.7.1 Coprecipitació

Amb la finalitat d'entendre el mètode present es començarà per definir el concepte base: que són els coprecipitats. Els coprecipitats són dispersions sòlides molt semblants a les solucions sòlides. No obstant, es diferencien en que, en aquest cas, les partícules disperses presenten una mida més gran i són portades per una macromolècula soluble com, per exemple, la polivinilpirrolidona (PVP) o el polietilenglicol (PEG). L'obtenció de coprecipitats pot ser per fusió, per precipitacions des de solvents o bé, per addició del solut dissolt en el solvent.

Aquest procés de precipitació d'un sòlid és útil en quant a la síntesis de partícules fines. En general es consideren reaccions en solucions aquoses amb sals dissoltes, en el moment que aquesta solució arriba a la saturació amb el producte es produiran els precipitats. Aquests precipitats són fruit de processos de nucleació tant homogènia com

heterogènia. Acte seguit, normalment degut a la difusió per espècies químiques que s'incorporen a la superfície dels nuclis, es produeix el creixement d'aquests.

4.7.2 Mètode sol-gel

El mètode sol-gel es va començar a desenvolupar com una alternativa per a la preparació vidres i ceràmiques a baixes temperatures. Amb el pas del temps s'ha anat perfeccionant la tècnica de manera que, actualment, és possible obtenir materials amb mida de partícula de l'ordre de nanòmetres, fet de gran interès per a la tecnologia.

L'objectiu del procés és obtenir la formació de xarxes compostes per elements inorgànics les quals són el resultat de dos reaccions químiques simultànies: la hidròlisis i la condensació. Aquestes reaccions s'inicien per mitjà d'una solució homogènia d'alcòxids, solvent, aigua i un catalitzador (opcional), que es triaran segons el tipus de material que es vol obtenir.

Per entendre millor el mètode en qüestió es definiran els conceptes de sol i de gel. El sol es tracta de la dispersió de partícules sòlides en un líquid de mida suficientment reduïda, entre 1 i 100 nm, per a tal de que es mantinguin en suspensió. Per altra banda, el gel és un sòlid consistent com a mínim en dues fases, amb la característica de trobar-se la fase líquida atrapada i immobilitzada per la fase sòlida que es tractarà d'un sol concentrat.

El procés que segueix el mètode sol-gel per a sinteritzar sòlids és en un inici preparar els reactius i tractar el sol o deixar que es formi un gel. Posteriorment, s'escalfarà amb la finalitat d'eliminar el dissolvent, descompondre anions precursors i permetre el reordenament de l'estructura del sòlid per tal d'afavorir la cristallització. A la figura.... es pot veure un esquema dels passos que segueix aquesta tècnica.

La utilització d'aquest tipus de sinterització presenta una sèrie d'avantatges respecte els altres mètodes que cal destacar:

- Possibilitat de controlar la puresa dels reactius, dels grau d'homogeneïtat de la mescla de precursors i de la microestructura.
- Capacitat per a fabricar formes poc tradicionals però de gran utilitat com, per exemple, fibres, pel·lícules primes, bombolles, elements òptics, etc. Amb propietats molt controlades.

- I per últim, el fet de poder sinteritzar a baixes temperatures materials molt purs i amb una alta homogeneïtat.

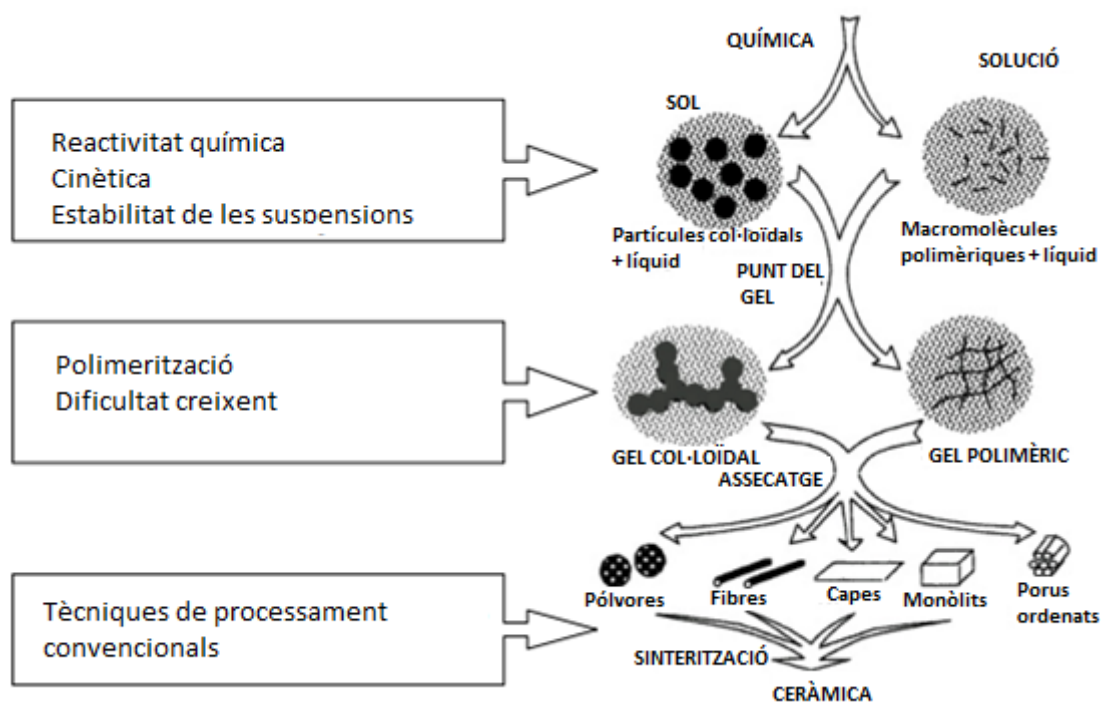


Figura 6 - Esquema del procés sol-gel

4.7.3 Síntesi hidrotermal

La síntesi hidrotermal té un origen geològic. Es tracta del procés de formació que tenen alguns minerals caracteritzats per presentar una estructura que es pot descompondre dins de blocs de construcció comuns. Un gran exemple d'aquest tipus de minerals és la família de les zeolites. Es tracta d'uns aluminosilcats microporosos metastables. Es pot afirmar, doncs, que aquesta tècnica s'empra per a preparar sòlids microporosos.

Aquest mètode es caracteritza per reaccions heterogènies en un medi aquós per sobre de 100°C i 1 bar. Sota el nom de síntesi solvothermal hi ha una agrupació d'una sèrie de tècniques en les que s'escalfa un líquid, habitualment aigua, per sobre del seu punt d'ebullició, estant aquest dins d'un recipient tancat. Així s'aconsegueix que es generi una pressió superior a l'atmosfèrica. Com es pot observar al nom d'hidrotermal ve perquè el líquid que es fa servir és aigua. No obstant, a l'actualitat cada vegada és més

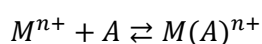
comú fer ús d'altres medis líquids com dissolvents orgànics, amoníac, etc. És llavors quan es parla de síntesi solvotermal.

Per tal d'obtenir diferents materials, es pot jugar amb diversos factors com els reactius dels quals es parteix, la solubilitat d'aquests, el solvent, el pH de la mescla, la temperatura i pressió a la que es produeix la reacció, l'agitació, la presència d'agents mineralitzants, el tipus de ions que compensen la càrrega i el temps de reacció. Per norma general les reaccions han d'estar controlades cinèticament per mitjà de fases metastables que es formen en el temps, fet que provoca que el temps de reacció adopti un paper important. Cal afegir que també es pot donar aquest tipus de formació fora de les condicions esmentades, per exemple a temperatura i pressió ambient.

4.7.4 Mètode de deposició per bany químic (CBD)

Aquesta tècnica es basa en una sèrie de reaccions químiques les quals tenen lloc a sobre d'un substrat sòlid submergit en la barreja de la reacció. És a dir, es parteix d'una solució aquosa formada per les sals que constituïran el compost que es vol obtenir. El substrat es submergeix en aquesta solució que, a més a més, està sotmesa a un escalfament constant durant un determinat temps. Aquests últims els paràmetres de deposició i els responsables de les propietats del producte final juntament amb les concentracions dels elements de la solució. El producte final obtingut és una pel·lícula que es forma a la superfície del substrat provocada per la reacció química que es produeix sobre d'aquest.

La mescla de reacció està formada per solucions aquoses diluïdes d'un compost que proporcioni els ions metàl·lics, un altre que sigui una font dels ions no metàl·lics, un agent complexant que pot ser un compost orgànic i un que proporcioni OH per tal de regular el pH (entre un valor de 5-6). Els compostos iònics quan es dissolen en aigua es dissocien en els seus ions corresponents, per aquesta raó en una solució els ions metàl·lics es troben lliures. La funció de l'agent acomplexant no és altra que atrapar aquests ions metàl·lics que es troben a la mescla de reacció per tal de alliberar-los lentament. Seguidament es mostra la reacció d'equilibri que té lloc:



L'objectiu del mètode de dipòsit per bany químic és l'obtenció de materials en pel·lícules de gruix reduït a pressió atmosfèrica i baixa temperatura. Aquesta tècnica permet la

fabricació de pel·lícules primes de grans àrees a un baix cost. Per exemple, es poden preparar pel·lícules primes semiconductores de calcogenurs els quals tenen aplicacions importants en l'àmbit de l'energia solar.

4.7.5 Mètode d'absorció i reacció successiu de capes iòniques (SILAR)

El mètode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, en anglés) és una tècnica senzilla per mitjà de la qual s'obté pel·lícules sobre substrats metàl·lics, polimèrics i vitris. Un avantatge respecte altres mètodes de deposició és que en utilitzar la transferència de ions aconsegueix una millor cobertura dels productes químics en la pel·lícula, i es pot obtenir una estructura de gra més fi. És utilitzada per a obtenir una gran varietat de materials semiconductors. Es tracta d'un mètode de bastant interès degut a la seva simplicitat ja que permet produir amb baixos costos i, a més a més, permet implementar-se industrialment sobre superfícies relativament grans.

Es pot afirmar que es tracta d'una tècnica alternativa al mètode de dipòsit per bany químic (CBD) explicat a l'apartat anterior. La innovació respecte al mètode anterior és que la immersió del substrat es realitza de manera seqüencial en dos solucions separades. Una solució aniònica i una altra catiònica amb una etapa intermèdia de neteja, normalment amb aigua destil·lada, entre ambdós solucions.

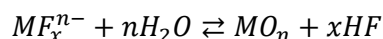
Es forma la primera capa prima la funció de la qual és l'absorció d'una capa del catió precursor. Seguidament té lloc la reacció química de la capa de l'anió absorbit de manera que es crea una reacció entre els ions del precursor de càrrega oposada i els absorbits. Com a conseqüència es produeix una precipitació heterogènia i es forma una pel·lícula sobre el substrat.

Amb aquesta tècnica s'eviten certes dificultats presents en el mètode CBD, permetent el control de la velocitat del procés i de l'espessor de la pel·lícula en tenir les solucions separades. El control d'aquests paràmetres provoca que es pugui produir homogeneïtat de les capes, per mitjà de la variació del temps que el substrat es troba present en cadascuna de les solucions i evitant la precipitació homogènia.

4.7.6 Mètode de dipòsit des de la fase líquida (LPD)

Aquest mètode segueix el mateix principi que el mètode CBD i el mètode SILAR explicats en els apartats anteriors. Es basa en la formació de pel·lícules d'òxids

metàl·lics (o hidròxids) sobre diferents tipus de substrat. La formació de la pel·lícula també té lloc quan es produeix la immersió del substrat en una solució aquosa del precursor de l'òxid durant un temps determinat. En aquesta tècnica el precursor acostuma a ser una espècie iònica en la qual el metall es troba associat a fluorurs. A continuació es mostra la reacció d'hidròlisis que es produeix:



Com es pot observar es forma el dipòsit corresponent d'òxid metàl·lic sobre la superfície del substrat.

La principal característica que el diferencia de les altres tècniques és que la formació de la pel·lícula té lloc a través de solucions molt àcides no, com per exemple, en la tècnica del bany químic (CBD) on es treballa en medi bàsic o lleugerament àcid. Per altra banda, és important veure que també presenta un gran ventall d'avantatges respecte altres mètodes de deposició, degut a que permet treballar a baixa temperatura, a pressió atmosfèrica, i fer servir l'aigua com a dissolvent.

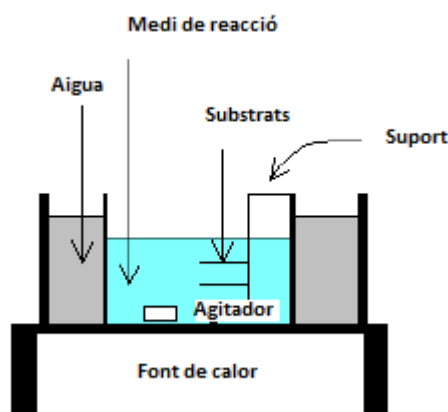


Figura 7 - Diagrama esquemàtic d'un equip de LPD

4.8 Síntesis per mitjà de solucions de polímers metàl·lics

Els mètodes de síntesi que segueixen aquest principi són de gran importància per al desenvolupament de l'objectiu del present projecte. Com s'ha vist en la introducció, el que es pretén és sintetitzar polvres de superconductors d'alta temperatura d'YBa₂Cu₃O₇ i de GdBa₂Cu₃O₇ per via de dissolució-polimerització. Per tant, la tècnica

que s'emprarà es troba classificada dins de la síntesi de solucions de polímers metàl·lics.

4.8.1 Mètode de dipòsit químic des de la fase de vapor (CVD)

El mètode CVD, nom provinent de les seves sigles en anglès Chemical Vapor Deposition, facilita l'obtenció de productes amb una elevada puresa a través d'un procés químic. Generalment s'empra a nivell industrial per a l'obtenció de semiconductors de pel·lícules primes. La seva tècnica es caracteritza per la presència d'un substrat que s'exposa a un o més precursors volàtils, els quals reaccionen o bé, es descomponen en la superfície del substrat obtenint el dipòsit desitjat. Es probable que es creïn subproductes volàtils que seran eliminats gràcies al flux de gas que circula per la càmera de reacció.

4.8.2 Mètode de dipòsit físic des de la fase de vapor (PVD)

Aquesta tècnica es basa en la formació d'un vapor del material que es vol dipositar, amb el propòsit que aquest es condensi a sobre de la superfície d'un substrat per a formar una o diverses pel·lícules primes a mode de recobriment.

El procés es realitza en una atmosfera controlada en alt buit (10⁻⁵ bar), d'aquesta manera s'evita la interacció del material en estat gasós amb l'aire, així com l'absorció de gasos contaminants de l'atmosfera per part del substrat. La temperatura a la qual es durà a terme el procediment dependrà de les característiques del material que es vol obtenir, però oscil·larà entre 150 i 500°C.

4.8.3 Mètode de dipòsit de polímer assistit (PAD)

Tal i com s'ha vist, a l'actualitat es disposa d'una gran varietat de tècniques per mitjà de les quals es poden obtenir capes primes de metall. Aquestes abasten des de les tècniques d'alt buit (CVD i PVD) fins als mètodes de química suau com seria el de sol-gel. No obstant, com és d'esperar, tots aquests mètodes presenten inconvenients, per exemple les tècniques d'alt buit es poden trobar amb limitacions de mida o de cost, i les de sol-gel poden estar limitades per la dificultat de trobar precursors que siguin apropiats. A més a més, no són tècniques que es puguin utilitzar per a formar capes en materials porosos. Per aquesta raó agafa importància el mètode de dipòsit de polímer assistit (PAD) o, tal i com s'ha nomenat en el projecte el mètode per via solució-

polimerització. Aquest elimina algunes limitacions presents en el mètode sol-gel i és menys costós que les tècniques d'alt buit.

El mètode de dipòsit del polímer assistit és el que s'emprarà en la obtenció de pólvores de superconductors d'alta temperatura d'YBa₂Cu₃O₇ i de GdBa₂Cu₃O₇ que es realitzarà en aquest estudi. Es tracta d'una ruta de solució química per a l'obtenció de pel·lícules d'òxids metàl·lics primes i d'alta qualitat. Es caracteritza per la utilització d'ions metàl·lics coordinats de manera que els ions metàl·lics queden encapsulats evitant que reaccionin químicament. D'aquesta manera es manté una distribució homogènia dels precursors metàl·lics en la solució i s'afavoreix la formació de pel·lícules uniformes d'òxid metàl·lic. La naturalesa del dipòsit d'òxid metàl·lic comença a créixer de baix fins a dalt, de manera que aquests òxids tenen una formació epitaxial de metall lliure d'esquerdes i amb la capacitat de recobrir nanocapes de substrats de manera conforme.

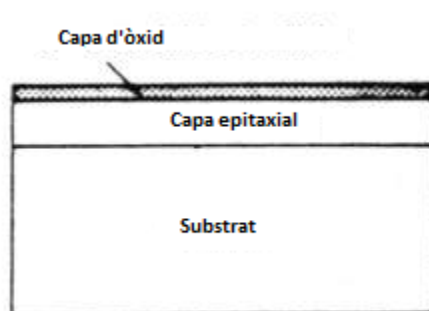


Figura 8 - Esquema de les diferents capes del mètode PAD

La clau de la tècnica PAD (Burrell Anthony et al., 2008) és l'estabilitat inherent de les solucions de polímers metàl·lics. Les interaccions d'aquests polímers creen complexos covalents entre els parells de ions solitaris que es troben als àtoms d'oxigen i el catió del metall. Quan es parla d'aquest mètode s'està fent referència a un clàssic de la química basada en la teoria de Werner, el qual es tracta de la manera més simple d'obtenció de metalls de transició de la primera fila, fent servir nitrats, cetats i clorurs.

Fonaments teòrics de la teoria de Werner

Alfred Werner va ser un químic suís, professor de la Universitat de Zurich i guanyador del Premi Nobel de Química en 1913 per proposar la configuració en octaedre dels complexos de transició metàl·lica. Werner va desenvolupar les bases del complex metàl·lic modern. Els mètodes químics que va desenvolupar són de gran interès com a mitjà per a conèixer reaccions de compostos de coordinació i la seva constitució. Els

assajos que va dur a terme es varen centrar en l'estudi de cobaltamines, el que correspon a clorur de cobalt amb molècules d'amoniac.

La teoria de Werner és pot resumir en els tres postulats que es detallen a continuació:

1.-La gran majoria d'elements químics presenten dos tipus de valència:

- La valència primària o unió ionitzable, aquesta correspon a número d'oxidació. És a dir, indica el número d'electrons que l'àtom perd per a formar un ió metàl·lic.
- La valència secundària que correspon al número de coordinació. Aquest es representa per una línia contínua indicant l'enllaç de coordinació. És la responsable de l'enllaç amb altres compostos, els lligands, a l'ió metàl·lic central.

2.-Els elements tendeixen a satisfer tant la seva valència primària com la seva valència secundària.

3.-La valència secundària o número de coordinació està dirigit fins a posicions definides en l'espai.

Amb aquests tres postulats es va aconseguir donar explicacions a les preguntes sobre els compostos que s'havien fet els químics fins aleshores.

La gran majoria de ions metàl·lics són capaços de formar compostos de coordinació o compostos de molècules o anions disposats al seu voltant. Aquestes molècules i anions que es formen reben el nom de lligands. Per a que s'arribi a adoptar aquest comportament, una espècie ha de donar un parell elèctric no enllaçant a l'ió metàl·lic de manera que es forma un enllaç metall-ligand. Es poden diferenciar dos tipus de lligands segons el número de parells d'electrons que cedeixen als àtoms o ions metàl·lics centrals: els lligands monodentats (cedeixen 2 e⁻) i els polidentats (cedeixen més de 2 e⁻). Quan un lligand polidentat s'enllaça a un ió metàl·lic es forma un anell, normalment de cinc o sis membres, i el compost rep el nom de quelat. On el lligand polidentat serà el l'agent quelatant i el procés rep el nom de quelatació. Els compostos de coordinació són estables quan es troben totalment independents però, tot i així es combinen entre ells per a formar un altre compost estable. A la figura 6, es mostra com a exemple de quelant l'ió [Co(en)₃]³⁺. Aquest conté tres lligands d'etilendiamina en l'esfera octaèdrica de coordinació del cobalt (III).

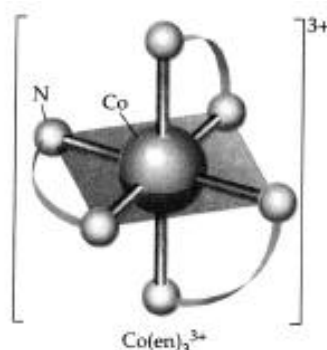


Figura 9 - Exemple de quelant, ió [Co(en)₃]³⁺

S'observa com l'etilendiamina s'ha representat com dos àtoms de nitrogen connectats per una línia. L'etilendiamina és un lligand bidentat que pot ocupar dos llocs de coordinació.

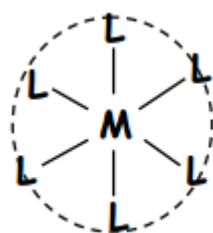


Figura 10 - Esfera de coordinació

El número de coordinació d'un compost és el número de posicions (L) en la que es poden formar enllaços al voltant de l'àtom central (M). Una de les principals característiques és l'existència d'isomeria en els compostos de coordinació. La isomeria és el nom que rep la propietat que presenten els compostos químics que, amb la mateixa fórmula molecular d'iguals proporcions relatives dels àtoms que conformen la seva molècula, presenten estructures químiques diferents i, per tant, presenten diferents propietats. A continuació, a la figura 11, es presenta un esquema amb els diferents tipus d'isomeria que es poden trobar.

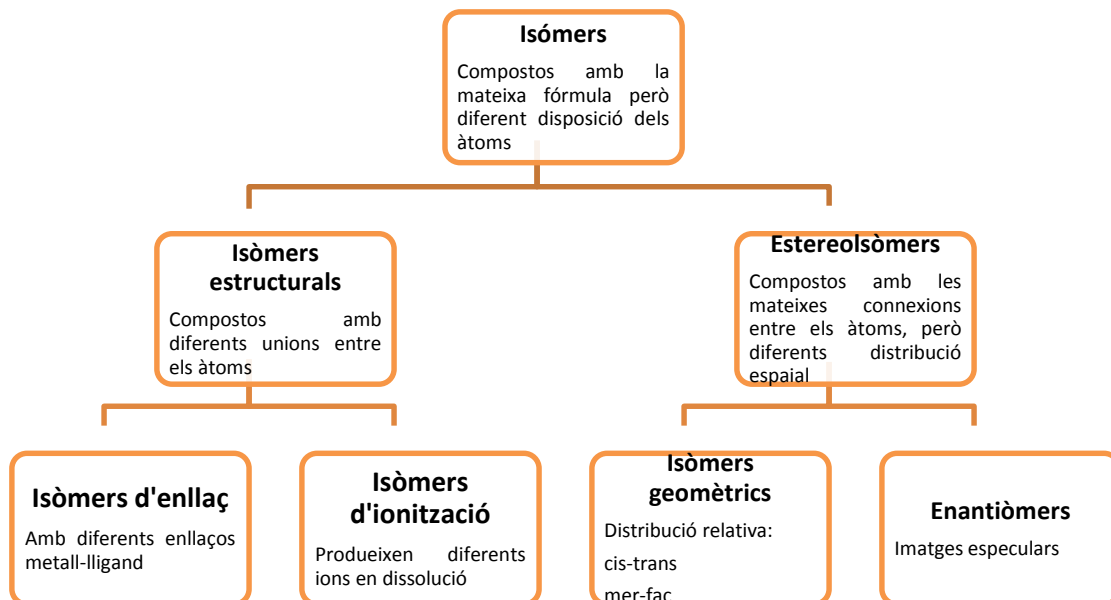


Figura 11 - Esquema de la classificació dels diferents tipus d'isòmers

5 DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP UTILITZAT

Per tal de dur a terme tant el procés experimental com l'anàlisi de les dades, s'ha fet ús de diversos aparells. Seguidament es detallarà tota la instrumentació utilitzada amb les seves característiques.

5.1 Forn Kjeldhal

Tal i com s'ha vist en la descripció del mètode emprat, el primer tractament químic de la dissolució precursora es fa a una temperatura d'uns 400°C aproximadament. El forn Kjeldhal és l'aparell que s'ha utilitzat en aquest pas intermedi ja que permet arribar a temperatures de 400°C durant una llargada de temps determinat.



Figura 12 - Imatge del forn Kjeldhal

5.2 Forn d'alta temperatura

En aquest apartat es descriu un instrument que ha jugat un paper molt important en el desenvolupament del present estudi. Es tracta d'un forn que permet escalfar fins a temperatures de 1600°C durant el temps que es desitgi. A més a més, permet determinar la velocitat d'escalfament fins a un màxim de 12 K/min i controlar l'atmosfera de treball per a que sigui inert o oxidant.



Figura 13 - Forn d'alta temperatura utilitzat durant el procediment

En aquest forn s'ha d'anar amb compte amb el cargol de seguretat (figura 14) ja que és important que quedi estanc quan s'està realitzant un tractament tèrmic degut a que es treballa a temperatures molt elevades. Quan es vulgui iniciar el tractament tèrmic el cargol ha d'estar tancat per a evitar accidents, i no es pot obrir per extreure la mostra fins que es finalitza el tractament i es refreda el forn. També s'obrirà el circuit d'aigua per a mantenir el forn refrigerat i evitar que es sobreescalfi.

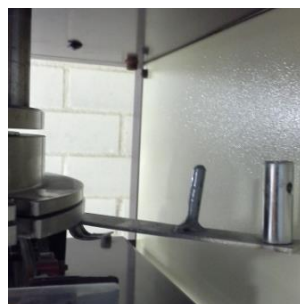


Figura 14 - Foto del cargol de seguretat

Aquest forn d'alta temperatura ha estat utilitzat en el pas final de l'obtenció de les pólvores de superconductors d'alta temperatura. Se li ha aplicat diversos programes amb diferents temperatures que oscil·len entre els 750 i 850 °C durant 60 minuts amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min. I ha permès treballar amb una atmosfera inert gràcies a la introducció del gas argó, el qual es tracta d'un gas inactiu (no reacciona).

5.3 Cabalímetre

El cabalímetre és un dispositiu utilitzat per a mesurar el cabal o la quantitat d'un gas o un líquid per unitat de temps. En aquest projecte s'emprarà com a complement del forn d'alta temperatura amb la finalitat de controlar la quantitat de gas d'argó que es necessita i, així evitar que s'utilitzi més quantitat de la que és necessària.

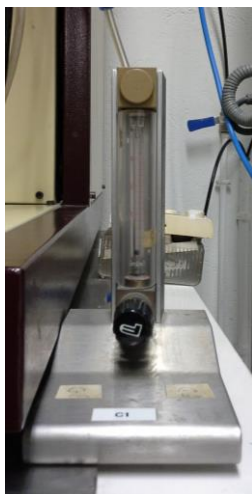


Figura 15 - Cabalímetre del laboratori de Física

5.4 Forn de mufla d'alta temperatura

Una mufla és un tipus de forn que pot arribar a temperatures molt elevades amb la finalitat de complir amb els diferents processos que requereixen aquest tipus de característiques dins dels laboratoris.

Les mufles han estat dissenyades per a una gran varietat d'aplicacions dins d'un laboratori i poden realitzar tasques com: processos de control, tractaments tèrmics i assecat de precipitats.



Figura 16 - Forn mufla d'alta temperatura del laboratori de Física

Com s'observa a la figura 16, la mufla es compon de diversos elements necessaris per al seu correcte funcionament: panell de control, controladors de temperatura, cambra interior i contraporta.

Per mitjà del panell de control es poden programar diferents tractaments tèrmics segons el que interressi. Es programa la temperatura a la que es vol arribar, permet temperatures de fins 1300°C , i el temps durant el qual es vol mantenir aquesta temperatura (la isoterma). També permet introduir el temps que es vol que trigui en arribar a la temperatura final programada, és a dir la velocitat d'escalfament. Es pot afirmar, que el seu comportament és gairebé igual que el del forn d'alta temperatura explicat a l'apartat 5.2, però la diferència és que en aquest cas aconseguir una atmosfera inert és més complicat, per aquesta raó quan s'utilitza aquest aparell l'atmosfera serà l'aire.

5.5 Placa calefactora

Aquest utensili es tracta d'una petita placa de sobretaula, portàtil i autònoma, que posseeix un o més elements de calefacció elèctrica, i que s'empra per a escalfar recipients amb líquids de forma controlada. Al laboratori normalment s'utilitzen per a escalfar material vítri o el seu contingut.



Figura 17 - Placa calefactora

Aquest consta d'un selector de potència que permet ajustar la temperatura i d'un agitador magnètic permetent que el líquid escalfat s'agiti de forma automàtica si introduïm un petit imant.

Es caracteritza per unes dimensions de 300x300 mm, aproximadament, i una superfície de ceràmica capacitada per a resistir l'atac de les substàncies químiques que es puguin vessar. Permet la realització d'assajos a temperatures de fins 350°C. No obstant, als experiments realitzats per a aquest projecte no s'ha passat de 220°C.

5.6 Aparell Setsys

Es tracta d'una eina que disposa de diferents mòduls de mesura dels quals s'utilitzaran l'anàlisi tèrmica diferencial (DTA) i la termogravimetria (TGA). L'aparell en qüestió està format per un forn que permet el control de l'atmosfera segons l'interès de l'usuari. Està proveït d'un monitor per mitjà del qual es pot programar la temperatura a la que es vol que arribi el forn i la velocitat d'escalfament entre altres paràmetres.



Figura 18 - Foto de l'equip Setsys del laboratori

S'utilitza el SETSYS de la figura 18 de la marca Setaram. Aquest disposa de dues entrades de gas una anomenada carrier i l'altra auxiliar. La primera correspon a l'entrada del gas que té la funció d'escombrar els gasos del forn per tal que no entrin a la balança, el cabal d'aquest es regulat per la interfície del programa del Setsys. És important que es porti a terme l'escombrat d'aquests gasos perquè la balança es pot veure afectada negativament, degut a que per només poden passar-hi gasos inerts i secs. Per altra banda, l'entrada auxiliar de gas ha de ser regulada per mitjà d'un cabalímetre exterior.

L'aparell en qüestió serà utilitzat per a analitzar, a través d'assajos d'anàlisi tèrmica diferencial i termogravimetria, els productes que es van obtenint a mesura que es va realitzant el procés experimental. Dóna resultats de gran precisió tot i que requereix d'un temps d'estabilització elevat en ser un forn de disseny vertical. Al seu disseny vertical se li ha de sumar el fet de tenir un portaobjectes amb un braç molt llarg, el que provoca un moviment pendular quan es col·loca el gresol i que, amb les petites vibracions produïdes en introduir el portaobjectes a l'interior del forn, agafen intensitat.

En tractar-se d'un forn que pot arribar a altes temperatures necessita un sistema de refrigeració. En aquest cas està format per un circuit d'aigua que utilitza argó com a gas protector.

5.7 Difractòmetre de raigs X

El difractòmetre de raigs X és un instrument que permet la identificació de les estructures cristal·lines, basat en la difracció segons la Llei de Bragg. El funcionament d'aquest aparell s'explicarà de manera més extensa a l'apartat 7.3.

En aquest projecte s'ha utilitzat, per a l'anàlisi dels diferents productes obtinguts durant el procediment experimental, el difractòmetre tipus Bruker D8 Advance, amb la configuració Theta-2Theta amb el mode de Reflexió. L'ànode d'aquest és de coure i es troba equipat amb un monocromador secundari.

