



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

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

Document: Resum

Alumne: Guillem Pujol Bartrina

Director/Tutor: Pere Roura Grabulosa / Jaume Camps Soler

Departament: Física / Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària

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

Convocatòria (mes/any): Febrer / 2015

1. INTRODUCCIÓ	2
2. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DEL SUPERCONDUCTOR $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3
3. COMBUSTIÓ DELS NITRATS I EL PEG EN FORMA DE CAPA	6
4. CONCLUSIONS	7

1. INTRODUCCIÓ

La superconductivitat és l'estat que tenen alguns materials els quals en determinades condicions no presenten resistència al pas del corrent elèctric. Això fa que l'estudi de l'obtenció econòmica i ràpida d'aquests tipus de materials, com és el cas del $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, tingui un gran interès avui en dia. S'han volgut obtenir les pólvores d'aquest compost superconductor mitjançant la utilització de solucions aquoses de nitrats estabilitzades amb PEG. Es fa un primer tractament, que s'ha anomenat "pretractament", de dos mètodes diferents, com son a partir del reactor Kjeldhal i a partir d'un assecatge ràpid damunt una placa calefactora. Finalment es fa un tractament tèrmic d'alta temperatura per tal que els òxids reaccionin i es formi el material superconductor.

En el procés d'obtenció d'aquestes pólvores s'ha caracteritzat l'estat del material en les etapes inicials, intermèdies i finals que s'han anat obtenint. Aquest estudi s'ha fet mitjançant varis tipus d'anàlisi, principalment amb la difracció de raig X (XRD), però també amb l'espectroscòpia infraroja (IR) i la termogravimetria (TG).

Finalment, també s'ha comprovat si els nitrats i el PEG que formen la solució aquosa es poden assecar en forma de capa, i si posteriorment, és possible la seva descomposició per combustió. Això s'ha fet a partir de diferents tractaments tèrmics i diferents dissolucions.

2. OBTENCIÓ I CARACTERITZACIÓ DEL SUPERCONDUCTOR $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

L'obtenció de l'òxid superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ s'ha fet mitjançant diferents alternatives i modificacions partint de solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG. El procés passa per l'obtenció de solucions estequiomètriques dels cations a partir dels òxids metàl·lics. Un cop obtingudes aquestes solucions es fan diferents tractaments tèrmics per acabar obtenint el producte final. El procediment d'aquest mètode es pot dividir en tres etapes: la dissolució precursora, el pretractament i el tractament tèrmic d'alta temperatura.

Es parteix d'una solució preparada a partir d'una dissolució en àcid nítric dels òxids corresponents (Gd, Ba i Cu) calculats segons l'estequiometria requerida. Amb això s'aconsegueix que els òxids puguin reaccionar formant nitrats els quals són molt més solubles. En aquesta solució s'hi afegeix una quantitat de polímer (PEG) que té la funció d'atrapar els cations i així minimitzar el creixement dels cristalls de nitrats o òxids metàl·lics que es formaran durant l'etapa següent. S'han preparat dues dissolucions precursorses, una primera amb més quantitat de PEG (24 mmols/mmol Gd) i una altra amb menys (2 mmols/mmol Gd).

Preparada la dissolució es fa un primer tractament tèrmic anomenat "pretractament" per tal de descompondre els nitrats, el polímer i evaporar l'aigua de la solució. L'objectiu d'aquest tractament és obtenir unes pólvores, anomenades *pólvores intermèdies*, corresponents als òxids de partida però amb una mida de gra més petita que faciliti la difusió atòmica i ajudi a obtenir el material final d'una manera més ràpida i eficaç. Aquest pretractament s'ha realitzat de dues maneres diferents per intentar millorar les pólvores intermèdies i observar la seva rellevància al producte final. Aquests mètodes són mitjançant el reactor Kjeldhal a 370°C i fent un assecatge ràpid damunt una placa calefactora a diferents temperatures de 100 a 200°C . Tots els pretractaments s'han fet utilitzant tant una com altra dissolució i s'ha analitzat el producte resultant per difracció de raigs X.

Finalment, es realitza un tractament tèrmic d'alta temperatura de tal manera que les pólvores intermèdies reaccionin donant lloc a unes noves pólvores de material superconductor. Els diferents tractaments tèrmics han seguit el mateix procediment només canviant la seva temperatura, la qual tindrà un paper important en el producte obtingut. Aquests s'han fet al forn de mufla d'alta temperatura i s'han repetit per les pólvores resultants dels diferents pretractaments i de les diferents dissolucions. Les temperatures per obtenir el $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ han estat entre 800 i 900°C .

