

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Preparació d'un superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a partir d'una solució de nitrats.

Document: Memòria

Alumne: Carolina Zambrano Sabando.

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): Setembre / 2020

Agraïments

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

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

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

ÍNDIX

1	INTRODUCCIÓ	8
1.1	Antecedents	8
1.2	Objectiu	8
1.3	Abast i Especificacions.....	8
2	SUPERCONDUCTORS	9
2.1	Interès dels superconductors (SC) i dels SC d'alta temperatura.....	9
2.2	Què és l'YBa ₂ Cu ₃ O ₇ i com s'obté	11
2.2.1	Estructura de la perovskita.....	11
2.2.2	Estructura de l' YBa ₂ Cu ₃ O ₇	14
2.3	Aplicacions	16
2.4	Estudis previs. Operacions seguides per a obtenir YBa ₂ Cu ₃ O ₇	18
3	EXPERIMENTAL	19
3.1	Preparació de la solució.....	19
3.2	Obtenció del precipitat.....	22
3.2.1	Mètode 1: Precipitació en volum.....	23
3.2.2	Mètode 2: Precipitat gota a gota	23
3.2.3	Mètode 3: Precipitació per atomització.....	24
3.3	Tractaments tèrmics.....	26
3.3.1	Forn de Mufla	26
3.3.2	Termogravímetre.....	27
3.3.2.1	Control de l'atmosfera.....	30
3.3.2.2	Tractament de les corbes TG	30
3.4	Difracció de raigs X (XRD)	33
3.4.1	Llei de Bragg	34
3.4.2	Programa informàtic EVA.....	36
3.4.3	Equació d'Scherrer.....	42
3.5	Infraroig (IR).....	43
3.5.1	Espectròmetre d'infrarojos	44
3.6	Instrumentació addicional	45
4	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	47
4.1	Precipitat 1.....	47
4.2	Precipitat 2.....	62
4.3	Precipitat 3.....	67
4.3.1	Mètode per a determinar el % de carbonat a partir de la corba TG	68

5	CONCLUSIONS.....	72
6	PRESSUPOST I PLANIFICACIÓ.....	74
6.1	Diagrama de Gantt.....	74
6.2	Descomposició dels preus.....	75
6.3	Quadre de preus unitaris.....	78
6.4	Quadre de preus descompostos.....	78
6.5	Pressupostos parcials.....	81
6.6	Pressupost total.....	83
7	RESUM DEL PRESSUPOST.....	84
8	BIBLIOGRAFIA.....	85

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1: Estudi de termogravimetria realitzat amb el precipitat 1.	48
Taula 2: Temperatura de descomposició.	49
Taula 3: Tractaments tèrmics d'alta temperatura amb el precipitat 1, atmosfera d'aire (10 K/min) i forn de mufla.	51
Taula 4: Promig de la mida del cristall segons Scherrer per a la fase corresponent l'Y ₂ O ₃	52
Taula 5: Promig de la mida del cristall segons Scherrer per a la fase corresponent al CuO.	53
Taula 6: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes a partir del precipitat 1 amb tractaments tèrmics en atmosfera d'aire (10 K/min) en un forn de mufla.	56
Taula 7: Estudi de termogravimetria realitzat amb variació de l'atmosfera.	57
Taula 8: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 57.	59
Taula 9: Estudi de termogravimetria realitzat amb atmosfera d'aire.	59
Taula 10: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes de la Figura 58.	60
Taula 11: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 59.	62
Taula 12: Tractaments tèrmics d'alta temperatura amb el precipitat 2, atmosfera d'aire (10 K/min) i forn de mufla.	63
Taula 13: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes.	64
Taula 14: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 62.	66
Taula 15: Estudi de termogravimetria realitzat amb 1 % d'oxigen en l'atmosfera.	67
Taula 16: Tractaments tèrmics d'alta temperatura amb el precipitat 3, atmosfera d'aire (10 K/min) i forn de mufla.	69
Taula 17: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes.	70
Taula 18: Preu de preparació del precipitat 1.	75
Taula 19: Preu de preparació del precipitat 2.	75
Taula 20: Preu de preparació del precipitat 3.	75
Taula 21: Preu d'un tractament tèrmic d'alta temperatura.	76
Taula 22: Preu d'una anàlisi d'infraroigs.	76
Taula 23: Preu d'una anàlisi de difracció de raigs X.	76
Taula 24: Preu d'una anàlisi de termogravimetria.	77
Taula 25: Preu per un tractament de dades.	77
Taula 26: Preu per redacció del projecte.	77
Taula 27: Preus unitaris.	78
Taula 28: Preu descompost per la preparació del precipitat 1.	78
Taula 29: Preu descompost per la preparació del precipitat 2.	78
Taula 30: Preu descompost per la preparació del precipitat 3.	79
Taula 31: Preu descompost per un tractament tèrmic d'alta temperatura.	79
Taula 32: Preu descompost per una anàlisi d'infraroigs.	79
Taula 33: Preu descompost per una anàlisi de difracció de raigs X.	79
Taula 34: Preu descompost per una anàlisi de termogravimetria.	79
Taula 35: Preu descompost pel tractament de dades.	80
Taula 36: Preu descompost per la redacció del projecte.	80
Taula 37: Pressupost parcial per la preparació del precipitat 1.	81
Taula 38: Pressupost parcial per la preparació del precipitat 2.	81

Taula 39: Pressupost parcial per la preparació del precipitat 3.	81
Taula 40: Pressupost parcial per un tractament tèrmic d'alta temperatura.	81
Taula 41: Pressupost parcial per una anàlisi d'infraroigs.	81
Taula 42: Pressupost parcial per una anàlisi de difracció de raigs X.	81
Taula 43: Pressupost parcial per una anàlisi de termogravimetria.	82
Taula 44: Pressupost parcial pel tractament de dades.	82
Taula 45: Pressupost parcial per la redacció del projecte.	82
Taula 46: Pressupost total.	83

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1: Resistència en funció de la temperatura d'un metall normal i un superconductor.....	9
Figura 2: Representació de l'efecte Meissner.	9
Figura 3: Variació de la magnetització en funció del camp magnètic per als dos tipus de superconductors.	10
Figura 4: Evolució de la temperatura crítica dels superconductors.	11
Figura 5: Cel•la cúbica de l'estructura ideal tipus perovskita AB.	12
Figura 6: Estructura tipus perovskita.	13
Figura 7: Distorsió ortoròmbica resultant d'un gir d'octaedres. (a) sense distorsió. (b) vista de la xarxa amb distorsió.	13
Figura 8: - Diagrama de fases pseudoternari per a BaO: CuO: YO _{1.5} (Po ₂ =0,2). On Y ₂ 11 correspon a la fase Y ₂ BaCuO ₅ , Y ₀ 11 correspon a BaCuO ₂ , Y ₀ 01 és el CuO i el Y ₁ 23 és el corresponent a YBa ₂ Cu ₃ O ₇	14
Figura 9: Estructura cristal·lina de l'YBa ₂ Cu ₃ O ₇	15
Figura 10: Tren MagLev de Shanghai.	16
Figura 11: Ressonància magnètica d'un genoll.	17
Figura 12: Evolució de la solubilitat del nitrat de bari en aigua.	22
Figura 13: Placa calefactors amb un erlenmeyer amb la solució de nitrats.....	23
Figura 14: Equip atomitzador.	24
Figura 15: Precipitat de nitrats en la ampolla de recollida.	25
Figura 16: Injecció de la solució de nitrats.	25
Figura 17: Forn de mufla.	26
Figura 18: Termogravímetre.....	27
Figura 19: Esquema per calibrar el cabalímetre de bola.	28
Figura 20: Variació de volum respecte el temps.	28
Figura 21: Gresol d'alúmina amb precipitat.....	29
Figura 22: Gresol d'alúmina.....	29
Figura 23: Esquema del termogravímetre.....	30
Figura 24: Corba TG amb mostra inicial (precipitat 1) i sense mostra (blanc).....	31
Figura 25: Corba TG corregida amb mostra tractada (precipitat 1).	32
Figura 26: Corba TG amb els valors corregits.	32
Figura 27: Corba TG respecte la massa final de la mostra (precipitat 1).	33
Figura 28: Difractòmetre D8 Advance de Bruker.	34
Figura 29: Difracció del feix.	35
Figura 30: Interferència constructiva.	35
Figura 31: Selecció del programa EVA.	36
Figura 32: Corba de difracció amb tractament tèrmic a 500 °C en el programa EVA.	37
Figura 33: Formació de línia de base en el XRD a 500°C.	38
Figura 34: Selecció d'elements en la taula periòdica.	38
Figura 35: Recerca de les fases segons el nom o número del compost.	39
Figura 36: Selecció de les fases obtingudes en la recerca.	39
Figura 37: Identificació de pics singulars.	40
Figura 38: Recerca dels pics seleccionats.....	41

Figura 39: Document PDF amb tots els pics identificats.....	41
Figura 40: Exemple d'anàlisi XRD amb les fases identificades després un tractament tèrmic a 500°C.	42
Figura 41: Zones de l'espectre d'IR segons les vibracions.	44
Figura 42: Espectròmetre d'infrarojos Bruker Alpha FT-IR spectrometer (FT-IR).	44
Figura 43: Microbalança de precisió del laboratori.	45
Figura 44: Morter.	45
Figura 45: Balança analítica del laboratori.	46
Figura 46: Espectròmetre del precipitat 1 a temperatura ambient.	47
Figura 47: Corba TG mesurada en aire del precipitat 1.	48
Figura 48: Difractograma de les pólvores obtingudes a 500°C.....	51
Figura 49: Difractograma de les pólvores obtingudes a 700°C.....	52
Figura 50: Difractograma de les pólvores obtingudes a 700°C "flash".	53
Figura 51: Difractograma de les pólvores obtingudes a 800 °C.....	54
Figura 52: Difractograma de les pólvores obtingudes a 850 °C.....	54
Figura 53: Difractograma de les pólvores obtingudes a 900 °C.....	55
Figura 54: Difractograma de les pólvores obtingudes a 950 °C.....	55
Figura 55: Conjunt de difractograms dels tractaments realitzats (precipitat 1).....	57
Figura 56: Corba TG mesurada en diferent % d'oxigen.	58
Figura 57: Difractograma de les pólvores obtingudes a 800°C amb 1% d'oxigen en l'atmosfera. .	58
Figura 58: Difractograma de les pólvores obtingudes a 500°C amb aire sintètic en el TG.	60
Figura 59: Difractograma de les pólvores obtingudes a temperatura ambient.	62
Figura 60: Difractograma de les pólvores obtingudes a 500°C (precipitat 2).	63
Figura 61: Difractograma de les pólvores obtingudes a 800 °C amb i sense isoterma.....	65
Figura 62: Difractograma de les pólvores obtingudes a 800 °C isoterma 1 hora (projecte Guillem Pujol Bartrina).	65
Figura 63: Corba TG mesurada amb 1 % d'oxigen.....	67
Figura 64: Corba TG conjunta amb les corbes del precipitat 1 i 3 a la zona de l'escaló del carbonat.....	68
Figura 65: Difractograma de les pólvores obtingudes a 800 °C isoterma 1 hora amb el precipitat 2, 3 i amb les pólvores amb poc PEG del projecte de Guillem Pujol.	70
Figura 66: Difractograma de les pólvores obtingudes a 900 °C isoterma 1 hora amb el precipitat 3 i amb les pólvores amb poc PEG del projecte de Guillem Pujol.	71
Figura 67: Diagrama de Gantt amb totes les etapes realitzades en el present projecte.	74

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents

La superconductivitat es la propietat que tenen certes substàncies de presentar una conductivitat elèctrica molt elevada que els permet transportar corrents elèctrics sense pèrdua d'energia i d'obtenir camps elèctrics intensos. Per això actualment l'obtenció dels superconductors, com és el cas del superconductor YBa₂Cu₃O₇ té un gran interès.

Es partirà del projecte de "Síntesi de pólvores del superconductor GdBa₂Cu₃O₇ a partir de dissolucions precursors de nitrats" realitzat per en Guillem Pujol Bartrina a l'any 2015 en l'àmbit d'estudi d'enginyeria industrial on es van fer servir solucions aquoses de nitrats estabilitzades amb PEG (polímer termoplàstic).

L'inconvenient d'aquest mètode està quan es prepara la solució de nitrats. Degut a la baixa solubilitat del bari, a l'hora de precipitar amb la resta dels metalls es pot segregat i formar-se el BaCO₃ per reacció amb el carboni del PEG. Com a conseqüència, podrien aparèixer d'altres fases i no la fase del superconductor.

Per aquest motiu en aquest projecte no s'utilitzarà PEG.

1.2 Objectiu

L'objectiu d'aquest projecte és obtenir pólvores d'un superconductor YBa₂Cu₃O₇ a baixes temperatures a partir d'una solució de nitrats. Aquest superconductor és amb l'element Itri (Y) i no amb el Gadolini (Gd), i sense utilitzar el PEG (per a evitar la formació del carbonat de bari).

1.3 Abast i Especificacions

L'abast d'aquest projecte és aconseguir obtenir pólvores d'un superconductor YBa₂Cu₃O₇ mitjançant tractaments tèrmics (TT) sobre el precipitat de nitrats amb una mufla o un termogravímetre.

Durant el procés d'obtenció de les pólvores es realitzaran varis tipus d'anàlisis dels productes inicials i finals, aquests anàlisis son, la difracció de raigs X (XRD), l'espectroscòpia d'infraroig (IR) i la termogravimetria (TG).

Realitzarem diferents proves amb diferents percentatges d'oxigen en l'atmosfera per tal que la reacció dels òxids sigui complerta i s'obtingui la major quantitat possible del SC sense l'aparició d'altres fases i allargarem o escurçarem el temps d'escalfament. Alternativament, provarem a obtenir el precipitat amb una tècnica anomenada Spray-drying.

Aquesta tècnica consisteix en la polvorització de la dissolució en un corrent d'aire calent on el solut sedimenta en una ampolla mitjançant un cicló.

Finalment un cop obtingut el superconductor utilitzarem el mètode de levitació magnètica per comprovar la seva capacitat de conducció.

2 SUPERCONDUCTORS

2.1 Interès dels superconductors (SC) i dels SC d'alta temperatura

Un superconductor és un metall que posseeix dues característiques principals:

- a) Condueix l'electricitat sense oposar resistència per sota d'una certa temperatura que s'anomena temperatura crítica (T_c), a diferència dels metalls normals, en els quals la resistència simplement decau amb la temperatura, com es pot veure a la Figura 1. (NUSGREM, 2018)

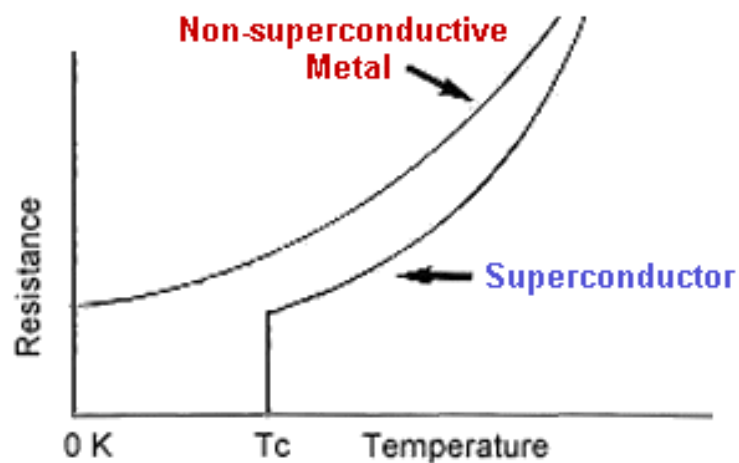


Figura 1: Resistència en funció de la temperatura d'un metall normal i un superconductor.

- b) Efecte Meissner: Quan s'aplica un camp magnètic a un superconductor a una temperatura superior a la T_c , les línies de camp magnètic el travessen però si s'aplica quan la temperatura és inferior a la T_c , el superconductor expulsa les línies de camp magnètic, com podem veure a la Figura 2. (NUSGREM, 2018)

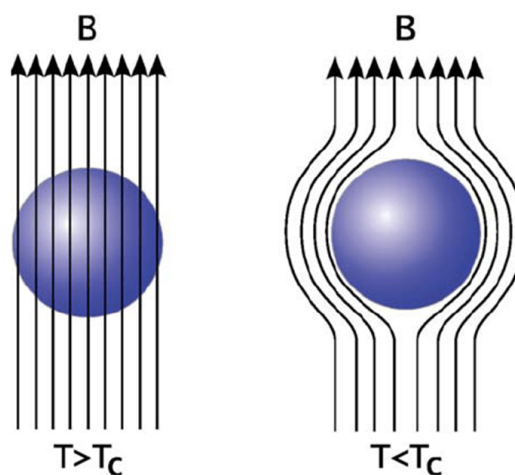


Figura 2: Representació de l'efecte Meissner.

Hi ha dos tipus de materials superconductors, els superconductors de tipus I son compostos metàl·lics i intermetàl·lics amb una temperatura crítica màxima de 23 K, mentre que els superconductors de tipus II son els superconductors d'òxid de coure que tenen una temperatura crítica per sobre dels 77 K. (NUSGREM, 2018)

Superconductors de tipus I:

El material es comporta com un superconductor, expulsant les línies de camp magnètic, fins que el camp aplicat sobrepassa un cert valor anomenat camp magnètic crític H_C , que varia amb la temperatura. A partir d'aquest valor la superconductivitat es destrueix i el material passa a estar en un estat normal.

Superconductors tipus II:

El material està en l'estat superconductor, expulsant el camp magnètic, fins a un cert valor anomenat camp crític H_{C1} . Quan sobrepassa aquest valor es forma un estat mixt on el material ja no es comporta com un superconductor perquè es perd la propietat del diamagnetisme perfecte, i entren línies de camp magnètic, formant-se vòrtex que destrueixen la superconductivitat a nivell local.