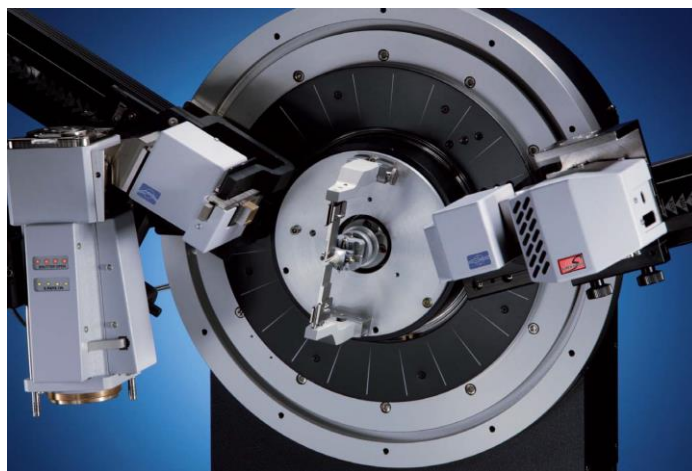


Figura 19 - Imatge del Bruker AXS D8 Advance

5.8 Espectròmetre de rajos infrarojos (IR)

L'IR és un aparell que permet caracteritzar els compostos orgànics en mostres líquides, aquoses o bé, sòlides. Es tracta d'una eina molt útil a l'hora de determinar els compostos d'una mostra gràcies a que cada substància té un espectre infraroig que la caracteritza. No obstant, no s'acostuma a fer ús de l'IR per a anàlisis quantitius en presentar una baixa sensibilitat. Aquesta tècnica s'empra tant per a la identificació com per al control de qualitat de diferents materials, ja siguin matèries primeres o productes elaborats.



Figura 20 - Imatge de l'espectròmetre IR

L'equip IRFT utilitzat és de la marca Mattson, model Galaxy 5000 i es troba als laboratoris del Departament d'EQATA.

5.9 Instrumentació addicional

-Mortor d'Àgata



Figura 21 – Foto del morter d'àgata del laboratori

-Microbalança de precisió (mg)



Figura 22 - Foto de la microbalança de precisió del laboratori

-Balança analítica (g)



Figura 23 - Foto de la balança analítica del laboratori

-Termoaparell



Figura 24 - Imatge del termoaparell

-Formador de pastilles



Figura 25 - Foto del formador de pastilles del laboratori

6 DESCRIPCIÓ DEL MÈTODE EMPRAT

En aquest apartat es detallarà el procés experimental que s'ha portat a terme per a l'obtenció d'YBa₂Cu₃O₇ i de GdBa₂Cu₃O₇. Com s'ha vist en l'apartat 4.8.3 el mètode emprat és el mètode de dipòsit del polímer assistit o, com s'ha nomenat en el present projecte mètode de deposició per via dissolució-polimerització. Per tal d'obtenir uns resultats satisfactoris s'ha fet una recerca bibliogràfica sobre l'obtenció de pólvores superconductores d'alta temperatura (Patta et al., 2008). La raó per la qual s'ha decidit aplicar aquesta tècnica és que permet la síntesi del producte final amb gran puresa amb temps i temperatures més reduïts que els altres mètodes de síntesi d'òxids que s'han estudiat.

El mètode via dissolució-polimerització emprat es basa en l'obtenció de solucions estequiomètriques dels cations. Posteriorment, aquestes solucions seran tractades tèrmicament per a obtenir el producte desitjat. Un dels avantatges clau és el fet que per naturalesa la solució és homogènia permetent treballar amb menors temperatures. La solució de partida es prepararà per mitjà d'una dissolució en àcid nítric dels òxids corresponents, a la que posteriorment se li afegirà un polímer que tindrà el paper d'atrapar els cations per a retardar el creixement de les partícules del precursor. La presència d'un medi àcid és necessària per a que els òxids reaccionin i es formin els corresponents nitrats de molta major solubilitat. S'ha optat també per l'ús d'àcid nítric degut que quan es descompon tèrmicament no deixa residus sòlids, els quals provocarien l'obtenció d'un òxid superconductor de baixes prestacions.

Per a realitzar la part experimental d'aquest estudi, s'utilitzen com a reactius de partida òxids i carbonats dels elements que constituïran el producte final en proporcions estequiomètriques. Aquests es mesclaran amb un àcid que tingui la propietat de descompondre's a alta temperatura sense deixar residus sòlids i així obtenir un producte homogeni, tant en les fases intermèdies com al final del procediment. A més a més, com ja s'ha vist, es mesclarà amb un polímer orgànic que, a més d'ajudar a obtenir una mida de gra el més petita possible, farà que la dissolució sigui més homogènia en dificultar la precipitació per separat dels nitrats, especialment del nitrat de bari que és menys soluble.

La solució obtinguda es sotmetrà a un tractament tèrmic de 400°C en una atmosfera d'aire durant un temps de 45 minuts. L'objectiu d'aquest tractament és pirolitzar els

nitrats que tenim en solució conjuntament amb el polímer. El resultat final són unes pólvores totalment negres. Aquestes haurien de correspondre als òxids inicials però amb una mida de gra molt més reduïda, sense presència de nitrats ni aigua. Com es pot observar, la finalitat d'aquest tractament tèrmic intermedi no és altra que reduir la mida dels cristalls dels reactius inicials per tal d'assegurar que reaccionin entre ells de manera efectiva. Cal esmentar que la mida del gra ha de ser tan petita com sigui possible per tal d'afavorir i facilitar la difusió, per aquesta raó a vegades és necessari moldre el producte intermedi amb la finalitat de maximitzar el contacte entre els grans.

Un cop obtingudes les pólvores dels òxids amb una mida de cristall inferior, es procedirà al següent i últim pas: tractament tèrmic a alta temperatura. Les pólvores obtingudes seran tractades tèrmicament en una atmosfera inert (argó) però a temperatura més elevada, de l'ordre de 750-850°C, i durant un període més llarg de temps, mínim 60 minuts. Com a resultat s'han d'haver sintetitzat les pólvores de superconductors d'alta temperatura: YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇.

No obstant, tot i la senzillesa del procés, com és d'esperar en qualsevol procediment experimental, es poden trobar contratemps, com per exemple que no s'hagi escalfat suficient o durant suficient temps i hi hagi presència de carbonat, així com que les pólvores del tractament tèrmic intermedi no tinguin una mida de gra més reduïda, entre d'altres. Per aquesta raó durant tot el procés, es realitzen anàlisis tant del procés (TGA/DTA) com dels diferents productes que es van obtenint. En base als resultats obtinguts, s'han variat els paràmetres de la reacció (concentracions, temperatures, etc) i dels tractaments tèrmics (atmosfera, temperatura, temps, etc) fins que s'ha trobat el camí més òptim per a l'obtenció del producte final.

Més detalladament, per a dur a terme l'anàlisi del procediment de síntesi es definiran els factors que s'han d'estudiar. Es pot dir que el procediment és format per tres etapes característiques: la dissolució, el tractament tèrmic primari i el tractament tèrmic d'alta temperatura. A la primera etapa es dissolen els precursors i s'estabilitza la solució de partida, així que dos dels factors importants són la concentració de cations en el medi i el pH d'aquest. Per el que respecta al primer tractament tèrmic, cal destacar la importància del volum de solvent ja que s'ha d'assegurar que els òxids quedin dissolts, raó per la qual és comú augmentar la quantitat d'aquest. Finalment, per a dur a terme el procés de combustió el paràmetre que juga el paper més important es considera la temperatura, ja que és determinant en la mida final del cristall.

6.1 Caracterització dels productes de partida

Anteriorment s'ha descrit el procediment experimental que es segueix en aquest estudi per a obtenir pólvores d'òxids superconductors d'alta temperatura. En aquest subapartat es procedeix a concretar la quantitat estequiomètrica que es necessita dels òxids i els carbonats implicats per a la síntesis d' YBa₂Cu₃O₇ i de GdBa₂Cu₃O₇ (Patta et al., 2008). Així com l'especificació del polímer que s'afegirà posteriorment a la dissolució de partida i, que realitza la funció de cohesió entre els òxids i l'àcid que farà de solvent d'aquests. El polímer (Serradilla et al., 2002) té el paper d'agent quelant explicat al subapartat 4.8.3 dins de la teoria de Werner.

6.1.1 Determinació del polímer

En l'experiment realitzat s'ha optat per la utilització del polímer anomenat polietilenglicol (PEG). Aquest és soluble en aigua, tot i que en variar la temperatura es poden formar fases riques o pobres del polímer en qüestió. Aquest fet es deu a que es troba compost per grups hidrofòbics de metilè al llarg de la seva cadena intercalats amb els grups hidrofílics d'èter o alcohol. En les aplicacions químiques el PEG agafa el comportament de co-dissolvent proporcionant una polaritat en la dissolució, el que implica un augment de la solubilitat de les molècules orgàniques i dels cations. Es tracta d'un polímer estable en condicions oxidants i s'ha utilitzat en química orgànica amb agents estequiomètrics oxidants. A més a més, ha de complir la característica de descompondre's totalment a temperatures no molt elevades (350°C) ja que si quedessin residus d'aquest pot suposar un problema a l'hora de sintetitzar òxids superconductors d'alta temperatura.

Per les qualitats que s'han vist gràcies a la recerca bibliogràfica, es considera que el polietilenglicol es tracta d'un bon candidat per a cohesionar els òxids i facilitant una dissolució inicial homogènia. No obstant, abans de prendre una decisió definitiva, es va procedir a fer un estudi de termogravimetria amb la finalitat d'observar la descomposició massica del PEG en funció de la temperatura. Amb aquesta tècnica es podrà realitzar l'anàlisi de la mostra que es sotmetrà a un programa de temperatura controlat en una atmosfera específica. El resultat final de l'assaig és una corba a on queda representada la pèrdua de massa front al temps o la temperatura, d'aquesta manera es detectarà el processos on es produeixen variacions de la massa (descomposició, sublimació, reducció, desorció, absorció, etc.). D'aquesta manera es confirmarà que aquest polímer no deixarà residus finals quan es vulgui sintetitzar l'òxid.

6.1.1.1 Estudi de termogravimetria del PEG

Es disposa de dues mostres, una corresponent al PEG pur en estat sòlid i l'altra al PEG dissolt en aigua en una concentració del 30%. Es procedirà a escalfar cada mostra fins a una temperatura de 350°C (temperatura a la qual es degradaria el PEG) a una velocitat d'escalfament de 20 K/min. Un cop finalitzat el tractament tèrmic es mesura quina quantitat de residu queda. Cal incidir que el tractament tèrmic (TGA) es comença a 100°C ja que és la temperatura d'ebullició de l'aigua i interessa que aquesta s'evapori per a analitzar el comportament del PEG.

- Descomposició del PEG sòlid pur

Per a realitzar aquest assaig es disposarà d'un gresol d'alúmina ja que aquest tipus de material té la capacitat de resistir altes temperatures. En ell es dipositarà una petita quantitat de PEG sòlid en el seu estat pur. A continuació es mostren els pesos corresponents a l'experiment mesurats amb la microbalança (taula 1).

Estudi de termogravimetria					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
PEG sòlid pur	100-350	20	aire	6.620	0.019

Taula 1 - Dades de l'estudi de termogravimetria del PEG sòlid pur

Amb les dades de la taula es pot obtenir el tant per cent de residu que queda un cop finalitzat el tractament tèrmic. Aquest càlcul es farà respecte el carboni ja que, al tractar-se d'una combustió, és l'únic element que queda després de la reacció. A continuació es detalla el càlcul:

Massa inicial de PEG: 6,62 mg

Massa molecular del carboni: 12 Da*

*Da correspon a l'abreviació de la unitat de mesura anomenada Daltons la qual correspon a la unitat de massa quantificada.

Fórmula química PEG: $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$

Per al càlcul de la massa molecular d'una unitat del PEG es suposarà $n=1$, així es sabrà quants àtoms conté de cada element. Aleshores, la formulació química d'aquest serà: C₂H₆O₂, amb la qual es calcula la seva massa molecular:

Massa molecular d'una unitat del PEG: 44 Da*

S'observa que inicialment per 1 mol de PEG corresponen 2 mols de carboni. Amb aquesta relació s'arriba a la quantitat de carboni que es té a l'inici de la reacció de combustió:

$$6,62 \text{ mg PEG} \cdot \frac{24 \text{ mgC/mmol}}{44 \text{ mg de PEG/mmol}} = 3,61 \text{ mg C}$$

Finalment, si es divideixen els mil·ligrams de residu final (Taula 1) entre aquests mil·ligrams de carboni inicials s'obtindrà el tant per cent de carboni residual:

$$\% \text{ residu} = \frac{0,019 \text{ mgC}}{3,61 \text{ mgC}} * 100 = 0,53 \%$$

- Descomposició de la dissolució de PEG del 30%

Estudi de termogravimetria					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
PEG en dissolució (30%)	100-350	20	aire	17.180	0.479

Taula 2 - Dades de l'estudi de termogravimetria del PEG en dissolució (30 %)

Tal i com s'ha fet amb el PEG en estat sòlid, s'obtindrà el tant per cent de residu que queda un cop finalitzat el tractament tèrmic. Aquest càlcul es farà respecte el carboni ja que, al tractar-se d'una combustió, és l'únic element que queda després de la reacció. No obstant, en aquest cas s'ha de tenir en compte que, al tractar-se d'una dissolució, la massa inicial no només conté el PEG sinó que conté aigua més el PEG dissolt en un 30%. És a dir, a la realitat la quantitat total de PEG en la dissolució és només un 30%. Per tant les dades necessàries per al càlcul del tant per cent de residu són:

$$\text{Quantitat de PEG en la mostra} = 17,18 \cdot 0,3 = 5,154 \text{ mg}$$

Massa inicial PEG: 5,154 mg

Massa molecular carboni: 12 Da

Fórmula química PEG: $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$

Per al càlcul de la massa molecular d'una unitat del PEG es suposarà $n=1$, així es sabrà quants àtoms conté de cada element. Aleshores, la formulació química d'aquest serà: C₂H₆O₂, amb la qual es calcula la seva massa molecular:

Massa molecular d'una unitat del PEG: 44 Da

S'observa que inicialment per 1 mol de PEG corresponen 2 mols de carboni. Amb aquesta relació s'arriba a la quantitat de carboni que es té a l'inici de la reacció de combustió:

$$5,154 \text{ mg PEG} \cdot \frac{24 \text{ mgC}/\text{mmol}}{44 \text{ mg de PEG}/\text{mmol}} = 2,81 \text{ mg C}$$

Finalment, si es divideixen els mil·ligrams de residu final (Taula 2) entre aquests mil·ligrams de carboni inicials s'obtindrà el tant per cent de carboni residual:

$$\% \text{ residu} = \frac{0,479 \text{ mgC}}{2,81 \text{ mgC}} * 100 = 17 \%$$

Interpretació dels resultats

Analitzant els dos assajos realitzats, s'observa una gran diferència entre el tant per cent de residu obtingut per a les dues mostres, essent 0.53 % de residu per al PEG pur i 17% per a la dissolució del 30% de PEG. El segon assaig que s'ha fet es tracta d'una dissolució en aigua, la presència d'aquesta implica que per a que el PEG es pugui pirolitzar primer s'ha d'evaporar el líquid. Com es sap, l'aigua no comença a evaporar fins que arriba a 100°C fet que provoca que es necessiti més temps per a que el PEG descompongui completament.

Per a poder interpretar més detalladament aquests resultats a continuació es mostren els termogrames obtinguts.

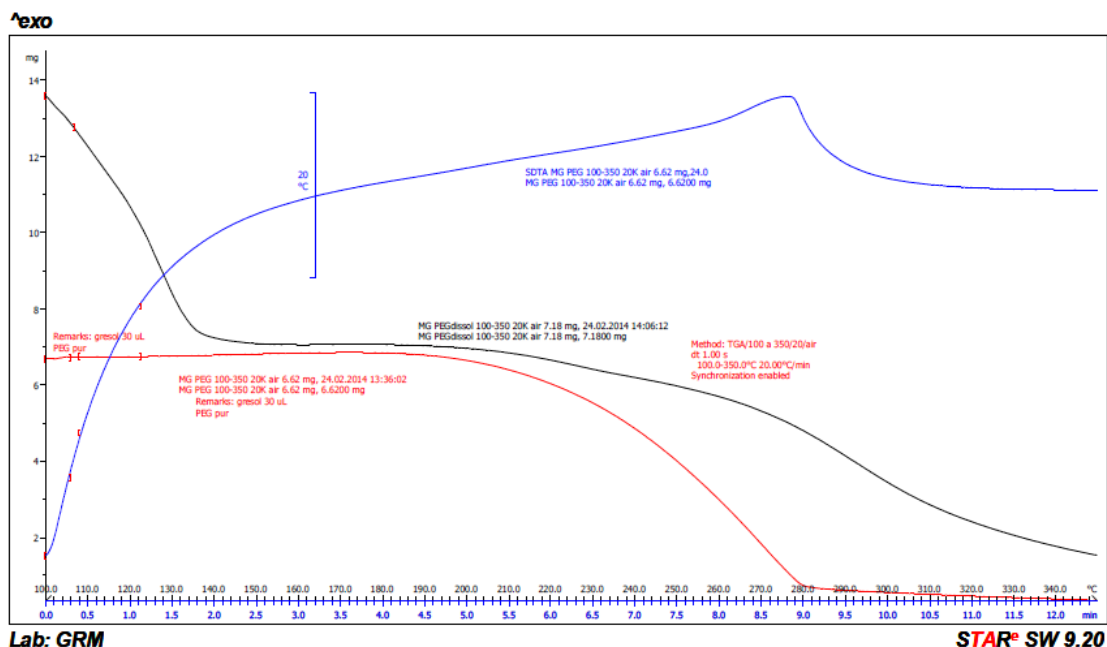


Figura 26 - Representació dels termogrames corresponents al PEG en dissolució al 30% (negre) i al PEG pur (vermell)

Corba del PEG en una solució al 30% en aigua (Corba de color negre)

Analitzant el termograma (figura 26) detalladament, s'observa que entre els 100 i els 130 °C la mostra experimenta una pèrdua de massa important. Això es deu a que, tal i com s'ha comentat amb els resultats del tant per cent de residu final, al tractar-se d'una dissolució en aigua primer s'ha d'evaporar aquesta i, com ja es sap l'aigua evapora a partir dels 100°C. Llavors es pot afirmar que aquesta gran pèrdua de massa correspon a l'evaporació de l'aigua present en la dissolució. Per el que respecta a la pèrdua de massa del PEG, es pot veure com la major pèrdua de massa es produeix entre els 200 i 315°C. Passats els 315°C continua perdent massa però en menys quantitat, es dedueix

que si es continués escalfant el residu que ha quedat a l'experiment es descompondria totalment.

Corba del PEG pur (corba de color vermell)

Per altra banda, la mostra de PEG pur no presenta una pèrdua de massa entre els 100 i 190 °C, el que significa que no hi ha presència d'aigua o que hi havia tan poca quantitat que no és apreciable. No obstant, s'observa una gran pèrdua de massa entre els 190 i 280°C, aquesta correspon a la degradació del PEG. A partir dels 280°C la pèrdua no és tan important però s'observa com quan s'arriba als 350°C gairebé es podria considerar que el PEG s'ha descompost totalment. De fet la massa del residu final que s'ha obtingut pesant a la microbalança ha sigut de 0.019 mg, és a dir, un valor molt pròxim a zero.

6.1.2 Determinació de l'àcid

En el present apartat s'especificarà un paràmetre important en la influència en el pH del medi: l'àcid. Aquest és l'encarregat d'evitar una precipitació prematura, ja que segons el pH del medi que s'obtingui amb l'àcid es poden tenir problemes d'insolubilitat de les espècies provocant l'obtenció de precursors amb la mida de cristall més gran.

Per al procés experimental realitzat s'ha optat per a la utilització d'àcid nítric (HNO₃) en una concentració del 68% (taula 3). Els òxids metàl·lics i carbonats que s'empren reaccionen amb l'àcid nítric donant lloc a nitrats. Posteriorment, durant el primer tractament tèrmic, aquests nitrats s'encarregaran d'oxidar tot el PEG per a donar lloc als òxids i carbonat inicials però amb una disminució de la mida dels cristalls. És important l'ús d'un àcid que no deixi residu sòlid ja que repercutiria en la qualitat de l'òxid superconductor d'alta temperatura final.

Característiques de l'àcid nítric (HNO₃)		
Pes molecular [mg/mmol]	Concentració [%]	Densitat [mg/μl]
63	68	1.4

Taula 3 - Característiques de l'àcid nítric emprat

6.1.3 Determinació dels òxids

Els òxids i carbonat que s'han utilitzat varien lleugerament segons es vulgui obtenir YBa₂Cu₃O₇ o GdBa₂Cu₃O₇. En el primer la base és l'òxid d'itri (Y₂O₃) i, en el segon es canvia aquest òxid per l'òxid de gadolini (Gd₂O₃). Pel que respecta als altres components

d'aquests superconductors, seran els mateixos en ambdós casos: òxid de coure (CuO) i carbonat de bari (BaCO₃).

6.2 Preparació de la dissolució precursora del superconductor

Tal i com s'ha vist, la caracterització dels reactius és imprescindible per a obtenir l'estequiometria correcta del compost desitjat. En la dissolució que es prepararà han d'haver cations corresponents als òxids que han d'estar en relació estequiomètrica en una solució nítrica. Els reactius més adequats són els nitrats dels cations involucrats, ja que en posseir una alta solubilitat permeten l'obtenció d'una solució en concentracions adequades en volums petits per a aconseguir alguns grams del material desitjat. Els nitrats, per norma general, són sals hidratades i altament higroscòpiques raó per la qual és important controlar el contingut d'aigua per a fer els càlculs estequiomètrics de manera correcta.

En definitiva, els materials es sintetitzen i es trien tenint molt en compte la morfologia, composició i l'estructura cristal·lina que millor s'adapti al l'ús que se li donarà al superconductor. A continuació es detallaran els passos seguits per a realitzar la solució precursora.

Tornant al procés experimental, la solució que s'ha de preparar per tal d'obtenir YBa₂Cu₃O₇ està composta per diferents òxids dissolts en àcid nítric, degut a que per a què reaccionin correctament els òxids hi ha d'haver la presència d'un medi àcid que els proporcioni solubilitat. Posteriorment, aquesta solució es mescla amb el PEG.

Abans de començar la part de laboratori s'ha de concretar quina quantitat es necessita de cada element. La manera d'obtenir aquests resultats no és altra que estudiant la reacció estequiomètrica de cada compost. En primera instància, s'establirà la quantitat de mols de cada òxid necessària per a obtenir YBa₂Cu₃O₇.

S'observa, per mitjà de la fórmula química, que per a obtenir 1 mol de YBa₂Cu₃O₇ es necessiten: 1 mol d'itri, 2 mols de bari i 3 mols de coure. Amb aquesta informació es pot plantejar la reacció estequiomètrica per a cada òxid i, calcular la quantitat necessària tal i com es podrà veure a continuació.

Per a cada element, el primer que s'ha de fer és calcular la massa molar de l'aliatge per a obtenir les masses respectives. Es seguirà la següent equació de manera generalitzada:

$$M_m = a_1 \cdot P_{m1} + a_2 \cdot P_{m2} + \dots + a_i \cdot P_{mi} \quad (\text{Eq. 1})$$

a_i: part proporcional de cada element

P_{mi}: pes molecular de cada component

M_m: massa molar (mg/mmol)

Seguidament es mostren els resultats obtinguts:

Y₂O₃



Amb la reacció plantejada es dedueix, que si es necessita 1 mmol d'itri per a obtenir YBa₂Cu₃O₇, es necessitaran 3 mmols d'HNO₃. Una altra dada necessària és el pes molecular de Y₂O₃, aquest s'ha obtingut per mitjà de l'equació 1 i té un valor de 225.8 mg/mmol. Amb l'ajuda d'aquestes dades es procedeix a realitzar els càlculs pertinents per a preparar la dissolució necessària:

-Càlcul de la quantitat de Y₂O₃

$$1 \text{ mmol Y}_2\text{O}_3 \cdot \frac{225,8 \text{ mg Y}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol Y}_2\text{O}_3} = 112,9 \text{ mg Y}_2\text{O}_3 \approx 113 \text{ mg Y}_2\text{O}_3$$

-Càlcul de la quantitat d' HNO₃*:

$$3 \text{ mmol HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ mg HNO}_3}{1 \text{ mmol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ mg solució}}{68 \text{ mg HNO}_3} \cdot \frac{1 \mu\text{l}}{1,4 \text{ mg}} = 198,53 \mu\text{l HNO}_3 \approx 200 \mu\text{l HNO}_3$$

*Les dades del HNO₃ emprades es troben detallades a la taula 3

Per a assegurar que la reacció es completa al 100% es majorarà el valor de la quantitat d'àcid que s'utilitzarà un 10%:

$$200 \mu\text{l HNO}_3 \cdot 1,1 = 220 \mu\text{l HNO}_3 \approx 225 \mu\text{l HNO}_3$$

BaCO₃



Amb la reacció plantejada es dedueix que si es necessiten 2 mols de bari, en contrapartida, es necessitaran 4 mols de HNO₃. Pel que respecta al pes molecular del BaCO₃, aquest s'obté per mitjà de l'equació 1 i té un valor de 197.3 mg/mmol. Amb l'ajuda d'aquestes dades es procedeix a realitzar els càlculs pertinents per a preparar la dissolució necessària:

Dades necessàries:

Pes molecular BaCO₃ = 197,3 mg/mmol

-Càlcul de la quantitat de BaCO₃:

$$2 \text{ mmols BaCO}_3 \cdot \frac{197,3 \text{ mg BaCO}_3}{1 \text{ mmol BaCO}_3} = 394,6 \text{ mg BaCO}_3$$

-Càlcul de la quantitat d' HNO₃:

$$4 \text{ mmols HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ mmg HNO}_3}{1 \text{ mmol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ mg solució}}{68 \text{ mg HNO}_3} \cdot \frac{1 \mu\text{l}}{1,4 \text{ mg}} = 264,71 \mu\text{l HNO}_3 = 265 \mu\text{l HNO}_3$$

Per a assegurar que la reacció es completa al 100% es majora aquest valor un 10%:

$$265 \mu l HNO_3 \cdot 1,1 = 291,5 \mu l HNO_3 \approx 300 \mu l HNO_3$$

Inicialment, a la dissolució s'afegiran 5 ml d'aigua per a facilitar la dissolució del nitrat de bari (Ba(NO₃)₂).

CuO



Amb la reacció plantejada es dedueix que si es necessita 3 mmol de coure per a obtenir YBa₂Cu₃O₇ es necessitaran 6 mmols de HNO₃. El càlcul del pes molecular del CuO, es calcula per mitjà de l'equació 1 i té un valor de 79.5 mg/mmol. Amb aquestes dades es procedeix a realitzar els càlculs pertinents per a preparar la dissolució necessària:

-Càlcul de la quantitat de CuO:

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

-Càlcul de la quantitat d' HNO₃:

$$6 \text{ mmols HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ mmg HNO}_3}{1 \text{ mmol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ mg solució}}{68 \text{ mg HNO}_3} \cdot \frac{1 \mu\text{l}}{1,4 \text{ mg}} = 397,10 \mu\text{l HNO}_3 \approx 400 \mu\text{l HNO}_3$$

Per a assegurar que la reacció es completa al 100% es majorarà aquest valor un 10%:

$$400 \mu\text{l HNO}_3 \cdot 1,1 = 440 \mu\text{l HNO}_3 \approx 450 \mu\text{l HNO}_3$$

PEG

Per separat, es prepararà la dissolució de PEG en aigua amb una concentració del 30%. Com s'ha vist es necessiten 1 mmol d'Y³⁺, 2 mmol de Ba²⁺ i 3 mmol de Cu²⁺ per a sintetitzar l'òxid final. Llavors es pot dir que en la solució es tindrà un total de 6 mmol de cations (M⁺). El PEG és un polímer que forma corones i, per a que aquestes es formin, cal un mínim de 4 mmols d'unitats del polímer -(CH₂-CH₂-O-). S'obté que en total es necessiten 24 mmol de PEG.

-Càlcul de la quantitat de PEG sòlid

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

Si el pes molecular del PEG (C₂H₆O₂) és de 44 mg/mmol, la quantitat de PEG continguda en 24 mmol serà:

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

Un cop s'han calculat les quantitats estequiomètriques per a cada reactiu es pesaran a la balança analítica de precisió ± 0.0001 g. Amb els materials necessaris preparats i a l'abast s'inicia el procés experimental.

En una proveta es dipositen els 1056 mg de PEG sòlid, també s'afegiran 2.5 ml d'aigua destil·lada. D'aquesta manera s'obté una dissolució de PEG en un 30%. Per tal d'assegurar que quedi una dissolució homogènia s'escalfarà a 60°C durant el temps necessari per a que es dissolgui tot el PEG.



Figura 27 - Foto de la dissolució de PEG escalfant-se a la placa calefactora a 60 °C

Mentre es va dissolent el PEG, es duran a terme conjuntament en la mateixa proveta les dissolucions de CuO i Y₂O₃ amb àcid nítric. Per altra banda, la dissolució de BaCO₃ es realitzarà per separat degut a que emulsiona a l'oxigenar-se. Cal prendre mesures de seguretat, procurant que l'àcid sigui l'últim compost que es vesi lentament a la proveta. Aquest pas és important degut a que, si primer es diposita l'àcid concentrat, quan s'afegís l'aigua la mescla es podria escalfar arribant a l'ebullició provocant esquitxos.

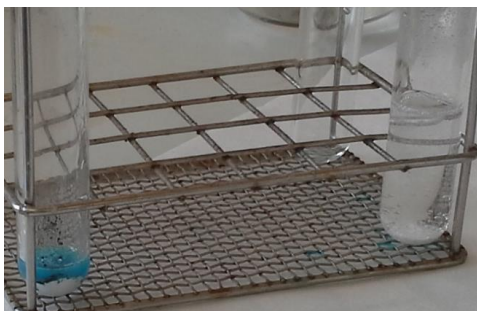


Figura 28 - A l'esquerra, es veu la proveta amb la mescla d'òxids d'itri i coure amb l'HNO₃. A la dreta es té la proveta amb la mescla de BaCO₃ amb l'HNO₃

Per tal d'accelerar les reaccions escalfarem les dues dissolucions, començant a 60 °C fins a 80°C aproximadament. D'aquesta manera, el que s'aconsegueix és que la reacció es vagi clorificant i reaccioni del completament.



Figura 29 - Foto de les dissolucions escalfades en la placa calefactora a 60 °C

Quan es tinguin totes les solucions preparades i amb un aspecte homogeni, el següent pas serà mesclar-les. Per fer-ho, s'agafa la dissolució de PEG i es vesa dins de la proveta que conté la dissolució de CuO i Y₂O₃. Posteriorment, s'afegirà la dissolució de BaCO₃. S'observa que la solució queda molt tèrbola, segurament degut a que els cations d'itri (Y³⁺) o de bari (Ba²⁺) no s'han dissolt del tot donant lloc a precipitats. El més segur és que el precipitat provingui del carbonat de bari, aquest es tracta d'un compost molt estable el que fa que sigui poc soluble. L'únic que es pot afirmar que sí s'ha dissolt és el CuO ja que al preparar la seva dissolució amb l' HNO₃ s'ha obtingut una solució de color blau intens. Aquest color indica que s'ha dut a terme la reacció d'oxidació del CuO.