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

Utilitzant la dissolució amb la quantitat de PEG normal, no hi ha molta diferència quan el pretractament s'ha fet mitjançant el Kjeldhal o a la placa calefactora. Tot i que el tipus de pretractament no afecta excessivament el resultat final, s'obté la fase $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ més pura si es fa mitjançant el Kjeldhal. Fent el tractament d'alta temperatura a $900\text{ }^\circ\text{C}$ s'ha obtingut aproximadament un 90 % de la fase superconductora pel Kjeldhal i un 85 % per la placa. De la mateixa manera, fent el pretractament damunt la placa calefactora s'obtenen uns resultats molt similars tant si aquest es fa a 100 com a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Tot seguit s'han fet els mateixos tractaments utilitzant la dissolució amb menys quantitat de PEG i, comprant els resultats amb els anteriors, s'ha observat que aquests milloren molt. Quan s'havia fet el tractament final a $850\text{ }^\circ\text{C}$ de les pólvores obtingudes al Kjeldhal amb la dissolució amb més PEG s'havia aconseguit un 69,43% de la fase superconductora mentre que amb menys PEG aquesta ha augmentat fins al 97,53%. Fent el mateix tractament d'alta temperatura a $850\text{ }^\circ\text{C}$ a les pólvores obtingudes de la placa, tant a 100 com a $200\text{ }^\circ\text{C}$, amb més quantitat de PEG s'havia aconseguit aproximadament un 70% de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mentre que amb menys quantitat de PEG ha augmentat fins al 94,4%. Això permet afirmar que el polímer no ajuda a l'obtenció del material superconductor, sinó que en dificulta la reacció dels òxids que el formen. Canviant el pretractament s'obtenen uns resultats molt similars, en canvi, quan es canvia el tipus de dissolució s'aconsegueix millorar-los molt. Per tant, el paràmetre més important durant la reacció de l'òxid superconductor, sense tenir en compte la temperatura de l'últim tractament tèrmic, és la quantitat de polímer orgànic que s'utilitza en la dissolució precursora.

Encara que s'allunya del mètode seguit, s'ha fet el tractament a partir de la barreja d'òxids de partida sense fer la dissolució precursora. Aquesta barreja s'ha utilitzat com a pólvores intermèdies per tal de provar si es milloren els resultats sense passar pel pretractament i sense la utilització del PEG. Fent el tractament a $900\text{ }^\circ\text{C}$, el producte obtingut és el 96,44% de la fase superconductora, pràcticament s'ha aconseguit el 100% de material superconductor. Tot i això, encara hi ha una porció petita del material formada per carbonat

de bari que no s'ha pogut eliminar. Encara que el carbonat estigui present d'una forma molt poc important, el fet de no utilitzar aquest tractament de barreja directe és que no s'aconsegueix eliminar-lo completament. Amb la dissolució amb menys quantitat de PEG s'ha aconseguit eliminar-lo aconseguint un material més pur a una temperatura més baixa (850°C).

S'ha observat en tots els casos que a mesura que la temperatura del tractament és més elevada, la fase superconductora va augmentat i la de carbonat de bari va disminuint. Si es comparen els resultats obtinguts d'una i altre dissolució, tant fent el pretractament al Kjeldhal com a la placa, en el segon els òxids reaccionen a una temperatura inferior i s'obté un material superconductor molt més pur. De tots els resultats el millor cas és quan es fa el pretractament al Kjeldhal amb la dissolució precursora amb menys quantitat de PEG i posteriorment es fa el tractament tèrmic d'alta temperatura a 850°C . S'obté un 97,53 % de la fase superconductora i la eliminació per complet de la fase de carbonat de bari.