Si es segueix augmentant el camp magnètic apareixen més i més vòrtex, fins que a un cert camp crític H_{C2} es fusionen destruint la superconductivitat i el material passa a l'estat normal.

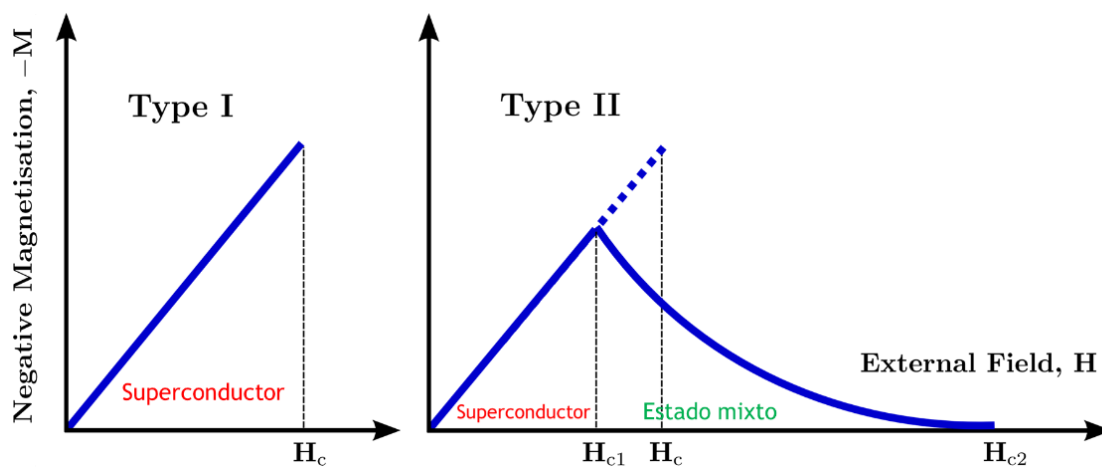


Figura 3: Variació de la magnetització en funció del camp magnètic per als dos tipus de superconductors.

Superconductores convencionales y no convencionales

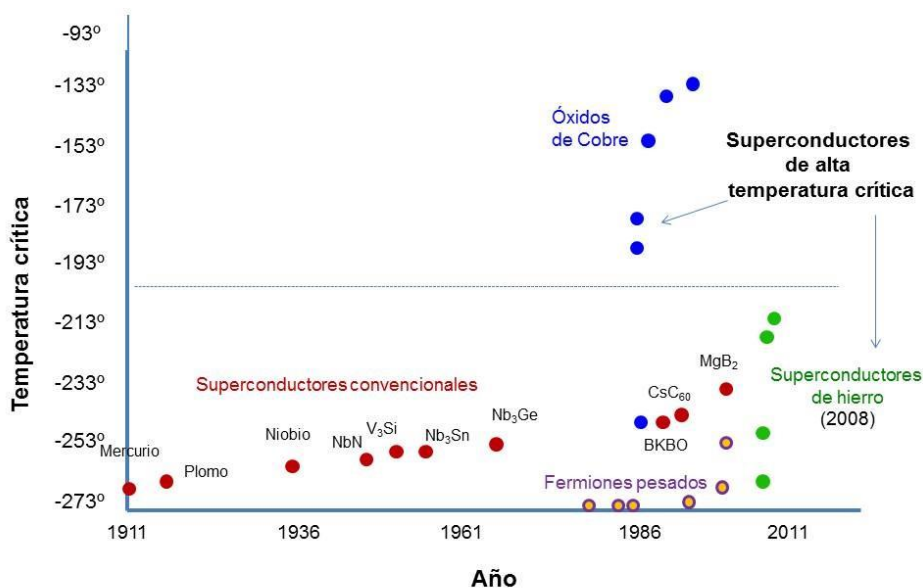


Figura 4: Evolució de la temperatura crítica dels superconductors.

El descobriment de materials que poden tenir aquest comportament superconductor a temperatures superiors als 77 K (T_c), ha obert una via de gran interès, tant científic com tecnològic.

2.2 Què és l'YBa₂Cu₃O₇ i com s'obté

2.2.1 Estructura de la perovskita

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 AB₃X₃. 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). (Domingo, 2014)

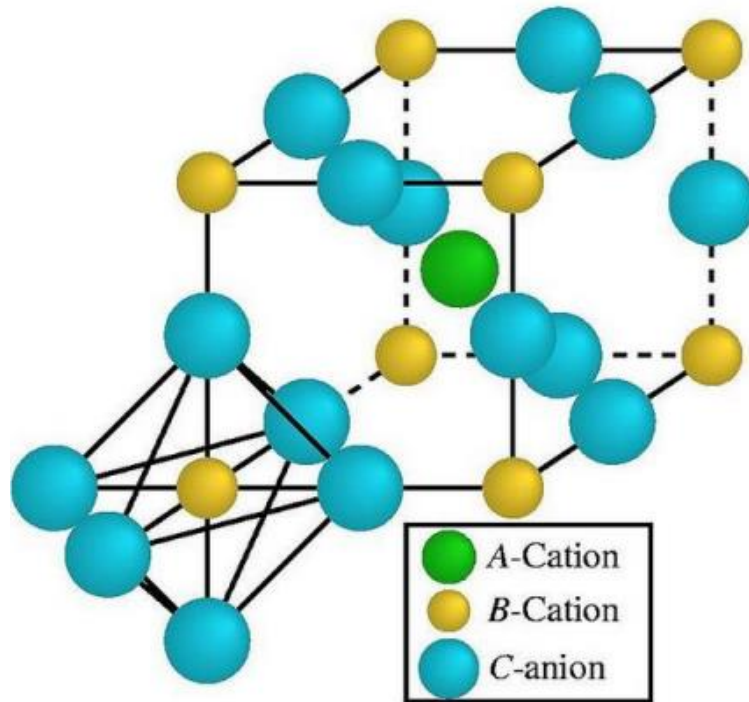


Figura 5: Cel·la cúbica de l'estructura ideal tipus perovskita AB.

A la Figura 5 s'aprecia com l'element A és el catió amb un radi atòmic més gran i està situat al centre del cub. Els cations B ocupen cada un dels vèrtexs i els anions C estan centrats a les arestes de la cel·la cúbica. Cada catió B defineix el vèrtex dels cubs veïns i està fortament unit als sis anions que l'envolten. Aquests anions defineixen els vèrtex d'un octàedre.

A la Figura 6 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.

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 alienats. 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.

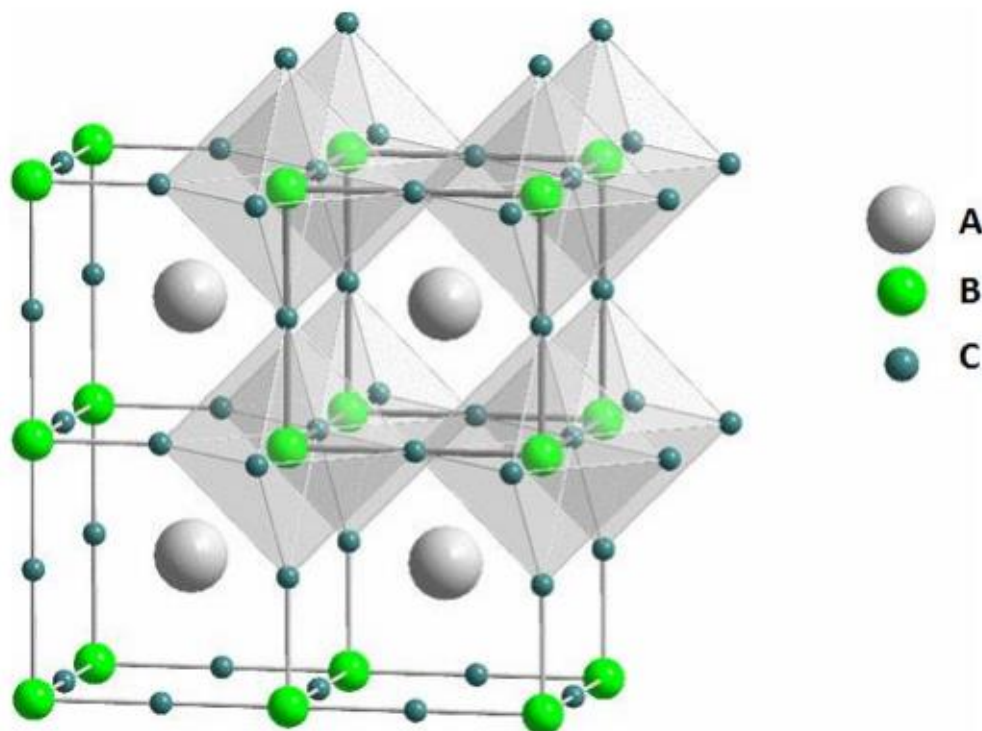


Figura 6: Estructura tipus perovskita.

A la Figura 7, 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. (Domingo, 2014)

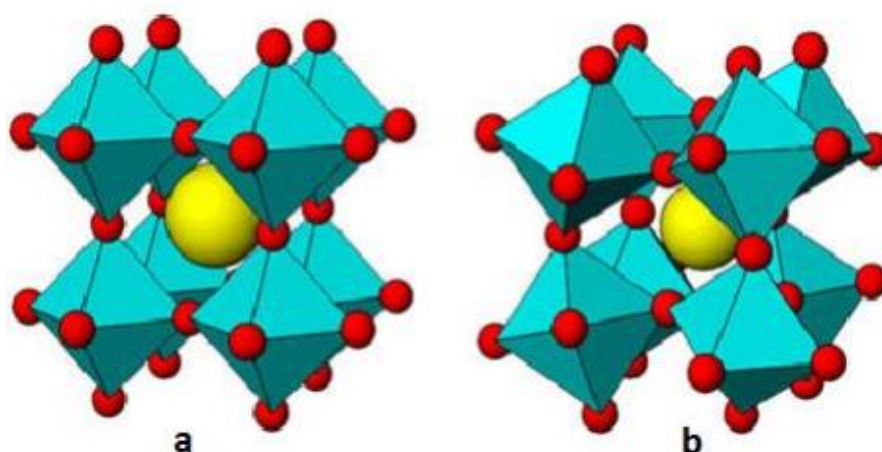


Figura 7: Distorsió ortoròmbica resultant d'un gir d'octaedres. (a) sense distorsió. (b) vista de la xarxa amb distorsió.

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 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.

2.2.2 Estructura de l' YBa₂Cu₃O₇

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 YBa₂Cu₃O₇.

Un dels compostos més estudiats és l'òxid superconductor 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 emprats. 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. (Domingo, 2014)

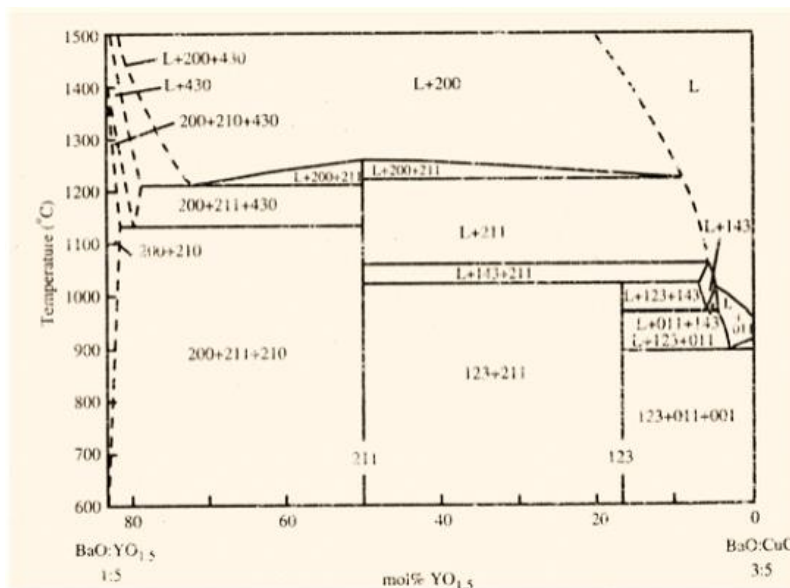


Figura 8: - Diagrama de fases pseudoternari per a BaO:CuO:YO_{1.5} (Po₂=0,2). On Y211 correspon a la fase Y₂BaCuO₅, YO11 correspon a BaCuO₂, YO01 és el CuO i el Y123 és el corresponent a YBa₂Cu₃O₇.

Segons observem la Figura 8 a les temperatures de 750 °C i 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).

No obstant, durant el creixement de les diferents capes texturades, existeix un gran nombre de diferents fenòmens que afecten a l'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 metaestables 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.

L' YBa₂Cu₃O₇ és un compost anisotròpic degut a la seva estructura laminar. Està format per plànols conductors de coure i oxigen, per on flueix el corrent superconductor.

Cal tenir en compte que l'única cosa que comparteixen la perovskita i l'YBa₂Cu₃O₇ és la mateixa estructura cristal·lina, és a dir, la posició relativa a la que estan col·locats els àtoms que estan compostos. (PREPARACIÓN DEL ÓXIDO, 2004.)

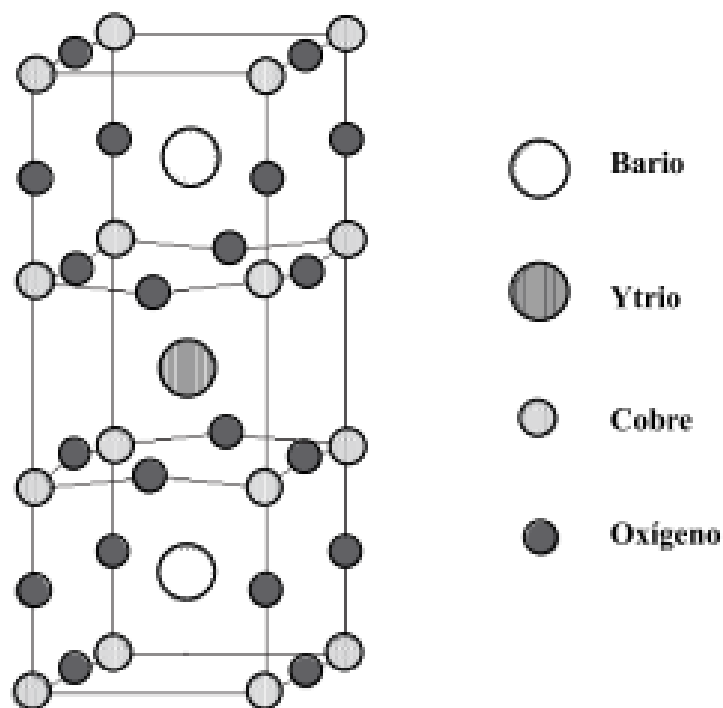


Figura 9: Estructura cristal·lina de l'YBa₂Cu₃O₇.

A causa de l'alta anisotropia del compost YBa₂Cu₃O₇, en la majoria d'aplicacions s'utilitza el corrent que circula en la direcció perpendicular a l'eix c (la vertical del prisma) per aconseguir la màxima densitat de corrent crític.

Comercialment s'utilitza en la fabricació de cintes superconductores o de filtres de microones. A vegades s'abreua també com "123".

2.3 Aplicacions

Els superconductors s'utilitzen actualment en diferents camps degut a 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. Però també tenen dues limitacions importants que afecten la seva utilització: la necessitat de ser refredats i la baixa eficiència treballant amb corrent altern ja que el seu comportament com a superconductors tendria 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.

Les aplicacions dels superconductors es basen en les següents opcions: la transmissió d'energia i els camps magnètics.

En l'opció dels camps magnètics s'utilitzen 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.

Una de les aplicacions més sorprenents es dona en els motors lineals que s'utilitzen per a la impulsió dels trens d'alta velocitat, ja que la levitació magnètica és un camp on els superconductors es comporten d'una manera molt bona.

El que aconseguen 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 electroimants convencionals consumeixen molta més energia i s'escalfen molt més degut a la resistència que ofereixen al pas del corrent. Amb els electroimants que utilitzen superconductors s'aconsegueix minimitzar aquests efectes i es redueix la mida necessària dels electroimants.



Figura 10: Tren MagLev de Shangai.

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.

Un altre exemple és la utilització de materials superconductors per la fabricació dels anells que formen l'aparell SQUIDS (dispositiu superconductor d'interferència quàntica) que és el magnetòmetre més sensible que existeix i permet mesurar camps magnètics realment petits de l'ordre de micotesles i nanotesles.

D'altra banda, un altre exemple en un camp completament diferent d'aplicació és en la medicina. Els materials superconductors es fan servir per crear camps magnètics molt potents per obtenir imatges del cos dels pacients. D'aquesta manera s'evita l'ús de tècniques invasives. Aquesta tècnica és la ressonància magnètica o Magnetizing Resonance Imaging (MRI).

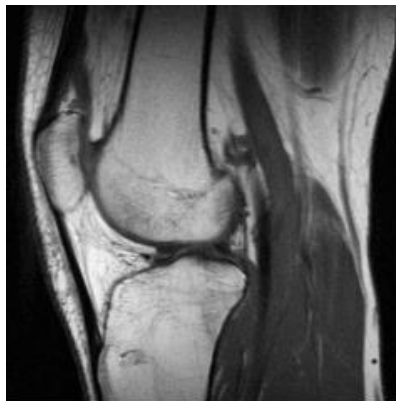


Figura 11: Ressonància magnètica d'un genoll.

Altres camps com 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.

Degut a les seves propietats, l'aplicació més directa és la creació de cables superconductors d'alta temperatura o, més abreviadament, els HTS (High-temperature Superconductor).

Els cables HTS tenen la capacitat de transportar l'electricitat a tensions més baixes que els cables convencionals cosa que fa disminuir dràsticament la potència reactiva i les seves pèrdues. Això també fa que la impedància baixi i es puguin connectar les subestacions elèctriques directament sense transformadors, simplificant així la xarxa de subministrament, 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 diferencien 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, YBa₂Cu₃O₇) a una cinta de metall.