Es va estar discutint sobre quina podia ser la causa per la qual la dissolució final no fos homogènia i sense precipitats, entre una d'elles estava la possibilitat de que el medi no fos prou àcid. Es va procedir a fer la comprovació de l'acidesa amb un paper indicador i es va veure que la dissolució era prou àcida.



Figura 30 - Paper indicador. El color vermell indica un medi molt àcid

Aleshores es va procedir a escalfar la mescla a 90°C . Finalment, la suspensió que segurament era de nitrat de bari, es va dissoldre obtenint una dissolució perfectament transparent de color blau amb una concentració final de 0.75 M en cations (6 mmols de cations en 8 ml).



Figura 31 - Fotos de la dissolució final totalment homogènia

Fins ara s'ha explicat el procés experimental per a obtenir l'òxid superconductor d'alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. No obstant, com s'ha detallat a l'abast del present projecte, també es realitzarà la sinterització del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Per a l'obtenció d'aquest últim es portarà a terme el mateix procediment però, tenint en compte que l'òxid d'itri es canvia per l'òxid de gadolini. Aleshores les quantitats dels productes de partida que

constitueixen la dissolució inicial seran les mateixes que les anteriors excepte per a al Gd₂O₃, com a conseqüència de que el seu pes molecular és superior que el de l'òxid d'itri. La quantitat necessària d'aquest nou òxid és:

Gd₂O₃



Amb la reacció plantejada es dedueix, que si es necessita 1 mmol de gadolini per a obtenir GdBa₂Cu₃O₇, es necessitaran 3 mmols d'HNO₃. Una altra dada necessària és el pes molecular de Gd₂O₃, aquest s'ha obtingut per mitjà de l'equació..... i té un valor de 362.6 mg/mmol. Amb l'ajuda d'aquestes dades s'obté el següent resultat:

$$1 \text{ mmol Gd}_2\text{O}_3 \cdot \frac{362.6 \text{ mg Gd}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol Gd}_2\text{O}_3} = 181.3 \text{ mg Gd}_2\text{O}_3$$

El fet d'utilitzar el gadolini pot ser un aspecte positiu, ja que en tenir un pes molecular superior a l'itri els seus enllaços vibraran menys i conseqüentment serà més estable en la conducció.

6.3 Primer tractament tèrmic

En aquesta part del procés es parteix de la dissolució de nitrats amb PEG que s'ha preparat a l'apartat 6.2. L'objectiu de sotmetre aquesta solució a un tractament tèrmic no és altre que evaporar els líquids, tals com l'aigua, i que el PEG s'oxidi gràcies als nitrats deixant com a resultat uns nous òxids amb una mida de cristall més reduïda respecte als sòlids inicials. Per a aconseguir-ho es fa ús d'un bloc escalfador Kjeldhal, que permetrà realitzar un tractament de 400°C aproximadament durant un temps de 45 minuts. Durant el tractament tèrmic es genera carboni (C), aquest serà eliminat en forma de CO₂ sempre que es mantingui en un forn que estigui prou ventilat com per a que es formi una atmosfera oxidant. A la temperatura que es treballa (400 °C) no es pot

assegurar que no quedin sense reaccionar els precursors, sobretot si s'han format carbonats durant el procés.

Un cop transcorregut el temps corresponent al tractament tèrmic, s'observa que el residu que ha quedat són unes pólvores, completament sòlides, seques i de color negre amb un pes de 606 mg. Aquest pes és compatible amb el producte buscat YBa₂Cu₃O₇, del qual sabem que d'1 mmol correspon a 666 mg.



Figura 32 - Fotos de les pólvores obtingudes un cop s'ha tractat la dissolució a 400 °C

Abans de continuar amb el procediment, és interessant que es molguin aquestes pólvores per a aconseguir una barreja més íntima entre els òxids, facilitant la condició necessària per a què les pólvores reaccionin entre si: la difusió atòmica. És important que els materials emprats en aquest pas no introdueixin contaminants, per aquesta raó el morter d'àngata és un bon candidat.

6.4 Segon tractament tèrmic d'alta temperatura

Com s'ha vist a l'apartat 6.3 és probable que, per a temperatures inferiors a 500 °C, no reaccionin tots els precursors i hi hagi la presència de carbonats. Per a aconseguir l'òxid superconductor d'alta temperatura (YBCO) s'ha de programar un tractament tèrmic que oscil·li entre els 750 °C i els 850 °C, d'aquesta manera, s'assegura que la reacció dels precursors sigui completa sense que quedin residus que malmetin les prestacions del superconductor en qüestió. No obstant, cal tenir en compte que aquest tractament té un inconvenient i és que, en aquest interval de temperatures (750/850 °C), pot tenir lloc el creixement de la mida del gra degut a que a alta temperatura augment la difusió existent.

En resum, el segon tractament tèrmic és l'últim pas definitiu per a l'obtenció de les pólvores de l'òxid superconductor d'alta temperatura. Es realitza un escalfament entre 750/850°C durant un temps 60 minuts, a una velocitat d'escalfament de 10 K/min i amb una atmosfera inert controlada d'argó. El tractament es porta a terme en una atmosfera inert perquè quan es treballa amb temperatures superiors als 500 °C, l'òxid de bari (BaO) s'oxida amb l'oxigen de l'aire donant lloc al peròxid de bari (BaO₂), el qual no torna a descompondre's de nou a BaO fins passats els 800 °C.

Per a realitzar aquest tractament s'empra un forn d'alta temperatura que permeti treballar amb una atmosfera controlada. En aquest cas es vol aconseguir una atmosfera inert amb l'ajuda d'un gas poc reactiu com seria l'argó o el nitrogen, sent el primer el que s'utilitza en aquest procés. Per a propiciar l'atmosfera inert es connecta el tub que arriba al forn del gas argó a un cabalímetre amb el qual es controla el seu cabal, que en aquest s'estableix de 10 ml/min. Amb aquesta quantitat d'argó es pretén desplaçar tot l'aire fora del forn per el tub gran (figura 33) de manera que, tal i com s'esperava, es generi una atmosfera totalment inert. S'ha de tenir en compte que la densitat de l'argó és superior a la de l'aire i, per tant, per tal de desplaçar l'aire a fora es connecta el tub de l'entrada d'argó en el lloc adient per a que aquest surti pel tub més curt, aconseguint que l'aire pugi cap a dalt i surti pel tub llarg.



Figura 33 - Foto dels dos tubs, situats a la dreta, del forn d'alta temperatura per on surt i entra el gas argó



Figura 34 - Foto del dipòsit d'argó

Per a determinar quina serà la temperatura òptima a la qual s'obté YBCO, es realitzen una sèrie d'assajos en els quals es va variant la temperatura d'escalfament per tal d'estudiar com afecta aquesta a la puresa i a la mida de la partícula final. Primer es comença escalfant la mostra a 750°C durant un temps de 60 minuts (Patta et al., 2008). En base als resultats obtinguts es procedeix a augmentar o no la temperatura fins a un màxim de 850°C , a l'apartat 9.1.2 es poden veure els diferents assajos realitzats. A la bibliografia s'utilitza una atmosfera inert de N_2 però en el projecte s'ha optat per la utilització d'argó. Això no vol dir que l'experiment pugui donar mals resultats sinó tot el contrari, ja que el N_2 és més reactiu que l'argó i, per tant, aquest últim proporciona una atmosfera més inert.

Per a realitzar el tractament tèrmic cal col·locar en un gresol d'alúmina la mescla mòlta d'òxids sòlids i carbonat de bari, la qual s'ha obtingut en el primer tractament tèrmic. Posteriorment, es programarà el forn per a que escalfi a la temperatura desitjada (entre 750 °C i 850 °C) amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min durant un temps de 60 minuts. Com a resultat s'haurien d'obtenir les pólvores de l'òxid superconductor d'alta temperatura desitjat.

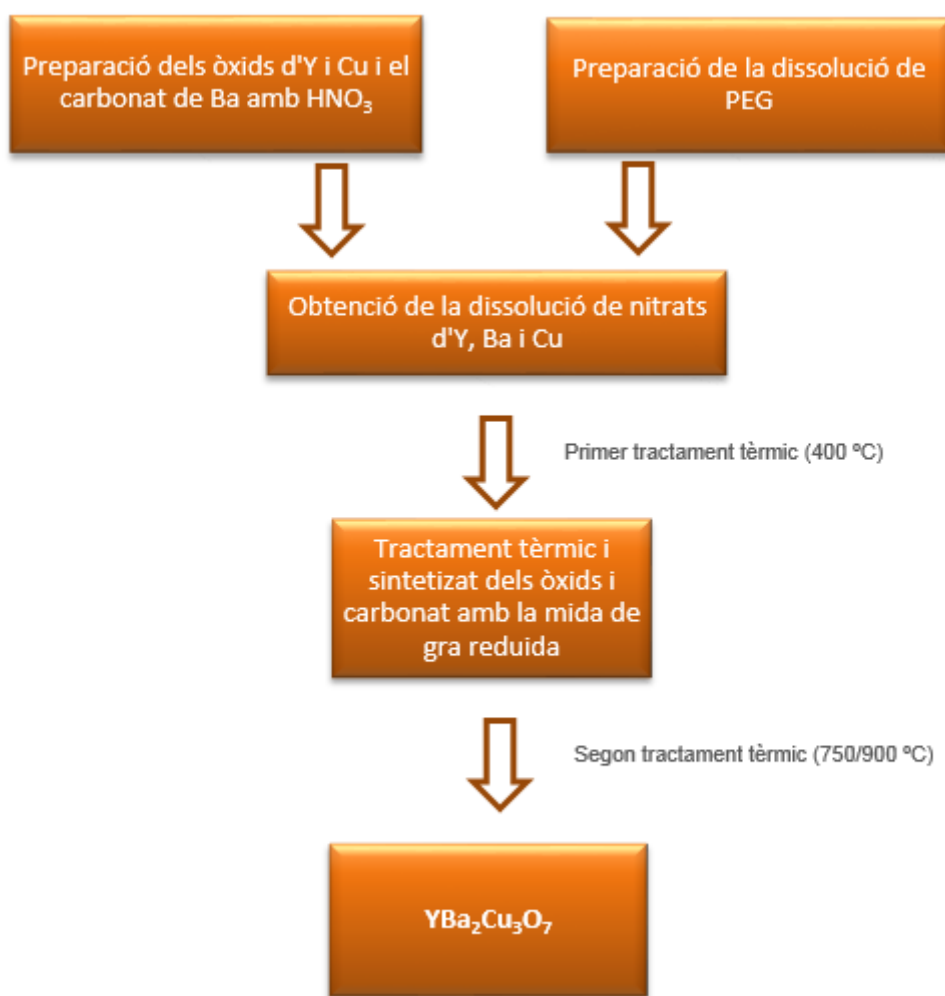


Figura 35 - Esquema del procediment que es segueix per a obtenir YBaCO

El més probable és que en el primer experiment realitzat no s'obtinguin els resultats desitjats. Per aquesta raó, tal i com ja s'ha comentat, durant tot l'assaig, es realitzen anàlisis tant del procés (TGA/DTA) com dels diferents productes que es van obtenint. En base als resultats obtinguts, es varien els paràmetres de la reacció (concentracions, temperatures, etc.) i dels tractaments tèrmics (atmosfera, temperatura, temps, etc.) fins

que es troba el camí més òptim per a obtenir YBCO. Aquests estudis es veuran més detalladament a l'apartat 7.

7 MÈTODES DE CARACTERITZACIÓ

En aquest apartat es farà una ressenya de les diverses tècniques de caracterització dels materials. L'objectiu no és altre que conèixer les propietats estructurals i químiques dels productes que es van obtenint a les diferents fases del procediment experimental, així com dels productes de partida. A continuació s'explicaran amb detall les tècniques de caracterització emprades.

7.1 Anàlisis tèrmiques

7.1.1 Termogravimetria

La termogravimetria (TG) es tracta d'un mètode senzill de mesura de la massa o de la pèrdua d'aquesta en sotmetre una mostra a un interval de temperatures controlat i en una atmosfera específica (argó, nitrogen, etc.). El canvi de massa a la mostra es mesura en una termobalança. La característica principal del mètode en qüestió és que només és útil per als processos a on es produeixen variacions de massa de la mostra degudes a la descomposició, sublimacions, reduccions, desorcions, etc. Però no és possible l'estudi de processos tals com fusions o transicions de fases.

Es pot programar l'interval de temperatures en el que es vol treballar segons convingui: temperatura constant (isoterma), escalfament a velocitat constant, refredament o una combinació dels anteriors. En aquest projecte, els estudis de termogravimetria realitzats s'han realitzat escalfaments a velocitats constants de 20 K/min.

L'atmosfera en la qual es sotmet la mostra a l'interval de temperatures que s'ha establert potser dinàmica o estàtica amb un cabal de gas concret i amb la possibilitat de variar aquests gasos (nitrogen, aire, argó, diòxid de carboni, hidrogen, etc.). D'aquesta manera s'ha pogut crear una atmosfera inert amb gas nitrogen que és la utilitzada en els assajos de termogravimetria.

La finalitat d'un estudi de termogravimetria és l'obtenció d'informació sobre el procés de degradació de la mostra. Aquesta informació és de gran importància a l'hora de realitzar els tractaments tèrmics ja que permet determinar la temperatura a la qual el tractament és efectiu. Així com les temperatures en les que tenen lloc les etapes intermèdies. Aquesta informació es veu reflectida en la corba que facilita el programa de l'aparell emprat: el SETSYS. Les pèrdues de massa que es van obtenint, i les temperatures

corresponents als diferents màxims presents a la corba, permeten conèixer les diferents etapes que es produeixen durant la descomposició tèrmica, així com les quantitats eliminades en cadascuna d'elles.

En els anàlisis de les mostres s'ha fet ús d'un analitzador termogravimètric SETSYS de la casa Setaram.

7.1.1.1 Interpretació de les corbes obtingudes per termogravimetria

Per a poder interpretar de manera més àgil els termogrames que s'obtenen als diferents assajos, es fa un recull de la interpretació de les corbes més característiques que es poden trobar.

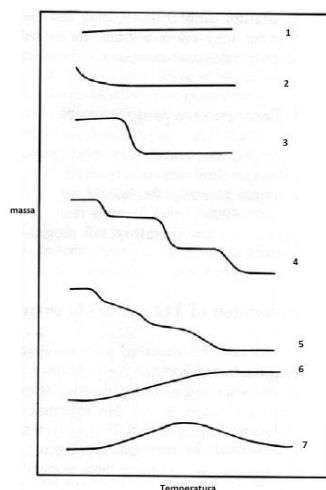


Figura 36 - Principals tipus de corbes termogravimètriques

A la primera corba (1) de la figura 36, la mostra no es descompondria amb pèrdua de productes volàtils en el rang de temperatura mostrat. Les reaccions que poden tenir lloc són transicions de fase, fusió i polimerització. A continuació d'aquesta, es pot apreciar una corba (2) que presenta una ràpida pèrdua de massa inicial. Aquesta pèrdua és característica de processos d'evaporació de fases líquides com, per exemple, l'aigua que pugui tenir la mostra.

La tercera corba (3) correspon a un procés de descomposició simple d'una determinada mostra. Aquesta és útil per a definir els límits d'estabilitat del reactant, determinar l'estequiometria i investigar la cinètica de les reaccions. A continuació d'aquesta es

representa una descomposició multietapa (4) amb etapes intermèdies relativament estables. Gràcies a aquesta quarta corba es podrien definir els límits d'estabilitat del reactant i els punts intermedis, i també l'estequiometria de la reacció tot i que és més complex. La cinquena corba (5) també mostra una descomposició multietapa però amb productes intermedis inestables, raó per la qual no es podria obtenir gaire informació sobre l'estequiometria de la reacció. Per altra banda, a la corba número sis (6) es pot observar un comportament totalment diferent a les anteriors corbes: es guanya massa. Aquest increment de massa és degut a la reacció que presenta la mostra amb l'atmosfera que l'envolta.

Finalment, la última corba (7) indica com el producte d'una reacció d'oxidació es descompon a elevades temperatures.

Un cop s'ha arribat a aquest punt, ja es disposa d'una base de coneixements per a poder fer una interpretació d'aquests tipus d'anàlisis.

7.1.2 Anàlisi tèrmica diferencial (DTA)

El DTA és una tècnica molt popular d'anàlisi tèrmic que permet mesurar les transicions endotèrmiques i exotèrmiques en funció de la temperatura. Per a obtenir aquestes transicions es mesura la diferència de temperatura entre la mostra a estudiar i una substància patró (tèrmica, física i químicament inert) en funció del temps o de la temperatura quan aquesta mostra es sotmet a un programa determinat de temperatura en una atmosfera controlada. D'aquesta manera s'obté la corba DTA, on l'àrea que es troba sota dels pics correspon a la calor total despesa o absorbida per la mostra. Si s'integra aquesta àrea es pot quantificar l'entalpia i també es pot conèixer el seu signe, podent identificar, d'aquesta manera, si es tracta d'un procés endotèrmic o exotèrmic.

Es tracta d'un mètode qualitatiu respecte a la calor, per exemple indica si el procés és molt o poc endotèrmic, si és exotèrmic, etc. I quantitatiu respecte de la temperatura, dóna el valor de la temperatura a la que ha tingut lloc un canvi energètic. D'aquesta manera es poden deduir les transformacions que s'han produït tals com les transicions vítries, de cristal·lització, de fusió o de sublimació.

7.1.2.1 Interpretació de les corbes DTA

Per tal d'aprendre a interpretar les corbes obtingudes per a un experiment DTA a la figura 37 es mostra una corba típica d'aquests processos.

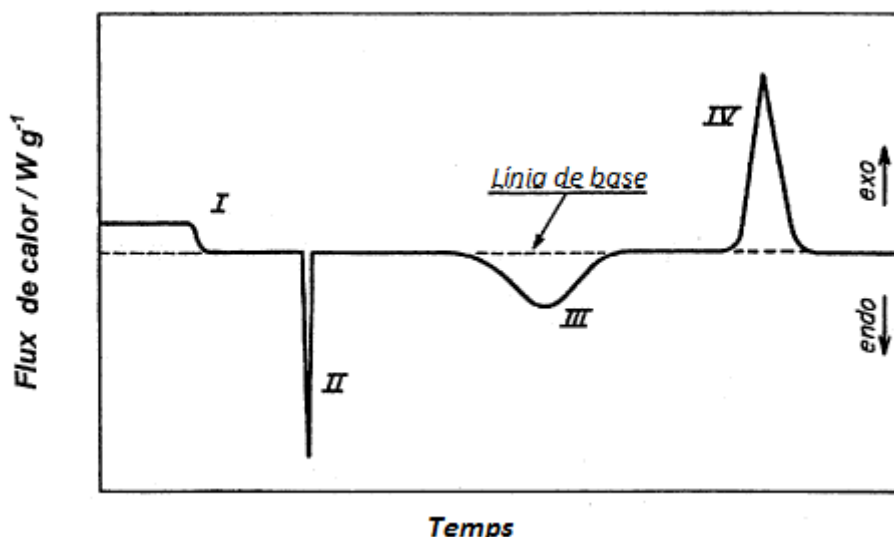


Figura 37 - Corba genèrica per a un tractament DTA

En aquesta corba es poden observar dos processos endotèrmics (I i II), els quals es caracteritzen perquè l' ΔH és positiu. Aquests podrien ser deguts a algun procés de fusió d'algun metall, per exemple. En canvi, el punt IV correspon a un procés exotèrmic que, al contrari dels processos endotèrmics es caracteritza per presentar un ΔH negatiu. Les reaccions d'oxidació serien un exemple d'aquest tipus de procés.

A partir d'aquí es farà la interpretació de les diferents corbes DTA que es vagin obtenint durant el procediment experimental.

7.2 Espectroscòpia Infraroja (IR)

L'Espectroscòpia Infraroja és una tècnica per mitjà de la qual es pot fer una caracterització quantitativa i qualitativa de determinades espècies o grups funcionals. Tot i que com s'ha comentat a l'apartat 5.8, l'espectròmetre d'infrarojos és un aparell poc sensible i, per tant, no s'acostuma a utilitzar per a fer anàlisis quantitatius.

Per entendre millor aquesta tècnica de caracterització, primer es plantejarà la descripció del concepte base: la espectroscòpia. L'espectroscòpia és la ciència que estudia el comportament que presenta la matèria front a la radiació electromagnètica. Si es torna al concepte d'espectroscòpia infraroja, tal i com el seu nom indica, es tracta d'una tècnica per mitjà de la qual s'estudia la interacció entre la matèria i la radiació infraroja. Aquesta interacció és produïda per els canvis en les vibracions i rotacions de les molècules en aplicar els rajos infrarojos. La radiació infraroja és la que comprèn la regió de l'espectre electromagnètic de longituds d'ona entre 0,7 i 1000 µm.

L'IR es caracteritza per la sensibilitat que presenta davant de la presència de grups funcionals en una molècula. Aquests grups funcionals són fragments estructurals amb unes propietats químiques comuns. La principal propietat de l'espectroscòpia infraroja és que permet la identificació d'espècies químiques per mitjà de la determinació de la freqüència (número d'ona) a la que els diferents grups funcionals presenten bandes d'absorció en l'espectre d'infraroig. Com afegit, la intensitat d'aquestes bandes es podrien utilitzar també per a determinar la concentració d'aquestes espècies en la mostra.

Els anàlisi s'han realitzat amb l'equip IRFT, marca Mattson, model Galaxy 5000 que es troba als laboratoris del Departament d'EQATA, en l'interval de 4000-400 cm. Per tal d'analitzar les mostres es van fer pastilles de bromur de potassi utilitzant el formador de pastilles.

7.2.1 Procediment per a analitzar una mostra

Tal i com s'ha pogut observar en el procediment experimental, per norma general, els productes que s'han d'analitzar són materials en pols. Per tant, són materials que es troben finament dividits amb una mida de gra de l'ordre de micres (10^{-6} m). Amb la finalitat de caracteritzar les diferents pólvores amb l'IR, s'ha d'aconseguir que aquestes formin un objecte sòlid i voluminós que es pugui posar en el portamostres de l'espectròmetre. Per aconseguir aquest objecte sòlid es conformarà una pastilla.

Formació de les pastilles

Les pastilles són necessàries per a l'obtenció de l'espectre del material a analitzar. Per a conformar-les s'ha utilitzat el premsat amb l'ajuda d'un formador de pastilles. L'objectiu d'aquest mètode no és altra que aconseguir que les partícules més toves es deformin i

ocupin els espais buits que queden entre les partícules dures, que no arriben a deformar-se o recristal·litzar-se.

Els passos que caracteritzen la formació de pastilles per premsat són:

- 1.-Emplenament del motlle (formador de pastilles).
- 2.-Premsat.
- 3.-Eliminació de la pressió.
- 4.-Desemmotllament.

El formador de pastilles es caracteritza per un cos cilíndric i buit capaç de suportar altes pressions i dos cilindres petits d'acer entre els quals es col·locarà la mescla ceràmica que compondrà la pastilla. Els cilindres petits tenen dues cares, una és rugosa i l'altra totalment llisa, essent aquesta última la que estigui en contacte amb la pastilla per a que sigui el més uniforme possible. El cos del conformador es troba sobre una base resistent per a facilitar el premsat. La pressió aplicada es transmet al material en pols a través d'un èmbol cilíndric.



Figura 38 - D'esquerra a dreta: cos del conformador, base resistent per a facilitar el premsat, cilindres petits d'acer i èmbol cilíndric encarregat de transmetre pressió a la pols

Un cop determinades totes les parts que formen el formador de pastilles, es detallarà el procediment a seguir per a obtenir la pastilla.

El primer (1) que s'ha de fer és agafar el cos principal i encaixar-lo en el suport. Acte seguit (2) s'introdueix un dels cilindres petits amb la cara brillant cap a dalt tal i com s'indica a la figura.



Figura 39 - Foto del primer pas (1) i el segon (2)

Es procedeix a dipositar la mostra dins del conformador amb l'ajuda d'una espàtula. Posteriorment es col·loca l'altre cilindre petit amb la cara polida tocant la mescla preparada (3) i a sobre es col·loca l'èmbol (4). És important donar uns petits cops amb el dit a l'èmbol per tal de repartir la mostra homogèniament i aconseguir una pastilla uniforme.



Figura 40 - Fotos corresponents als passos 3 i 4

Arribat aquest punt es pot aplicar la pressió necessària per a convertir la mostra en pols a un sòlid homogèni. Es col·loca el conformador en la premsa i es baixa el clau girant la roda superior en sentit horari fins que l'èmbol quedi ben pressionat.



Figura 41 - Foto del conformador de pastilles dins de la premsa

Es fa la comprovació de que el clau lateral estigui tancat (5) ja que, juntament amb el manòmetre, és el que controla la pressió de la premsa. Un cop comprovat, es pot aplicar la pressió pujant i baixant el mànec lateral (6). La pressió aplicada serà de 10 tonelades aproximadament (mai superar aquest valor) i es mantindrà durant uns 3 minuts.



Figura 42 - Fotos del procés 5 i 6

Passats els 3 minuts, es gira el clau lateral i es deixa que es vagi perdent pressió lentament per evitar que la pastilla s'esquerdi. Per recuperar el conformador s'eleva el clau de premsat girant la roda superior en el sentit contrari a les agulles del rellotge.

Per a dur a terme el desemmotllament es col·loca la goma al voltant de l'èmbol tocant el cos del conformador i es separa el cos principal de la base de color negra. S'inverteix el conjunt recolzant l'èmbol sobre la taula i s'aplica una lleugera pressió per a que els dos cilindres i la pastilla s'elevin suau i progressivament fins a sortir del cos principal (7). S'ha de tenir en compte que la pastilla obtinguda és molt fràgil així que s'ha de tractar amb molta cura.



Figura 43 - Foto del pas 7

Finalment, es retira el primer cilindre petit i després, amb l'ajuda d'una espatúla, s'agafa la pastilla i es col·loca sobre el portamostres que s'introduirà a l'espectròmetre.



Figura 44 - Foto de l'obtenció de la pastilla

7.2.2 Interpretació dels espectres d'IR

Un cop s'ha obtingut l'espectre seguint els passos que es detallaran a l'apartat 8.1, s'ha d'interpretar correctament. Aquesta fase d'interpretació es simplifica gràcies a que les bandes IR es poden assignar a parts concretes de la molècula produint el que s'anomena freqüències de grup. Les freqüències de grup es creen amb un grup funcional capaç d'absorbir radiació, és a dir que genera una banda IR, en un interval concret de freqüència, independentment de a què estigui unit. D'aquesta manera, les freqüències de grup permeten identificar si un determinat grup funcional està present o no a la mostra analitzada.

Per a facilitar la identificació dels grups funcionals, existeixen bases de dades amb informació sobre la gama de freqüències que poden absorbir aquests. A continuació s'especifiquen les quatre regions que s'acostumen a estudiar:

Regió de vibració d'extensió X-H (4000-2500 cm⁻¹)

Aquesta regió abasta l'extensió dels enllaços amb hidrogen (alcohols, amines i enllaços C-H). A continuació es facilita una taula amb els diferents enllaços que es poden trobar:

<i>Regió de vibració d'extensió X-H (4000-2500 cm⁻¹)</i>	
Enllaç	Longitud d'ona [cm⁻¹]
C-H	3000-2850
O-H	3700-3600
N-H	3400-3300

Taula 4 - Classificació dels diferents enllaços que es poden trobar a la regió de vibració

Regió triple enllaç (2500-2000 cm⁻¹)

En aquesta regió absorbeixen un número molt limitat de compostos, de manera que la seva presència es detecta fàcilment. Els enllaços són: -C≡N, C≡O, -C≡C-, -N⁺≡C.

Regió del doble enllaç (2000-1550 cm⁻¹)

Les principals bandes d'aquesta regió es deuen al grup carbonil C=O (1830-1650 cm⁻¹) i al doble enllaç C=C. Altres bandes IR característiques d'aquesta zona són els enllaços C=N i la flexió d'amines i alcohols.

Regió petjada dactilar (1500-600 cm⁻¹)

En aquesta zona es fa molt difícil la interpretació de l'espectre. Per això se li dona aquest nom tan particular.

7.3 Difracció de raig X (DRX)

En aquest apartat es parla d'una de les tècniques àmpliament utilitzada en l'àmbit de la Ciència dels Materials, la qual resulta una eina fonamental en l'anàlisi estructural de sòlids cristal·lins. Es pot considerar com l'única tècnica que permet resoldre, amb total evidència, l'estructura cristal·lina que presenten els materials. Els cristalls es comporten com una xarxa de difracció a causa de que la longitud d'ona dels raigs X és del mateix ordre que les distàncies interatòmiques d'aquests cristalls. Una propietat de gran importància és que, tant les direccions, com les intensitats dels rajos difractats, són característics per a cada cristall. Aquesta característica permet assignar un espectre de difracció a una estructura i composició determinada.

El mètode de difracció de raigs X es basa en la teoria de que un cristall és una distribució regular en l'espai dels seus àtoms, ions o molècules constituents i que la distància entre aquests és del mateix ordre de magnitud que la longitud d'ona dels raigs X. Aleshores, gràcies a les lleis òptiques, els cristalls poden produir fenòmens de difracció de la radiació característica. La difracció té lloc quan la llum passa a través de l'espai buit que hi ha entre els àtoms veïns en una xarxa cristal·lina. Aquest fonament teòric va ser demostrat per Max von Laue³.

Tenint en compte la teoria anterior, es pot afirmar que, per aconseguir una interferència constructiva del feix amb angle θ , és condició necessària que es compleixi la Llei de Bragg⁴ definida per la següent equació 2.

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

³ Va desenvolupar un mètode per a mesurar la longitud d'ona dels raigs X, utilitzant, per primera vegada, cristalls salins primers com a retícula de difracció arribant a demostrar que aquests rajos eren de naturalesa anàloga als de la llum, però no visibles, degut a que la seva longitud d'ona és extremadament curta.

On:

d : la distància entre dos plans consecutius de centres de difracció.

n : el número enter que representa l'ordre de difracció.

λ : longitud d'ona de la font de Raigs X.

Els valors de θ que compleixen la relació anterior (Eq. 2) presentaran un pic de difracció.

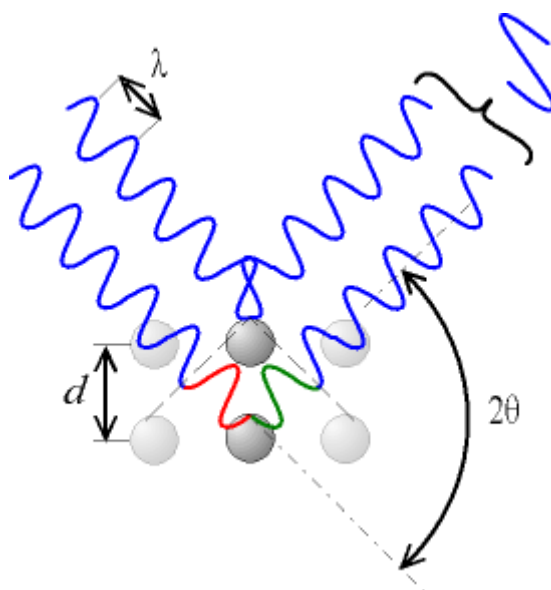


Figura 45 - Paràmetres de la Llei de Bragg

Els anàlisis estan realitzats en la unitat del Servei Tècnic de Recerca de la UdG en el Parc Científic i Tecnològic, amb un difractòmetre tipus Bruker D8 Advance (figura 46), amb la configuració Theta-2Theta amb el mode de Reflexió. L'ànode d'aquest és de coure i es troba equipat amb un monocromador secundari.