S'ha caracteritzat aquest mètode amb l'ajuda de les anàlisis de termogravimetria i DRX. Després de fer el pretractament al Kjeldhal a 370°C el nitrat de coure es descompon formant el seu òxid. El nitrat de gadolini, el qual ho fa per fases, també ha començat a descompondre de tal manera que s'ha obtingut una part d'òxid i un altre d'oxinitrat. Pel que fa al nitrat de bari encara no ha començat a descompondre ja que ho fa a temperatures més elevades (592°C). Al fer el tractament tèrmic d'alta temperatura es descompon el nitrat de bari formant el seu òxid, que posteriorment, reacciona amb el CO_2 que s'ha generat de la combustió del PEG i forma el seu carbonat. A mesura que va augmentant la temperatura del tractament, l'oxinitrat de gadolini es descompon (aproximadament als 600°C) i el carbonat de bari s'elimina (aproximadament als 800°C) donant lloc als corresponents òxids. No és fins als 850°C que aquests òxids, juntament amb l'òxid de coure que ja s'havia obtingut després del pretractament, han pogut reaccionar formant la fase superconductora $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pràcticament pura.

3. COMBUSTIÓ DELS NITRATS I EL PEG EN FORMA DE CAPA

Partint de la dissolució precursora de nitrats amb PEG s'ha volgut comprovar si és possible la combustió d'aquesta en forma de capes. Això s'ha fet mitjançant l'assecatge ràpid del producte damunt diferents recipients i utilitzant diferents tractaments tèrmics a baixes temperatures des de 100 fins a 200 °C. Per comprovar si la combustió és possible s'ha acostat a la mostra una punta d'un clau roent.

S'han fet un total de sis assajos: els quatre primers utilitzant la dissolució de tipus 1 amb més quantitat de PEG i els altres dos amb la de tipus 2 amb menys quantitat. En tots s'ha abocat 1,5 ml del producte damunt un recipient (capsula circular de vidre o ceràmica) i s'ha fet un primer assecatge per tal d'evaporar l'aigua. Tot seguit s'han anat fent diferents tractaments damunt la placa calefactora on s'ha comprovat l'aspecte de la mostra per veure si era possible assecat-la completament formant una capa i, si posteriorment, aquesta es podia cremar donant lloc al material superconductor.

En els assajos utilitzant la dissolució amb més PEG s'ha aconseguit evaporar l'aigua i la mostra ha anat canviant de color a mesura que se li ha augmentat la temperatura. Ha passat del blau característic del nitrat de coure (II), al verd característic de l'hidròxid carbonat de coure i ha acabat de color groc/marró produït pels productes que es generen amb la reacció del PEG. A l'assaig 1 no s'ha format una capa homogènia i només s'ha produït la combustió on s'ha acostat el clau. A l'assaig 2 s'ha fet un assecatge molt més lentament de manera que la mostra ha quedat completament seca i formant una capa, però tot i això, al acostar el clau roent no s'ha produït combustió. A l'assaig 3 s'ha fet un assecatge més ràpid que els altres dos casos, s'ha assecat la mostra en forma de bombolles i només s'ha vist la combustió on hi havia aquest bombolleig. Finalment a l'assecatge 4 s'ha aconseguit una capa molt homogènia però com en els altres casos tampoc s'ha aconseguit la combustió al acostar el clau calent.

En els assajos utilitzant la dissolució amb menys PEG no s'ha aconseguit en cap cas ni formar la capa ni observar cap tipus de combustió. En l'assaig 5 s'ha fet un assecatge lent que ha provocat que es formessin cristalls, possiblement deguts al nitrat de bari que ha precipitat. I en l'assaig 6 s'ha fet un assecatge molt més ràpid a una temperatura superior de forma que no ha precipitat però per contra s'han format moltes bombolles donant lloc a una capa molt poc homogènia.

4. CONCLUSIONS

S'ha aconseguit un material format gairebé pel 100% de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ utilitzant el mètode d'obtenció del superconductor a partir de dissolucions precursors de nitrats. Quant més elevada és la temperatura del tractament final més augmenta el % de la fase superconductora. Al variar el pretractament, tant si es fa amb el Kjeldhal com amb la placa, els resultats són molt similars, en canvi, variant la quantitat de PEG s'aconsegueix millorar molt el resultat final. El millor mètode s'ha aconseguit amb el pretractament al Kjeldhal utilitzant la dissolució amb menys PEG i fent el tractament posterior a 850 °C.

No ha estat possible aconseguir la combustió dels nitrats i el PEG en forma de capa, ni variant el procediment d'obtenció de la capa ni la dissolució precursora. Utilitzant la dissolució amb més PEG, la demanada d'oxigen perquè es produeixi la combustió és superior a l'existent al producte i amb la de menys PEG el nitrat de bari precipita molt ràpidament i no s'aconsegueix formar una capa.

L'autor del present projecte.

Guillem Pujol Bartrina

Girona, 15 de gener del 2015.