2.4 Estudis previs. Operacions seguides per a obtenir YBa₂Cu₃O₇

Els estudis previs utilitzats en aquest projecte són :

- Projecte de "Síntesi de pólvores de superconductors d'alta temperatura: YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇ per via de dissolució-polimerització" realitzat per Marina Gutiérrez Domingo a l'any 2014 en l'àmbit d'estudi d'enginyeria industrial on es va obtenir pólvores d' YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇ per la via de dissolució-polimerització.
- Projecte de "Síntesi de pólvores del superconductor GdBa₂Cu₃O₇ a partir de dissolucions precursors de nitrats" realitzat per en Guillem Pujol Bartrina a l'any 2015 en l'àmbit d'estudi d'enginyeria industrial on es van fer servir solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG (polímer termoplàstic).

L'obtenció de pólvores del superconductor seran obtingudes a partir d' òxids d'itri, coure i carbonat de bari amb àcid nítric en una dissolució aquosa, després es realitzarà un escalfament que ens permetrà obtenir un precipitat d'una barreja de nitrats. Per tal d'obtenir l'YBa₂Cu₃O₇ finalment es farà un tractament tèrmic a alta temperatura en el qual es produirà la reacció desitjada.

Durant tot el procés es duran a terme anàlisis per mitjà de tècniques de Termogravimetria (TGA), espectroscòpia Infraroja (IR) i difracció de raig X (XRD) .

3 EXPERIMENTAL

3.1 Preparació de la solució

L'elaboració de la solució és el punt de partida per poder obtenir les pólvores del superconductor YBa₂Cu₃O₇.

La reacció estequiomètrica per a cada òxid per obtenir 1 mmol de YBa₂Cu₃O₇ és 2 mmols de carbonat de bari (BaCO₃), 1/2 mmol d'òxid d'itri (Y₂O₃) i 3 mmols d'òxid de coure (CuO). A partir d'aquesta relació i la massa molar de cada aliatge, es pot calcular la quantitat en massa que s'ha d'utilitzar de cada òxid.

Carbonat de Bari (BaCO₃):

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

$$2 \text{ mmols BaCO}_3 \cdot \frac{197,34 \text{ mg BaCO}_3}{1 \text{ mmol BaCO}_3} = 394,6 \text{ mg BaCO}_3$$

Òxid d'itri (Y₂O₃):

La massa molar de l'òxid d'itri és de 225,81 mg/mmol per tant, la quantitat que se n'haurà d'utilitzar si es necessita 1/2 mmol d'òxid d'itri és:

$$\frac{1}{2} \text{ mmols Y}_2\text{O}_3 \cdot \frac{225,81 \text{ mg Y}_2\text{O}_3}{1 \text{ mmol Y}_2\text{O}_3} = 113 \text{ mg Y}_2\text{O}_3$$

Òxid de Coure (CuO):

La massa molar de l'òxid de coure és de 79,54 mg/mmol per tant, la quantitat que se n'haurà d'utilitzar si es necessita 3 mmol d'òxid de coure és:

$$3 \text{ mmols CuO} \cdot \frac{79,54 \text{ mg CuO}}{1 \text{ mmol CuO}} = 238,5 \text{ mg CuO}$$

Per aconseguir aquesta solució de nitrats s'ha fet servir l'àcid nítric (HNO₃) el qual reacciona amb els òxids i carbonats formant-ne els seus nitrats.

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

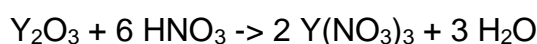
Nitrat de Bari (Ba(NO₃)₂):

La reacció química utilitzada permet veure que per obtenir 2 mmol de nitrat de bari es necessiten 4 mmols d'HNO₃, per tant:

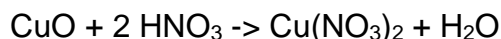
$$4 \text{ mmol HNO}_3 \cdot \frac{63 \text{ mg HNO}_3}{1 \text{ mmol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ mg sol.}}{65 \text{ mg HNO}_3} \cdot \frac{1 \mu\text{l}}{1,4 \text{ mg}} = 276,92 \mu\text{l HNO}_3$$

Per assegurar que la quantitat d'àcid és suficient s'incrementarà el valor trobat en un 17%.

$$276,92 \mu\text{l HNO}_3 \cdot 1,17 = 323,99 \approx 325 \mu\text{l HNO}_3$$

Nitrat d'Itri (Y(NO₃)₃):

Per obtenir 1/2 mmol d'òxid d'itri es necessiten 1 mmols d'HNO₃, realitzant les mateixes operacions que amb el nitrat de bari, en aquest cas necessitarem 82 μl HNO₃.

Nitrat de Coure (Cu(NO₃)₂):

Per obtenir 3 mmol d'òxid de coure es necessiten 6 mmols d'HNO₃, realitzant les mateixes operacions que amb el nitrat de bari, en aquest cas necessitarem 490 μl HNO₃.

Un cop calculades les quantitats necessàries dels reactius per obtenir una solució de nitrats Y(NO₃)₃ + Ba(NO₃)₂ + Cu(NO₃)₂, seguim els passos que detallem tot seguit:

Primer es pesa el BaCO₃ i s'introdueix en un Erlenmeyer de 25 ml, al qual s'afegeix 6 ml d'aigua destil·lada i a continuació, l'àcid nítric calculat prèviament. Es produeix un ràpid despreniment de CO₂. Quan la velocitat del bombolleig disminueix, s'escalfa en un bany maria fins a 80° C per completar la reacció i aconseguir la completa dissolució del nitrat de bari format. La solució queda clara i transparent.

A continuació es pesa el Y₂O₃ i el CuO, s'introdueixen en un tub d'assaig i l'àcid nítric calculats anteriorment. S'escalfa al bany maria a 80°C i s'agita amb una vareta de vidre fins a la completa dissolució.

S'obté una solució transparent i de color blau intens. S'afegeixen 3 ml d'aigua a la dissolució quan es troba a 80°C.

Un cop preparades les dues solucions, a la solució de Ba²⁺ que es troba en calent s'hi afegeix la solució de Y³⁺ i Cu²⁺. S'obté una solució blava transparent. S'obtenen aproximadament 10 ml de solució àcida, blava i transparent.

Ara calculem la concentració molar de cada compost dins de la solució total:

$$\text{Concentració molar} \rightarrow \frac{\text{Mols}}{\text{Volum}}$$

$$10 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} = 0,01 \text{ L solució total}$$

Nitrat de Bari (Ba(NO₃)₂):

$$394,6 \text{ mg BaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol BaCO}_3}{199,32 \text{ g BaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba(NO}_3)_2}{1 \text{ mol BaCO}_3} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mols Ba(NO}_3)_2$$

$$\text{Concentració molar} \rightarrow \frac{1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mols}}{0,01 \text{ L}} = 0,19 \text{ M Ba(NO}_3)_2$$

Nitrat d'itri (Y(NO₃)₃):

$$113 \text{ mg Y}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Y}_2\text{O}_3}{225,8 \text{ g Y}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 \text{ mol Y(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y}_2\text{O}_3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mols Y(NO}_3)_3$$

$$\text{Concentració molar} \rightarrow \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mols}}{0,01 \text{ L}} = 0,10 \text{ M Y(NO}_3)_3$$

Nitrat de Coure (Cu(NO₃)₂):

$$238,5 \text{ mg CuO} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol CuO}}{79,54 \text{ g CuO}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2}{1 \text{ mol CuO}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mols Cu(NO}_3)_2$$

$$\text{Concentració molar} \rightarrow \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mols}}{0,01 \text{ L}} = 0,29 \text{ M Cu(NO}_3)_2$$

3.2 Obtenció del precipitat

La solució s'escalfa per poder eliminar l'aigua i obtenir el precipitat de nitrats, es a dir, les pólvores amb les quals es treballarà per aconseguir el superconductor.

Aquest moment és el més delicat de tota la preparació, ja que volem que el precipitat sigui homogeni, que tots els nitrats es barregin de la millor manera possible, que la mida de gra sigui petita i que el bari no precipiti primer, ja que ens podria formar grans de mida més gran, no quedar tant ben barrejat amb els altres nitrats i després amb els tractaments tèrmics es podrien formar d'altres fases i no obtenir la fase del superconductor. Això és degut a la solubilitat del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Tal i com es mostra a la Figura 12, observem que la solubilitat del nitrat de bari és baixa quan la temperatura disminueix.

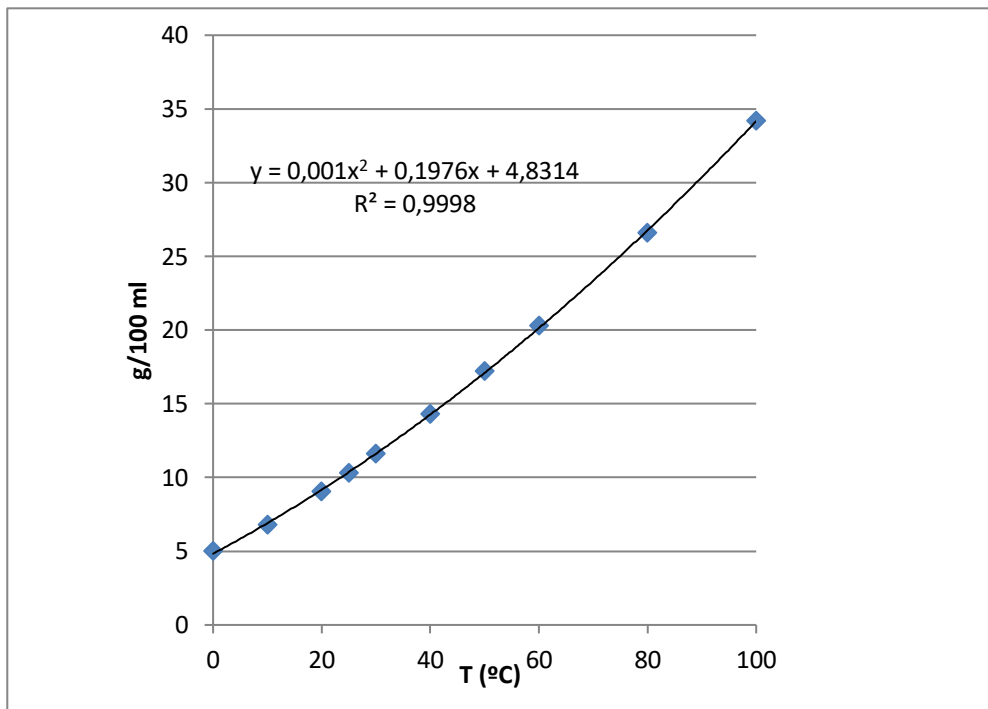


Figura 12: Evolució de la solubilitat del nitrat de bari en aigua.

A 20 °C el nitrat de bari tindria una solubilitat de 90 g/L en canvi la solubilitat del nitrat d'itri seria de 2304 g/L i la del nitrat de coure seria de 2670 g/L.

Per tant, a temperatura ambient el nitrat de bari precipitaria primer i no aconseguiríem obtenir una bona barreja dels tres nitrats.

Per l'obtenció del precipitat dels tres nitrats és realitzaran tres maneres diferents per obtenir les millors pólvores possibles. Primer en volum, segon gota a gota i tercer atomització.

3.2.1 Mètode 1: Precipitació en volum

El primer mètode d'obtenció de precipitació (precipitat 1) es realitza amb una placa calefactors i és fa mitjançant l'ebullició de l'aigua que té la solució de nitrats.

La placa utilitzada (Figura 13) té una potència que permet ajustar de forma aproximada l'emissió tèrmica al seu centre, arribant a una temperatura màxima de $250\text{ }^\circ\text{C}$ a la superfície i en el nostre cas a uns $200\text{ }^\circ\text{C}$ (mesurats amb un termoparell) mentre que la solució dins l'erlenmeyer es troba a $120\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 13: Placa calefactors amb un erlenmeyer amb la solució de nitrats.

L'ebullició ràpida de la solució provoca esquitxos de nitrat de bari a les parets de l'Erlenmeyer. Degut a aquest fet, no s'ha aconseguit una bona barreja dels tres nitrats en el precipitat format a la paret. Per tant, tenim menys bari en el precipitat utilitzat per obtenir $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (recollíem el precipitat del fons del recipient) i no obtindrem el 100% de superconductor.

L'aspecte del precipitat ha quedat dividit en dos parts:

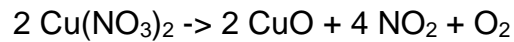
- El precipitat obtingut en les parets de l'Erlenmeyer és de color blau verdós que és bàsicament nitrat de bari.
- En canvi el precipitat obtingut en el fons de l'Erlenmeyer ha quedat de color blau verdós fosc, degut principalment, a la presència de Cu^{2+} .

3.2.2 Mètode 2: Precipitat gota a gota

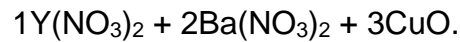
El segon mètode d'obtenció de precipitació (precipitat 2) és realitza amb una placa calefactors amb una evaporació ràpida de l'aigua que té la solució de nitrats.

Es col·loca un Erlenmeyer en la placa calefactors on es va llençant la solució gota a gota amb una micropipeta de $100\ \mu\text{l}$, d'aquesta manera és va formant el precipitat ràpid sense esquitxos de nitrat de bari a les parets.

Amb aquest mètode, degut a que el centre de la placa es troba a més de 200°C obtenim una part del precipitat de color negre, això es per la reacció de descomposició tèrmica del nitrat de coure a més de 170°C.



Per tant, ara en el precipitat probablement tenim:



3.2.3 Mètode 3: Precipitació per atomització

El tercer mètode d'obtenció de precipitació (precipitat 3) es realitza amb un atomitzador, en anglès aquest mètode s'anomena "Spray-drying".

L'equip que observem en la Figura 14 s'utilitza per obtenir pólvores de granulometria molt fina a partir de dissolucions. Consisteix en la polvorització de la dissolució en un corrent d'aire calent, on el solut sedimenta en una ampolla mitjançant un cicló. Utilitzarem un dispensador automàtic amb xeringues per introduir la solució, tal i com ho podem veure a la Figura 16.

Els paràmetres d'aquest equip són:

- Needle spacing: controla el temps entre polvoritzacions.
- Needle time: estableix en temps que estarà polvoritzant.
- Pressió
- Temperatura



Figura 14: Equip atomitzador.

Per utilitzar aquest equip, comencem per connectar-lo i a continuació establim els paràmetres de polvorització. Aquests paràmetres s'obtenen a partir de diferents proves amb aigua.

- Needle spacing = 0 segons
- Needle time = 1000 segons
- Pressió = 4 bar
- Temperatura = 190°C

Un cop tenim l'equip apunt amb tots els paràmetres, es col·loca la solució de nitrats en la xeringa i es deixa fins a obtenir el precipitat de nitrats en l'ampolla.



Figura 16: Injecció de la solució de nitrats.



Figura 15: Precipitat de nitrats en la ampolla de recollida.

Segons podem observar a la Figura 16, la solució de nitrats que hem fet servir és de color blau intens degut al nitrat de coure, es troba a uns 70°C per tal que el nitrat de bari no precipiti i no tapi la sortida de la xeringa.

A la Figura 15 veiem el precipitat de nitrats de color blau recollit en una ampolla de vidre. També vam recollir el precipitat que s'havia quedat en el cicló, era de color blau més clar.

Segons els càlculs aplicats anteriorment (apartat 3.1), en el mètode 1 i 2 vam fer servir 10 ml de solució i vam obtenir 1000 mg de precipitat (una mica més de la meitat del valor esperat uns 1900 mg). Amb aquest tercer mètode hem fet servir 50 ml de solució amb els quals hauríem d'haver obtingut uns 9500 mg de precipitat. Hem recollit 1275 mg de precipitat que s'ha emmagatzemat en un recipient petit de vidre dins una caixa fins a la seva anàlisi, amb això podem dir que hem obtingut un baix rendiment ja que no hem recollit ni la meitat del que s'esperava. S'ha obtingut un baix rendiment degut als següents inconvenients:

- Fuita de la solució de nitrats de la sortida de la xeringa a l'entrada de l'atomitzador.
- Pèrdua de precipitat de nitrats en el pas del polvoritzador al cicló.

3.3 Tractaments tèrmics

Un cop tenim les pólvores del precipitat de nitrats, ja és poden fer els tractaments tèrmics per obtenir el superconductor.

Per a la realització d'aquests tractaments tèrmics s'utilitzaran dos equips: el forn de mufla i el termogravímetre.

3.3.1 Forn de Mufla

El forn utilitzat en aquest projecte (Figura 17) és un forn de mufla que permet arribar a temperatures de fins a 1300 °C. Es tracta d'un tipus de forn que ha estat dissenyat per una gran varietat de treballs dins un laboratori com poden ser processos de control, tractaments tèrmics o assecatge de precipitats.

El forn de mufla es compon de diversos elements necessaris per al seu correcte funcionament: panell de control, controladors de temperatura, cambra interior i contraporta. El panell de control permet la programació de fins a nou tractaments tèrmics diferents.

Abans de començar es necessita pesar la mostra (aproximadament uns 100 mg) en dos gresols d'alúmina de 150 µm per després introduir-los en el forn, a continuació es programa la temperatura a la qual es vol fer el tractament, el temps que aquest durarà i la seva velocitat d'escalfament.

Els tractaments tèrmics mitjançant el forn de mufla s'han realitzat a diferents temperatures, des de 500 a 950 °C, a una velocitat d'escalfament de 10 K/min en una atmosfera d'aire i sense isoterma (de fet esperàvem uns 5 minuts a treure la mostra).

Els components fonamentals de l'aire són el nitrogen N₂ (78,1%) i l'oxigen O₂ (20,9%), els que en conjunt arriben a un 99% en volum d'aire sec.