Figura 46 - Foto del difractòmetre tipus Bruker D8 Advance del Parc Científic i Tecnològic

7.3.1 Interpretació qualitativa d'un difractograma

A partir del difractograma d'una mostra la identificació de les fases presents es realitza per ordinador amb un programa determinat (especificat a l'apartat 8.2) i consisteix en la comparació dels patrons i la mostra. Es seleccionen els patrons que més s'adaptin als pics del difractograma imposant una sèrie de restriccions en la composició química, si és coneguda, o per mitjà de pics d'intensitat més elevada en el difractograma. Per a entendre millor com s'interpreten a la figura 47 es mostra el difractograma d'una mostra de les pólvores obtingudes en el primer tractament tèrmic.

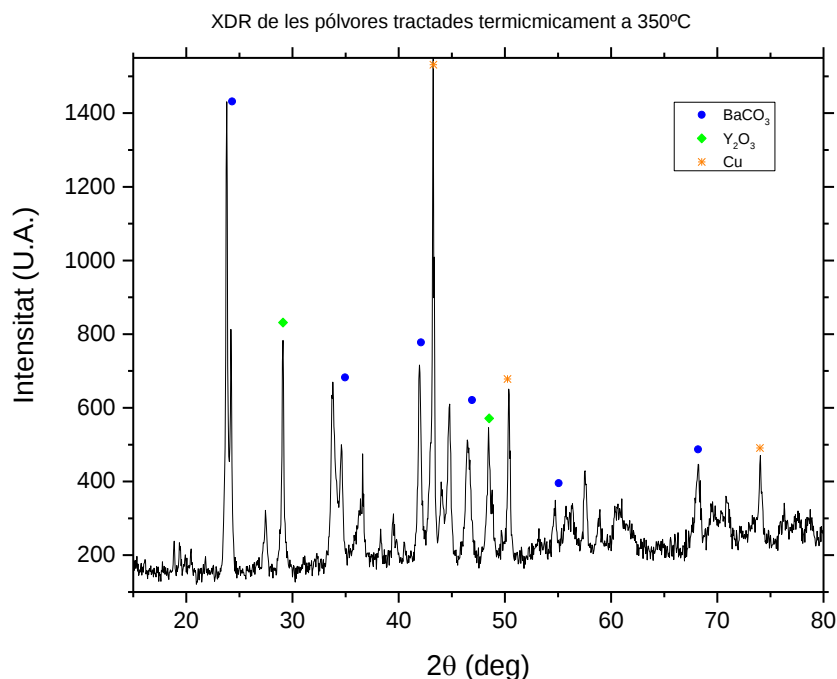


Figura 47 – Difractograma de les pólvores de la dissolució tractada a 400 °C

Si s'analitza aquest difractograma detingudament, s'observa com en determinats angles apareixen pics d'intensitat, aquests corresponen a diferents plans de la mostra. Cada pic amb el seu corresponent angle constitueixen una característica distintiva per a cada fase cristal·lina diferenciant-les de les altres encara que estiguin formades pels mateixos components atòmics. A la figura 47, s'han pogut identificar tres fases existents a la mostra de forma qualitativa, identificant els angles de difracció de cada pic i comparant-los amb els patrons de cada fase.

8 TRACTAMENT DE LES DADES

En aquest apartat es detallarà com s'han tractat les dades obtingudes per mitjà dels mètodes de caracterització. Es tracta de representar aquestes dades d'una manera més clarificadora amb l'objectiu d'agilitzar la seva interpretació.

8.1 Obtenció dels espectres d'IR

Els passos a seguir per a obtenir l'espectre d'una mostra són bastants ràpids i senzills. Primer s'han d'introduir les dades de l'ambient en aquell moment, és a dir, se li ha de proporcionar a l'espectròmetre les condicions en les que es realitzarà l'estudi de la mostra, com són la humitat, la temperatura, etc. Per fer-ho es conformarà una pastilla de bromur de potassi (KBr) en el seu estat pur i sec seguint el procediment explicat a l'apartat 7.2.1. Un cop conformada es col·locarà en el portamostres i s'introduirà dins de l'aparell. S'obrirà el programa i es seguiran els següents passos:

System -> Data Acquisition

Method -> Choose and existint method -> Normal

Scan -> Collection menú -> Initialize (amb aquest pas enviem la informació de l'aparell a l'ordinador).

A través d'aquestes ordres s'estableix la comunicació entre l'aparell i l'ordinador. Aleshores, amb la pastilla de KBr dins de l'espectròmetre, es dona al programa l'ordre pertinent (Background) i aquest processarà la informació necessària sobre el medi. Un cop s'ha fet aquesta mena de "tara" es formarà la pastilla de les pólvores que es volen analitzar. Per fer-la es torna a utilitzar el KBr ja que actua com a lligand i plastificant facilitant el conformat a pressió, però en aquest pas es moldrà juntament amb la mostra amb l'ajuda d'un morter d'Agatha de duresa 7, després es conformarà la pastilla. Aquesta s'introduirà a l'espectròmetre i es seleccionarà el comandament pertinent per a que es porti a terme l'anàlisi de la mostra (Sample).

Finalment, seguint els passos anteriors, s'obté l'espectre d'IR de la mostra en qüestió. En aquest s'identifiquen uns pics, amb més o menys intensitat, que ens ajudaran a identificar els diferents elements pels quals està composta la mostra.

L'espectre s'obté en dos formats: PDF i Excel. En aquest projecte s'ha utilitzat el format en Excel ja que ha permès extreure les dades de la corba corresponent a l'espectre d'IR per tal de representar-la amb el programa OriginPro 9.1. Es fa ús d'aquest programa científic perquè proporciona eines estalviadores de temps que simplifiquen les tasques rutinàries, des d'importar dades fins a crear els seus gràfics i implementar un detallat i personalitzat format.

8.2 Representació de les corbes de difracció

Quan es fa l'anàlisi amb el difractòmetre de raigs X s'obtenen dos arxius amb les dades sobre les fases cristal·lines pertinents a la mostra estudiada. Per a poder treballar amb aquests arxius s'ha de fer ús d'un programa amb la capacitat de processar el format en el que venen les dades, en aquest cas s'ha optat pel programa DIFRACPlus EVA. Els arxius arriben en dos format .uxd i .raw, essent aquest últim el compatible amb el programa emprat. A continuació s'especificarà el procediment que es segueix per a obtenir les corbes de difracció i fer la comparació amb els diferents patrons per tal d'identificar les diferents fases cristal·lines de la mostra:

1.- En primera instància s'obre l'arxiu de format .raw amb el programa DIFRACPlus EVA. A la pantalla apareix un difractograma, els pics d'intensitat corresponen a diferents fases cristal·lines, per tal d'identificar-les es buscaran els patrons que encaixen amb els pics de la mostra. La cerca es farà per mitjà de l'eina Search/Match, la qual permet trobar el patró de difracció que contingui els diferents elements de la mostra inicial, seleccionats prèviament a la taula periòdica que facilita el programa. Per a realitzar la cerca es prem el botó Search.

2.- A la finestra ToolBox es troben tots els patrons que contenen els elements seleccionats de la taula periòdica. S'aniran provant els diferents patrons, fins a trobar els que tenen els pics coincidents amb el difractograma de la mostra. Aquests patrons seran seleccionats i queden representats a sobre del difractograma amb diferents colors. D'aquesta manera és més fàcil identificar les diferents fases cristal·lines que componen la mostra. És important que, per a fer una correcta identificació de la fase cristal·lina, s'ajusti l'escala per mitjà del comandament Y-Scale fins a que la intensitat dels pics de la mostra i del patró coincideixin de manera aproximada.

3.- Per a continuar analitzant les altres fases presents es seguiran els mateixos passos anteriors, però seleccionant a la taula periòdica els elements o element que interessa.

8.2.1 Equació d'Scherrer

Com s'ha vist a l'apartat 6 l'objectiu de realitzar el primer tractament tèrmic de la dissolució de partida, no és altre que obtenir novament els òxids però amb una mida de cristall més petita que els de partida. El fet de reduir la mida del cristall permet una barreja més íntima dels òxids facilitant que reaccionin entre ells amb més rapidesa durant el segon tractament tèrmic. D'aquesta manera es redueix el temps i la temperatura d'aquest segon tractament i, a més a més, el producte final presentarà menys residus, i per tant millors prestacions, en produir-se una reacció complerta dels òxids.

La mida del cristall fa referència a la mida del domini a on es porta a terme la difracció de raigs X. La reducció de la mida del cristall dona lloc a que els pics de difracció sigui més amples. Per a avaluar els canvis de mida de cristalls experimentats per els òxids o qualsevol material en pols es disposa de tres mètodes: Williamson-Hall, Scherrer y Warren-Averbach. En aquest projecte s'ha optat per utilitzar l'equació d'Scherrer per la sencillesa que presenta a l'hora d'aplicar-la:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

On,

D: valor mig de la mida del cristall.

K: factor de forma del cristall, normalment tindrà un valor entre 0.9 i 1. Pel cas objecte d'estudi s'aplicarà el valor de 0.9.

λ : longitud d'ona de la radiació utilitzada, s'agafarà el valor de 1.542 Å que és la corresponent a la longitud d'ona del Cu.

β : amplada just a l'alçada mitja del pic de difracció de la mostra, moltes vegades es pot veure escrit de la forma $\Delta 2\theta$.

θ : posició del pic de difracció.

Per a calcular la mida del cristall s'ha de triar un pic del difractograma, assegurant-se que el valor de 2θ estigui en radians per a que la mida del cristall agafi les unitats de longitud d'ona de l'ànode utilitzat i s'ha de calcular l'alçada mitja del pic. A continuació es mostra un exemple pràctic.

8.2.1.1 Aplicació pràctica

En aquest apartat es realitzarà una aplicació pràctica de l'equació d'Scherrer (Eq. 3). Es parteix de dues mostres de les quals es vol obtenir la mida del cristall per a la fase del BaCO₃ amb la finalitat de determinar quina de les dues presenta un cristall més petit. La primera mostra (mostra 1) està formada per una mescla dels òxids d'itri i de coure i del carbonat de bari de partida. En canvi, en la segona mostra (mostra 2) es tenen unes pólvores obtingudes com a resultat d'haver realitzat un tractament tèrmic de 100 °C en unes condicions d'atmosfera oxidant (aire) a la dissolució precursora formada per PEG i nitrats. La composició d'aquestes pólvores es determinarà gràcies a la difracció de raigs X.

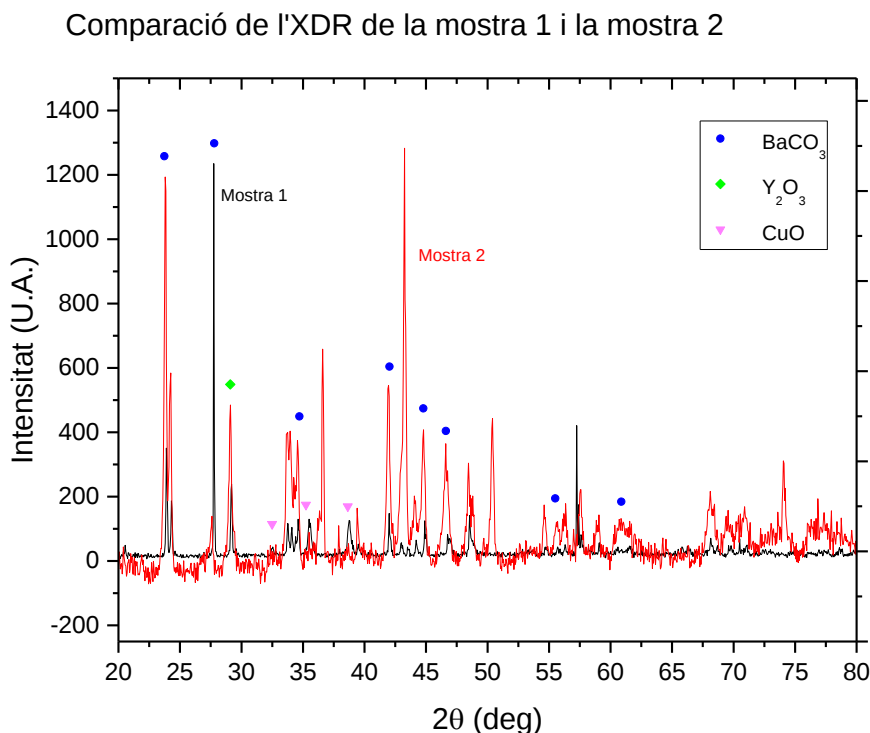


Figura 48 - Comparació de la mostra 1 corresponent als òxids de partida i les pólvores obtingudes per mitjà de la dissolució precursora (PEG més nitrats) en aplicar-li un tractament tèrmic a 100 °C

A la figura 48 es pot veure el difractograma característic de cada mostra. Si s'observen els pics, els corresponents a la mostra 1 són molt més estrets que els de la mostra 2, per tant es pot afirmar que la segona mostra tindrà uns cristalls de mida més reduïda ja que com més amples són els pics més petita és la mida del cristall.

La interpretació que s'ha fet dels difractograms es pot demostrar numèricament. Per fer-ho es farà ús de l'equació d'Scherrer (Eq. 3). Amb aquesta equació s'extreu informació de la mida del cristall a partir de l'amplada dels pics de difracció. En el càlcul s'utilitza l'amplada a mitja alçada d'un pic aïllat de la fase d'interès (figura 49).

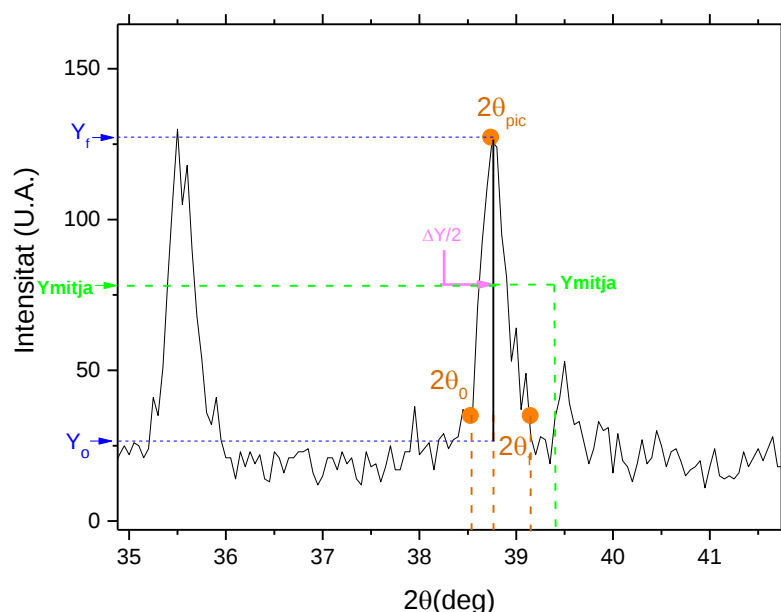


Figura 49 - Diffractograma en el qual es detallen els diferents paràmetres necessaris per aplicar l'equació d'Scherrer (Eq. 3)

Càlcul de la mida dels cristalls per al BaCO ₃ [nm]		
Paràmetres	Mostra 1	Mostra 2*
Y _f	147.12	236.47
Y _o	17.62	58.8
ΔY/2	64.75	88.84
Ymitja	82.37	147.64
2θ _f [deg]	42.06	42.04
2θ _o [deg]	41.95	41.82
Δ2θ	0.0017	0.0045
2θ _{pic} [deg]	42.00	41.93
θ _{pic} [rad]	0.3665	0.370
cos (θ _{pic})	0.92	0.930
D [nm]	77.43	32.75

Taula 5 - Càlcul de la mida dels cristalls. Els paràmetres Y_f, Y_o corresponen a l'alçada a l'inici i al final del pic objecte d'estudi. ΔY/2 és la mitja alçada del pic que s'ha seleccionat. Ymitja és l'alçada mitja respecte l'eix de les x. 2θ_f, 2θ_o són la posició inicial i final del pic en graus. Δ2θ és l'amplada del pic en qüestió obtinguda de fer la diferència entre 2θ_f i 2θ_o, ha d'estar en radians. 2θ_{pic} correspon a la posició del pic de difracció. θ_{pic} posició del pic de difracció dividit entre 2. D és la mida mitja dels cristalls.

*Òxids obtinguts a partir d'un tractament tèrmic a 100°C de la dissolució de partida (PEG[30%] i òxids i carbonat dissolts en àcid nítric) fins que es van obtenir les polvres.

A la taula 5 s'observa com el valor mig de la mida del cristall de la fase del BaCO₃ a la mostra 1 és aproximadament un 60 % més gran que l'obtingut per a la mostra 2, essent d'un valor de 77.43 nm per a la primera i de 32.75 nm per a la segona. Aquest fet indica que el procediment que s'ha realitzat fins al moment compleix amb els objectius de reducció de la mida del gra.

8.3 Representació de les corbes obtingudes per termogravimetria

Quan finalitza un determinat assaig de descomposició de masses realitzat amb l'aparell SETSYS, s'obtenen una sèrie de dades que descriuen el comportament de la mostra tals com la pèrdua de massa o la velocitat d'aquesta pèrdua en funció de la temperatura o el temps, entre d'altres. Aquestes dades s'exporten al programa OriginPro per tal de treballar-les amb l'objectiu d'obtenir informació important sobre la mostra. En aquest apartat s'explica com representar un termograma de descomposició de massa.

El resultat d'un anàlisi de termogravimetria s'acostuma a reproduir en forma de corba coneguda amb el nom de termograma o corba termogravimètrica. En aquesta corba es representa el pes en l'eix y (en valor absolut o en percentatge) respecte a la temperatura o al temps en l'eix x. En aquest cas s'ha optat per les unitats de pèrdua de massa en tant per cent (%) i de la temperatura en graus (°C). Per a obtenir el tant per cent en massa de cada punt s'ha normalitzat al valor de la massa inicial. Aquesta normalització es pot realitzar perquè el valor absolut de la massa, en principi, no afecta al resultat.

El SETSYS proporciona les dades de la pèrdua de massa en valor absolut, és a dir en mg. Per a representar per a cada temperatura la pèrdua de massa en % s'ha d'obtenir el valor de la relació de la massa final respecte l'inicial. La massa inicial és el valor que s'obté de manera experimental quan es mesura, amb l'ajuda de la microbalança (mg), el pes de la mostra de partida a temperatura ambient. En canvi, la massa final s'obté en restar-li a aquesta massa inicial el valor absolut de la pèrdua de massa que s'ha obtingut a través de l'anàlisi de termogravimetria realitzat.

$$\% \text{ pèrdua de massa} = \frac{m_{\text{inicial mostra}} - m_{\text{perduda SETSYS}}}{m_{\text{inicial mostra}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

L'equació 4 s'ha d'aplicar per a cada valor de la pèrdua de massa absoluta que té lloc a una temperatura concreta. D'aquesta manera s'obté una corba termogravimètrica que representa el % de la massa perduda respecte la temperatura, la qual serà de gran

utilitat en la interpretació del comportament de determinats materials en funció de la temperatura.

8.4 Representació de les corbes DTA

La corba DTA, a l'igual que en la representació de la corba TGA (apartat 8.3), es representa a partir de les dades obtingudes en finalitzar un determinat assaig de descomposició de masses realitzat amb l'aparell SETSYS. En aquest cas les dades que interessen són: la variació de la temperatura entre la mostra i una substància patró i les diferents temperatures que es van assolint a mesura que avança el tractament tèrmic. La corba es representa gràcies al tractament d'aquestes dades per mitjà del programa OriginPro. Aquesta ve determinada per les dades de la variació de temperatura en l'eix y (μV) respecte a la temperatura o al temps en l'eix x.

Es pot dir que l'obtenció d'aquesta corba ajuda a interpretar la corba TGA ja que si en aquesta última s'observa un esgraó de pèrdua de massa la corba DTA indica si aquesta pèrdua té lloc per mitjà d'un procés endotèrmic o exotèrmic.

Un problema que s'ha observat és que quan es representa la corba corresponent a la variació de la temperatura en funció de les diferents temperatures del tractament tèrmic, a vegades s'observa com la corba representa un procés incoherent, on la mostra s'escalfa i posteriorment es torna a refredar. Aquest resultat es dona quan es produeix una combustió de la mostra ja que en el moment en que es produeix s'arriba a una temperatura superior a la de la substància patró, i aquesta temperatura disminueix en finalitzar la combustió. Amb la finalitat de resoldre aquest problema es representarà la variació de la temperatura en funció del temps. No obstant, per a poder representar la corba en funció del temps s'ha d'aconseguir que els diferents temps es trobin equidistants entre ells per mitjà de l'equació 5.

$$Temps\ equidistant = \frac{temps\ proporcionat\ per\ l'aparell\ SETSYS \cdot 3600 / 2}{Número\ total\ de\ dades} \quad (Eq. 5)$$

9 RESULTATS

9.1 YBa₂Cu₃O₇

En aquest apartat es poden diferenciar dues etapes prèvies a l'obtenció del producte final desitjat: l'YBCO. La primera etapa es caracteritza perquè es parteix de la dissolució precursora, la qual es troba composta pel PEG i els corresponents nitrats tal i com s'ha vist a l'apartat 6.2. Aquesta dissolució serà tractada tèrmicament a una temperatura de 400 °C (apartat 6.3) amb el forn Kjeldhal donant lloc a la formació d'unes pólvores de color negre les quals seran analitzades per difracció de raigs X i per l'espectròmetre d'infraroig per a contrastar la seva composició. La segona etapa correspon a un tractament tèrmic d'alta temperatura que es realitzarà a les pólvores obtingudes a la primera etapa amb la finalitat d'obtenir la perovskita desitjada. Aquestes diferents etapes es poden veure en forma d'esquema a la figura 35 de l'apartat 6.4.

Per a determinar la temperatura òptima a la qual s'ha de realitzar el tractament tèrmic de la segona etapa es realitzaran un total de tres tractaments a diferents temperatures (750 °C, 800 °C i 850 °C, respectivament). Les pólvores finals obtingudes a cada assaig seran analitzades per mitjà de la tècnica de difracció de raigs X (DRX) amb la finalitat de caracteritzar l'estructura del compost sintetitzat. Es podrà observar si hi ha presència de la fase superconductora de l'YBCO, i addicionalment també es podran identificar els pics de difracció de les seves fases secundàries (CuO, Y₂BaCuO₅ (Y₂₁₁) i BaCuO₂). Aquesta identificació es podrà dur a terme gràcies a la comparació de les posicions de les reflexions obtingudes amb les de la literatura.

Per mitjà dels diferents assajos que s'expliquen a continuació, es podrà determinar els paràmetres crítics en la síntesi de l'YBCO, tals com la temperatura del segon tractament tèrmic, el temps durant el qual es manté la isoterma, la velocitat d'escalfament i l'atmosfera en la qual es realitza el tractament (oxidant o inert). Tenint en compte aquests aspectes condicionants s'identificarà l'interval d'estabilitat del producte i es determinaran les condicions òptimes del procés. Sense deixar de banda l'estudi del mecanisme de formació del producte amb l'objectiu de modular les característiques finals de l'òxid superconductor.

9.1.1 Obtenció de les pólvores intermèdies

El primer tractament tèrmic té com a objectiu l'obtenció dels òxids d'itri i de coure i del carbonat de bari però, amb una mida de cristall més petita respecte als productes inicials.

La reducció de la mida del gra provoca que els òxids reaccionin abans en trobar-se barrejats més íntimament. D'aquesta manera augmenta la possibilitat de que es produeixi abans la reacció complerta, permetent una disminució de la duració i de la temperatura del segon tractament tèrmic. És important obtenir el producte final, YBCO, el més pur possible és a dir, sense presència de residus sòlids com, per exemple, el carbonat de bari. La presència de residus afecta negativament a l'estructura de l'YBCO donant lloc a un superconductor de baixes prestacions.

Com s'ha vist l'objectiu final és obtenir YBa₂Cu₃O₇. El procés detallat del mètode realitzat per a la seva sinterització es troba en l'apartat 6. A grans trets, per al procés de síntesis es prepara una dissolució amb les quantitats adequades dels òxids de coure i itri i de carbonat de bari que, posteriorment, es mesclaran amb aigua, àcid nítric i finalment amb la dissolució de PEG, llavors es tindran els corresponents nitrats dels òxids en reaccionar amb l'àcid nítric i el PEG. Un cop obtinguda aquesta dissolució (apartat 6.2), se li aplicarà un tractament tèrmic en atmosfera d'aire a 400°C durant aproximadament 45 minuts, temps necessari per a que es produeixi el procés de desnitrificació que té lloc quan el PEG s'oxida gràcies als nitrats. Passat aquest temps s'observa que s'ha format un producte en forma de pols de color negre, d'ara en endavant ens referirem a aquest producte intermedi amb el nom de pólvores. Per a determinar quins compostos formen les pólvores obtingudes es farà ús de la difracció de raigs X i de l'espectròmetre d'infraroig.

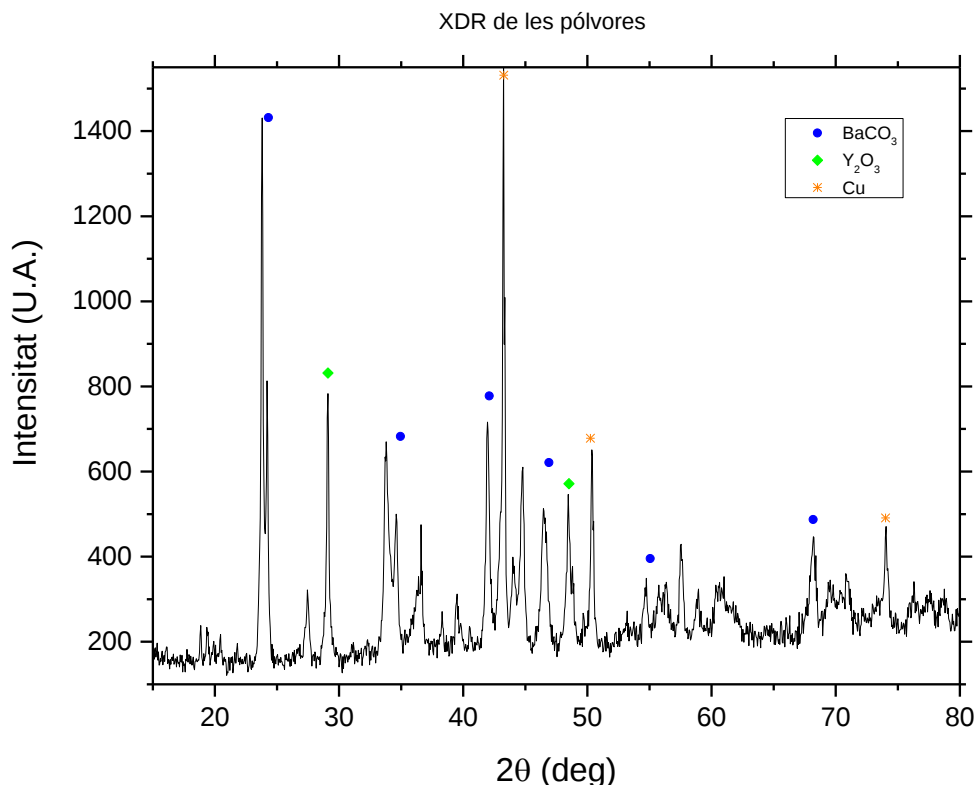


Figura 50 - Difractograma de les pólvores obtingudes de tractar tèrmicament a una temperatura de 400 °C de la dissolució de precursora (PEG més nitrats)

A la figura 50, s'observa com l'espectre de raigs X mostra senyals d'intensitat corresponents a l'òxid d'itri i al carbonat de bari, en canvi no s'aprecia l'òxid de coure però sí s'observa la fase de coure metàl·lic. Aquest fet té lloc quan la combustió es realitza en una atmosfera pobre d'oxigen. Aquesta falta d'oxigen pot ser causada per una reacció molt ràpida o bé, per l'existència d'una quantitat elevada de matèria orgànica per a cremar la qual gastaria tot l'oxigen de l'aire o, pot ser, que simplement no arribi prou oxigen quan es produeix la reacció. Com a conseqüència, el PEG agafa els oxígens que necessita per a oxidar-se del CuO, el qual es reduirà formant el coure metàl·lic que s'identifica al difractograma de la figura 50. A més a més, la combustió també propicia a la formació de carbonat ja que durant aquesta es genera CO₂ que reacciona amb el bari formant el seu corresponent carbonat. Per altra banda, en referència al PEG i als nitrats, es pot observar que s'han descompost completament amb el tractament tèrmic.

La causa ha estat que els nitrats oxidin el PEG donant lloc a H₂O, CO₂ i als corresponents òxids metàl·lics.

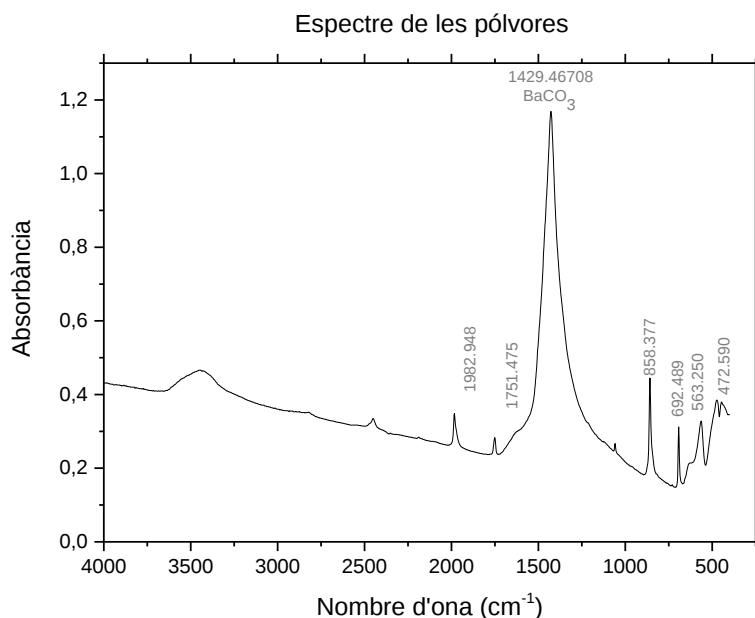


Figura 51 - Espectròmetre de les polvres obtingudes d'escalfar la dissolució a 400 °C

Pel que respecta a la interpretació de l'espectre d'IR de la figura 51, es pot observar la presència d'un pic molt accentuat amb un valor de longitud d'ona de l'ordre de 1400 cm⁻¹ aproximadament, aquest pic es pot afirmar que correspon al carbonat de bari segons la base de dades del National Institute of Standards (NIST) "Chemistry WeeBook", la qual proporciona espectres experimentals de més de 70.000 espècies. A més a més, es poden veure petits pics que oscil·len entre els 1000 cm⁻¹ i els 400 cm⁻¹, aquests tal i com s'ha comentat a l'apartat 7.2.2 són de difícil interpretació en trobar-se dins de la regió coneguda com a petjada dactilar (1500-600 cm⁻¹). No obstant, a partir de la base de dades "Chemistry WeeBook", es veu que l'espectre experimental de l'Y₂O₃ presenta senyals d'intensitat compreses entre valors de longitud d'ona de 900 cm⁻¹ i 400 cm⁻¹. Amb aquesta informació es pot afirmar que aquests petits pics, situats en el rang de longitud d'ona comprés entre els 1000 cm⁻¹ i els 400 cm⁻¹, són causats per la presència de l'Y₂O₃.

El fet d'obtenir novament els òxids de partida pot semblar que sigui un contrasentit, però realment ha tingut lloc un fet de gran interès per a la síntesi del producte final (YBCO). Per tal d'entendre la importància d'aquest tractament tèrmic intermedi a la figura 52 es mostra el difractograma corresponent als òxids de partida.

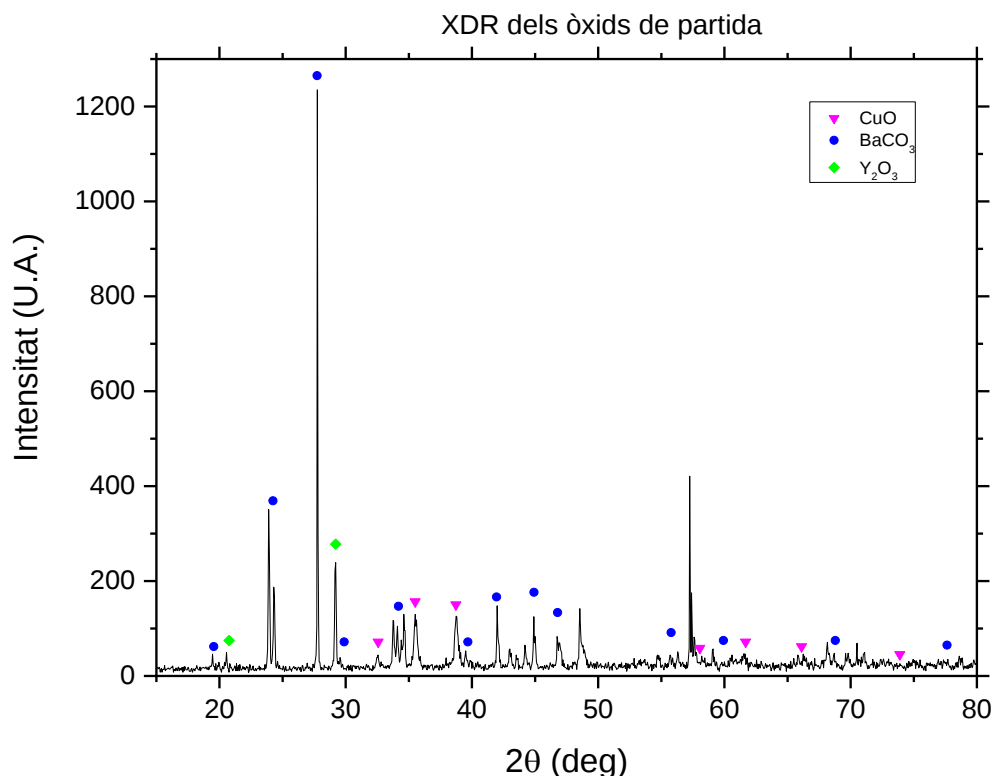


Figura 52 - Difractograma dels òxids de partida

Visualment es pot observar com els òxids de partida (figura 52) presenten uns pics de difracció molt més estrets que les pólvores obtingudes a partir del primer tractament tèrmic (figura 50). Això indica que realment s'ha complert el propòsit de reduir la mida del cristall, ja que com més ample és el pic de difracció més petit és el cristall. Es podria dir que les pólvores són una mescla bastant homogènia de les mateixes partícules de partida (òxids i carbonat) però amb una mida de gra molt més petita. Aquest fet facilitarà l'eliminació dels carbonats i la difusió atòmica per a la posterior formació de l'estructura de l'òxid superconductor desitjat (producte final). A la figura 53 es pot observar, amb més claredat, la diferència d'amplada dels pics per a cada una de les mostres analitzades.

Comparació de l'XDR dels òxids de partida amb el de les pólvores obtingudes

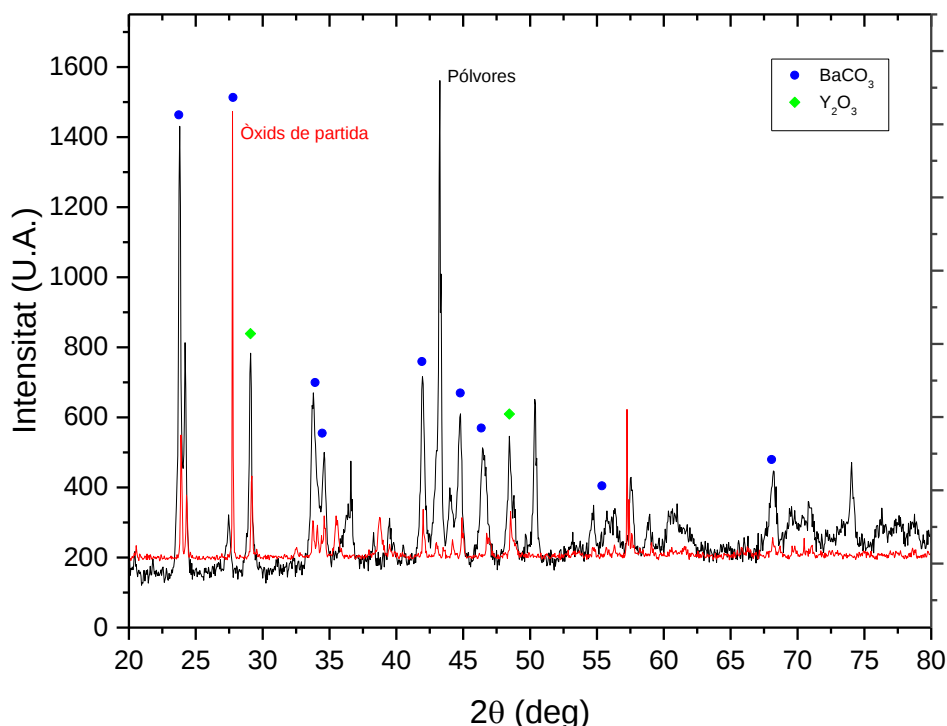


Figura 53 - Comparació dels òxids de partida i les pólvores obtingudes per mitjà de la dissolució precursora (PEG més nitrats) en aplicar-li un tractament tèrmic a 400 °C

Un cop s'han analitzat els diferents difractogrames, es procedirà a quantificar numèricament la mida dels cristalls pertinents a cada fase. Per a obtenir aquest valor es farà ús de l'equació d'Scherrer (Eq. 3), les dades de la qual s'obtenen seguint el procediment de l'apartat 8.2.2. El càlcul de la mida del cristall es realitzarà per a diversos pics d'una mateixa fase amb la finalitat d'obtenir el valor promig.

Pics corresponents a la fase d' BaCO_3			
Òxids de partida		Òxids després del tractament tèrmic	
2θ [deg]	Intensitat [U.A.]	2θ [deg]	Intensitat [U.A.]
23.86	349.43	23.95	1427.94
33.71	117.36	33.82	679.16
41.94	143.4	41.95	726.72
45.05	127.17	46.56	512.9

Taula 6 - Taula de la posició dels pics de major intensitat de la fase d' BaCO_3 . De dalt a baix pics anomenats: D1, D2, D3, D4

Pics corresponents a la fase d'Y ₂ O ₃			
Òxids de partida		Òxids després del tractament tèrmic	
2θ [deg]	Intensitat [U.A.]	2θ [deg]	Intensitat [U.A.]
20.63	241.51	20.3	223.74
29.35	68.3	29.09	786.07

Taula 7 - Taula de la posició dels pics de major intensitat de la fase d' Y₂O₃. De dalt a baix pics anomenats: D1, D2

A les taules 6 i 7, s'han identificat els pics més destacats per a les dues fases (BaCO₃ i Y₂O₃) presents tant a la mostra dels òxids de partida com a la mostra de les pólvores (figura 53). Partint d'aquests pics d'intensitat, es calcula el valor promig de la mida de cristall per a cadascuna d'aquestes fases.

	D corresponents a la fase de BaCO ₃ [nm]				
	D1	D2	D3	D4	D promig
Òxids de partida	58.50	79.14	85.17	95.59	79.60
Òxids després del tractament tèrmic	32.50	18.47	29.36	30.90	27.81

Taula 8 – Promig de la mida del cristall segons Scherrer per a la fase corresponent al BaCO₃

En aquesta taula s'observa, per a cada mostra, la mida dels cristalls de diferents pics de la fase de carbonat de bari (BaCO₃). Amb aquestes mides s'obté un valor promig de la mida del cristall determinada per als òxids de partida i un altre per a les pólvores. Si es comparen aquests valors es veu clarament que els cristalls dels òxids de partida són un 65 % més grans que els de les pólvores. D'aquesta manera queda confirmada de manera numèrica, que la interpretació dels difractogrames és correcta.

	D corresponents a la fase d'Y ₂ O ₃ [nm]		
	D1	D2	D promig
Òxids de partida	67.34	54.78	61.06
Òxids després del tractament tèrmic	62.15	41.07	51.61

Taula 9 - Promig de la mida del cristall segons Scherrer per a la fase corresponent l'Y₂O₃

A la taula 9 es proporciona la mida dels cristalls de diferents pics corresponents a la fase d'òxid d'itri (Y₂O₃) de cada mostra. Per mitjà d'aquestes mides es calcula un valor promig de la mida del cristall determinada per als òxids de partida i un altre per a les pólvores. En comparar aquests valors es veu clarament que els cristalls de les pólvores han patit una reducció d'un 15% aproximadament respecte dels òxids de partida. D'aquesta

manera, a l'igual en la fase del carbonat de calci, queda confirmada que la interpretació que s'ha fet dels difractogrames és correcta.

9.1.2 Obtenció de l'YBa₂Cu₃O₇

A l'apartat 6 s'ha descrit detalladament el procés que s'ha seguit per a obtenir, a través de la via dissolució-polimerització, l'òxid superconductor d'alta temperatura: YBa₂Cu₃O₇. Aquest es pot obtenir de forma nanomètrica partint de les pólvores intermèdies obtingudes en el primer tractament tèrmic. Aquestes, tal i com s'ha explicat a l'apartat 6.3, estan compostes pels òxids d'itri i de coure i el carbonat de bari, però amb una mida dels cristalls inferior als òxids de partida.

L'obtenció d'YBCO s'ha portat a terme per mitjà d'un tractament tèrmic en atmosfera inert del material obtingut en el primer tractament tèrmic de 400 °C, a l'apartat 6.4 es poden veure les característiques del tractament. La finalitat d'aquest apartat és estudiar en quines condicions (temperatura, atmosfera, etc.) es produeix la piròlisis que dona lloc a l'estructura tipus perovskita que es desitja.

A continuació es fa un recull tant de les condicions com dels mètodes de caracterització, dels diferents tractaments tèrmics realitzats per a obtenir YBCO. No obstant, abans de continuar cal comentar, que en aquesta sèrie d'assajos, és interessant estudiar si hi ha la presència d'altres fases a les pólvores obtingudes. Per detectar-les s'analitza el diagrama de fases corresponent a la figura 4 de l'apartat 3.5. En aquest es poden observar les diferents fases que es poden trobar segons en el rang de temperatures a la que s'ha realitzat el tractament. Algunes de les fases secundàries que es poden formar són, per exemple BaCuO₂ (Y₀₁₁) i Y₂BaCuO₅ (Y₂₁₁), així com la fase precursora CuO (Y₀₀₁).

9.1.2.1 Pólvores escalfades amb el forn d'alta temperatura a 750°C durant 60 minuts, atmosfera Argó

En un gresol d'alúmina s'ha posat una determinada quantitat de les pólvores intermèdies i s'ha introduït dins del forn d'alta temperatura FTL. El primer pas ha sigut propiciar una atmosfera de treball inert amb l'ajuda del gas argó, el caudal del qual ha estat controlat per un cabalímetre amb un valor de 10 ml/min per tal d'evitar una despesa innecessària. Un cop tancat el forn i preses totes les mesures de seguretat s'inicia la programació del tractament tèrmic. En el programa s'ha indicat que es vol mantenir una isoterma de

750°C durant 60 minuts i, per a arribar a la temperatura desitjada s'ha introduït una velocitat d'escalfament de 10 K/min. Un cop realitzat el tractament tèrmic s'obtenen unes pólvores d'un color negre molt més intens que les de partida, aquestes seran estudiades per difracció de raigs X i per rajos infrarojos, obtenint les corresponents representacions gràfiques per a cadascun.

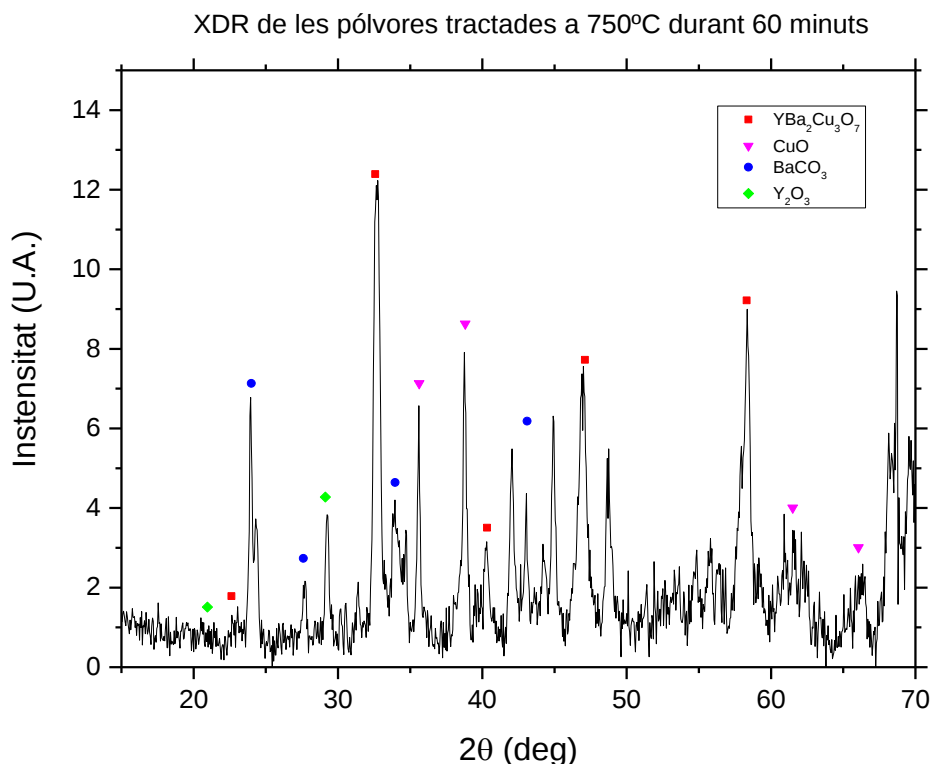


Figura 54 - Difractograma de les pólvores tractades a 750 °C durant 60 minuts en atmosfera d'argó

A la figura 54 es mostra el difractograma resultant, en aquest es pot observar la composició de les pólvores obtingudes en aquest primer assaig. Es destaca que estan compostes per una petita proporció del producte final desitjat: YBa₂Cu₃O₇. No obstant, també existeix un elevat percentatge de carbonat de bari i dels òxids d'itri i de coure. Per tant es pot afirmar que s'ha obtingut un producte amb impureses, degut a la presència de les altres fases.

Un altre aspecte a tenir en compte és la mida dels cristalls. A la figura 54 s'observa que els pics de difracció són amples, fet que indica que s'ha obtingut una mida relativament petita. Aquesta interpretació es pot demostrar aplicant l'equació d'Scherrer (Eq. 3) per a les diferents fases presents.

	D pólvors tractades a 750 °C [nm]*			
	D1	D2	D3	D promig
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	17.27	16.06	17.51	16.95
BaCO ₃	35.34	21.84	33.09	30.09
CuO	40.74	38.31	-	39.53
Y ₂ O ₃	-	29.35	-	29.35

Taula 10- Promig de la mida del cristall segons Scherrer (Eq. 3) per a les diferents fases de les pólvors obtingudes en el tractament tèrmic a 750 °C durant 60 minuts

*Cal comentar que hi ha pics com per exemple, el corresponent a la mida D3 de la fase del CuO, que no s'ha pogut obtenir una mesura coherent en no ser prou clara la seva representació en el difractograma.

A la taula 10 es s'observa com s'obté una mida de cristall que varia entre els 15 i els 40 nm aproximadament. Tal i com s'ha comentat a l'apartat 6.4, en aquests tractaments d'alta temperatura la difusió augmenta i pot causar un creixement de la mida de gra. En aquest cas, fent una comparació amb la mida de cristall obtinguda després del primer tractament tèrmic (taula 7 i 8), s'arriba a la conclusió que la mida de cristall no s'ha incrementat. Inclús es veu com el CuO ha disminuït un 20 % aproximadament.

Pel que respecta a l'espectre d'infraroig obtingut (figura 55) cal destacar la presència d'un pic amb una longitud d'ona de l'ordre de 1400 cm⁻¹ aproximadament, es sap que els enllaços BaCO₃ donen una senyal d'intensitat pròxima a aquest valor (base de dades del NIST) pel que es pot confirmar la presència d'aquest compost. També s'observen uns pics més petits, segurament provocats pels enllaços dels òxids.

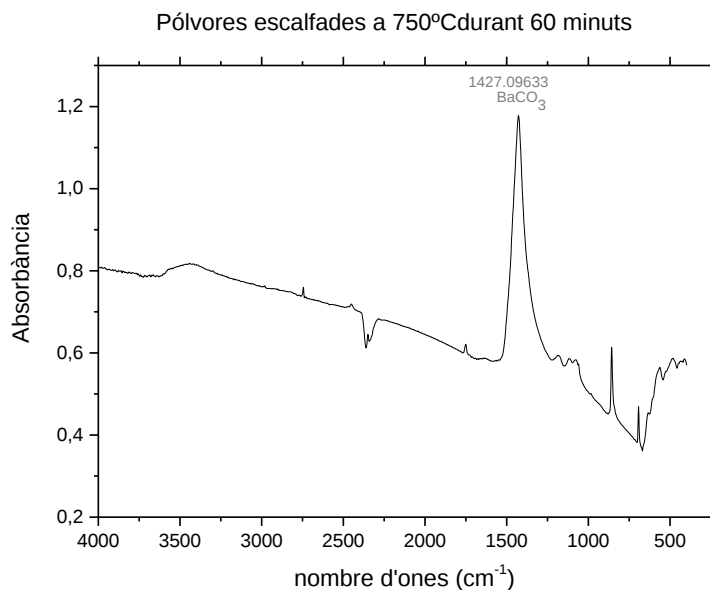


Figura 55 - Espectrograma de les pólvors tractades a 750 °C durant 60 minuts en atmosfera d'argó

Gràcies a la interpretació de la composició de les pólvors s'ha vist que la temperatura del tractament tèrmic realitzat és insuficient per a obtenir la fase desitjada en el seu estat pur. Aleshores es decideix aplicar un altre tractament tèrmic a una temperatura més elevada, amb la finalitat d'eliminar les impureses tals com el carbonat i els òxids que no han acabat de reaccionar.

9.1.2.2 Pólvors escalfades amb el forn FTL a 800°C durant 60 minuts, atmosfera Argó

Es segueix el procediment anterior però augmentant la temperatura del tractament tèrmic a 800 °C. En finalitzar el procés, s'obtenen unes pólvors iguals que les anteriors, les quals seran estudiades pels mateixos mètodes de caracterització: difracció de raigs X i rajos infrarojos.

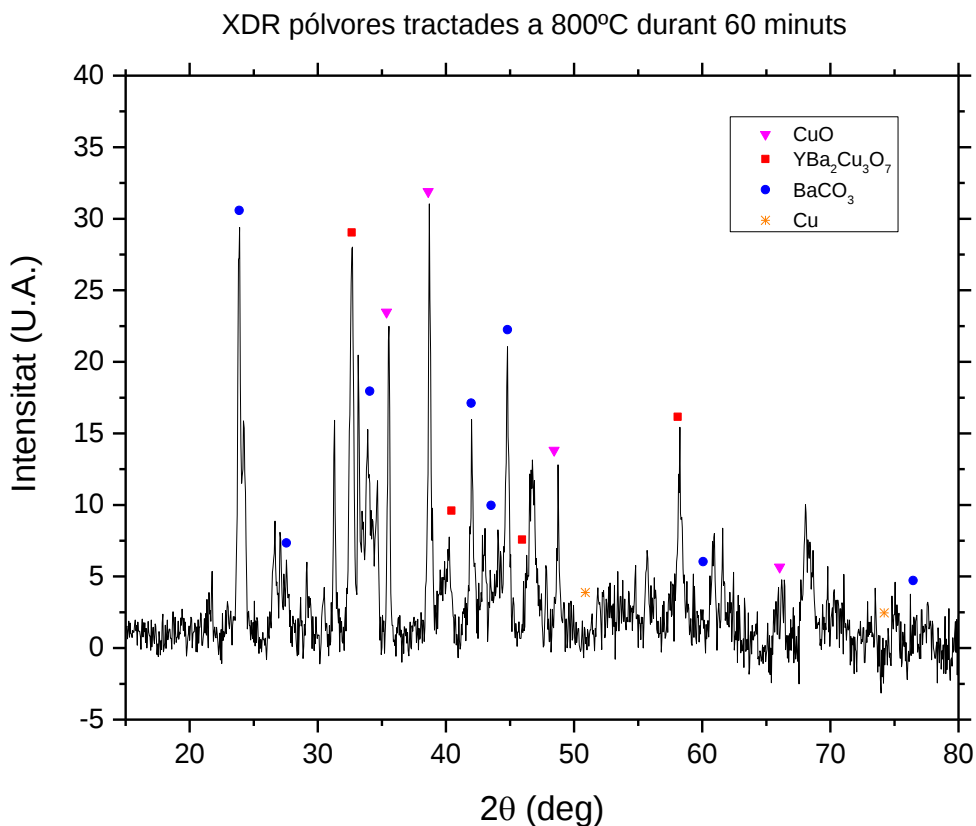


Figura 56 - Difractograma de les pólvores tractades a 800 °C durant 60 minuts en atmosfera d'argó

Al difractograma (figura 56) queda reflectit el resultat de la composició de les pólvores que s'han obtingut per aquest tractament. A diferència del difractograma de la figura 54 es veu com els pics de difracció del BaCO₃ són una mica més estrets, el que significa que en aquest cas sí ha augmentat la mida de cristall en augmentar la temperatura (de 750 a 800 °C). Tot i que per a la fase del CuO no s'ha donat aquest comportament, es pot dir que gairebé no ha variat la mida o bé, que ha disminuït lleugerament. Cal destacar que les pólvores obtingudes estan compostes per una proporció del producte final desitjat: YBa₂Cu₃O₇. No obstant, es tracta d'un producte amb impureses degut a les fases corresponents a altres compostos que s'han detectat: carbonat de bari, coure metàl·lic i òxid de coure.

	D pólvores tractades a 800 °C [nm]			
	D1	D2	D3	D promig
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	19.73	-	28.45	24.09
BaCO ₃	32.51	42.59	45.51	40.20
CuO	46.39	42.14	-	44.27

Taula 11 - Promig de la mida del cristall segons Scherrer (Eq. 3) per a les diferents fases de les pólvores obtingudes en el tractament tèrmic a 800 °C durant 60 minuts

A la taula 11 s'ha quantificat la mida de cristall resultant d'aplicar el tractament tèrmic. Els valors obtinguts indiquen que el grau de cristal·lització ha augmentat per al carbonat, mentre que per al CuO ha disminuït un 15 %.

A continuació es facilita l'espectre IR (figura 57) en el qual encara s'observa que hi ha presència de BaCO₃. A més a més, presenta un valor de longitud d'ona similar a l'obtingut per al tractament tèrmic de 800 °C.

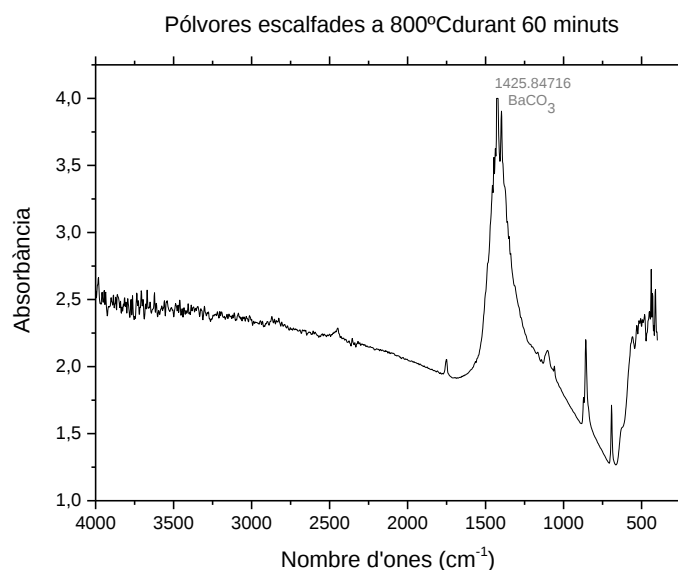


Figura 57 - Espectre de les pólvores tractades a 800 °C durant 60 minuts en atmosfera d'argó

En resum, per a eliminar el carbonat i afavorir la reacció entre els òxids metàl·lics que acabaran formant l'YBCO s'haurà de realitzar un tractament tèrmic per sobre dels 800 °C (Patta et al., 2008).

9.1.2.3 Pólvores escalfades amb el forn FTL a 850°C durant 60 minuts, atmosfera Argó

En aquest últim assaig es realitzarà un nou tractament tèrmic augmentat 50 °C (850 °C) la temperatura mantenint les mateixes condicions, d'atmosfera, velocitat d'escalfament, cabal i duració del tractament, que en els assajos anteriors. Les pólvores obtingudes seran novament estudiades per la difracció de rajos X i l'espectroscòpia infraroja.

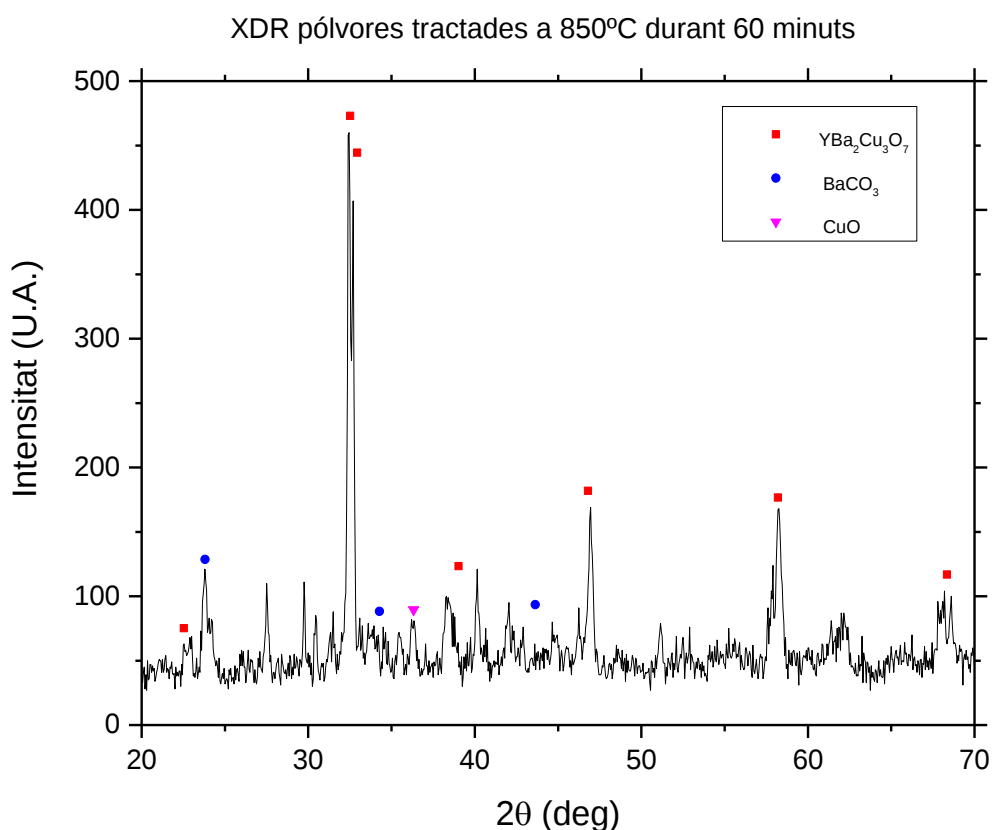


Figura 58 - Difractograma de les pólvores tractades a 850 °C durant 60 minuts en atmosfera d'argó

S'observa amb gran satisfacció que, en aquest cas, la quantitat d'YBCO obtinguda és d'un 85% aproximadament (figura 58). Aquest resultat indica que el procediment que s'està seguint és bastant satisfactori. Cal esmentar que, a més d'obtenir el producte final desitjat, també s'ha aconseguit reduir la presència de carbonat de bari així com la completa desaparició del coure metàl·lic.

D pólvores tractades a 850 °C [nm]*				
	D1	D2	D3	D promig
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	20.70	28.90	26.40	23.55

Taula 12 - Promig de la mida del cristall segons Scherrer (Eq. 3) per a les diferents fases de les pólvores obtingudes en el tractament tèrmic a 850 °C durant 60 minuts

*Cal comentar que la mida dels cristalls de les fases corresponents al BaCO₃ i al CuO no s'han pogut obtenir en no ser prou clars els pics de d'intensitat.

9.2 Resum dels resultats obtinguts

Es representen els tres assajos realitzats per tal de poder comparar com s'ha anat evolucionant fins aconseguir un alt percentatge d'YBCO (taula 13).

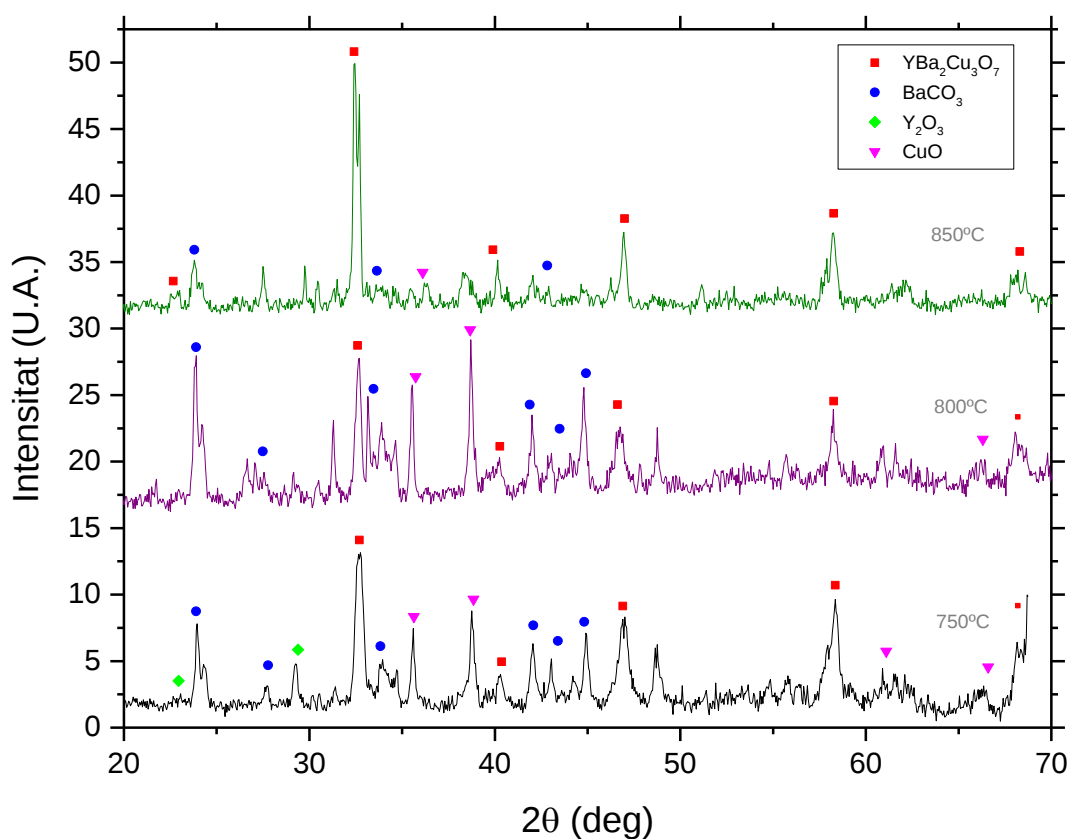


Figura 59 - Comparació dels difractograms dels tres assajos realitzats

Un cop s'han obtingut pólvores amb presència d'YBCO, el següent pas serà eliminar el carboni que es troba en forma de carbonat de bari. Es planteja un tractament tèrmic a temperatures superiors als 500 °C ja que a aquesta temperatura encara no s'ha descompost el carbonat i, si observem els resultats obtinguts quan es fa el tractament tèrmic a 850 °C durant 60 minuts encara s'aprecia aquesta fase, tot i que en menys quantitat. Per aquesta raó, si s'aplica un tractament a una temperatura superior a 850 °C durant el mateix temps es pot interpretar que el carboni es pot interpretar acaba desapareixent per complet. No obstant, una altra manera d'aconseguir YBCO pur sense augmentar la temperatura és millorant el procediment del primer tractament tèrmic per tal d'obtenir una mida de gra inferior en les pólvores precursors. Amb aquesta reducció de la mida dels cristalls es facilita una barreja més íntima dels òxids permetent que reaccionin més ràpidament obtenint l'YBCO en un període de temps inferior. D'aquesta manera també s'aconsegueix el no haver d'augmentar la temperatura del segon tractament tèrmic. Fet important de cares als costos de producció ja que es gastaria menys energia. Aquesta millora s'estudiarà més endavant.