Com a components secundaris es troba el CO₂ que pot reaccionar amb la mostra, entre d'altres (argó, neó, heli, criptó, hidrogen, metà i el xenó).

Finalment després del tractament tèrmic es treuen ràpidament els dos gresols del forn, es deixen refredar i tot seguit es tornen a pesar.



Figura 17: Forn de mufla.

3.3.2 Termogravímetre

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.

Un termogravímetre es basa en la mesura dels canvis de massa com a resultat d'una variació de temperatura o en condicions isotermes. Els canvis de massa identificats permeten determinar sota quines condicions els materials es descomponen.

Específicament, aquestes anàlisis han estat utilitzades per a l'estudi de les reaccions primàries a la descomposició de materials sòlids i líquids. Amb la termogravimetria s'analitzen processos de desorció, adsorció i reaccions de descomposició en un ambient de gas inert o en presència d'oxigen.

Com a resultat de l'anàlisi termogravimètrica s'obtenen les dades de canvi de massa en funció de la temperatura o del temps i s'obté un termograma el qual representa gràficament les variacions percentuals de la massa.



Figura 18: Termogravímetre.

A la Figura 18 és pot veure el termogravímetre que s'ha utilitzat en el projecte, és un equip de la marca Setaram i model Setsys Evolution.

Aquest termogravímetre consta de tres parts a controlar, la balança on es col·loca la mostra de precipitats, normalment en un dels dos gresols: el gresol de "mostra" i l'altre (el de "referència") se sol deixar buit si es vol obtenir el senyal DTA (o DSC), el forn i una connexió de gasos.

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 que genera la mostra 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'escombratge 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

Utilitzarem un cabalímetre de bola per mesurar l'aire que s'introduirà, però abans de fer-ho servir el calibrarem. Per calibrar un cabalímetre de bola, farem servir una ampolla amb aigua a pressió atmosfèrica (Figura 19) , un tub per tenir una entrada d'aire i un altre de sortida d'aigua, també utilitzarem un vas de precipitats amb aigua col·locat a l'altura de l'aigua de la ampolla perquè d'aquesta manera no falsejarem les dades del cabalímetre. Menysprearem les pèrdues de càrrega dels tubs ja que la viscositat i el cabal de l'aire son petits.

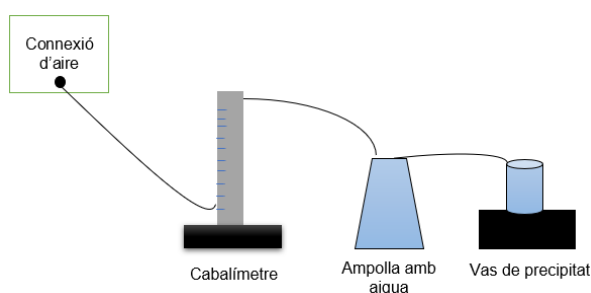


Figura 19: Esquema per calibrar el cabalímetre de bola.

La Figura 20 ens mostra el calibratge del cabalímetre de bola i obtenim un cabal de 10 ml/min.



Figura 20: Variació de volum respecte el temps.

El termogravímetre dona 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. A més a més utilitza argó com a gas protector dels elements calefactors de grafit.

Per realitzar un tractament tèrmic amb el termogravímetre primer és connecta el cabalímetre al forn, engeguem l'entrada d'aigua a la camisa del forn per la refrigeració i estabilitzem el forn fent que augmenti la temperatura de 20°C a 50°C amb una velocitat de 5°C/min.

A continuació es pesen els gresols amb la mostra de precipitats, els introduïm en el forn, escalfem la mostra de 50 fins a 800 °C amb una velocitat de 20 K/min i després deixem que es refredi el forn de 800°C fins a 50°C. Acabada la mesura amb la mostra fem una altra prova amb els gresols buits per obtenir una línia de base.

Es solen emprar gresols cilíndrics, no han de reaccionar amb la mostra, no s'han de formar eutèctics i no ha de catalitzar la reacció. Els gresols que hem utilitzat són d'alúmina de 150µm que podem veure a la Figura 22.



Figura 22: Gresol d'alúmina.



Figura 21: Gresol d'alúmina amb precipitat.

Tot seguit, després del tractament tèrmic tornem a pesar els gresols (Figura 21).

Finalment, després de aquest tractament tèrmic, obtenim diferents gràfiques amb el programa Origin sobre la variació de la massa.

3.3.2.1 Control de l'atmosfera

En el termogravímetre els gasos són purs, es a dir, l'aire és "sintètic" (21% oxigen i 79% nitrogen), també té l'opció d'oxigen a pressió parcial que permet mesurar i controlar la pressió parcial d'oxigen del gas que flueix per sobre de la mostra, aquest és el gas auxiliar. A la Figura 23 podem veure l'esquema de l'aparell TG. (Instrumentation, 2017)

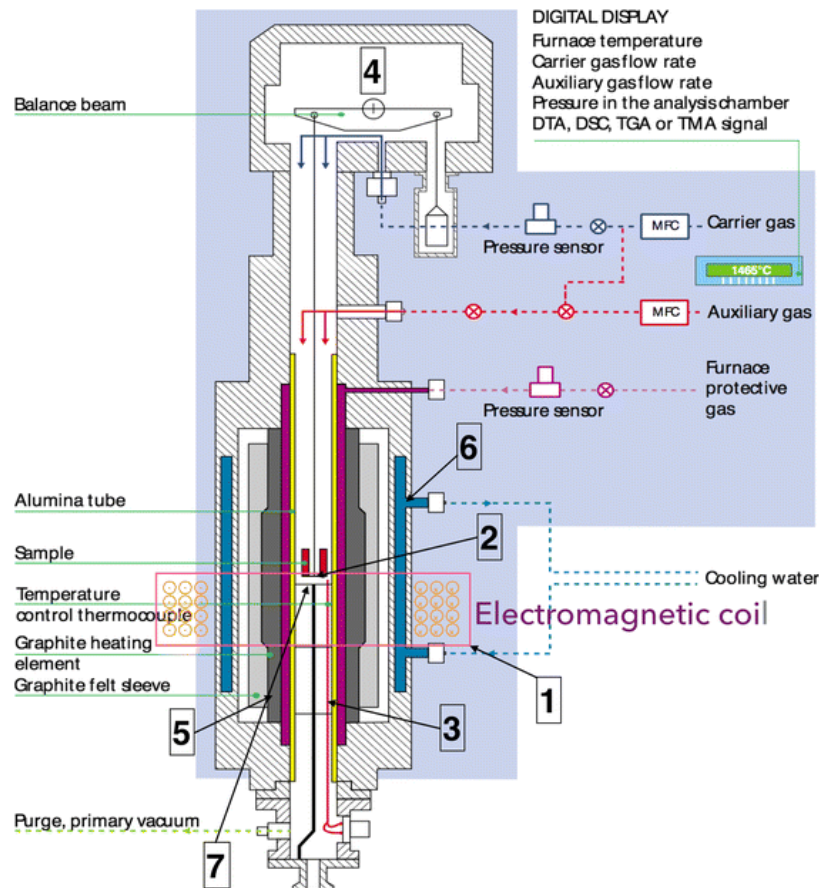


Figura 23: Esquema del termogravímetre.

3.3.2.2 Tractament de les corbes TG

El programa que controla l'equip ens dona un conjunt de dades que donen diferents informacions del comportament de la mostra. Es pot observar tant l'evolució de la seva massa com l'intercanvi de calor entre la mostra i el forn (senyal DTA o DSC) en funció del temps i la temperatura del tractament.

La massa es representa en forma de corba i es coneix com a termograma o corba termogravimètrica. Per representar-la primer s'importen les dades al programa Excel per obtenir una taula de dades i posteriorment al programa informàtic OriginPro on es representen gràficament. Es sol representar el pes a l'eix Y, normalment en percentatge o en valor absolut, i la temperatura o el temps en què es fa l'assaig a l'eix X tal com s'il·lustra a la Figura 24.

Per tal que al representar la corba els valors siguin coherents es necessari corregir-los. Això s'ha fet referenciant cada valor obtingut amb la massa real de la mostra pesada al final de l'assaig mitjançant l' Equació 1.

$$m_{\text{corregida}}(T) = m(T) - (m(T_f) - m_f)$$

Equació 1

On $m(T)$ és la massa de la mostra que s'ha mesurat directament, $m(T_f)$ és la de la mostra de l'últim punt de la corba i m_f és la massa final de la mostra pesada després de fer l'assaig amb la balança que hem utilitzat per pesar la mostra al començament de l'experiment.

Amb la massa corregida i utilitzant la massa inicial pesada abans de fer el tractament, es podrà obtenir el valor d'aquesta en tant per 1 a partir de l'Equació 2. Això s'ha d'aplicar a tots els valors de massa obtinguts per fer la corba (Figura 26).

$$\frac{m}{m_i} = \frac{m_{\text{corregida}}}{m_i}$$

Equació 2.

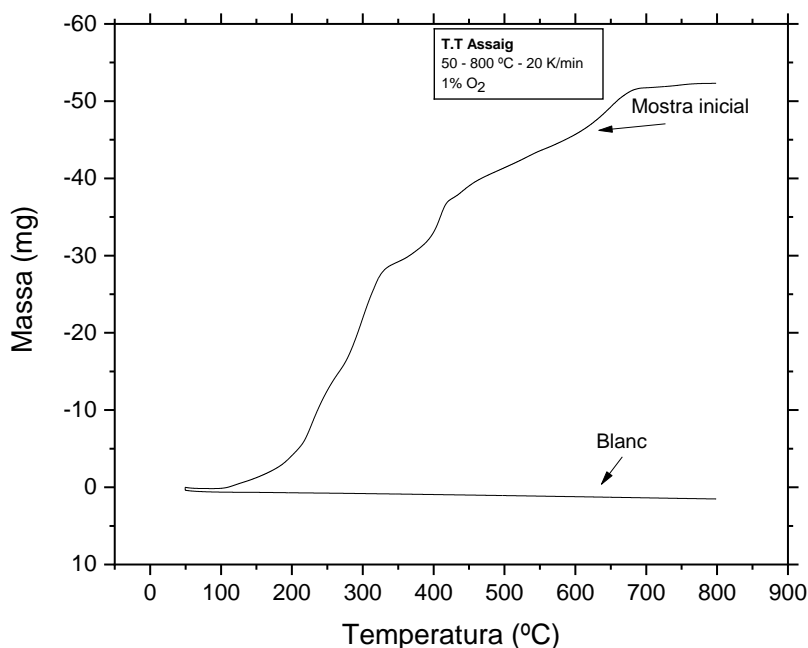


Figura 24: Corba TG amb mostra inicial (precipitat 1) i sense mostra (blanc).

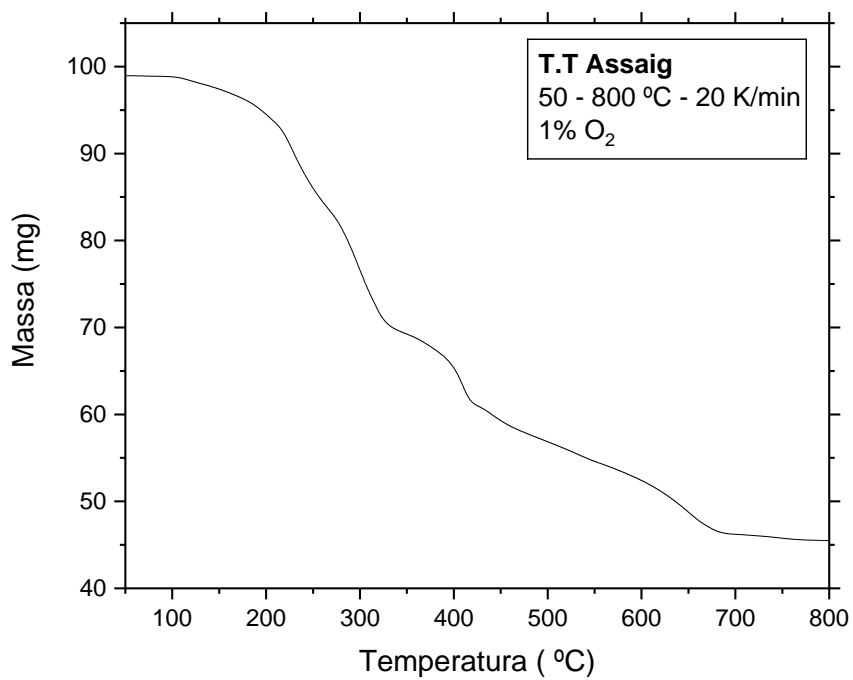


Figura 25: Corba TG corregida amb mostra tractada (precipitat 1).

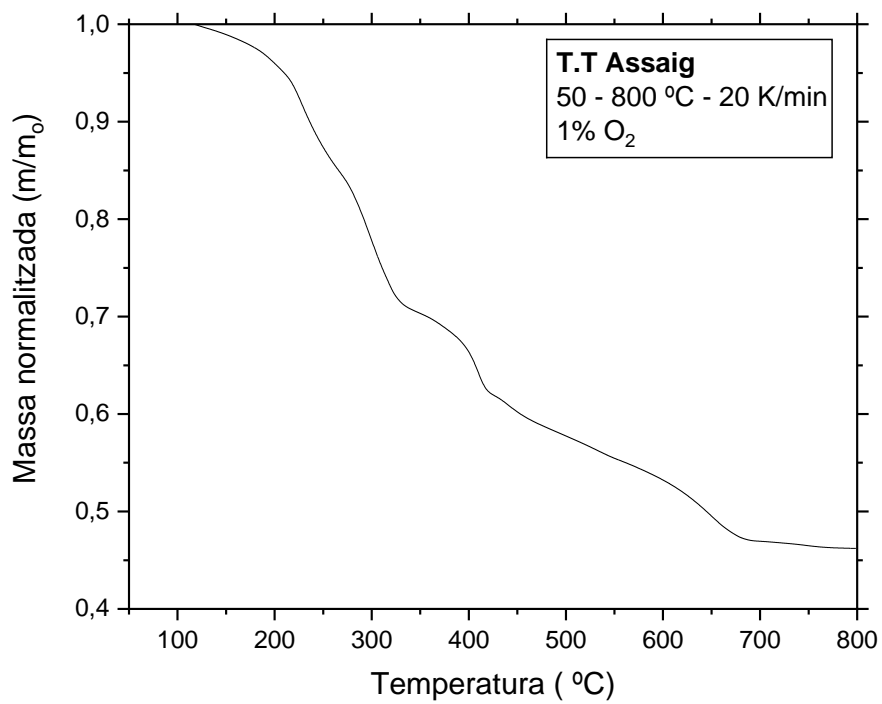


Figura 26: Corba TG amb els valors corregits.

La representació de la Figura 27 permet comparar l'evolució de diferents assajos de termogravimetria encara que les masses de les mostres siguin diferents, s'ha normalitzat la massa final ja que la mostra inicial pot contenir dissolvent en quantitat variables, mentre que el residu serà, essencialment els metalls en el seu estat oxidat. S'observa que la massa de la mostra ha anat disminuint progressivament de manera que es distingeixen clarament tres zones on aquest canvi és més pronunciat. Aquesta evolució s'analitzarà més endavant.

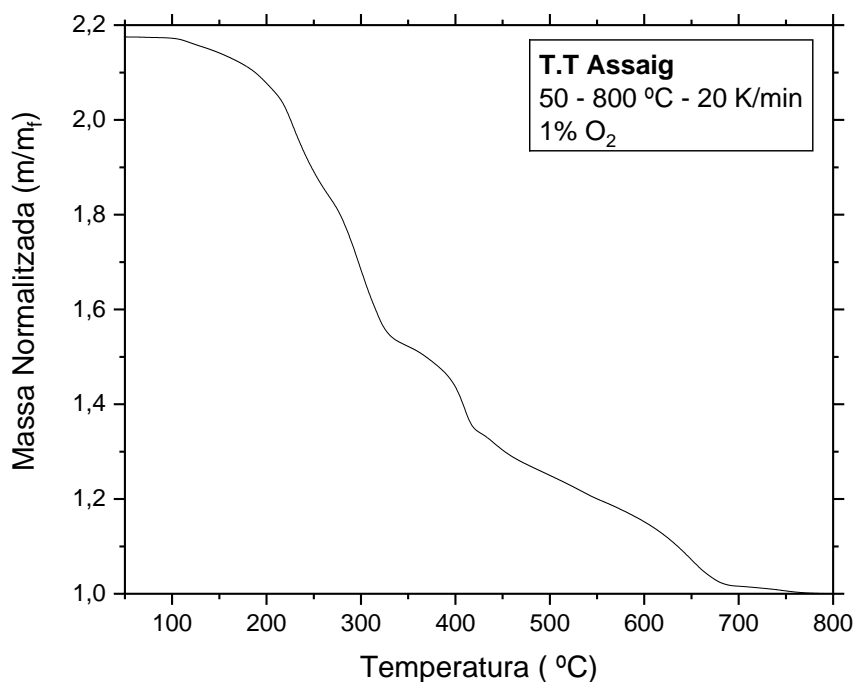


Figura 27: Corba TG respecta la massa final de la mostra (precipitat 1).

3.4 Difracció de raigs X (XRD)

La difracció de raigs X és una tècnica experimental molt utilitzada en l'estudi i l'anàlisi estructural de materials sòlids en estat cristal·lí ja que aquesta permet saber-ne l'estructura cristal·lina que presenten. La difracció es produeix quan una ona es troba amb una sèrie d'obstacles separats regularment que són capaços de dispersar-la. La separació ha de ser comparable a la longitud d'ona.

Totes les anàlisis de difraccions realitzats en aquest projecte s'han fet amb el difractòmetre dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG (Figura 28) situat al Parc Científic i Tecnològic. És el model D8 Advance de Bruker, amb la configuració Theta-2Theta i amb el mode de reflexió. L'ànode és de coure i es troba equipat amb un monocromador secundari.



Figura 28: Difràctometre D8 Advance de Bruker.