Per tal de fer una valoració semi-quantitativa dels resultats obtinguts en els diferents assajos que s'han dut a terme, es representa la taula 13 a mode de resum. En aquesta es pot fer una comparació del percentatge que s'obté de cada fase en funció de la temperatura a la que ha tingut lloc el procés de sintetització del producte final.

	Percentatge de les diferents fases		
	Assaig a 750 °C	Assaig a 800 °C	Assaig a 850 °C
% YBa ₂ Cu ₃ O ₇	42.86	25.96	84.25
% BaCO ₃	22.22	43.27	12.25
% CuO	22.42	30.77	3.50
% Y ₂ O ₃	12.50	0	0

Taula 13 - Percentatge obtingut per a les diferents fases obtingudes en el producte resultant dels diferents tractaments tèrmics a 750 °C, 800 °C i 850 °C

*El tractament realitzat a 800 °C dona uns valors que, respecte l'assaig a 750 °C, no són coherents ja que en augmentar la temperatura s'hauria de reduir el percentatge de BaCO₃ i d'òxids per donar lloc a l'YBCO, el percentatge del qual també hauria d'augmentar en elevar la temperatura del tractament.

Els percentatges de la taula 13 s'obtenen gràcies al programa EVA, el qual calcula la relació entre l'alçada dels pics i la quantitat de cada fase present tenint en compte el número de pics de difracció per a cadascuna.

La conclusió a la que s'arriba després d'haver estudiat detingudament els diferents resultats, és que el millor tractament tèrmic realitzat ha estat el de 850 °C. Si s'analitza el percentatge de les diferents fases obtingudes (taula 13), en aquest últim assaig s'ha obtingut una quantitat d'YBCO del 84.25 % respecte les altres fases. També s'observa que, tot i que encara es detecta la presència de BaCO₃ i de CuO, s'ha aconseguit reduir en gran mesura la quantitat d'aquestes fases respecte els dos primers assajos realitzats (750/800 °C). Pel que respecta al Y₂O₃ s'observa com ha sigut la primera fase en desaparèixer.

Tant l'espectre de raigs X (figura 59), com els percentatges de carbonat en funció de la temperatura (taula 13), mostren que el carbonat de bari té una indiscutible tendència a desaparèixer en augmentar la temperatura. Per tant, es pot deduir que si s'augmenta la temperatura del tractament s'acabarà obtenint un 100 % d'YBCO d'altres prestacions en no tenir carbonat.

9.3 Optimització del pre-tractament tèrmic

Amb l'objectiu de millorar les pólvores obtingudes en el primer tractament tèrmic es realitzen una sèrie d'assajos. Aquests tenen la finalitat de comprovar si es pot optimitzar el procés per a obtenir un producte amb una mida de cristall inferior, facilitant d'aquesta manera la reacció entre els òxids que donarà lloc a l'YBCO sense haver d'aplicar temperatures excessivament elevades.

Per a realitzar aquest estudi es realitzaran una sèrie d'assajos variant diversos paràmetres tals com la temperatura, el mètode per a escalfar la dissolució precursora, etc. A més a més, amb la finalitat d'assegurar que el PEG i els líquids (H₂O, dissolvent, etc.) es degraden, es sotmetran diferents mostres a determinats tractaments tèrmics amb el forn SETSYS per a observar més detalladament el procés de descomposició.

Per a realitzar els assajos, s'ha de tornar a escalfar la dissolució a 80°C per a dissoldre els nitrats que han cristal·litzats, segurament es tracta del nitrat de bari que és el menys soluble. Un cop es té la dissolució totalment homogeneïtzada es procedirà a realitzar els diversos experiments agafant una petita quantitat d'aquesta amb l'objectiu d'estudiar quines fases s'obtenen i quina mida de cristall presenten per mitjà de difracció de raig X.

9.3.1 Escalfament amb el forn d'alta temperatura (FTL) a 100/120°C durant 5 minuts en atmosfera inert

A aquesta temperatura, tal i com s'ha explicat a l'apartat 6.1.1.2, té lloc l'evaporació de l'aigua que pugui haver a la mostra, durant el procediment la mostra es torna tèrbola i forma una espècie d'escuma viscosa i de color blau-verdós. A la taula 14 es pot veure el resum de l'assaig realitzat.

Tractament tèrmic en el forn d'alta temperatura					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
Dissolució de PEG amb nitrats	100-120	10	argó	1068.68	220.47

Taula 14 - Resum del tractament tèrmic realitzat en el forn d'alta temperatura durant 5 minuts

D'aquesta mostra es realitza l'IR degut a la seva viscositat (figura 60).

Dissolució de PEG amb nitrats escalfada amb atmosfera inert a 120 °C

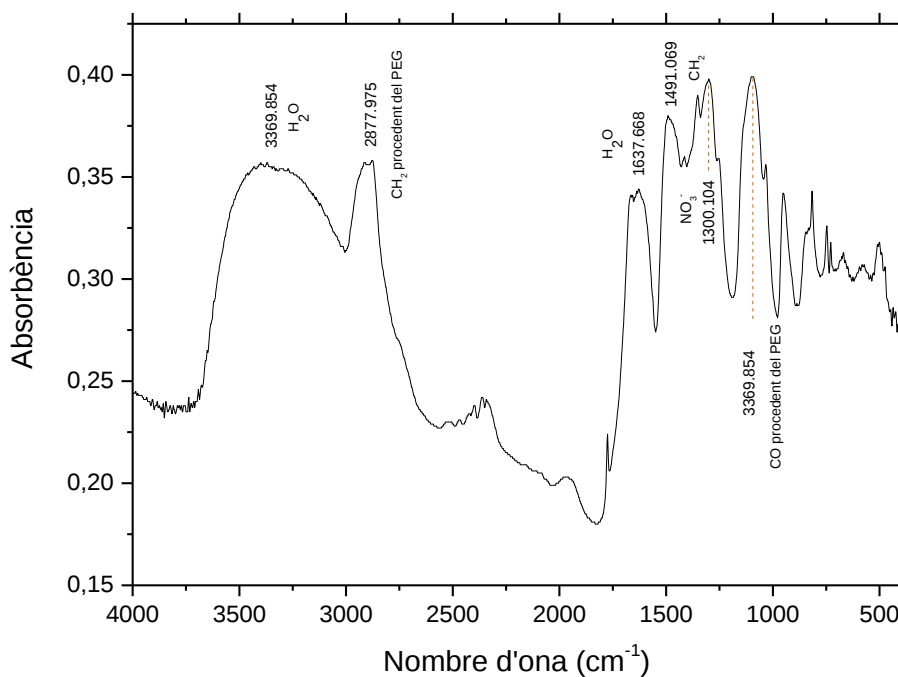


Figura 60 - Espectre de la dissolució de PEG amb els corresponents nitrats

Es pot observar com l'aigua i el PEG (estudi de descomposició del PEG a l'apartat 6.1.1.2) de la dissolució de partida no han tingut temps d'evaporar-se i, per tant encara hi ha presència de nitrats. Es poden veure pics corresponents als enllaços O-H procedents de l'aigua, C-H i C-O presents al PEG i, per últim un pic de N-O pertinents als nitrats.

9.3.2 Escalfament en una placa a 100°C en una atmosfera oxidant d'aire

Es procedeix a evaporar 1 ml de la dissolució a 100°C. en aquest cas s'ha utilitzat un gresol baix que s'ha posat a la placa un cop s'ha dipositat la mostra amb l'ajuda d'una pipeta. A continuació es pot observar la taula 8 a mode de resum del procés.

Tractament tèrmic				
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Atmosfera	Quantitat de la mostra [ml]	Massa del residu [g]
Dissolució de PEG amb nitrats	100	aire	1	0.1389

Taula 15 - Resum del tractament tèrmic realitzat a la placa calefactora a 100 °C durant el temps necessari per a que es produeixi l'autocombustió

S'observa que el producte final queda d'un color ataronjat-marró i blau-verd als cantons (figura 61). El color taronja pot ser degut a que al PEG s'oxida gràcies al CuO formant coure metàl·lic, característic pel seu color ataronjat. Aquesta reducció del CuO es dona quan el PEG es veu obligat a agafar els oxígens del CuO degut a una escassetat de l'oxigen provinent de l'aire. La falta d'oxigen provinent de l'aire pot tenir diverses causes les quals estan explicades a l'apartat 9.1.1.2. A més a més, també es propicia a la formació de carbonat ja que durant la combustió es genera CO₂ que reacciona amb el bari formant el seu carbonat. S'ha pogut apreciar com es produeix l'autocombustió a partir de la qual tenen lloc totes les reaccions.



Figura 61 - Foto del producte final obtingut després del tractament tèrmic a 100 °C

A continuació es mostra el difractograma obtingut (figura 62), a on es poden identificar les diferents fases presents a la mostra després del tractament tèrmic.

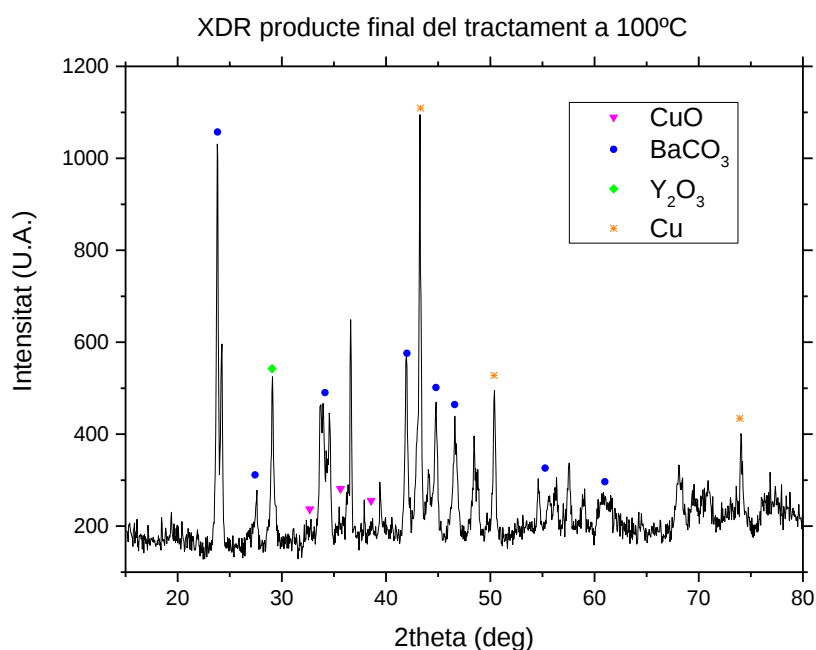


Figura 62 - Difractograma del producte obtingut d'escalfar la dissolució a 100 °C

En aquest assaig es poden apreciar tant els òxids de coure i d'itri com el carbonat de bari. També es troba present la fase del coure metàl·lic tal i com ja s'havia comentat. Amb la finalitat d'estudiar l'evolució de la mida del gra es fa una comparació del difractograma d'aquest producte amb el corresponent als òxids de partida (figura 63).

Comparació de l'XDR dels òxids de partida i del producte obtingut

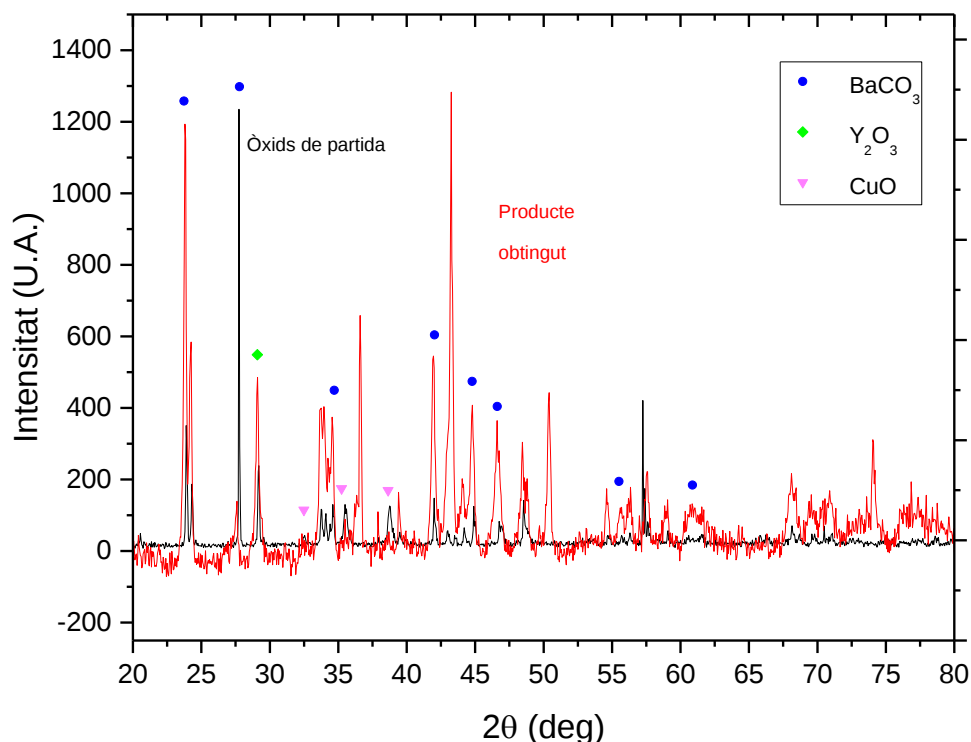


Figura 63 - Comparació dels difractograms pertinents als òxids de partida (línea negra) i a les pólvores obtingudes per mitjà de la dissolució precursora (PEG més nitrats) (línea vermella) en aplicar-li un tractament tèrmic a 100 °C

Si s'observen els pics dels difractograms, els corresponents als òxids de partida són molt més estrets que els del producte resultant de l'assaig, per tant es pot afirmar que el segon tindrà uns cristalls de mida més reduïda ja que com més amples són els pics més petita és la mida del cristall. No obstant, es pot apreciar que per a la fase corresponent al CuO la mida del cristall és més gran després del tractament tèrmic (pics més estrets), fet que no interessa. Aquesta interpretació es pot demostrar numèricament emprant l'equació d'Scherrer (Eq. 3).

	D corresponents als òxids de partida [nm]			
	D1	D2	D3	D promig
BaCO ₃	67.73	79.14	85.17	77.35
CuO	48.73	52.18	45.78	48.90

Taula 16 - Promig de la mida del cristall segons Scherrer (Eq. 3) per a les diferents fases dels òxids

	D corresponents als productes resultants del tractament a 100 °C [nm]			
	D1	D2	D3	D promig
BaCO ₃	40.63	32.75	30.72	34.7
CuO	-	-	60.33	60.33

Taula 17 - Promig de la mida del cristall segons Scherrer (Eq. 3) per a les diferents fases de les producte obtingut en el tractament tèrmic a 100 °C

	Taula comparativa de la mida de cristall [nm]	
	Òxids de partida (1)	Producte obtingut després del tractament de 100°C (2)
BaCO ₃	77.35	34.70
CuO	48.90	60.33

Taula 18 - Taula resum on s'especifica la mida de cristall de la fase de BaCO₃ i de CuO per als òxids de partida i el producte final resultant d'escalfar la dissolució a 100 °C

A la taula 18 s'observa com el valor mig de la mida del cristall de la fase del BaCO₃ del producte obtingut (2) s'ha reduït aproximadament a la meitat respecte la mida del cristall dels òxids de partida (1), passant d'una mida de 77.35 a 34.70 nm. En canvi, tal i com s'ha interpretat en el difractograma de la figura 63, per a la fase corresponent al CuO s'obté aproximadament una mida un 20 % superior després d'haver aplicat el tractament tèrmic a la dissolució, amb un valor de 60.33 nm front els 48.90 nm del cristall de CuO dels òxids de partida.

9.3.3 Escalfament en una placa a 220°C en una atmosfera oxidant d'aire

En aquesta placa es posarà una proveta amb una petita quantitat de la dissolució. L'objectiu és veure com reacciona aquesta i quin mètode agilitza l'obtenció de YBa₂Cu₃O₇, així com, amb quina tècnica la mida del cristall queda el més reduït possible. Es faran tres experiments diferents que consisteixen en escalfar prèviament el vas de precipitats i posar-hi una determinada quantitat de dissolució de manera sobtada, afegir la mostra gota a gota en el vas de precipitats i afegir la mostra polvoritzant-la en el vas de precipitats. A partir d'aquest moment es farà referència a aquests tres tractaments amb els següents noms: assaig 1, assaig 2 i assaig 3, respectivament.

9.3.3.1 Assaig 1

S'encén la placa, es col·loca el vas de precipitats a sobre i s'espera el temps necessari per a que arribi a la temperatura desitjada, per a comprovar-ho es farà servir el termoparell. Un cop el vas de precipitats es troba a 220°C, s'afegeix un 1 ml de la dissolució inicial i es deixa evaporar per a observar les fases intermèdies del procés de la formació del superconductor. A mesura que el dissolvent es va evaporant, la mostra comença a estar més tèrbola i comença a bombollejar formant una espècie d'escuma d'aspecte viscos que s'acaba incendiant, provocant petites explosions, segurament causades per els nitrats que descomponen d'aquesta manera en presència de matèria orgànica. En aquest moment es para l'assecat. A continuació es mostra la taula 16 a mode de resum de l'assaig realitzat.

Assaig 1				
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Atmosfera	Quantitat de la mostra [ml]	Massa del residu [mg]
Dissolució de PEG amb nitrats	220	aire	1	1094.21

Taula 19 - Resum del tractament tèrmic a 220 °C incorporant 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats de manera sobtada en el vas de precipitats prèviament escalfat

Al final del tractament s'ha obtingut una pols humida de color groc. Per a identificar les fases cristal·lines presents s'ha realitzat la caracterització per mitjà de la difracció de raigs X.

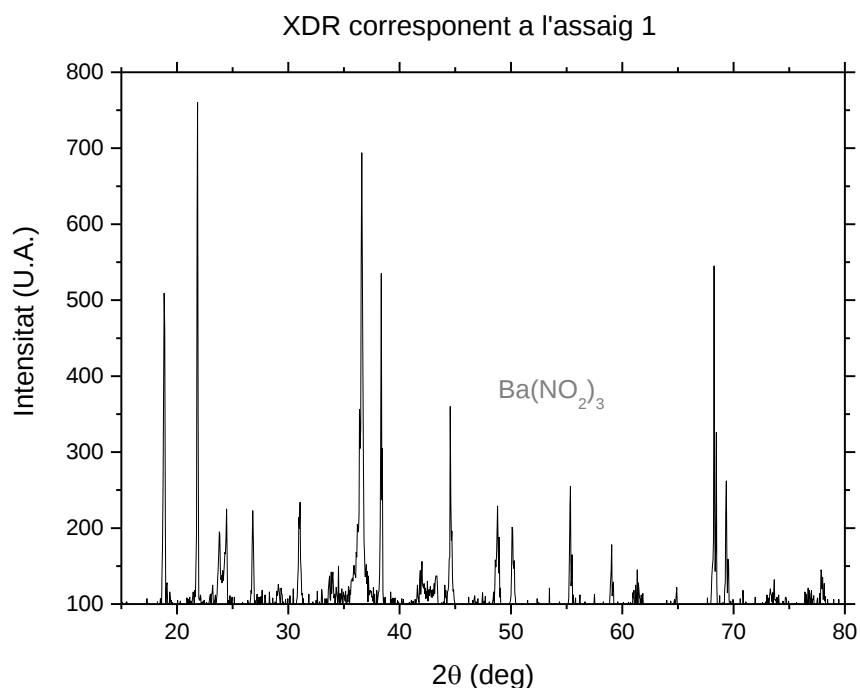


Figura 64 - Difractograma del producte obtingut del tractament tèrmic a 220 °C en incorporar 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats de manera sobtada en el vas de precipitats prèviament escalfat

En el difractograma (figura 64) no s'observa cap pic que no correspongui al nitrat de bari (Ba(NO₂)₃). No s'observen senyals de pics d'intensitat d'altres fases que podrien estar presents a la mostra com, per exemple el PEG, l'òxid d'itri o de coure o bé, el carbonat de bari. Aquest resultat pot ser degut a que els altres metalls estiguin formant un gel amorf amb el polímer, el que provoca que la difracció no els identifiqui ja que només detecta les fases cristal·lines. El fet de no veure els cristalls metàl·lics és un bon indicatiu ja que si estan en una fase amorfa es troben més barrejats que en dues fases cristal·lines. Per tal d'analitzar l'evolució de la mida del cristall per als diferents assajos es calcula el seu valor numèric (Eq. 3). Es pot veure el resultat a la taula 20.

Mida de cristall per a la fase (Ba(NO ₂) ₃ de l'assaig 1			
D1	D2	D3	D promig
47.41	67.49	39.30	51.40

Taula 20 - Càlcul de la mida de cristall per a la fase (Ba(NO₂)₃ obtinguda del tractament tèrmic a 220 °C en incorporar 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats de manera sobtada en el vas de precipitats prèviament escalfat

De manera resumida, amb aquest assaig s'ha pogut confirmar que si es realitza el primer tractament tèrmic de manera que la combustió sigui el més immediata possible s'obtenen uns òxids amb la mida de cristall tan petita que la seva intensitat no és detectada per la difracció de raigs X. Com s'ha explicat anteriorment, com més petits siguin els cristalls dels òxids obtinguts després de realitzar el primer tractament tèrmic, més ràpid reaccionaran entre ells i, conseqüentment, el producte final desitjat s'obtindrà abans a una menor temperatura de sintetització.

9.3.3.2 Assaig 2

Es segueix el mateix procediment anterior però afegint el mil·lilitre de dissolució gota a gota amb l'ajuda d'una pipeta.

Assaig 2				
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Atmosfera	Quantitat de la mostra [ml]	Massa del residu [mg]
Dissolució de PEG amb nitrats	220	aire	1	120.4

Taula 21 - Resum del tractament tèrmic a 220 °C incorporant gota a gota 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats en el vas de precipitats prèviament escalfat

En aquest cas s'ha obtingut menys quantitat de residu final, això és degut a que en repartir la dissolució gota a gota hi ha més superfície de contacte d'aquesta amb el vas de precipitats en comptes d'estar tota concentrada en un lloc. Aleshores en haver més superfície de contacte s'evapora més quantitat d'aquesta. El resultat obtingut ha sigut una pols humida de color groc marronós. Com en l'assaig anterior, per a identificar les fases cristal·lines presents s'ha realitzat la caracterització per mitjà de la difracció de raigs X.

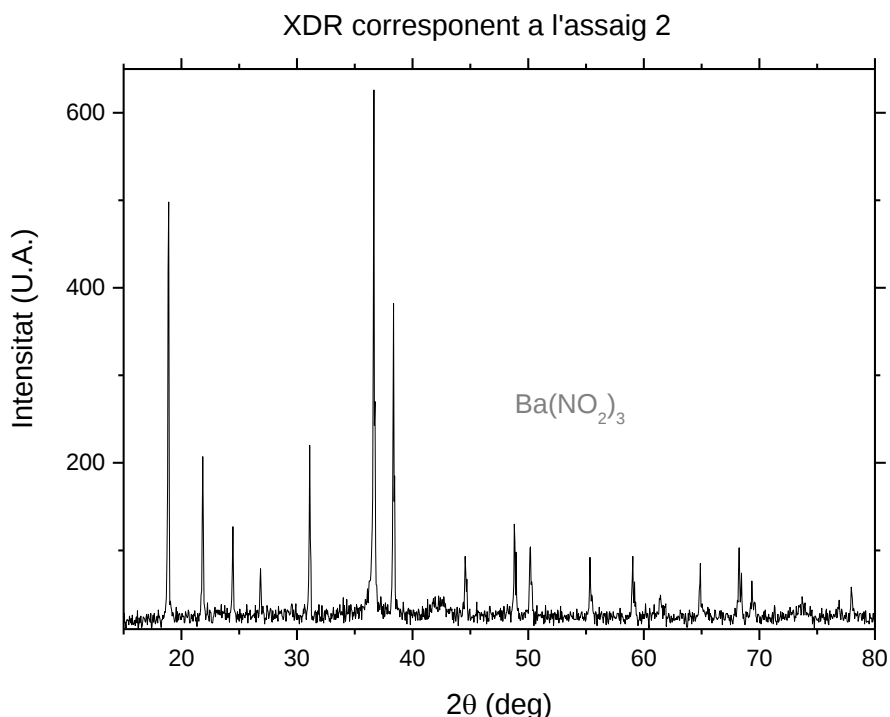


Figura 65 - Difractograma del producte obtingut del tractament tèrmic a 220 °C incorporant gota a gota 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats en el vas de precipitats prèviament escalfat

En el difractograma de la figura 65 s'observa, que a l'igual que en l'experiment anterior, no hi ha cap pic que no correspongui al Ba(NO₂)₃. Com s'ha explicat a l'assaig 1, això és degut a que la mida dels cristalls dels nous òxids és tan reduïda que no es capta la senyal de la intensitat de les corresponents fases cristal·lines. Aquest fet és beneficiós ja que com més petita sigui la mida de gra, més barrejades es troben les diferents fases entre si facilitant la difusió atòmica. Conseqüentment es pot afirmar que aquest canvi suposa una millora respecte el primer tractament tèrmic per a obtenir YBCO.

A la taula 22 es mostra els valors obtinguts de la mida del cristall per a aquest assaig.

Mida de cristall per a la fase Ba(NO ₂) ₃ de l'assaig 2			
D1	D2	D3	D promig
67.18	62.3	80.54	70.01

Taula 22 - Càlcul de la mida de cristall per a la fase Ba(NO₂)₃ obtinguda del tractament tèrmic a 220 °C en incorporar 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats gota a gota en el vas de precipitats prèviament escalfat

9.3.3.3 Assaig 3

Es realitzaran els mateixos passos que en els casos anteriors però amb la diferència que la dissolució serà polvoritzada en el vas de precipitats. En aquest assaig s'emplenarà un polvoritzador amb 2 ml de la mostra. Seguidament, un cop s'hagi comprovat amb el termoparell que s'ha arribat als 220°C, es començarà a polvoritzar el producte deixant un cert temps perquè entre polvorització i polvorització s'hagi evaporat la major part de la fase líquida de la dissolució. A continuació, a la taula 23 es mostra de manera resumida les característiques de l'assaig realitzat.

Assaig 3				
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Atmosfera	Quantitat de la mostra [ml]	Massa del residu [mg]
Dissolució de PEG amb nitrats	220	aire	2	235.95

Taula 23 - Resum del tractament tèrmic a 220 °C polvoritzant 2ml de la dissolució de PEG amb nitrats en el vas de precipitats prèviament escalfat

S'observa que el residu final és superior a l'assaig gota a gota, tot i que aquest valor no és del tot fiable ja que en tractar-se d'un polvoritzador és possible que part de la mostra hagi quedat a dintre. L'aspecte del producte final és una pols humida de color groc marronós. Com en l'assaig anterior, per a identificar les fases cristal·lines presents s'ha realitzat la caracterització per mitjà de la difracció de raigs X.

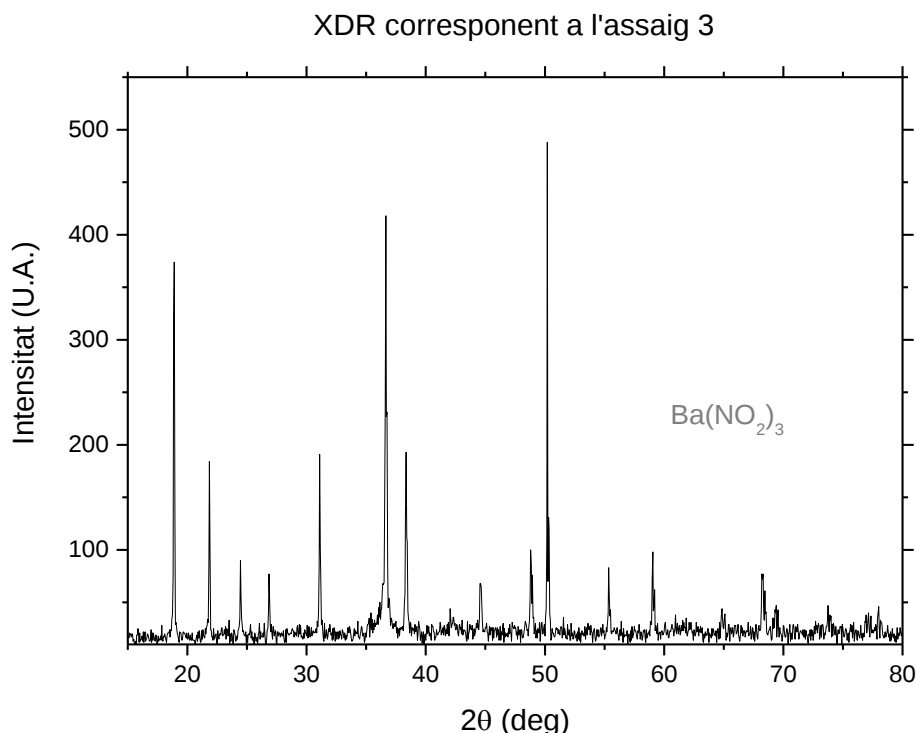


Figura 66- Difractograma del producte obtingut del tractament tèrmic a 220 °C incorporant polvoritzant 2 ml de la dissolució de PEG amb nitrats en el vas de precipitats prèviament escalfat

En el difractograma (figura 66) s'observa el mateix resultat que als altres assajos: no s'identifica cap pic de difracció que no sigui del $(\text{Ba}(\text{NO}_2)_3)$. Cal afegir, però, que els pics de difracció són més estrets el que indica un augment de la mida del cristall per la fase identificada. Aquest augment es veu reflectit per l'obtenció del seu valor numèric (taula 24).

Mida de cristall per a la fase $(\text{Ba}(\text{NO}_2)_3)$ de l'assaig 2			
D1	D2	D3	D promig
67.17	80.98	82.54	76.90

Taula 24 - Càlcul de la mida de cristall per a la fase $(\text{Ba}(\text{NO}_2)_3)$ obtinguda del tractament tèrmic a 220 °C en incorporar 2 ml de la dissolució de PEG amb nitrats polvoritzant-la en el vas de precipitats prèviament escalfat

Tal i com s'ha esmentat pels altres assajos, el fet de polvoritzar la dissolució també contribueix positivament en la optimització del procediment d'obtenció de l'òxid superconductor d'alta temperatura.

Taula resum de les diferents mides de cristalls de la fase (Ba(NO ₂) ₃)		
Assaig 1 [nm]	Assaig 2 [nm]	Assaig 3 [nm]
51.40	70.01	76.90

Taula 25 - Mida del cristall per a la fase (Ba(NO₂)₃) obtinguda a cada assaig

Les mides de cristall calculades per l'equació d'Scherrer (Eq. 3) per a cada assaig, es poden veure a la taula 25. Els cristalls més petits (51.40 nm) corresponen al tractament tèrmic a 220 °C incorporant 1 ml de la dissolució de PEG amb nitrats de manera sobtada en el vas de precipitats prèviament escalfat; mentre que la mida del cristall més gran (76.90 nm) s'ha obtingut per al tractament tèrmic a 220 °C incorporant 2 ml de la dissolució polvoritzant-la en el vas de precipitats prèviament escalfat. S'arriba a la conclusió que la fase corresponent al (Ba(NO₂)₃) va augmentant la mida de gra a mesura que s'augmenta la superfície de contacte entre la dissolució i el vas de precipitats.

Segon tractament tèrmic per a obtenir el producte final: YBCO

A continuació es durà a terme el segon tractament tèrmic a alta temperatura i es farà la caracterització del producte final obtingut per mitjà de la difracció de raigs X. Aquest segon tractament s'aplicarà als dos últims assajos: posant la dissolució gota a gota i polvoritzant. Es trien aquests dos assajos perquè a la taula 25 s'ha pogut veure que són els que produeixen una mida de cristall més gran pel que respecta al nitrat de bari i, per tant els òxids estaran formats per uns cristallets més petits (fases més dividides). Cal esmentar que la dissolució, en aquests assajos, ha estat dipositada de manera més distribuïda per la superfície del vas de precipitats i, a més a més s'ha anat esperant la completa calcinació entre gota i gota o bé, entre polvorització i polvorització. Permetent d'aquesta manera que l'augment de la difusió atòmica.

A la taula 26 es detallen els dos tractaments d'alta temperatura que s'han realitzat al producte obtingut en l'assaig 2 i 3. Per tal d'abreviar, se'ls hi donarà el nom de tractament 1 i tractament 2 respectivament.

Tractament tèrmic d'alta temperatura					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
Gota a gota	850	10	argó	66.62	8.94
Polvoritzada	800	10	Argó	13.79	4.23

Taula 26 - Resum del tractament tèrmic d'alta temperatura realitzat al producte obtingut per l'assaig gota a gota i per l'assaig de la dissolució polvoritzada, ambdós a 220 °C

El difractograma de la figura 67 representa les fases que componen les pólvores obtingudes en aplicar el tractament 1.

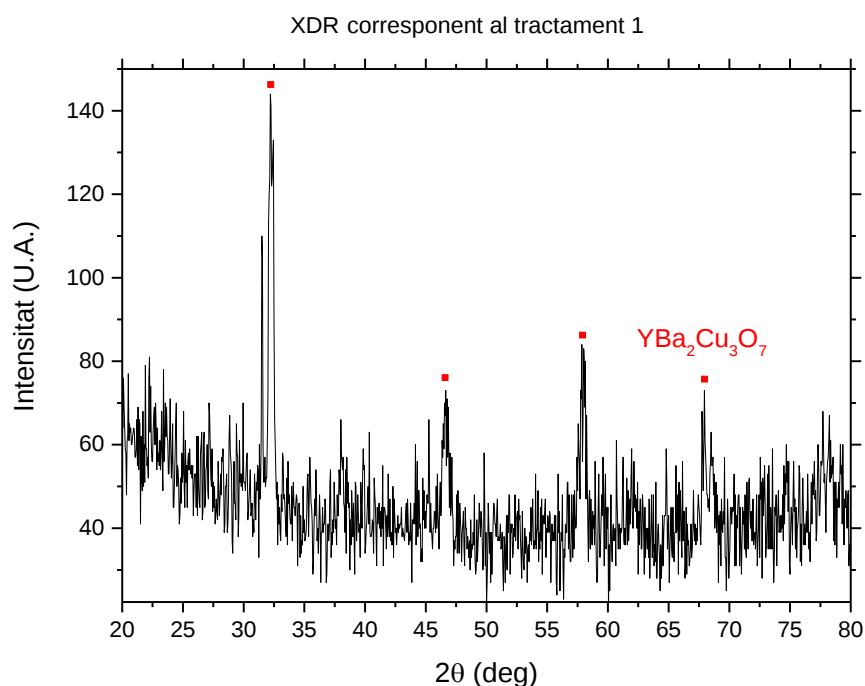


Figura 67 – Difracció de raigs X de les pólvores obtingudes després de tractar el producte obtingut en l'assaig gota a gota a una temperatura 850 °C durant 60 minuts

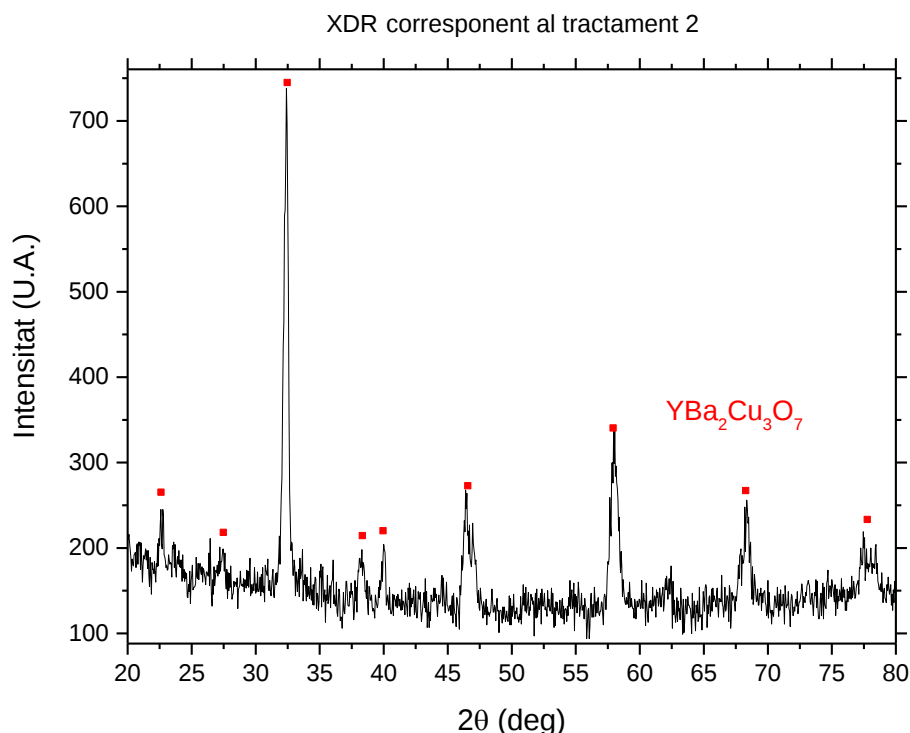


Figura 68 – Difracció de raigs X de les pólvores obtingudes després de tractar a 800 °C durant 60 minuts el producte obtingut polvoritzant

Pel que respecta als difractogrames (figura 67 i 68) s'observa, amb gran satisfacció, que el producte obtingut en ambdós casos és 100% YBa₂Cu₃O₇. En el tractament 2 (figura 68), els pics de difracció obtinguts són més amples que els obtinguts en el tractament 1. Aleshores, s'arriba a la conclusió que, per a les pólvores producte de la polvorització de la dissolució en el vas de precipitats prèviament escalfat a 220 °C, els cristalls del producte final (YBCO) són més petits que els obtinguts amb l'assaig realitzat gota a gota. Per tant, conseqüentment se'l considera el millor mètode per a obtenir el superconductor. A més en els dos assajos s'obté l'YBCO abans que en el mètode que s'ha utilitzat a l'inici, s'ha escalfat la proveta amb la dissolució fins a obtenir les les pólvores intermèdies, el procés detallat es pot consultar a l'apartat 6.3.

Per a demostrar si realment la mida de gra que s'ha obtingut polvoritzant la mostra és més petita que quan es realitza l'assaig distribuïnt la dissolució gota a gota s'aplicarà l'equació d'Scherrer (Eq. 3). Els resultats es mostren a la taula 27.

Càlcul de la mida dels cristalls [nm]		
Paràmetres	Gota a Gota 850 °C	Polvoritzat 800 °C
Y _f	738.74	144.22
Y _o	191.45	51.06
ΔY/2	273.65	46.58
Y _{mitja}	465.09	97.64
2Θ _f [deg]	32.74	32.65
2Θ _o [deg]	31.93	31.89
Δ2Θ [rad]	0.014	0.013
2Θ _{pic} [deg]	32.42	32.19
Θ _{pic} [rad]	0.283	0.281
cos Θ _{pic}	0.999	1
D [nm]	9.82	10.46

Taula 27 - Càlcul de la mida dels cristalls per als assajos realitzats gota a gota i polvoritzant la dissolució

Es pot veure com, en efecte, la mida dels cristalls és molt similar en el dos tractaments. La petita diferència que es mostra no és significativa i més, tenint en compte que és probable que el pic analitzat sigui doble i no es vegi l'amplada de cada pic de manera individual. El que es vol arribar a dir amb això, és que si es realitzés el tractament tèrmic de la mostra polvoritzada a 850 °C la mida del cristall obtinguda encara seria més petita.

Pel que respecta a la quantitat de la mostra es pot veure com aquesta ocupa molt menys volum després del tractament tèrmic en haver tingut lloc una sinterització parcial de les pólvores. Aquest fet s'explica per l'alta densitat (6.30 g/cm³) que presenta l'YBCO que fa que per a obtenir el seu pes ocupi molt menys espai.

Resumidament, la manera d'obtenir l'òxid superconductor d'alta temperatura amb les més altes prestacions possibles seria realitzant el primer tractament tèrmic polvoritzant la dissolució. D'aquesta manera s'ha vist com s'obtidrien els cristalls dels òxids amb una mida molt reduïda. Posteriorment, es realitzaria el segon tractament tèrmic de les pólvores obtingudes a una temperatura de 800 °C durant 60 minuts i amb una velocitat d'escalfament de 10 K/min. Aquest últim dona lloc a l'YBCO abans que en altres mètodes.

9.4 Assajos relatius al primer tractament tèrmic

Tal i com s'ha vist a l'apartat 6.1.1.1 per a l'estudi termogravimètric de la descomposició del PEG sòlid i en dissolució, quan s'arriba a una temperatura de 100 °C fins als 130 °C aproximadament es produeix un salt en la pèrdua de massa. Aquesta pèrdua de massa, generalment, es deu a l'evaporació de les fases líquides que pugui contenir la mostra, com per exemple les partícules d'aigua que són les més usals. Aquest procés es coneix com a etapa d'evaporació.

Aquest apartat s'ha realitzat amb la finalitat d'analitzar els diferents processos de descomposició que tenen lloc tant a les etapes prèvies al primer tractament tèrmic com les que es donen durant aquest.

9.4.1 Estudi de la dissolució a temperatura ambient

Es deixa una determinada quantitat de la dissolució a temperatura ambient durant uns dies. D'aquesta manera es podran estudiar els precipitats que es formen. A continuació es facilita un resum a la taula 28.

Mostra a temperatura ambient				
Mostra	Temps [dies]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
Dissolució de PEG amb nitrats	3	aire	1007.34	437.87

Taula 28 - Resum mostra a temperatura ambient

S'observa que el producte final obtingut en aquest assaig és molt viscos i de color blavós transparent. Per tal d'analitzar les diferents etapes del procés de descomposició durant el primer tractament tèrmic es sotmetrà aquesta mostra a un estudi de termogravimetria.

9.4.1.1 Discussió dels resultats de l'estudi de termogravimetria

Durant la realització dels experiments termogravimètrics s'ha observat que si es posa molta quantitat de la mostra, quan té lloc la reacció, es produeix una autocombustió en dependre's un pic de calor, és a dir la descomposició del PEG amb els òxids es produeix de cop. El que realment interessa és veure les diferents reaccions que es van produint durant el procés. S'ha optat, llavors, per posar una quantitat més reduïda de

producte amb l'objectiu de veure les reaccions que es van produint però una a una. Això s'aconsegueix gràcies a que al posar menys quantitat de mostra no s'escalfa tant el producte i les reaccions es produeixen de manera separada. Primer reacciona el CuO, després l'Y₂O₃ i, per últim, el BaCO₃. Aquest ordre ve establert per la estabilitat dels òxids, sent el CuO el menys estable i el BaCO₃ el més estable.

Com s'ha comentat, es realitza un estudi de termogravimetria de la mostra que s'ha deixat precipitar durant un temps de tres dies a temperatura ambient. Es fan dos assajos, un per a veure com es produeix la combustió instantània en posar la mostra molt comprimida per a afavorir que aquesta tingui lloc i, un altre en el qual la mostra està menys comprimida per a que la combustió no tingui lloc i es puguin apreciar totes les reaccions que tenen lloc de manera separada.

Per a realitzar l'escalfament i obtenir els corresponents termogrames es farà ús del forn SETSYS. El procediment per a obtenir la corba final és fer un primer escalfament i després un segon sobre la mateixa mostra per a d'obtenir el blanc. El que interessa en aquest cas és el termograma que representa la massa que es va perdent en funció de la temperatura, és a dir el TGA.

- Assaig 1: Tractament tèrmic de la mostra sense arribar a l'autocombustió

Estudi de termogravimetria 1					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
Dissolució a temperatura ambient	500	20	N ₂	18.561	6.422

Taula 29 - Resum de l'estudi de termogravimetria realitzat a la mostra que ha reposat durant tres dies a temperatura ambient

D'aquest assaig es sap que teòricament la massa final obtinguda hauria de ser un 34.6% de la massa inicial, per això a la taula 29 consta el valor de 6.442 mg de massa final. No obstant, amb el termograma que s'obté de realitzar el tractament tèrmic es calcula la massa perduda experimentalment, és a dir la que realment es perd.

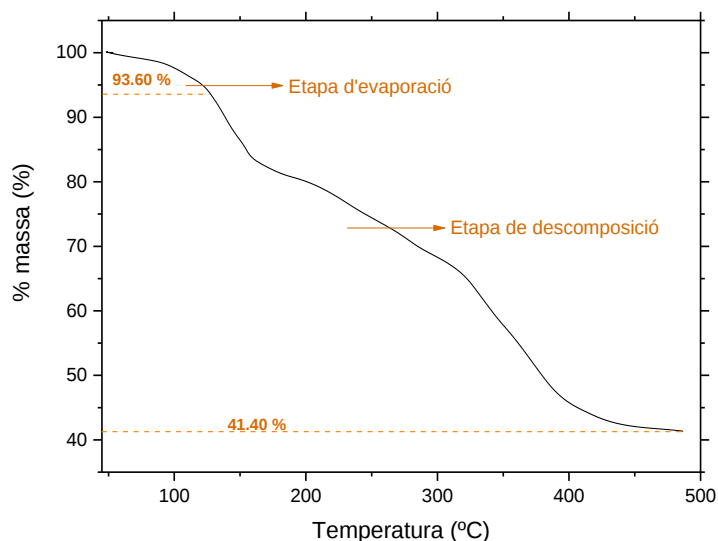


Figura 69 - Corba de % de massa

Si s'observa la corba de la isoterma (figura 69) amb deteniment, s'aprecia que després de l'etapa de descomposició es passa de tenir el 93.60 % de massa inicial a un 41.40 % d'aquesta. Una altra manera de confirmar si hi ha hagut descomposició, es basa en observar quin percentatge de massa de la mostra inicial s'ha perdut. Si es sap el tant per cent que perd el PEG quan descompon completament, es podrà confirmar si té lloc o no la reacció de descomposició. Quan PEG es descompon completament el valor del percentatge de massa final ha de ser un 34.6% de la massa inicial. Si es determina el tant per cent perdut en el termograma es pot deduir si s'ha produït la descomposició. El percentatge de la massa extret de la corba experimental es calcula seguint l'equació 5.

$$\% \text{ massa} = \frac{m_f}{m_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\% \text{ massa} = \frac{m_f}{m_i} = 41.40 \%$$

Com es pot observar en aquest cas, s'ha obtingut una massa final corresponent al 41.40 % de la massa inicial. Aquest resultat indica que encara queda PEG per a oxidar ja que

si es compara el valor de la massa final que s'ha obtingut experimentalment amb la teòrica, s'observa que la quantitat de la massa final experimental és superior.

- Assaig 2: Tractament tèrmic de la mostra arribant a l'autocombustió

En aquest assaig s'ha propiciat la combustió en posar la mostra més comprimida en el gresol. Seguidament, a la taula 30, es poden observar les variables del tractament tèrmic.

Estudi de termogravimetria 2					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
Dissolució precipitada a temperatura ambient	500	20	N ₂	13.564	4.435

Taula 30 - Resum de l'estudi de termogravimetria realitzat a la mostra que ha reposat durant tres dies a temperatura ambient

El valor teòric de la massa final obtinguda hauria de ser d'un 32.7 % de la massa inicial, per aquesta raó la massa final té un valor teòric de 6.442 mg (taula 30). A continuació, gràcies al termograma obtingut al realitzar el tractament tèrmic s'obté el percentatge de la massa final obtinguda experimentalment, és a dir la massa que realment resta després d'haver realitzat l'assaig.

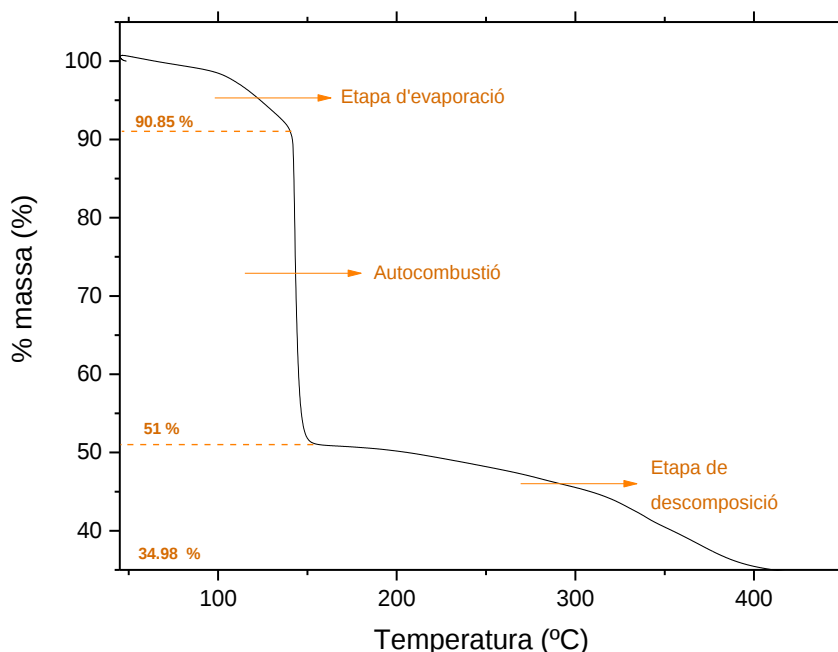


Figura 70 - Corba de % de massa

Si s'analitza la corba de la isoterma obtinguda (figura 70), s'aprecia un gran salt en el percentatge de massa passant de tenir el 90.85 % de la massa inicial a tenir el 51 % d'aquesta. Aquest gran esgraó es dona a causa de l'autocombustió que fa que es produeixin totes les reaccions a l'hora. Per a confirmar si hi ha hagut descomposició, s'observa quin percentatge de massa de la mostra inicial s'ha perdut. Si es sap el tant per cent que perd el PEG quan descompon completament, es podrà confirmar si es produeix o no la reacció de descomposició completa. Teòricament, quan el PEG es descompon completament el valor del percentatge de massa calculat és del 32.7 %, és a dir la massa final tindrà un valor del 32.7 % de la massa inicial. Si es compara aquest percentatge teòric amb el del termograma (figura 70) es pot deduir no s'ha produït la descomposició. El valor del percentatge de massa extret de la corba experimental és:

$$\% \text{ de massa} = \frac{m_f}{m_i} = 34.98 \%$$

Si es compara el valor de la massa final que s'ha obtingut experimentalment amb la teòrica, s'observa que la quantitat de la massa final experimental és un 13.59 % superior

respecte la teòrica, fet que indica que el PEG no s'ha descompost per complet, és a dir encara queda PEG per a oxidar.

Amb els dos assajos que s'han realitzat es pot fer un anàlisi del comportament que presenta el PEG en realitzar un tractament tèrmic a la dissolució precursora. S'observa en els dos termogrames el procés típic d'evaporació que té lloc entre els 100 i 150 °C i en el qual s'elimina l'H₂O ($T_{\text{ebullició}} = 100 \text{ °C}$) present a la mostra. Posteriorment, es comença amb la descomposició del PEG. S'ha vist que aquesta descomposició seria complerta a temperatures superiors als 500 °C tant si es produeix l'autocombustió a on totes les reaccions es produeixen de manera simultània o, si pel contrari, les reaccions de descomposició es van produint lentament en no produir-se la combustió de la mostra. No obstant, s'ha pogut observar una petita diferència entre els dos assajos i és que quan es produeix la combustió la reacció de descomposició s'accelera lleugerament.

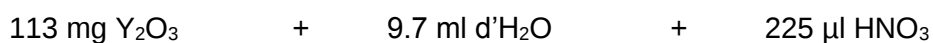
9.4.2 Analitzar una gota de la dissolució tractada a 100 °C amb el microscopi òptic

L'objectiu d'aquest assaig és interpretar les reaccions, i els productes associats a aquestes, que tenen lloc durant l'etapa de formació de les pólvores intermèdies. Més concretament es vol analitzar si a 100 °C ja s'obtindrien cristalls, els quals indicarien que a 100 °C ja es començarien a sintetitzar els òxids que amb el segon tractament tèrmic esdevindran en l'YBCO.

Per a analitzar aquesta etapa intermèdia s'escalfa una gota de dissolució en un portaobjectes a 100°C al forn d'alta temperatura FTL en una atmosfera inert d'argó durant un temps de 5 minuts. Passats els 5 minuts s'extreu el portaobjectes del forn, es pot observar que el producte obtingut és de color verdós i d'aspecte viscos. S'agafa el portaobjectes i es posa en el microscopi òptic, a través d'aquest es pot fer una interpretació del resultat obtingut. No s'aprecia la formació de cristalls els quals indicaria que a aquesta temperatura de 100 °C ja s'obtenen els òxids. Per aquesta raó s'arriba a la conclusió que una temperatura de 100 °C no és suficient per a obtenir els òxids i, per tant els productes intermedis obtinguts a aquesta temperatura són els corresponents nitrats.

9.5 Estudi de la descomposició dels nitrats

Per a entendre millor el procés d'obtenció dels òxids superconductors d'alta temperatura s'ha realitzat l'anàlisi de tèrmic del nitrat d'itri (Y(NO₃)₃). Aquest és un dels productes intermedis del procés de descomposició de la dissolució. La seva tria ha estat conseqüència de que dels nitrats presents a la dissolució és el menys estable i per tant, reacciona en una fracció més petita de temps. A continuació, a la figura 65, es pot observar el termograma de la descomposició del nitrat d'itri (Y(NO₃)₃). La dissolució s'ha preparat mesclant les següents quantitats de reactius:



El resultat final són 10 ml d'una dissolució d'Y(NO₃)₃, és a dir 1 mmol Y³⁺. A continuació es detalla el procediment que s'ha seguit per a obtenir el termograma:

- 1.- El primer pas és fer precipitar el nitrat d'itri de la dissolució. Aquest compost es troba en estat líquid fins a 50°C (Melnikov et al., 2013), per tant se li haurà d'aplicar una temperatura superior. Per portar-ho a terme s'agafa 1 ml de la dissolució precursora i es sotmet a un tractament tèrmic a 80°C en buit per a accelerar la precipitació. Un cop s'observi que el Y(NO₃)₃ ha precipitat es deixa refredar.
- 2.- En un gresol d'alúmina es posarà una determinada quantitat del precipitat obtingut. En concret s'ha posat una massa inicial de mostra de 13.197 mg.
- 3.- Per a finalitzar, es posarà el gresol a l'interior del forn SETSYS i es programarà el un tractament tèrmic fins a 700°C amb una velocitat d'escalfament de 20 K/min. D'aquesta manera assegurem que es produeixi la descomposició del nitrat d'itri que té lloc als 600°C aproximadament (Melnikov et al., 2003).

Seguint els passos aquests passos s'obté el termograma representat a la figura 71.

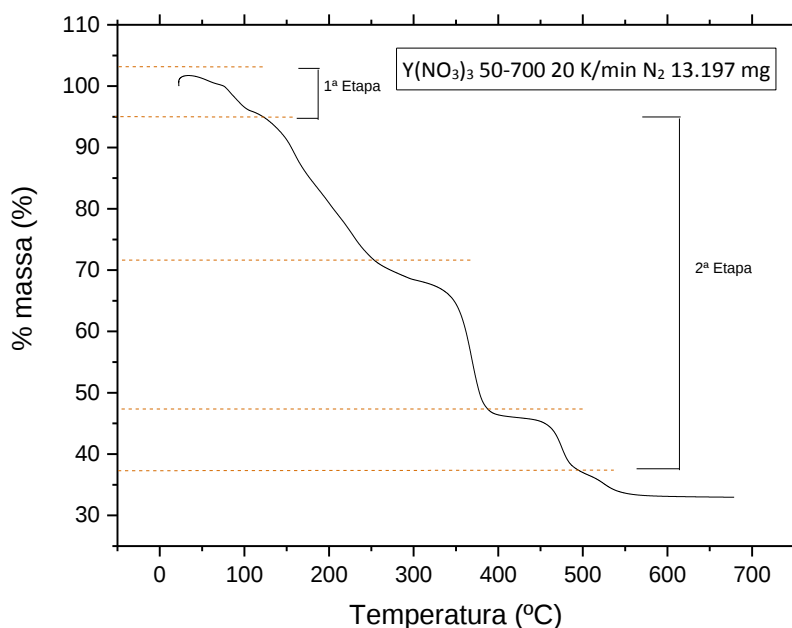


Figura 71 - Termograma de la descomposició del nitrat d'itri

1ª Etapa: Evaporació

En aquesta etapa té lloc l'evaporació dels dissolvents que s'han fet servir per a obtenir el nitrat d'itri. Concretament correspon a l'aigua, la qual s'ha fet servir per a la preparació de la dissolució precursora, que si es recorda està formada per òxid d'itri, aigua i àcid nítric. Gràcies al termograma es pot observar que aquesta etapa d'evaporació té lloc entre els 60 i 150°C (Melnikov et al., 2013).

Com es pot veure a la figura 65 aquesta primera etapa és fàcilment identificable. A més suposa un avantatge en la descomposició de les polvres ja que es pot obtenir la quantitat de massa de nitrat d'itri que realment conté la mostra. Aquesta massa correspon a l'últim esglaió del procés d'evaporació tal i com s'indica a la figura 65.

2ª Etapa: Descomposició del nitrat d'itri

Durant aquesta etapa té lloc la pèrdua de massa més important. Si s'observa el termograma, es pot veure com la corba presenta una pendent molt pronunciada entre els 261 i 376 °C. En aquest moment està tenint lloc el trencament dels enllaços orgànics de la molècula del precursor i es formen productes tals com el CO₂ i vapor d'aigua.

Aquests gasos són escombrats fora del forn. Entre els 419 °C i els 500 °C es continua perdent massa fins als 521 °C, punt a partir del qual la pèrdua de massa és gairebé constant (Melnikov et al., 2013).

La conclusió que s'extreu d'aquest estudi de termogravimetria és que la descomposició del Y(NO₃)₃ es produeix per mitjà de diverses reaccions que tenen lloc entre els 150 i 521 °C. Amb la corba DTA (figura 72) obtinguda confirmarà si s'ha fet una interpretació correcta del termograma. En aquesta es poden observar diversos pics endotèrmics, cada un corresponent a una temperatura diferent. Els pics corresponen a les diferents reaccions de descomposició del Y(NO₃)₃, les quals per a produir-se absorbeixen energia. Aleshores, es confirma el que s'ha interpretat en el termograma, en el qual s'ha vist com el nitrat d'itri descompon en diverses temperatures. I a més a més, s'ha obtingut informació del tipus de reaccions que tenen lloc.

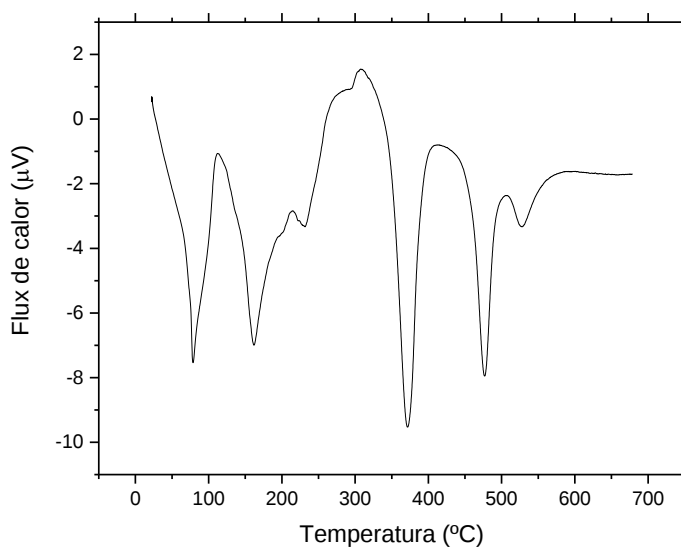


Figura 72 - Corba DTA del nitrat d'itri

9.6 GdBa₂Cu₃O₇

A la vista de l'èxit obtingut en la síntesi de l'YBCO s'ha decidit anar un pas més enllà i, s'ha procedit a sintetitzar un altre superconductor substituint l'òxid d'itri (Y₂O₃) per òxid de gadolini (Gd₂O₃). El gadolini (157.25 U.M.A.) presenta un pes atòmic superior al de l'itri (88.91 U.M.A.). Aquest fet pot ser beneficiós pel que respecta a la conducció elèctrica ja que en pesar més no vibra tant com l'itri i aconseguim més estabilitat.

Per a preparar aquesta nova dissolució es seguirà el mateix procediment que per a l'òxid d'itri. A l'apartat 6.2 es poden veure els càlculs de la quantitat de cada producte de partida per a preparar la dissolució precursora. Un cop preparada aquesta segona dissolució, tal i com es va fer amb la primera, s'escalfarà a uns 80 °C per tal que es dissolguin tots els elements per complert donant lloc a una mescla homogènia.

Posteriorment es procedirà a escalfar a 400°C amb l'ajuda del forn Kjeldhal durant el temps necessari per a que es formin les noves pólvores. Aquestes, a l'igual que per l'YBa₂Cu₃O₇, estan formades pels mateixos òxids de partida: l'òxid de gadolini i de coure i el carbonat de bari. No obstant, aquests nous òxids presenten una mida de cristall inferior als inicials.