Els raigs X són una radiació electromagnètica d'una elevada energia i una longitud d'ona curta, de l'ordre de les distàncies interatòmiques dels sòlids (l'ordre de 0.1 nm). Quan un feix de raig X incideix sobre el material, part d'aquest feix es dispersa en totes direccions a causa dels electrons associats als àtoms o ions que troben en la seva trajectòria. La dispersió pot donar lloc al fenomen de la difracció de raig X si existeix una disposició ordenada d'àtoms i es compleixen unes condicions determinades.

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

3.4.1 Llei de Bragg

Segons la llei de Bragg, si es tenen dos plans paral·lels d'àtoms que tenen els mateixos índexs de Miller (h , k i l), estan separats per una distància entre plans d_{hkl} i es suposa que un feix paral·lel, monocromàtic i coherent en fase de longitud d'ona λ incideix en aquests plans amb un angle θ , es pot demostrar que la condició per la difracció és:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Equació 3

On n és l'ordre de la difracció.

Aquesta equació es coneix com a la llei de Bragg i permet relacionar la longitud d'ona i la distància interatòmica amb l'angle d'incidència. Si no es compleix aquesta llei el feix dispersat té una intensitat molt baixa. La Figura 29 mostra aquest procés.

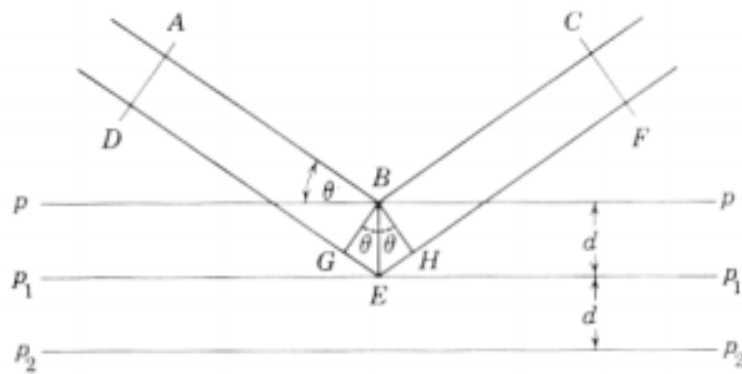


Figura 29: Difracció del feix.

La distància entre plans es pot calcular com:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Equació 4

On a és el paràmetre de xarxa.

D'acord amb l'angle de desviació (2θ), el canvi de fase de les ones produeix que la interferència sigui constructiva tal com es mostra a la Figura 30. En aquest cas la intensitat difractada serà molt elevada i si no es compleix la llei de Bragg llavors la intensitat serà zero.

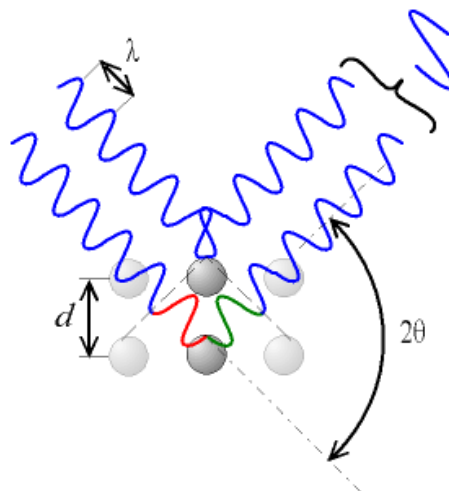


Figura 30: Interferència constructiva.

3.4.2 Programa informàtic EVA

Per analitzar les difraccions de raigs X en aquest projecte utilitzem el programa informàtic EVA. Aquest programa treballa amb els següents fitxers .eva , .raw , .dif, .2ca, .Yca, .uca, i .cat, també pot seleccionar el color de les corbes, la intensitat dels pics i eliminar els elements que no interessin. A més conté una base de dades amb patrons d'innombrables fase cristal·lines tant de compostos com d'elements purs per comparar-los amb la mostra a analitzar. Per tant coneixent la possible composició química de la mostra, es van seleccionant els diferents patrons observant quins s'adapten als pics d'intensitat més elevats del difractograma.

1) Inici del programa:

El primer pas es obrir el programa EVA (Figura 31).

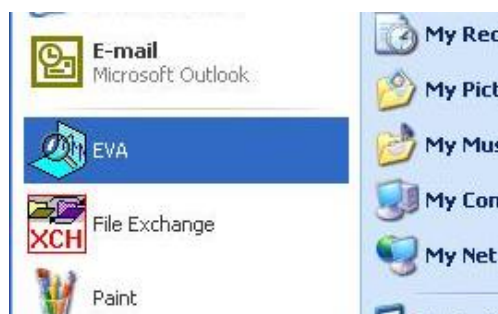


Figura 31:Selecció del programa EVA.

A continuació podem obrir un nou arxiu o importar un arxiu anteriorment guardat. En aquest exemple importarem un arxiu nou, un diagrama de difracció de raig X amb tractament tèrmic a 500°C (Figura 32). Primer seleccionem File -> Import -> Scan file i seleccionem l'arxiu de XRD que volem analitzar extensió .raw.

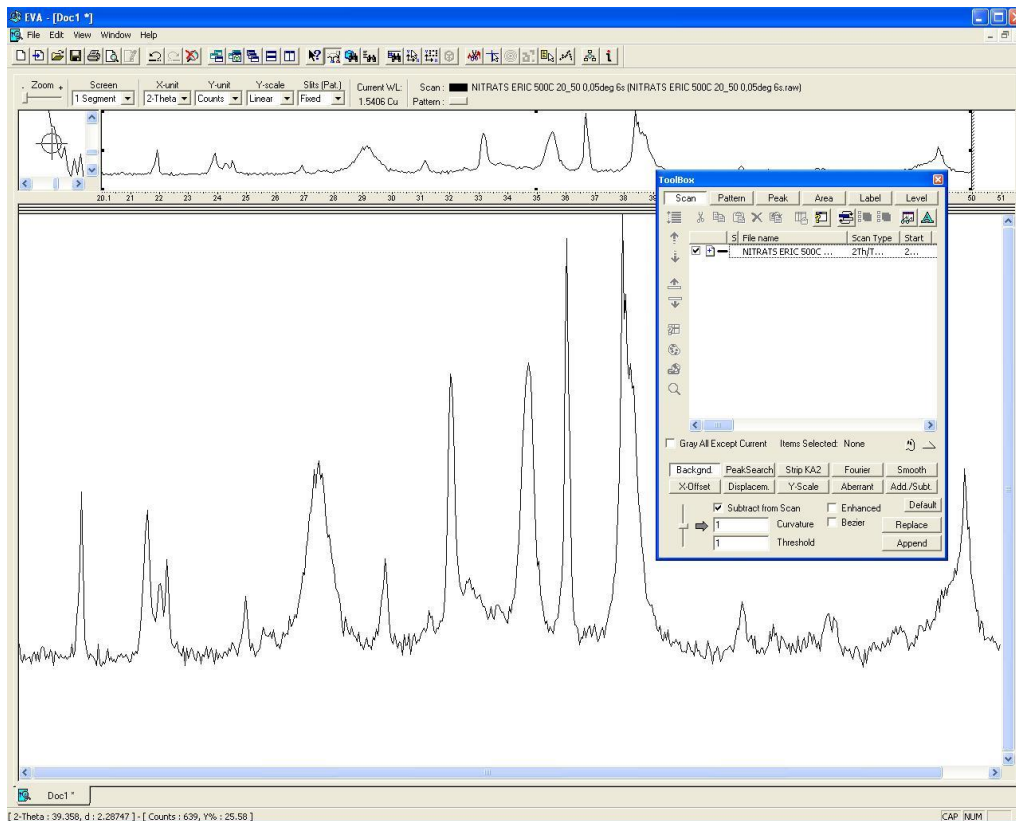


Figura 32: Corba de difracció amb tractament tèrmic a 500 °C en el programa EVA.

2) Creació d'una línia de base (background):

Un cop obert l'arxiu de XRD a 500 °C seleccionem l'arxiu "nitrats 500 °C" a la finestra ToolBox i creem una línia de base anomenada també background per formar el punt de partida i així eliminar el senyal de fons sense afectar els pics de difracció, a continuació ocultem la primera corba fent doble clic en l'arxiu "nitrats 500 °C" i treballem amb la nova corba de "nitrats 500°C" ajustada (Figura 33).

3) Identificació de les fases presents:

Tot seguit identifiquem les diferents fases presents en el XRD a 500°C a partir de la base de dades del programa EVA, per poder identificar les fases tenim varies maneres de fer-ho.

La primera manera de identificar les fases seria amb la taula periòdica, donem clic en la pestanya "pattern" i després es selecciona l'opció "search/mach" o F3 per buscar els elements en la taula periòdica.

Un cop tenim oberta la taula periòdica (Figura 34), veiem tots els elements de color gris, si donem clic en els elements es tornen de color verd que significa que l'element està seleccionat i si tornem a fer clic en els elements es tornen de color vermell on significa que no estan seleccionats els elements.

En aquest cas seleccionem els elements bari (Ba), Coure (Cu), Itri (Y) i Oxigen (O), després seleccionem l'opció "search" i obtenim les possibles fases.

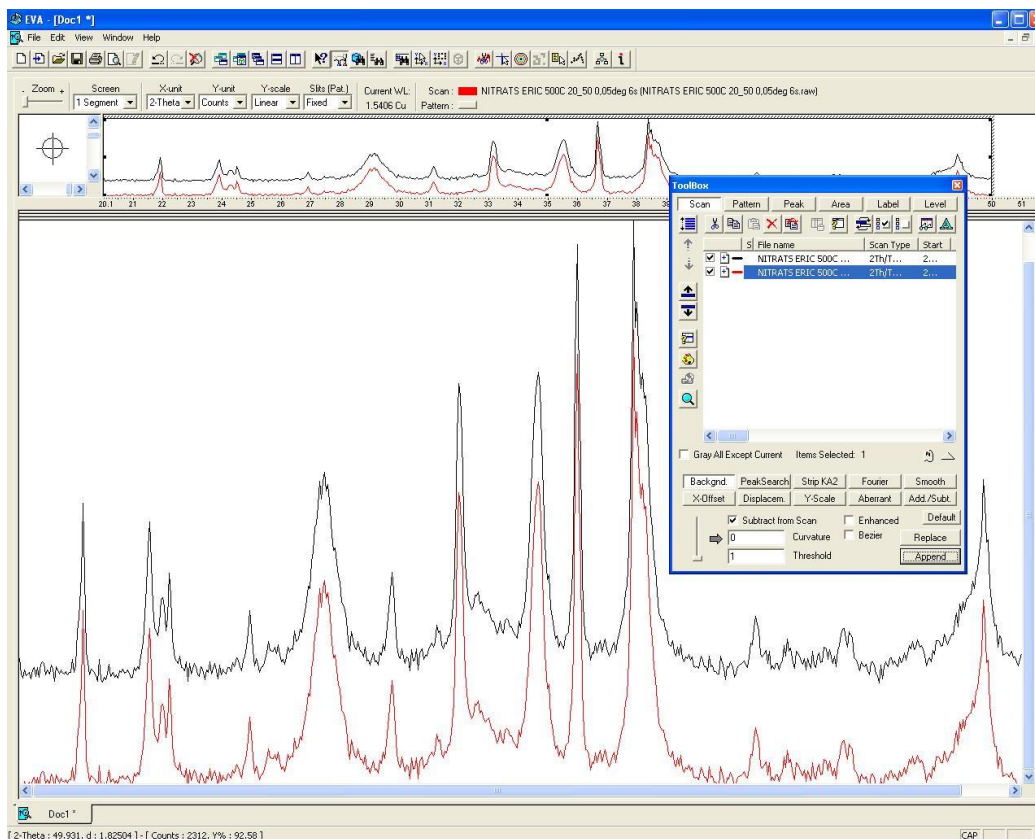


Figura 33: Formació de línia de base en el XRD a 500°C.

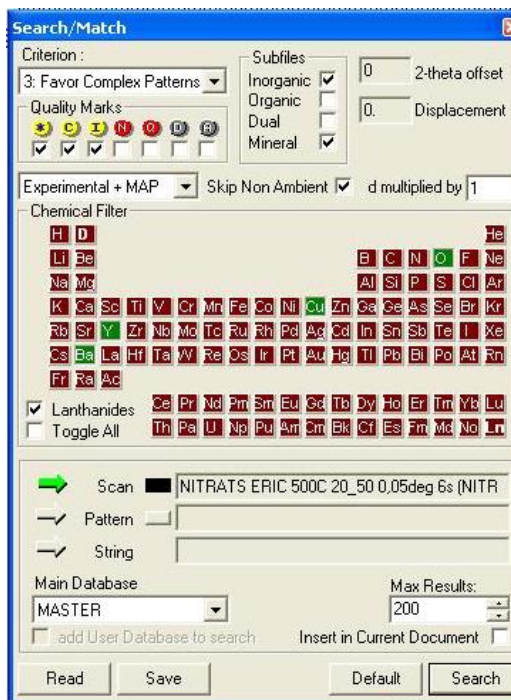


Figura 34: Selecció d'elements en la taula periòdica.

La segona manera de buscar les fases és seleccionant l'opció de "search by name" o F5 i buscar la fase amb el codi que proporciona la base de dades del programa EVA o amb el nom del compost (Figura 35).

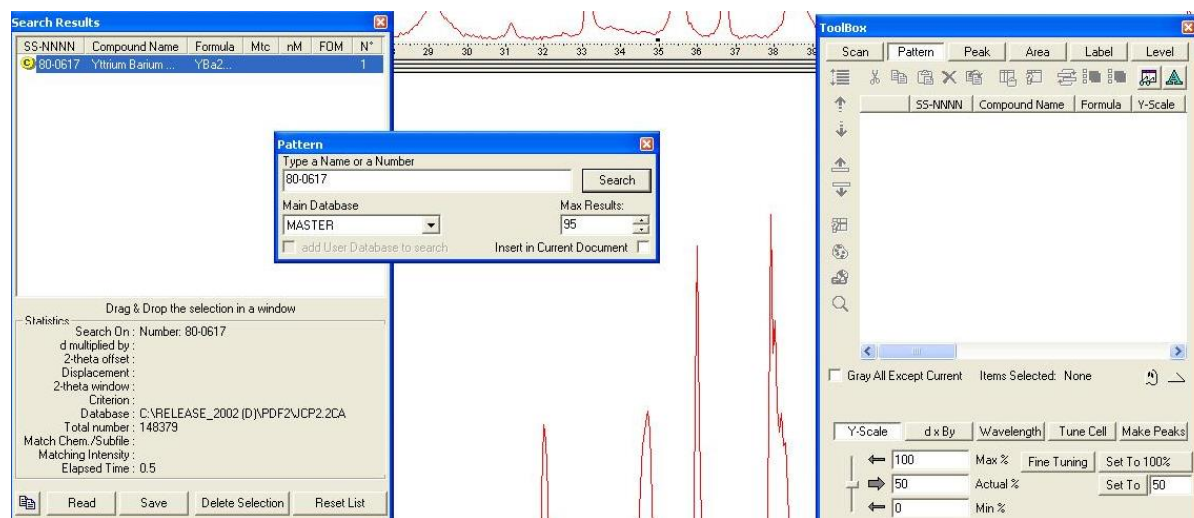


Figura 35: Recerca de les fases segons el nom o número del compost.

A continuació seleccionem totes les fases que han sortit en la recerca (Figura 36), els col·loquem en la pestanya "pattern" de la finestra ToolBox. I amb el cursor es van seleccionant els diversos patrons, s'observa si expliquen o no un conjunt de pics de la corba experimental. Els patrons descartats, s'esborren i així es continua fins a identificar tots els pics de la corba XRD.

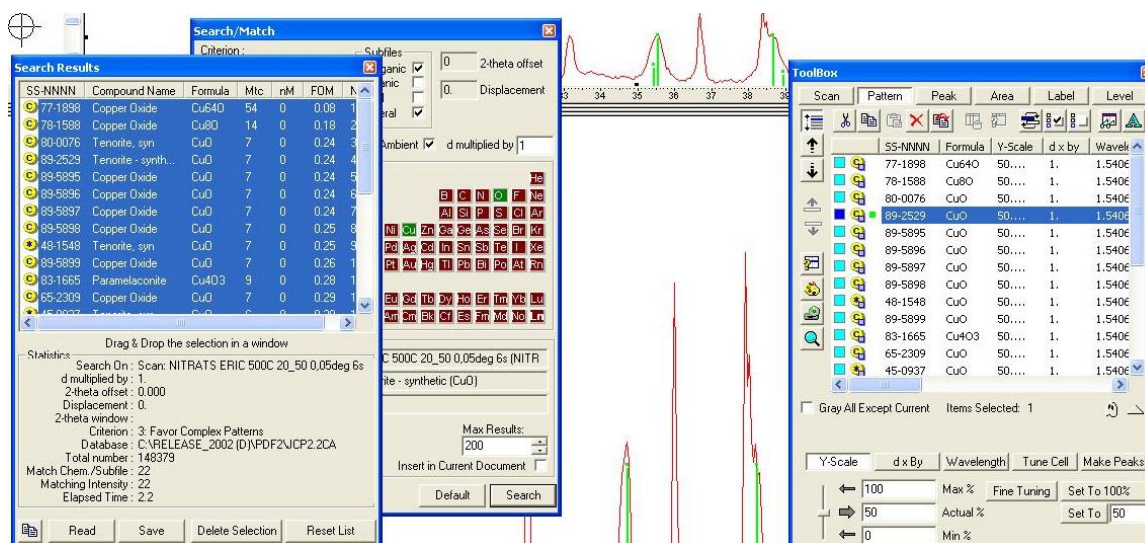


Figura 36: Selecció de les fases obtingudes en la recerca.