Un cop arribats a aquest punt, es realitzen els tractament tèrmics de les pólvores a altes temperatures. D'aquesta manera es pot observar com reacciona aquest nou compost i comprovar si s'obté el superconductor pertinent (GdBCO). Les característiques dels pertinents assajos realitzats es mostren a la taula 31.

Tractament tèrmic d'alta temperatura per a les pólvores intermèdies					
Mostra	Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
Pólvores pretractades	850	10	aire	95.31	91.41
Pólvores pretractades	800	10	aire	91.83	87.64

Taula 31 - Tractament tèrmic d'alta temperatura per a les pólvores intermèdies en l'obtenció de GdBCO

Després d'haver realitzat els tractaments tèrmics amb el forn d'alta temperatura s'obtenen els difractogrames del producte final (figures 73 i 74). Es pot veure com, en ambdós casos, s'ha arribat al resultat final desitjat: l'obtenció de GdBa₂Cu₃O₇. Tot i que un fet important és que encara hi ha present la fase del BaCO₃.

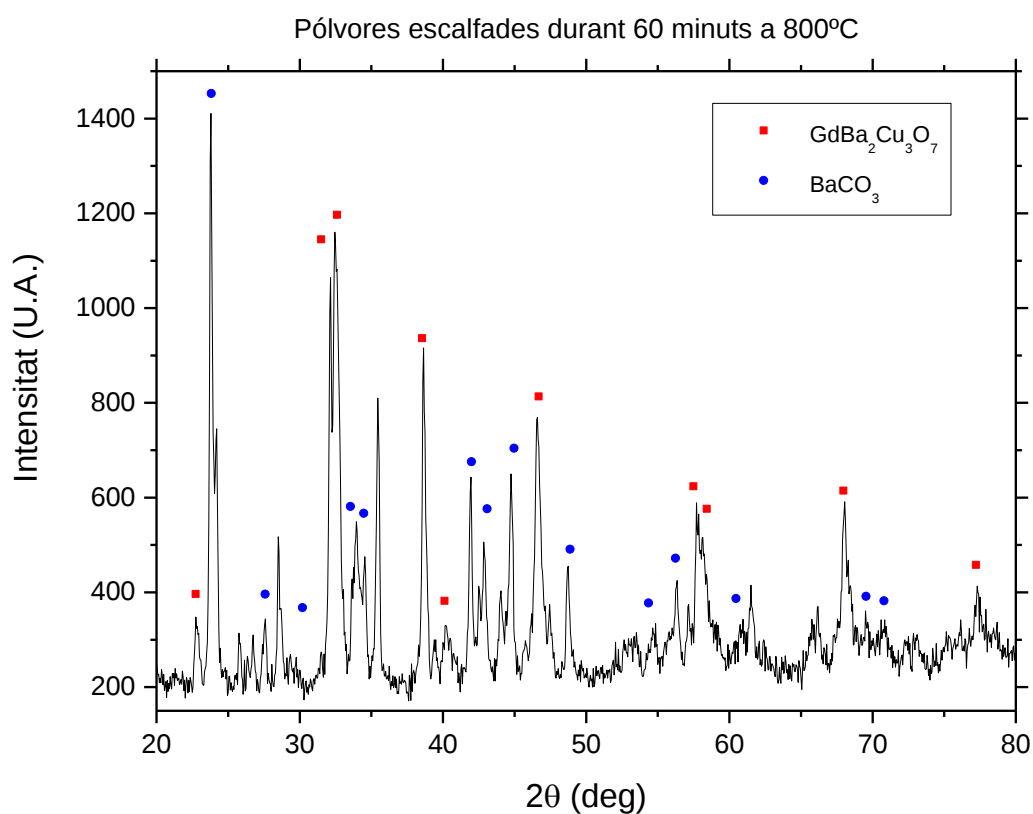


Figura 73 - Espectre del producte obtingut després de tractar les polvres obtingudes de la dissolució de gadolini a 800 ° C durant 60 minuts

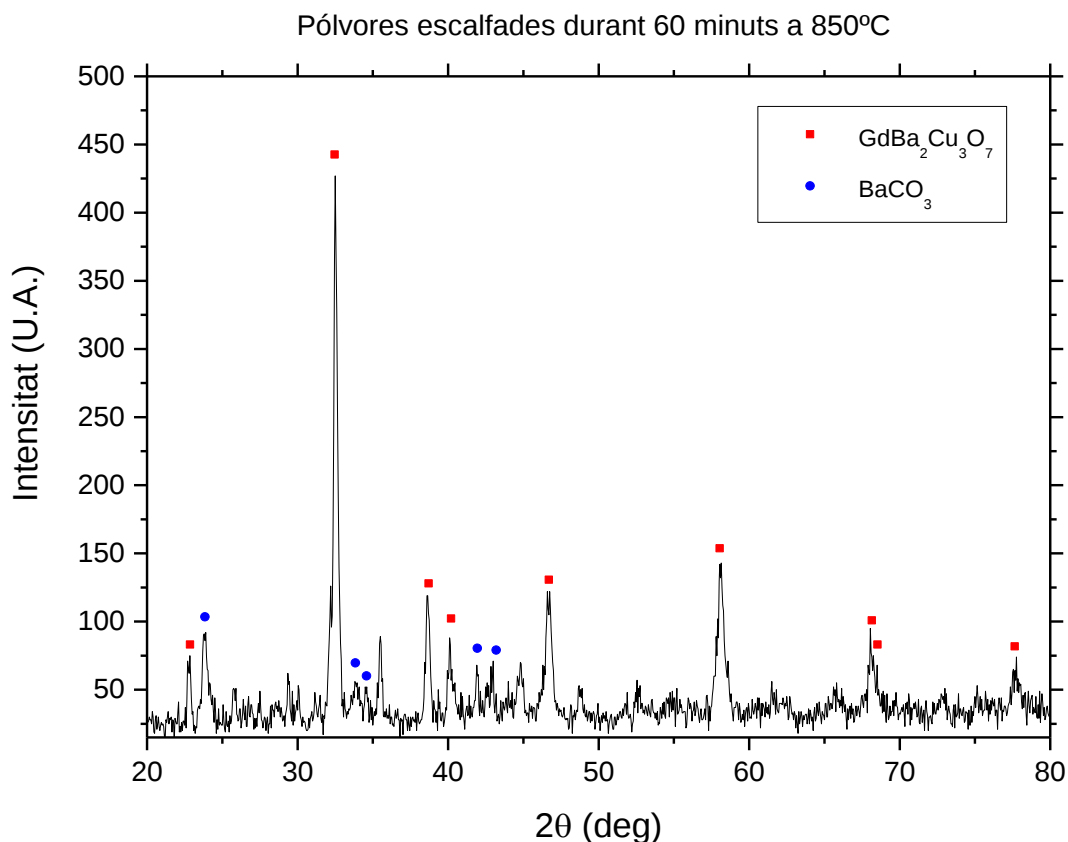


Figura 74 - Espectre del producte obtingut després de tractar les pólvores obtingudes de la dissolució de gadolini a 850 ° C durant 60 minuts

Amb la finalitat de fer una valoració semi-quantitativa dels resultats obtinguts en els diferents assajos que s'han dut a terme, es representa la taula 32 a mode de resum. En aquesta es pot fer una comparació del percentatge que s'obté de cada fase en funció de la temperatura a la que ha tingut lloc el procés de sintetització del producte final.

	Percentatge de les diferents fases	
	Assaig a 800 °C	Assaig a 850 °C
% GdBa ₂ Cu ₃ O ₇	50.82	80.00
% BaCO ₃	49.18	20.00

Taula 32 - Percentatge obtingut per a les diferents fases obtingudes en el producte resultant dels diferents tractaments tèrmics a 800 °C i 850 °C

10 OBTENCIÓ D'UNA PASTILLA D'YBCO

En vista dels resultats obtinguts a l'apartat 9.1.2, on s'ha obtingut YBa₂Cu₃O₇ en realitzar un tractament de les pólvores intermèdies a alta temperatura, es decideix fabricar una pastilla d'aquest superconductor. El procediment d'obtenció de la pastilla és senzill, tot i que es necessita molt de temps ja que s'ha de realitzar un tractament tèrmic llarg.

En primer lloc es crearà una pastilla amb les pólvores intermèdies compostes pels òxids i el corresponent carbonat. Per a obtenir-la es realitzen els passos detallats a l'apartat 7.2.1, tenint en compte que només es faran servir aquestes pólvores, és a dir no es mesclaran amb KBr. La única diferència està en que quan es realitza el premsat a 500 MPa, s'allargarà el temps d'espera a uns de 30 minuts. La pastilla obtinguda és d'un color negre intens (figura 75).



Figura 75 - Foto de la pastilla de les pólvores intermèdies obtinguda al laboratori

La pastilla obtinguda (figura 75) es disposa a dins de la mufla i s'escalfa d'acord a un cicle tèrmic de 900 °C amb una velocitat d'escalfament de 3 °C/min, és a dir triga 5 hores en arribar a la temperatura desitjada. Un cop s'arriba als 900 °C es mantindran durant 10 hores i, un cop passat aquest temps, es deixarà refredar lentament a temperatura ambient.

Amb la finalitat de confirmar que evidentment aquesta pastilla és d'YBa₂Cu₃O₇ es porta a terme un assaig molt curiós d'admirar, per mitjà del qual es fa levitar la pastilla gràcies a l'efecte Meissner.

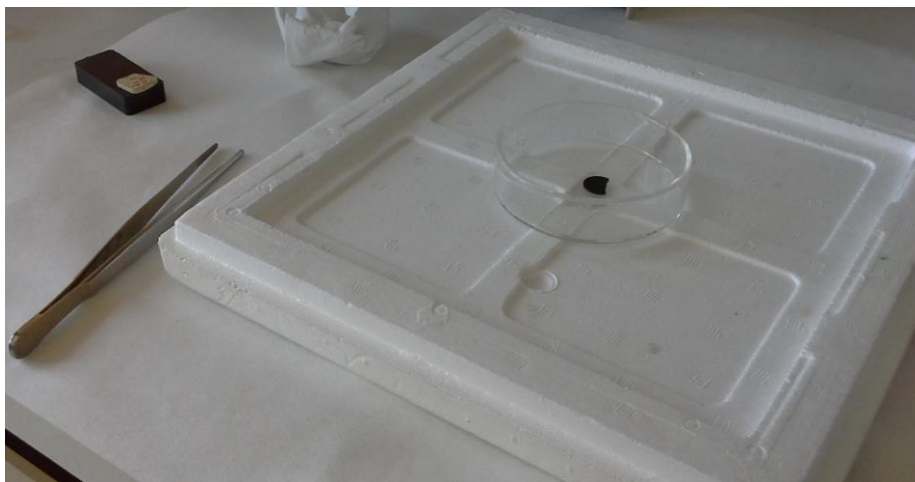


Figura 76 - Preparació dels utensilis per a portar a terme l'assaig de levitació



Figura 77 - Foto del superconductor levitant en refredar-se en nitrogen líquid

El procediment d'aquest experiment és bastant senzill. Es tracta de submergir la pastilla sintetitzada en nitrogen líquid, de manera que aquesta es refreda fins a la seva temperatura característica de 77 K. Un cop refredada es comportarà com un superconductor tal i com s'ha vist a l'apartat 3.4.

La levitació es verifica posant la pastilla refredada amb nitrogen sobre un imant de neodimi. Si es produeix la levitació es tracta d'una prova irrefutable de l'estat superconductor.

A la figura 77, es pot observar com la pastilla està levitant, tot i que s'ha de comentar que no s'ha aconseguit elevar gaires mil·límetres sinó que s'aprecia com es genera una repulsió. Aquest fet pot ser degut a que l'imant de neodimi utilitzat no és simètric.

Amb aquest assaig queda demostrat que s'ha complert amb èxit l'objectiu del projecte: sintetitzar pólvores de superconductors d'alta temperatura.

11 RESUM DEL PRESSUPOST

L'import total del pressupost ascendeix a **nou mil cent noranta-quatre euros amb vuitanta-vuit cèntims (9.194,88 €)** per a la preparació de les dues dissolucions precursors, els tractaments tèrmics primaris i els d'alta temperatura, pels posteriors assajos amb l'aparell SETSYS, pels estudis de difracció de raigs X i d'espectrometria de rajos infrarojos dels productes de partida, intermedis i finals, pel tractament de les dades i per la redacció del projecte.

12 CONCLUSIONS

-Es pot afirmar que el mètode de síntesi per via dissolució-polimerització que s'ha seguit presenta diversos avantatges respecte altres mètodes de síntesis ja existents. Per mitjà d'aquest s'obté l'òxid desitjat sense ser gaire susceptible a les possibles variacions de les condicions de síntesis i amb un ampli ventall de paràmetres experimentals. S'ha vist, a l'apartat 9.2, que el paràmetre més influenciable en el resultat final és la temperatura del tractament.

- S'ha demostrat que el PEG es tracta d'un bon candidat per a cohesionar els òxids i facilitar una dissolució inicial homogènia. Els assajos de termogravimetria (figura 26 de l'apartat 6.1.1.1) mostren com el PEG es descompon totalment a partir dels 350 °C aproximadament i en el procediment que es segueix s'arriba a temperatures entre els 400 i 850 °C. Per tant, aquest polímer no deixa residu sòlid que pugui malmetre les prestacions de l'òxid superconductor que s'obté.

- Per mitjà d'un estudi de termogravimetria s'ha vist el comportament que presenta el PEG contingut a la dissolució precursora de les pólvores intermèdies. En els termogrames el procés típic d'evaporació es produeix entre els 100 i 150 °C. Posteriorment, es comença amb la descomposició del PEG. Aquesta es realitza per complet a temperatures superiors als 500 °C independentment de si es produeix l'autocombustió.

- Si té lloc l'autocombustió de la dissolució precursora les reaccions es produeixen de manera simultània. En canvi, les reaccions de descomposició es van produint lentament sinó ha tingut lloc la combustió. S'ha observat una petita diferència entre els dos assajos i és que quan es produeix la combustió la reacció de descomposició s'accelera lleugerament, però la variació de temperatura a la que es produeix la descomposició completa de la dissolució és gairebé inapreciable.

-S'ha vist que per a complir amb satisfacció l'objectiu d'aquest projecte s'ha de dur a terme un primer tractament tèrmic. Gràcies a aquest s'obtenen unes pólvores intermèdies, les quals són una mescla bastant homogènia de les partícules de partida (Y₂O₃, CuO i BaCO₃) però amb una mida de cristall molt més petita. Aquest fet facilita l'eliminació dels carbonats i la difusió atòmica per a la formació de l'estructura desitjada, permetent l'obtenció del producte final aplicant temperatures i temps inferiors.

- S'han tractat les pólvores intermèdies amb diferents perfils tèrmics variant la temperatura entre 750 °C i 850 °C. Posteriorment, gràcies a la representació dels difractogrames corresponents, s'ha pogut fer un estudi de la composició dels productes obtinguts. S'ha observat com hi ha pics de difracció de les diferents mostres analitzades que coincideixen amb la posició dels pics més representatius de l'estructura cristal·lina de l'YBCO, tot i que també s'aprecien, en menys quantitat, altres fases corresponents al carbonat de bari i als diferents òxids de partida.
- Els resultats obtinguts per als diferents tractaments tèrmics d'alta temperatura mostren com s'ha sintetitzat l'òxid conductor desitjat però amb la presència de fases secundàries que poden ser o no ser superconductores (CuO, BaCO₃, etc.). Aquestes fases s'han de reduir el màxim possible per tal que l'YBCO presenti unes bones propietats elèctriques. El tractament tèrmic que s'ha d'aplicar per aconseguir un percentatge d'YBCO elevat i reduir al màxim la presència de carbonat o, altres fases secundàries, serà de 850 °C durant 60 minuts en atmosfera d'argó (inert). La tria d'aquesta temperatura s'ha fet interpretant els resultats dels diferents assajos tèrmics realitzats a les pólvores intermèdies els resultats dels quals es poden veure a l'apartat 9.2.
- En el tractament tèrmic a 850 °C s'obté un percentatge de la fase corresponent a l'YBCO d'un valor del 84.25 %. L'altre percentatge de les pólvores obtingudes correspon a les fases secundàries corresponents de BaCO₃ (12.25 %) i de CuO (3.5 %).
- Amb els anàlisis dels diferents tractaments tèrmics d'alta temperatura s'observa que el carbonat de bari té una indiscutible tendència a desaparèixer en augmentar aquesta. A la taula 13, es pot apreciar com el percentatge de BaCO₃ es redueix considerablement a mesura que s'eleva la temperatura. Aleshores, la manera més òptima d'obtenir el superconductor sense carbonat i, per tant, amb altes prestacions, és realitzant un tractament tèrmic a temperatures lleugerament superiors a 850 °C.
- Per altra banda, amb la finalitat de millorar les característiques del material, s'han continuat investigant procediments per aconseguir una millor granulometria variant el mètode d'obtenció de les pólvores intermèdies. D'aquesta manera s'ha aconseguit disminuir la mida dels cristalls de les pólvores precursors facilitant una barreja més íntima entre els òxids i el carbonat que les componen. Com a conseqüència, per a una mateixa temperatura, la reacció entre els components que formen l'YBCO es produeix abans donant lloc a un elevat percentatge d'aquest (sinó del 100 %, molt pròxim). El fet

de no haver d'incrementar la temperatura és important de cares als costos de producció degut a que es gastaria menys energia. Per a arribar a la conclusió final s'han realitzat una sèrie d'assajos en una placa calefactora. Les pólvores dels assajos amb millors resultats, les quals corresponen a l'assaig gota a gota i el de polvorització, s'han tractat a unes altes temperatures de 850 i 800 °C respectivament. Els difractogrames pertinents a aquests dos tractaments mostren, amb gran satisfacció, que el producte obtingut en ambdós casos és 100% YBa₂Cu₃O₇, per tant també s'observa que la seva síntesi ha tingut lloc més ràpidament que en el mètode inicial (apartat 6.3). La mida dels cristalls per als dos assajos presenten una diferència que no és significativa, llavors es pot afirmar que si és realitzés el tractament tèrmic de la mostra polvoritzada a 850 °C la mida de cristall seria encara més petita respecte la mostra gota a gota. Aleshores, es pot concloure que el millor mètode per a optimitzar el procés d'obtenció d'YBCO és obtenir les pólvores intermèdies polvoritzant la dissolució.

- S'ha vist que amb l'assaig de polvorització de la dissolució la mida del cristall de l'YBCO té un valor de 10.46 nm mentre que si es segueix el mètode inicial s'obté una mida de 23.55 nm. S'ha aconseguit una reducció de gra del 50 % aproximadament. Es tracta d'un fet realment important ja que com més petit sigui el cristall millors propietats elèctriques presenta el superconductor.

- S'ha realitzat l'estudi de termogravimetria de la descomposició d'un dels productes intermedis que té lloc durant el primer tractament tèrmic: Y(NO₃)₃. El termograma (figura 71) obtingut indica que la seva descomposició es produeix per mitjà de diverses reaccions que tenen lloc entre els 150 i 521 °C. Amb la corba DTA (figura 72) obtinguda s'ha pogut veure diversos pics endotèrmics a diverses temperatures. Aquests pics corresponen a les diferents reaccions de descomposició del Y(NO₃)₃, les quals per a produir-se absorbeixen energia. Aleshores s'arriba a la conclusió que per a que el nitrat es descompongui totalment s'ha de realitzar un tractament tèrmic lleugerament superior a 500 °C.

- En realitzar l'assaig experimental de levitació s'ha pogut demostrar com la pastilla sintetitzada (YBCO) té un comportament típic d'un superconductor.

- S'ha aconseguit sintetitzar, emprant el mateix mètode de síntesi per via de dissolució-polimerització, l'òxid superconductor d'alta temperatura: GdBa₂Cu₃O₇. A través d'un tractament tèrmic de la dissolució precursora a 400 °C s'obtenen les pólvores

intermèdies. La única diferència que presenten aquestes respecte les obtingudes per l'YBCO és que l'Y₂O₃ s'ha substituït per Gd₂O₃. En aplicar-les un tractament tèrmic d'alta temperatura (800/850 °C) durant 60 minuts amb la mufla i en una atmosfera d'aire (oxidant), s'obté resultats molt als del primer superconductor. El tant per cent de la fase corresponent al GdBCO augmenta quant més augmenta la temperatura i, per contra el percentatge de BaCO₃ disminueix. El tractament tèrmic que dona un material superconductor més pur (80 %) és el realitzat a 850 °C, el qual presenta un 20 % de BaCO₃.

L'autora del present projecte.

Marina Gutiérrez Domingo

Girona, 1 de setembre del 2014.

13 BIBLIOGRAFIA

- [1] 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.
- [2] Serradilla, I.G., Calleja, A., Capdevila, X.G., Segarra, M., Mendoza, E., Teva, J., Granados, X., Obradors, X., Espiell, F. Synthesizing the Y-123/Y-211 composite by the PVA method. *Superconductor Science Technology*. Vol.15, p. 566–571. 2002.
- [3] Melnikov, P., Nascimento, V.A., Consolo, L.Z.Z., Silva, A.F. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, Y(NO₃)₃·6H₂O and modeling of intermediate oxynitrates. *J Therm Anal Calorim*. Vol. 111, p. 115–119. 2013.
- [4] De La Fuente, G.F., Huang, Y., Ruiz, M.T., Soleto, A., Lera, F., Rillo, C., Badia, A., Navarro, R., Bartolome, J., Beltran, D., Ibañez, R., Sapiña, F., Beltran, A. Nuevos métodos de preparación de polvos cerámicos superconductores y crecimiento de fibras superconductoras texturadas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*. Vol. 30, No 6, p. 433-437. 1991.
- [5] Gonzalez, J.C., De Los Santos Valladares, L., Osorio, Ana M., Albino Aguiar, J., Domínguez Bustamante, Angel. Crecimiento de capas superconductoras texturizadas de YBa₂Cu₃O₇ sobre monocristales del tipo perovskita. *Revista de Investigacion de Fisica*. Vol. 15, No 121501104. 2012.
- [6] Winnie, Wong-Ng, Lawrence, P. Cook. Liquidus Diagram of the Ba-Y-Cu-O System in the Vicinity of the Ba₂YCu₃O_{6+x} Phase Field. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. Vol. 103, No 4. 1998.
- [7] Burrell Anthony, K., Mark McCleskey, T., Jia, Q.X. Polymer assisted deposition. *Chem. Commun.*, p. 1271–1277, 2008.
- [8] B.D. Cullity & S.R.Stock. *Elements of X-ray diffraction*. 3^a Edició. Prentice Hall Inc. 2001 ISBN: 0-13-178818-3.
- [9] NIST. National Institute of Standards and Technology (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 20 de juliol del 2014).

[10] WIKIPEDIA (<http://www.wikipedia.org>, 10 de juliol del 2014).

[11] Mesa, J.L. Síntesi y Procesado de Materiales Híbridos.
(http://joseluisesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf, 20 de juny del 2014).

[12] Magaña, L.F. Los Superconductores.
(<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/064/htm/lossuper.htm>, 24 de juny del 2014).

Agraïments

Els objectius proposats no s'haguessin assolit sense el recolzament del departament de Física Aplicada i el departament d'EQATA de la Universitat de Girona. En especial m'agradaria agrair a les diferents persones que han donat el seu assessorament i suport així com, l'aportació de diferents punts de vista dels anàlisis que s'han anat obtenint.

Agraeixo a en Pere Roura la seva gran implicació com a tutor d'aquest projecte. Sense la seva ajuda, consell i guia el present projecte no seria el que és. Així com els coneixements que m'ha transmès, els quals m'han donat la capacitat per a poder fer una correcta interpretació dels resultats obtinguts.

Al professor Jaume Camps, un dels principals pilars ja que sense ell la part química no s'hagués pogut portat a terme. Agrair-li a part dels coneixements aportats, la seva disposició a ajudar, així com la seva gran implicació en el present projecte.

A en Jordi Farjas el qual m'ha donat les eines necessàries per a fer un correcte anàlisis del difractogrames, gràcies al seu domini del programa EVA.

Agrair a en Xavier Fontrodona la seva paciència i rapidesa a l'hora d'analitzar les mostres amb el difractor.

A en Joan Pere López i a la Marina Zamudio pel recolzament tècnic amb els aparells del laboratori.

Finalment m'agradaria donar les gràcies a la meua família per la seva paciència i per el recolzament que m'han donat en tot moment.

A PRESSUPOST

Es comptabilitza una amortització del 10 % sobre l'import de l'equip informàtic i del programari utilitzat.

A.1 Descomposició de preus

Unitat d'obra	Preparació de la dissolució precursora del superconductor YBaCuO							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Placa calefactora	0,25	hores	0,16	€/h	0,04	€
		Balança analítica	0,10	hores	0,10	€/h	0,01	€
	Material	Productes precursors	0,10	ut	8,00	€/ut	0,80	€
Import resultant de la unitat d'obra							17,85	€/ut

Unitat d'obra	Preparació de la dissolució precursora del superconductor GdBaCuO							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Placa calefactora	0,25	hores	0,16	€/h	0,04	€
		Balança analítica	0,10	hores	0,10	€/h	0,01	€
	Material	Productes precursors	0,15	ut	8,00	€/ut	1,20	€
Import resultant de la unitat d'obra							18,25	€/ut

Unitat d'obra	Assaig amb raigs X							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Tècnic de laboratori	1,00	hores	22,00	€/h	22,00	€
	Maquinària	Aparell XRD	3,00	hores	25,00	€/h	75,00	€
	Material	Llibreta	0,15	ut	1,50	€/ut	0,23	€
Import resultant de la unitat d'obra							97,23	€/ut

Unitat d'obra	Assaig de descomposició (TG/DTA)							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Aparell TG (SETSYS)	3,00	hores	65,00	€/h	195,00	€
	Material	Llibreta	0,15	ut	1,50	€/ut	0,23	€
Import resultant de la unitat d'obra							212,23	€/ut

Unitat d'obra	Espectroscòpia Infraroja							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Autor del projecte	0,50	hores	17,00	€/h	8,50	€
	Maquinària	Espectròmetre infrarojos	0,25	hores	25,00	€/h	6,25	€
	Material	Llibreta	0,15	ut	1,50	€/ut	0,23	€
Import resultant de la unitat d'obra							14,98	€/ut

Unitat d'obra	Tractament tèrmic d'alta temperatura							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Forn d'alta temperatura (FTL)	8,00	hores	70,00	€/h	560,00	€
	Material	Llibreta	0,15	ut	1,50	€/ut	0,23	€
Import resultant de la unitat d'obra							577,23	€/ut

Unitat d'obra	Tractament tèrmic primari a 400°C							
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Forn Kjeldhal	0,75	hores	20,00	€/h	15,00	€
	Material	Llibreta	0,15	ut	1,50	€/ut	0,23	€
Import resultant de la unitat d'obra							32,23	€/ut

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

Memòria

Assaig de levitació de la pastilla d' YBaCuO								
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	2,00	hores	17,00	€/h	34,00	€
	Material	Nitrogen líquid	2,00	ut	20,00	€/ut	40,00	€
		Imant neodimi	1,00	ut	12,00	€/ut	12,00	€
	Import resultant de la unitat d'obra						86,00	€/ut

Tractament de dades								
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	60,00	hores	17,00	€/h	1020,00	€
	Maquinària	Ordinador	1,00	ut	230,00	€/ut	230,00	€
	Material	Programari software	2,00	ut	150,00	€/ut	300,00	€
	Import resultant de la unitat d'obra						1550,00	€/ut

Redacció del projecte								
			Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import	
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	65,00	hores	17,00	€/h	1105,00	€
	Maquinària	Ordinador	1,00	ut	230,00	€/ut	230,00	€
	Material	Programari software	2,00	ut	150,00	€/ut	300,00	€
	Import resultant de la unitat d'obra						1635,00	€/ut

A.2 Quadre de preus unitaris

Concepte	Preu unitari (€)	Preu unitari (€)
Preparació de la dissolució precursora del superconductor YBaCuO	disset euros amb vuitanta-cinc cèntims	17,85
Preparació de la dissolució precursora del superconductor GdBaCuO	divuit euros amb vint-i-cinc cèntims	18,25
Assaig amb raigs X	noranta-set euros amb vint-i-tres cèntims	97,23
Assaig de descomposició (TG/DTA)	dos cents dotze euros amb vint-i-tres cèntims	212,23
Espectroscòpia Infraroja	catorze amb noranta-vuit cèntims	14,98
Tractament tèrmic d'alta temperatura	cinc cents setanta-set euros amb vint-i-tres cèntims	577,23
Tractament tèrmic primari	trenta-dos euros amb vint-i-tres cèntims	32,23
Assaig de levitació de la pastilla d'YBaCuO	vuitanta-sis	86,00
Tractament de dades	mil cinc cents cinquanta euros	1550,00
Redacció del projecte	mil sis cents trenta-cinc euros	1635,00

A.3 Quadre de preus descompostos

Descripció	Preparació de la dissolució precursora del superconductor YBaCuO
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	0,05 €
Material	0,80 €

Descripció	Preparació de la dissolució precursora del superconductor GdBaCuO
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	0,05 €
Material	1,20 €

Descripció	Assaig amb raigs X
Mà d'obra	22,00 €
Maquinària	25,00 €
Material	1,50 €

Descripció	Assaig de descomposició (TG/DTA)
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	195,00 €
Material	0,23 €

Descripció	Espectroscòpia Infraroja
Mà d'obra	8,50 €
Maquinària	6,25 €
Material	0,23 €

Descripció	Tractament tèrmic d'alta temperatura
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	560,00 €
Material	0,23 €

Descripció	Tractament tèrmic primari a 400 °C
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	15,00 €
Material	0,23 €

Descripció	Assaig de levitació de la pastilla d'YBaCuO
Mà d'obra	34,00 €
Maquinària	40,00 €
Material	12,00 €

Descripció	Tractament de dades
Mà d'obra	1020,00 €
Maquinària	230,00 €
Material	300,00 €

Descripció	Redacció del projecte
Mà d'obra	1105,00 €
Maquinària	230,00 €
Material	300,00 €

A.4 Pressupostos parcials

Preparació de la dissolució precursora del superconductor YBaCuO:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
1	17,85	17,85

Preparació de la dissolució precursora del superconductor GdBaCuO:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
1	18,25	18,25

Assaig amb raigs X:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
14	97,23	1361,22

Assaig de descomposició (TG/DTA):

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
4	212,23	848,92

Espectroscòpia Infraroja:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
10	14,98	149,80

Tractament tèrmic d'alta temperatura:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
6	577,23	3463,38

Tractament tèrmic primari a 400 °C:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
2	32,23	64,46

Assaig de levitació de la pastilla d'YBaCuO:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
1	86,00	86,00

Tractament de dades:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
1	1550,00	1550,00

Redacció del projecte:

Unitats	Preu/unitat (€/ut)	Cost (€)
1	1635,00	1635,00

A.5 Pressupost total

Concepte	Cost (€)
Preparació de la dissolució precursora del superconductor YBaCuO	17,85
Preparació de la dissolució precursora del superconductor GdBaCuO	18,25
Assaig amb raigs X	1361,22
Assaig de descomposició (TG/DTA)	848,92
Espectroscòpia Infraroja	149,80
Tractament tèrmic d'alta temperatura	3463,38
Tractament tèrmic primari a 400 °C	64,46
Assaig de levitació de la pastilla d'YBaCuO	86,00
Tractament de dades	1550,00
Redacció del projecte	1635,00
TOTAL	9194,88

L'autora del present projecte.

Marina Gutiérrez Domingo

Girona, 1 de setembre del 2014.