4) Identificació de pics singulars:

Quan ja s'han trobat la majoria dels pics però encara queden alguns pics sense identificar, es seleccionen els pics sense identificar amb la pestanya "peak". Es selecciona l'opció "drag&drop" es senyalen amb una fletxa i es prem el botó "make a DIF". Amb aquesta instrucció el programa genera una mena de "patró de difracció" intern (Figura 37).

Ara es torna a fer la recerca amb la taula periòdica tots els elements que volem identificar i seleccionem "pattern" -> "DIF", d'aquesta manera només ens centrem en la recerca dels pics seleccionats (Figura 38).

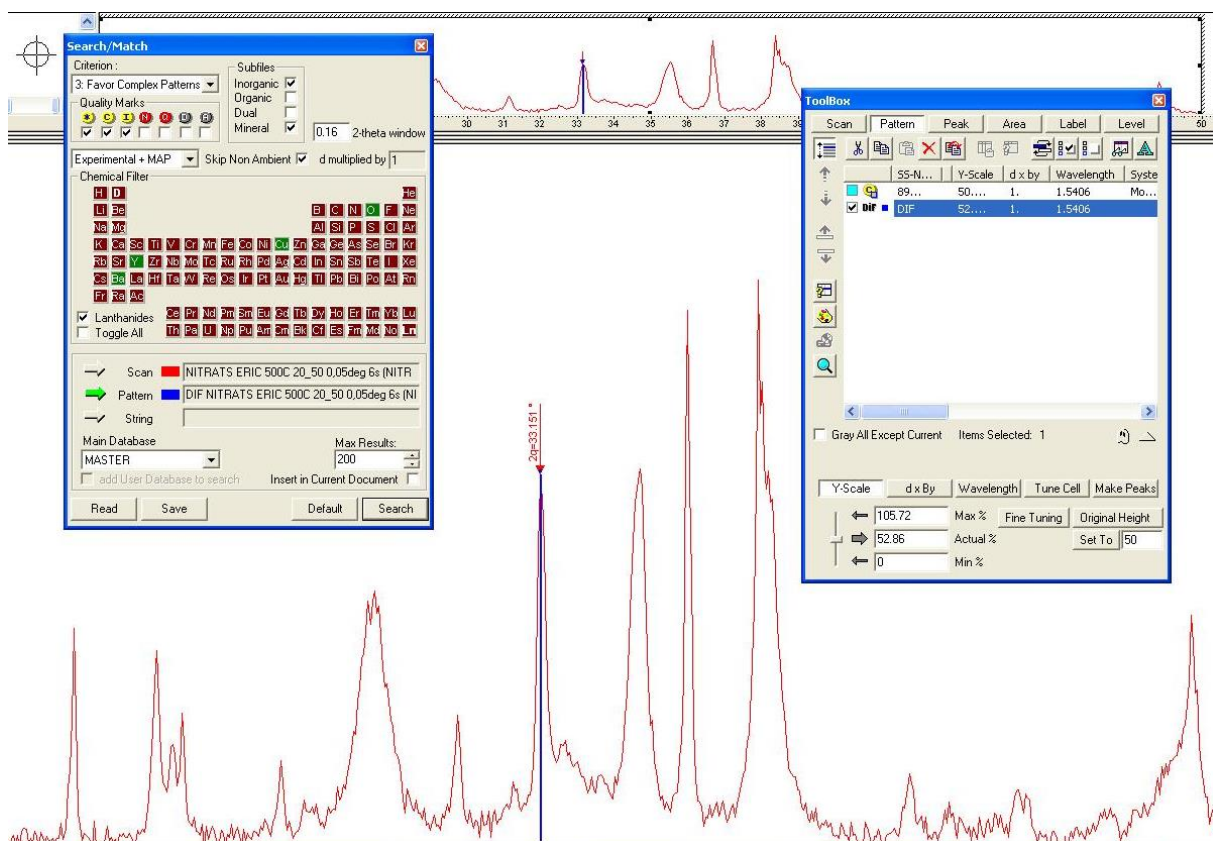


Figura 37: Identificació de pics singulars.

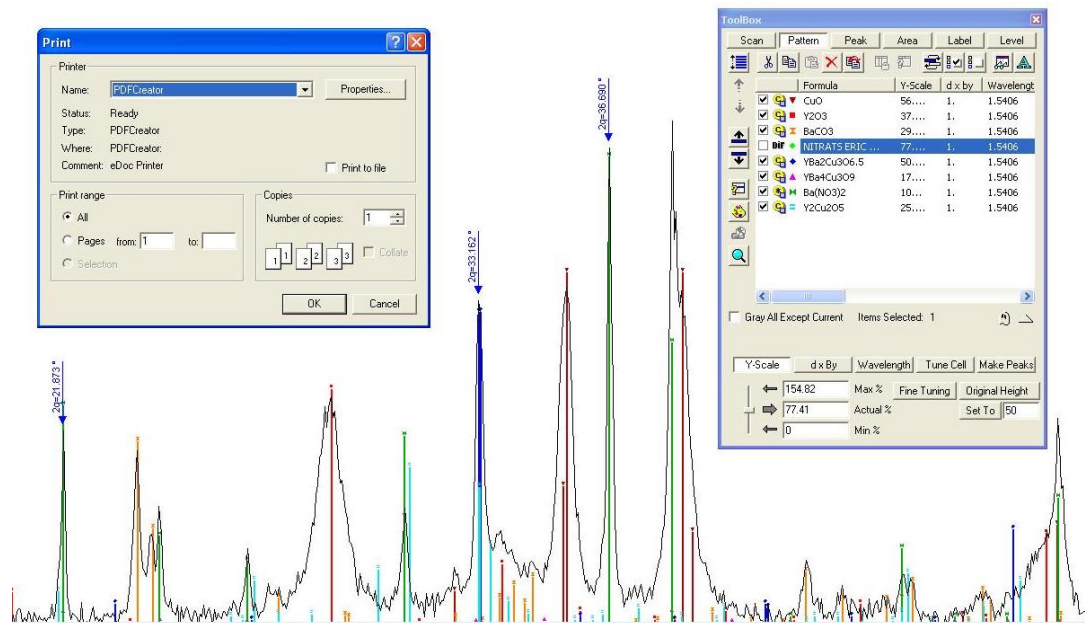


Figura 38: Recerca dels pics seleccionats.

5) Resum de l'anàlisi en format .pdf:

Un cop identificats tots els pics amb diferents colors guardem l'anàlisi en format pdf, seleccionant "File" -> "Print" -> "PDF creator" -> "desar". Així obtenim tots els pics identificats de la corba experimental (Figura 39).

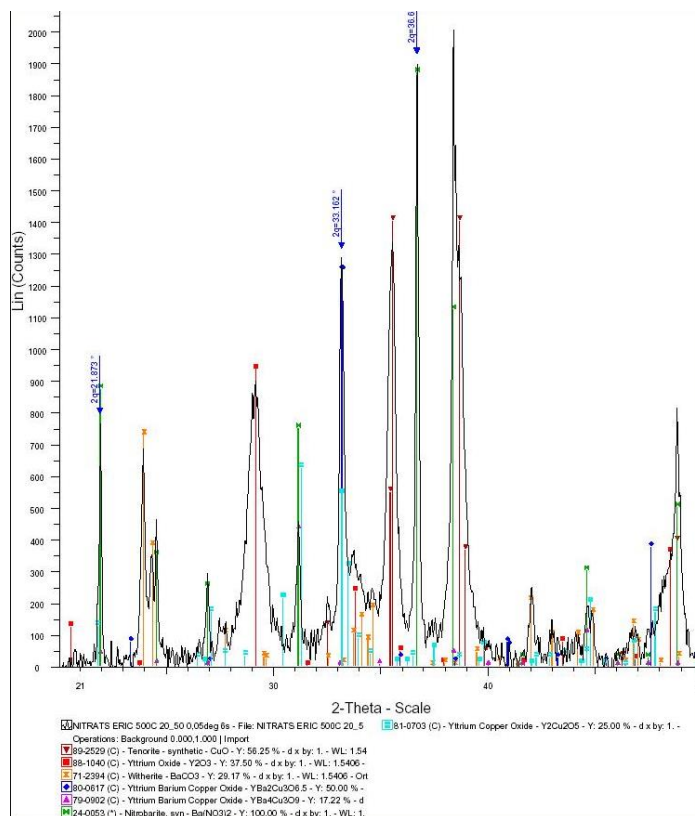


Figura 39: Document PDF amb tots els pics identificats.

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

La representació de les anàlisis XRD es coneix com a difractograma o corba de raig X. En tots els anàlisis que s'han fet en aquest projecte s'ha representat la intensitat dels pics en unitats arbitràries (u.a.) a l'eix Y respecte el seu angle de desviació 2θ (deg) a l'eix X. Per poder identificar ràpidament a quina fase correspon cada pic d'intensitat s'han anat marcant amb diferents símbols tal com s'observa a la Figura 40.

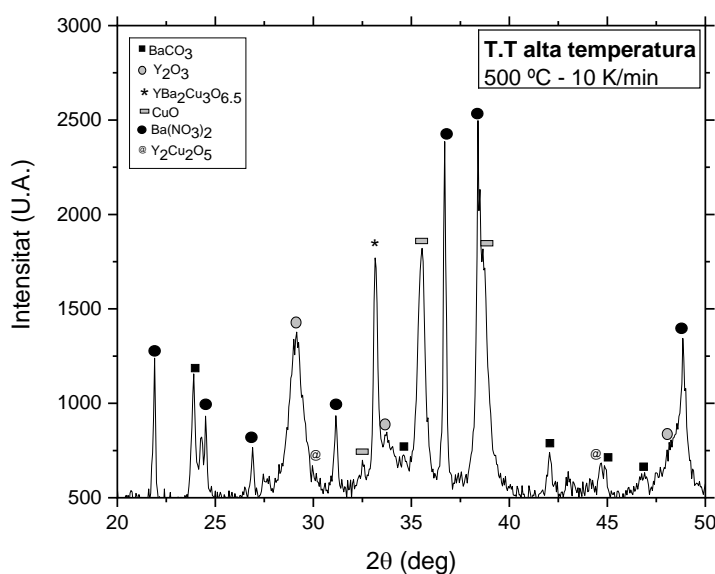


Figura 40: Exemple d'anàlisi XRD amb les fases identificades després un tractament tèrmic a 500°C.

3.4.3 Equació d'Scherrer

L'objectiu d'obtenir el precipitat de nitrats per varis mètodes, no és altre que obtenir els nitrats amb una mida de cristall petita. El fet de reduir la mida del cristall permet una barreja més íntima facilitant que reaccionin entre ells amb més rapidesa durant el tractament tèrmic. D'aquesta manera es redueix el temps i la temperatura d'aquest tractament i, a més a més, el producte final presentarà menys residus.

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 es disposa de tres mètodes: Williamson-Hall, Scherrer y Warren-Averbach. En aquest projecte s'ha optat pel mètode més senzill, l'equació d'Scherrer.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equació 5

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 0,1542 nm. (emissor de Cu)

β : amplada just a mitja alçada del pic de difracció de la mostra (en radiants).

θ : posició del pic de difracció (en radiants).

3.5 Infraroig (IR)

L'espectroscòpia infraroja (IR) s'utilitza, com altres tècniques espectroscòpiques o en combinació amb elles, per a identificar un compost o investigar la composició d'una mostra. Els diferents estats vibracionals possibles d'una molècula es tradueixen en un conjunt de nivells d'energia. La separació entre aquests nivells d'energia cau dins la regió infraroja de l'espectre electromagnètic que comprèn longituds d'ona entre 0,7 i 1000 μ m.

Per obtenir l'espectre d'IR, es fa interaccionar el raig de llum infraroja amb la mostra, i es registra la quantitat d'energia absorbida a cada longitud d'ona.

Amb l'excepció dels enantiòmers, no hi ha dues molècules que tinguin el mateix espectre d'IR. Es poden distingir diferents zones a l'espectre d'IR segons les vibracions que s'hi observen tal com s'il·lustra a la Figura 41. (Bartrina, 2015)

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

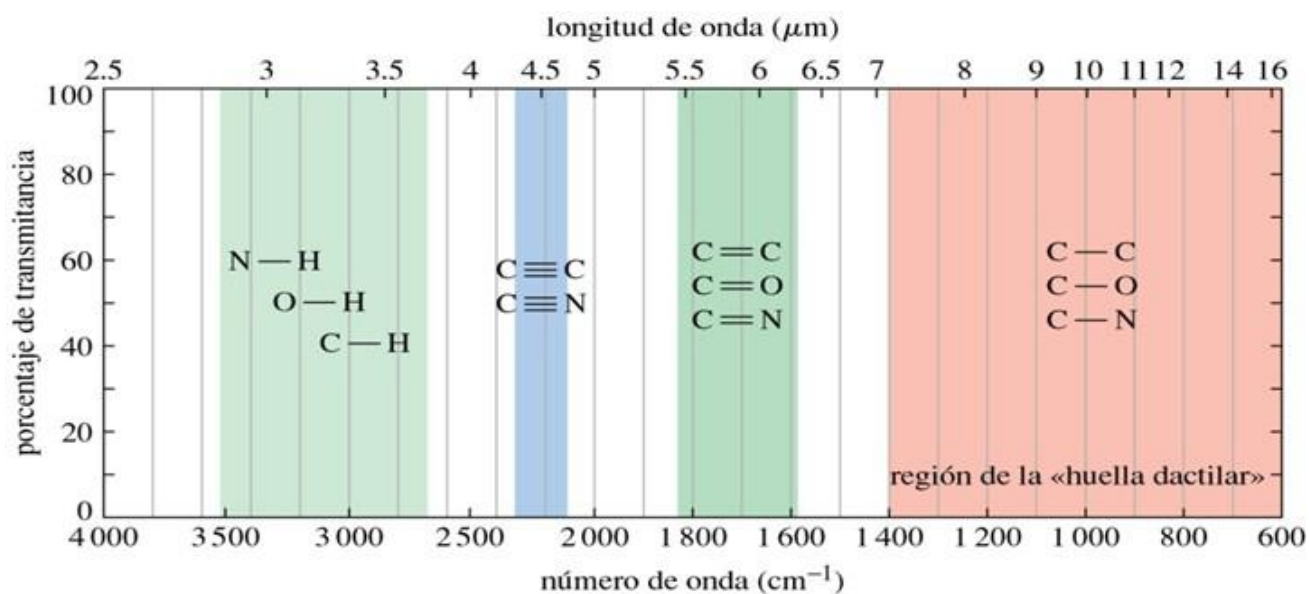


Figura 41: Zones de l'espectre d'IR segons les vibracions.

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

3.5.1 Espectròmetre d'infrarojos

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



Figura 42: Espectròmetre d'infrarojos Bruker Alpha FT-IR spectrometer (FT-IR).

Segons podem veure a la Figura 42, hem utilitzat el model Alpha de la marca Bruker.

3.6 Instrumentació addicional

Per la realització d'aquest projecte també s'han fet servir els següents equips:

- Microbalança de precisió (mg)

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

A la Figura 43 es pot observar la microbalança utilitzada que es tracta del model XS3DU del fabricant Mettler Toledo del departament de física de la UdG i s'ha utilitzat, com en al cas anterior, per pesar les mostres. Concretament aquesta s'ha utilitzat per pesar les mostres tant abans com després dels tractaments tèrmics d'alta temperatura. Té una precisió de fins a tres decimals i dona les mesures en mil·ligrams (mg).



Figura 43: Microbalança de precisió del laboratori.

- Morter

El morter s'ha utilitzat per a moldre petites quantitats de la mostra sense risc de contaminació. La mostra es mol a mà al morter mitjançant la fricció d'aquest i una massa. S'ha utilitzat per moldre les pólvores obtingudes per poder realitzar les diferents anàlisis posteriors. A la Figura 44 es pot observar un exemple de morter.



Figura 44: Morter.

- Balança analítica (g)

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

A la Figura 45 es pot veure la balança utilitzada que es tracta del model 262SMA-FR del fabricant Precisa del departament de física de la UdG. S'ha utilitzat per pesar les diferents mostres, tan inicials com finals, que s'han anat obtenint en el transcurs del projecte. Té una precisió de fins a quatre decimals i dona les mesures en grams (g).



Figura 45: Balança analítica del laboratori.

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

El procediment per obtenir l'òxid superconductor es pot dividir en dues etapes: la dissolució precursora i el tractament tèrmic d'alta temperatura.

Les pólvores finals obtingudes seran analitzades utilitzant la tècnica de difracció de raigs X (XRD) per tal de caracteritzar l'estructura del compost sintetitzat. D'aquesta forma es pot observar si hi ha presència de la fase superconductora i identificar els pics de difracció de les fases secundàries que s'han anat formant.

L'objectiu d'aquesta anàlisi és optimitzar el millor mètode de síntesis del superconductor, determinant-ne els paràmetres crítics com són la temperatura del tractament tèrmic d'alta temperatura, el temps durant el qual es manté la isoterma, l'atmosfera en la qual es realitza el tractament i el tipus de preparació de la dissolució.

S'han realitzat tractaments tèrmics semblants pels tres tipus de precipitats, això ha permès fer una comparació dels resultats intermedis i finals de les anàlisis.

4.1 Precipitat 1

Després d'haver obtingut el precipitat 1 amb el mètode de precipitació en volum (apartat 3.2.1), hem mesurat l'espectre d'IR del precipitat prèviament a cap tractament tèrmic (Figura 46).

Es pot observar la presència d'un pic intens amb un valor de nombre d'ona de l'ordre de 1278 cm⁻¹ aproximadament, que correspon a la absorció de l'anió nitrat, vibració simètrica. A més a més, es poden veure petits pics entre els 1000 cm⁻¹ i els 700 cm⁻¹; aquests, tal i com s'ha comentat a l'apartat 3.5, són de difícil interpretació. També es pot distingir un petit pic al voltant de 1413 cm⁻¹ que correspon a l'absorció de l'anió nitrat, vibració antisimètrica (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database). No es veu cap pic corresponent al carbonat de bari.

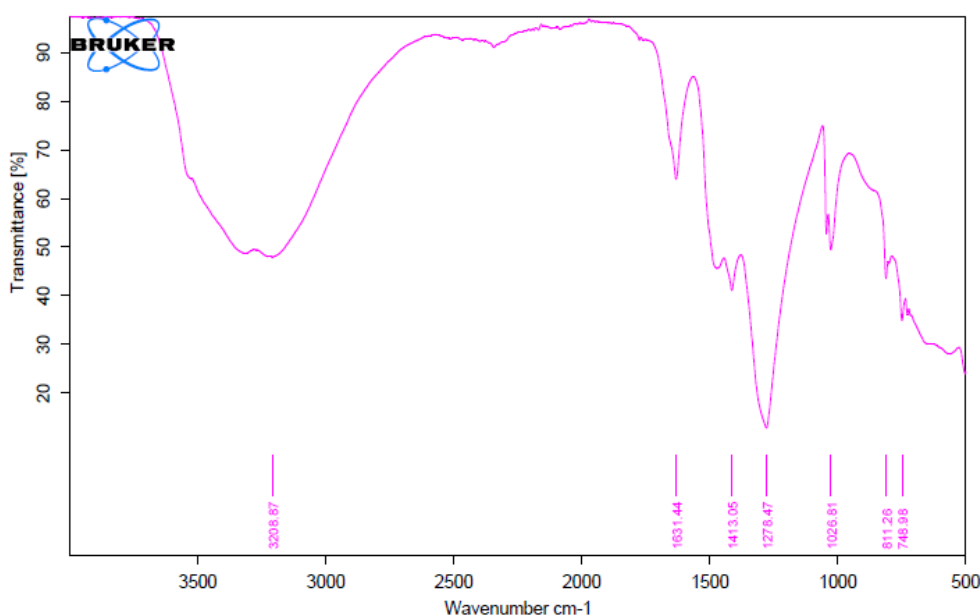


Figura 46: Espectròmetre del precipitat 1 a temperatura ambient.

A continuació es realitza un estudi de termogravimetria amb l'objectiu de veure les reaccions que es van produint (Figura 47).

Taula 1: Estudi de termogravimetria realitzat amb el precipitat 1.

Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
950	20	aire	28,31	8,91

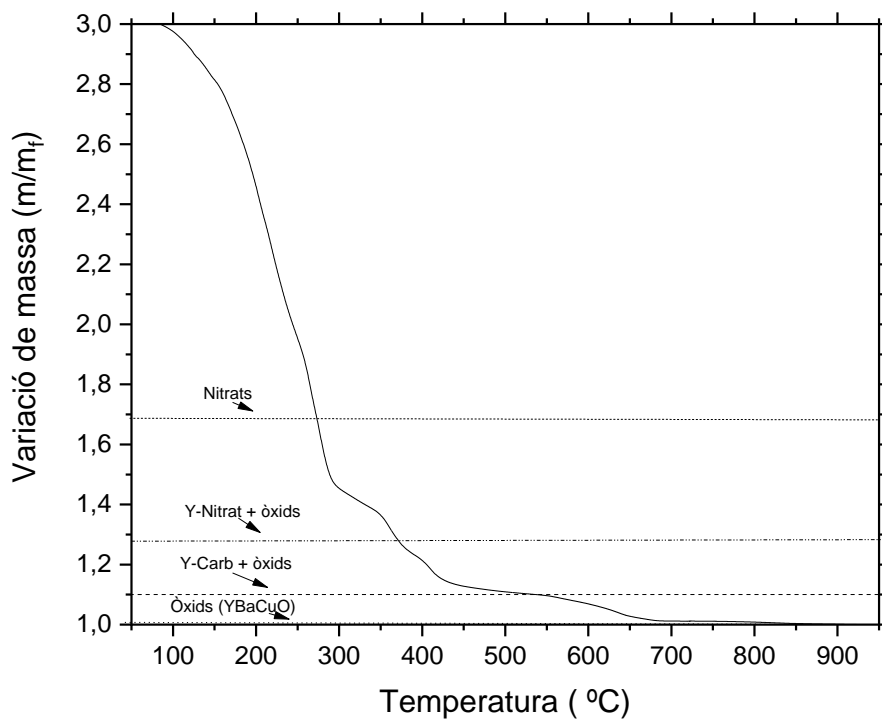


Figura 47: Corba TG mesurada en aire del precipitat 1.

A la Taula 2 es pot veure la temperatura de descomposició de cadascun dels nitrats.

Taula 2: Temperatura de descomposició.

	Temperatura de descomposició (°C)
Nitrat de coure	170
Nitrat de bari	595
Nitrat d'itri	300-600

A la Figura 47 dibuixem quatre línies horitzontals per indicar les masses dels diversos estats.

Càlcul de masses:



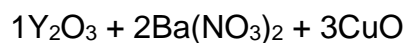
$$m_1 (\text{tot òxids}) = 1 * (225,81) + 2 * (153,30) + 3 * (79,54) = 771,03 \text{ g}$$

$$\frac{\text{massa}}{\text{massa final}} = \frac{771,03}{771,03} = 1$$



$$m_2 = 1 * (225,81) + 2 * (197,34) + 3 * (79,54) = 859,11 \text{ g}$$

$$\frac{\text{massa}}{\text{massa final}} = \frac{859,11}{771,03} = 1,11$$



$$m_3 = 1 * (225,81) + 2 * (261,33) + 3 * (79,54) = 987,09 \text{ g}$$

$$\frac{\text{massa}}{\text{massa final}} = \frac{987,09}{771,03} = 1,28$$



$$m_4 = 1 * (212,90) + 2 * (261,33) + 3 * (187,54) = 1298,18 \text{ g}$$

$$\frac{\text{massa}}{\text{massa final}} = \frac{1298,18}{771,03} = 1,68$$

Amb la Figura 47 i la Taula 2 podem explicar pràcticament tot el procés de descomposició de la massa de la mostra (precipitat 1).

Observant la corba TG (Figura 47) podem apreciar quatre salts de pèrdua de massa identificats per unes línies horitzontals, on en el primer salt que es troba entre 50 i 275 °C es deu a la pèrdua de dissolvent que pugui contenir la mostra, com per exemple les molècules d'aigua que són les més usuals i a la descomposició del nitrat de coure. En el segon salt (275 - 370 °C) tenim òxid de coure, nitrat de bari i nitrat d'itri que ja comença a descompondre's. Després en el tercer (370 - 526 °C) s'acaba de descompondre del tot el nitrat d'itri en òxid d'itri. En el quart salt (526 - 665 °C) tenim la descomposició del nitrat de bari. Finalment entre 667 i 824 °C s'observa un petit salt que podria correspondre a la descomposició del carbonat de bari.

Per a determinar quins compostos contenen les pólvores obtingudes es farà ús de la difracció de raigs X. Aplicarem diferents tractaments tèrmics en atmosfera d'aire (10 K/min). En el tractament especial "700 °C Flash", introduïrem la mostra al forn just quan arribi a 700 °C. Es tracta, doncs, d'un tractament tèrmic amb velocitat d'esclafament molt ràpida.

A la Taula 3 tenim les masses inicials i finals dels diferents tractaments tèrmics. Sempre s'han obtingut unes pólvores de color negre sense consistència.

És important obtenir el producte final, YBa2Cu3O7, 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 del SC donant lloc a un superconductor de baixes prestacions.

Al fer el tractament a 500 °C s'obté el difractograma de la Figura 48 on el nitrat de coure i el nitrat d'itri s'han descompost completament formant els seus òxids, també tenim nitrat de bari i carbonat de bari, això es correcte segons les dades de la Taula 2 i la Figura 47, però també obtenim una petita quantitat de superconductor (17% aproximadament -Taula 6), la qual cosa és interessant ja que segons l'apartat 2.2.2 (Figura 8) es poden formar les fases estables de SC a les temperatures de 750 °C i 850 °C.

Amb tractament a 700 °C, s'obté el difractograma de la Figura 49, on només s'observen pics corresponents a l'òxid d'itri, òxid de coure i carbonat de bari. Això ens diu que tenim les fases principals necessàries per reaccionar i formar el superconductor.

Taula 3: Tractaments tèrmics d'alta temperatura amb el precipitat 1, atmosfera d'aire (10 K/min) i forn de mufla.

T.T alta temperatura (°C)	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
500	101,90	45,00
700	100,00	48,00
700 "Flash"	100,00	46,00
800	108,00	42,00
850	104,00	40,20
900	111,20	41,30
950	100,00	43,20

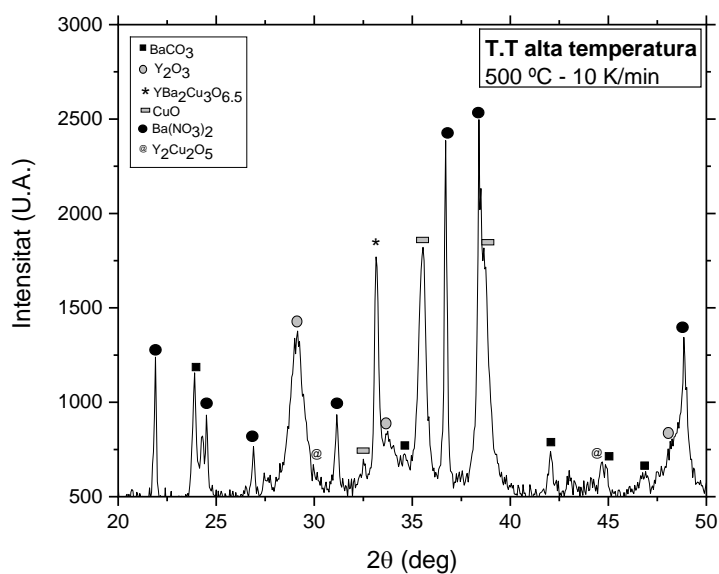


Figura 48: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 500°C.

Un altre aspecte a tenir en compte és la mida dels cristalls. A la Figura 49 s'observa que els pics de difracció són estrets, fet que indica que s'ha obtingut una mida de gra relativament gran. Aquesta interpretació es pot demostrar aplicant l'equació d'Scherrer (Equació 5) per a les diferents fases presents. A la Taula 4 i a la Taula 5 s'ha quantificat la mida de cristall resultant d'aplicar el tractament tèrmic.

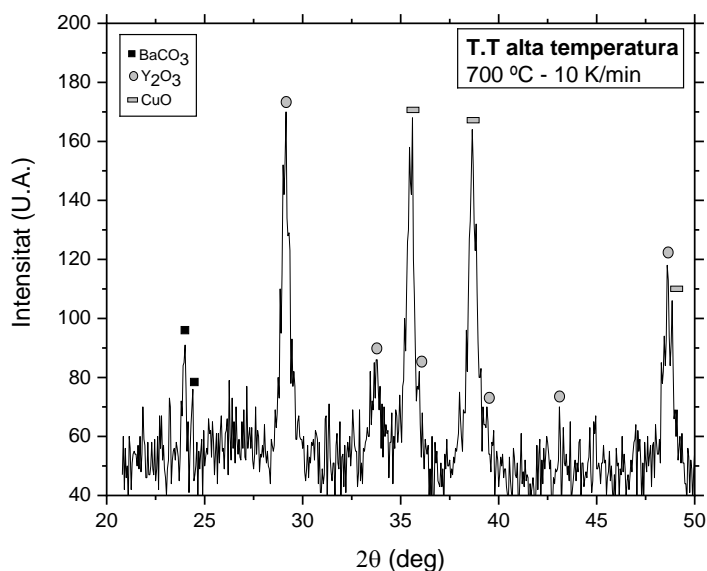


Figura 49: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 700°C.

Taula 4: Promig de la mida del cristall segons Scherrer per a la fase corresponent l'Y₂O₃.

Fase de Y ₂ O ₃				
2θ [deg]	θ [rad]	Intensitat [U.A.]	β [rad]	D [nm]
29,17	0,25	170,02	0,0082	17,46
33,77	0,29	85,72	0,0041	35,32
D promig =				26,39

Taula 5: Promig de la mida del cristall segons Scherrer per a la fase corresponent al CuO.

Fase de CuO				
2 Θ [deg]	Θ [rad]	Intensitat [U.A.]	β [rad]	D [nm]
35,63	0,31	168,12	0,0071	20,52
38,60	0,33	164,64	0,0080	18,33
D promig =				19,42

En el següent tractament "flash" en què hem introduït la mostra directament quan el forn es trobava a 700°C (Figura 50) s'obté una petita quantitat de superconductor (un 6% aproximadament -Taula 6), veiem com amb menys temps per reaccionar obtenim un millor resultat.

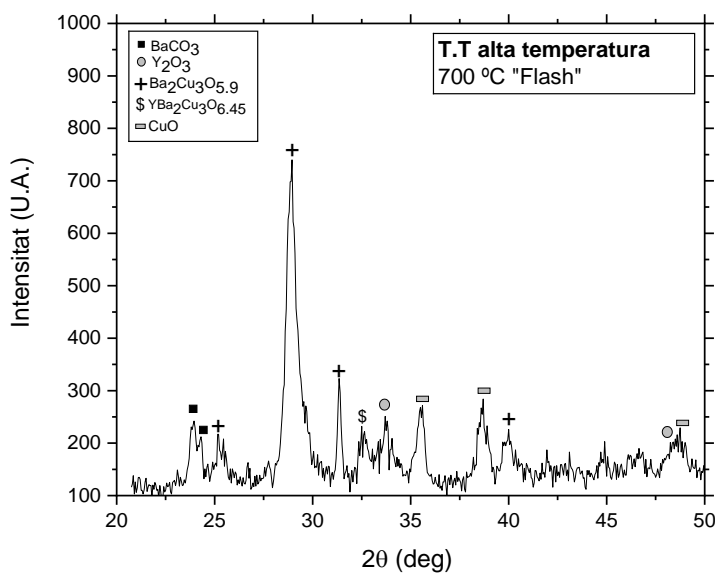


Figura 50: Diffractograma de les pólvres obtingudes a 700°C "flash".

Després d'aquest tractament s'han obtingut millors resultats: en el tractament a 800 °C (Figura 51) els òxids han reaccionat de tal manera que ha aparegut quasi un 40% de la fase del superconductor.

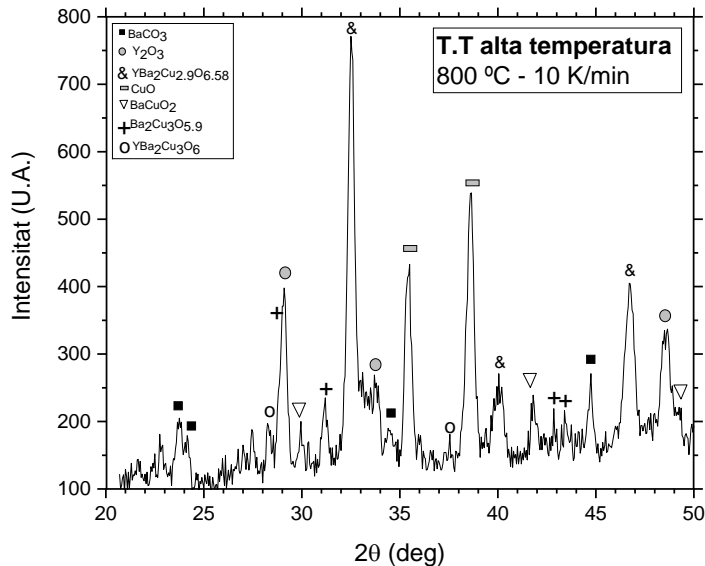


Figura 51: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 800 °C.

Però amb el tractament a 850 °C (Figura 52) observem una reducció de la fase del SC passem ha tenir un 32%, això es degut a que en comptes de formar-se el superconductor s'ha format altre fase que no interessa (YBaCuO₅).

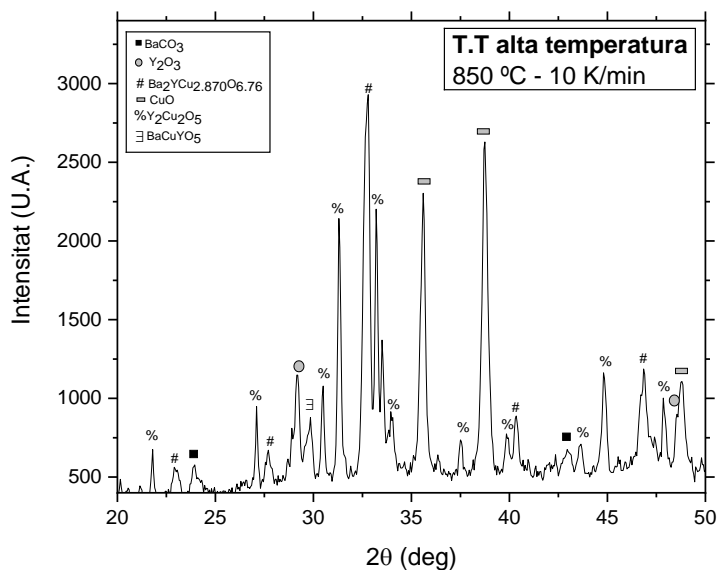


Figura 52: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 850 °C.

Tot seguit es pot veure com fent el tractament a 900 °C (Figura 53), s'obté, a part de la fase superconductora, d'altres fases que no convenen tal com BaCuY₂O₅ i Y_{0,9}Ba_{2,1}Cu₃O₆.

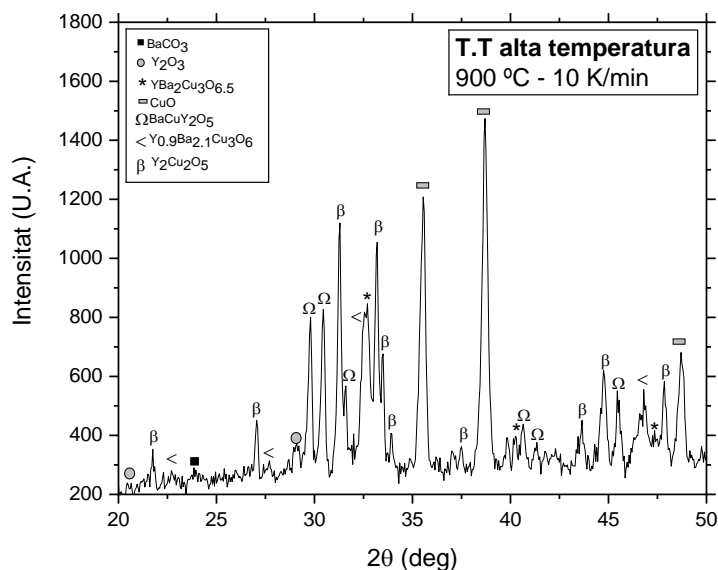


Figura 53: Difractograma de les pólvores obtingudes a 900 °C.

I finalment, en el últim tractament realitzat a 950 °C (Figura 54), observem que ens allunyem de l'objectiu, que es obtenir YBa₂Cu₃O₇, mentre que obtenim d'altres fases no desitjades.

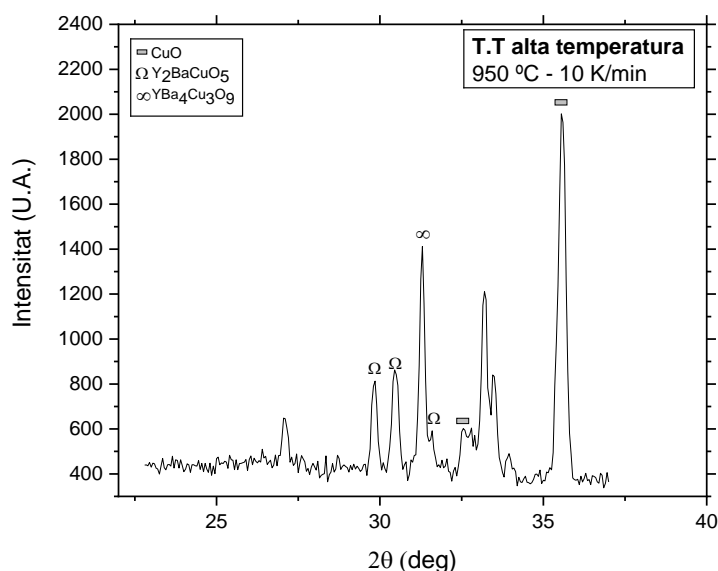


Figura 54: Difractograma de les pólvores obtingudes a 950 °C.

Taula 6: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes a partir del precipitat 1 amb tractaments tèrmics en atmosfera d'aire (10 K/min) en un forn de mufla.

Fase	500 °C	700 °C	700 °C "Flash"	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
BaCO ₃	9,79	8,20	7,55	6,19	4,10	1,75	
Y ₂ O ₃	12,58	73,44	30,80	14,86	11,70	4,50	
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,5}	16,78						
CuO	18,89	18,36	9,70	14,86	20,02	20,82	44,06
Ba(NO ₃) ₂	33,57						
Y ₂ Cu ₂ O ₅	8,39				26,16	20,82	
Ba ₂ Cu ₃ O _{5,9}			46,10	13,47			
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,45}			5,85				
BaCuO ₂				10,98			
YBa ₂ Cu _{2,9} O _{6,58}				24,78			
YBa ₂ Cu ₃ O ₆				14,86			
BaCuYO ₅					6,32		
Ba ₂ YCu _{2,87} O _{6,76}					31,70		
BaCuY ₂ O ₅						16,50	
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,5}						18,25	
Y _{0,9} Ba _{2,1} Cu ₃ O ₆						17,36	
Y ₂ BaCuO ₅							28,82
YBa ₄ Cu ₃ O ₉							27,12

Amb la Figura 55 i la Taula 6 podem comparar tots els tractaments tèrmics realitzats. S'observa que les reaccions van per bon camí fins al tractament de 800 °C, després es formen d'altres fases que fan que no obtinguem el 100% del SC.

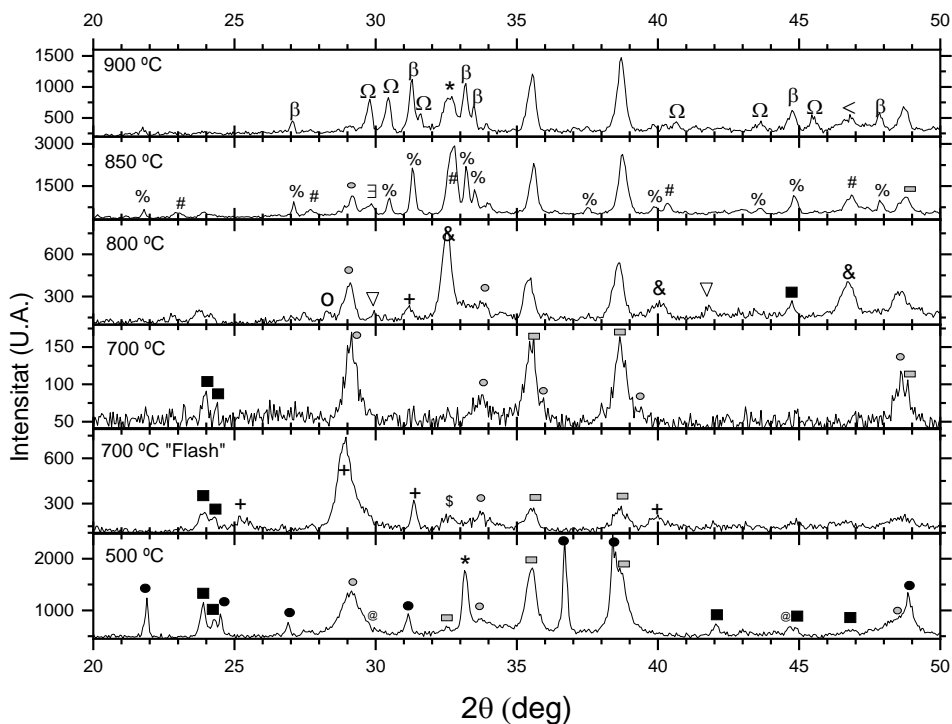


Figura 55: Conjunt de difractograms dels tractaments realitzats (precipitat 1).

Ara es realitzarà un estudi de termogravimetria variant l'atmosfera amb l'objectiu d'obtenir un millor resultat (Taula 7).

Taula 7: Estudi de termogravimetria realitzat amb variació de l'atmosfera.

Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
800	20	1 % O ₂	98,45	45,49
800	20	5 % O ₂	53,35	21,84

Segons la Figura 56 observem unes corbes TG molt semblants a la de la Figura 47. La diferència principal és que no obtenim carbonat de bari ja que, com que a diferència del tractament a la mufla (amb aire atmosfèric), al TG els gasos són purs i no hi ha CO₂.

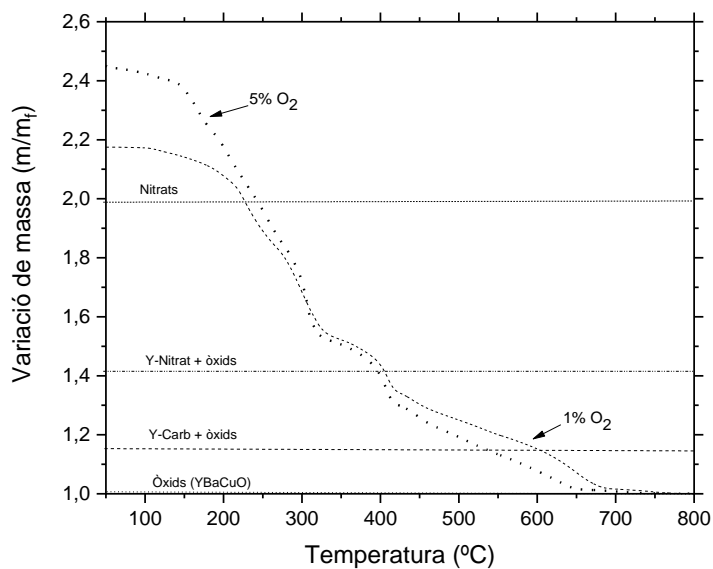


Figura 56: Corba TG mesurada en diferent % d'oxigen.

Anem a veure les fases que es formen a partir de la difracció de raigs X (Figura 57).

A la Taula 8 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

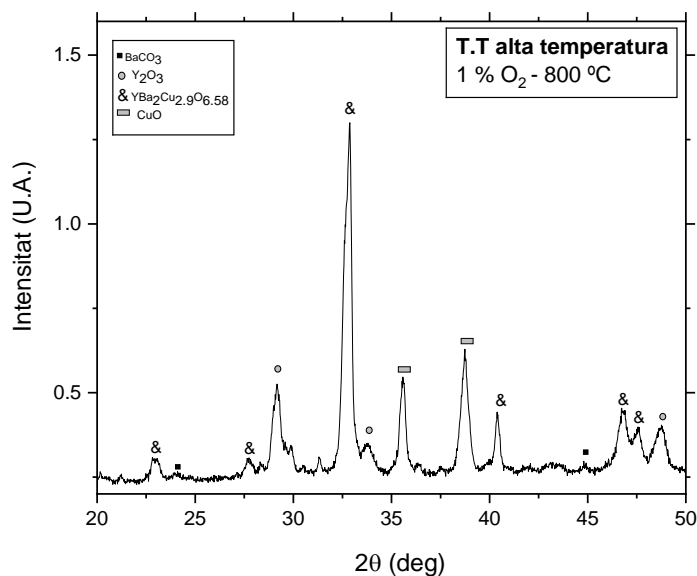


Figura 57: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 800°C amb 1% d'oxigen en l'atmosfera.

Taula 8: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 57.

Fase	Quantitat (%)
YBa ₂ Cu _{2,9} O _{6,58}	61,76
Y ₂ O ₃	16,18
CuO	20,60
BaCO ₃	1,46

A partir de la Figura 57 i de les dades de la Taula 8 veiem que controlant l'atmosfera aconseguim millors resultats obtenint un 62% aproximadament del superconductor que no pas amb un tractament amb atmosfera d'aire (Figura 51) on només arribem a obtenir un 40%. Destaquem, també, que obtenim només un 1 % de BaCO₃ que es pot haver format per reacció a temperatura ambient abans del tractament tèrmic.

Ara es realitza un tractament tèrmic en el termogravímetre en aire sintètic (sense CO₂) per a esbrinar l'origen del carbonat de bari. Primer s'escalfa el precipitat en una placa calefactora a 200 °C per tal de treure tota la humitat que ha agafat degut als dies que ha estat guardat.

Taula 9: Estudi de termogravimetria realitzat amb atmosfera d'aire.

Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
500	20	Aire (21 % O ₂ i 79 % N ₂)	30,67	17,24

Segons aquest tractament amb aire sintètic (Figura 58) veiem com apareix un 12,15 % de la fase de BaCO₃ (Taula 10), fent una comparació amb els experiments anteriors amb 1% i 5% d'oxigen, podem dir que el carbonat de bari es forma quan escalfem la mostra en una placa calefactors abans d'entrar al TG, degut a que l'assecatge a temperatura superior (200°C) a l'ambient accelera la reacció amb el CO₂ atmosfèric.

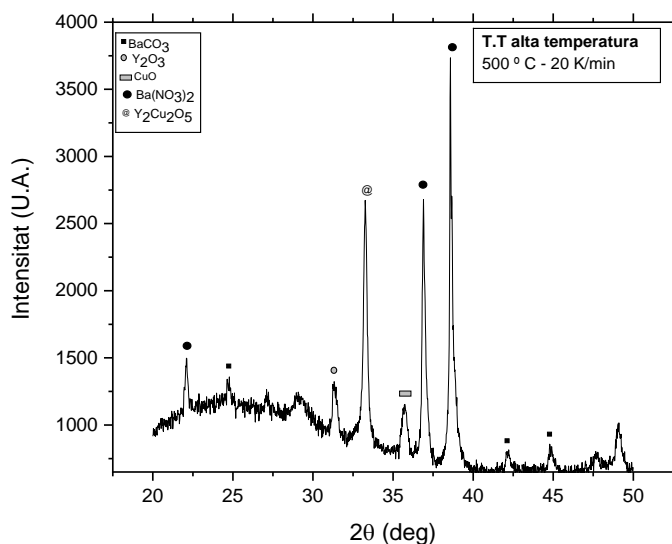


Figura 58: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 500°C amb aire sintètic en el TG.

A la Taula 10 es poden veure les quantitats en % en pes de cada fase.

Taula 10: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes de la Figura 58.

Fase	Quantitat (%)
Ba(NO ₃) ₂	48,65
Y ₂ O ₃	12,16
CuO	10,80
BaCO ₃	12,15
Y ₂ Cu ₂ O ₅	16,24

Com s'ha explicat en el apartat 3.2.1, no s'ha aconseguit una bona barreja dels tres nitrats en el precipitat format. Per tant, hem tingut menys bari en el precipitat utilitzat per obtenir el SC. Per aquest motiu deixem aquest precipitat i passem a treballar amb el precipitat 2.

4.2 Precipitat 2

Després d'haver obtingut el precipitat 2 amb el mètode de precipitació gota a gota (apartat 3.2.2) es realitza una anàlisi de difracció de raigs X a temperatura ambient per comprovar els components d'aquest segon precipitat.

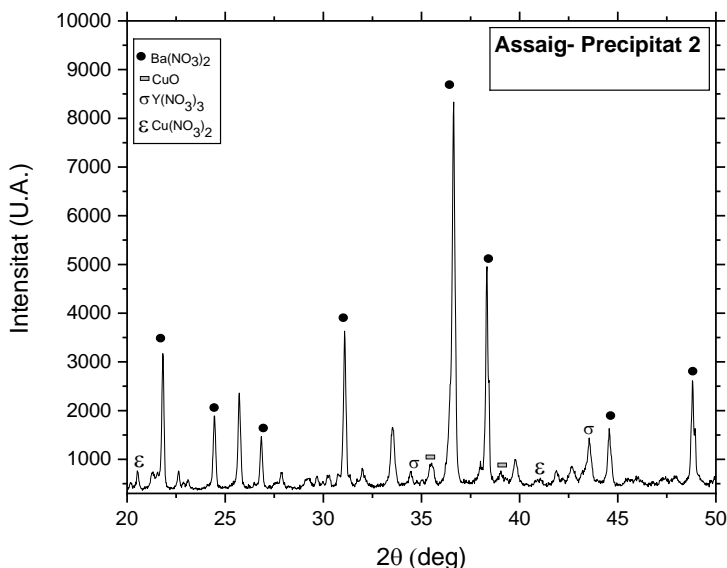


Figura 59: Diffractograma de les pólvores obtingudes a temperatura ambient.

Taula 11: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al diffractograma de la Figura 59.

Fase	Quantitat (%)
Ba(NO ₃) ₂	67,68
Y(NO ₃) ₃	23,94
Cu(NO ₃) ₂	4,14
CuO	4,24

Segons les dades de la Taula 11 i la Figura 59 observem que tenim els reactius correctes i també ens apareix CuO, com havíem explicat en el apartat 3.2.2 això es degut a que part del nitrat de coure s'ha descompost, per tant podrem obtenir el superconductor sense inconvenients.

Després de l'anàlisi dels resultats de l'apartat anterior, és realitzaran diferents tractaments tèrmics en atmosfera d'aire (10 K/min) en el forn de mufla i s'analitzaran mitjançant la difracció de raigs X.

Taula 12: Tractaments tèrmics d'alta temperatura amb el precipitat 2, atmosfera d'aire (10 K/min) i forn de mufla.

T.T alta temperatura (°C)	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
500	105,30	72,30
800	100,60	54,10
800 (Isoterma 1 hora)	67,11	52,61

En la Taula 12 tenim les masses inicials i finals dels diferents tractaments. Igual que en el precipitat 1, les pólvores són de color negre.

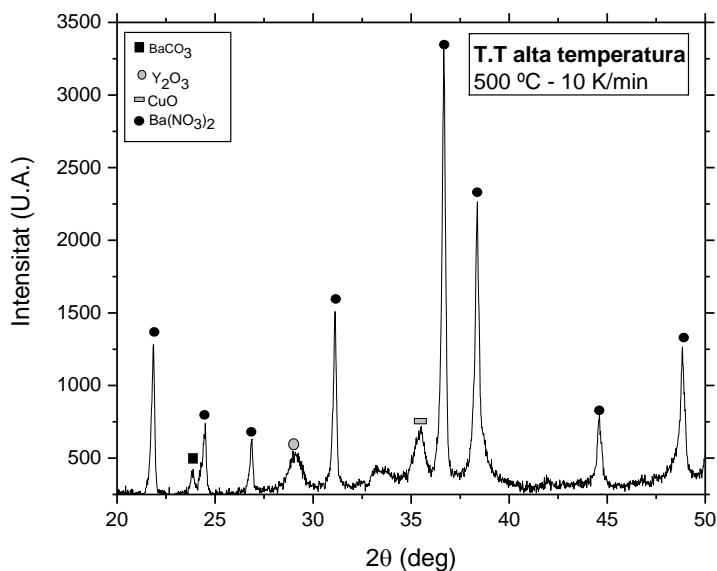


Figura 60: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 500°C (precipitat 2).

En aquest diffractograma (Figura 60) ens apareix que tenim òxid de coure, nitrat d'itri que s'ha descompost en òxid d'itri, nitrat de bari i una petita quantitat de carbonat de bari (2,2% - Taula 13) que s'ha pogut format abans del tractament tèrmic, els dies que ha estat emmagatzemat el precipitat 2.

A la Figura 61 i la Taula 13 veiem que si obtenim la fase del SC però també s'ha format carbonat de bari. Amb el tractament tèrmic a 800 °C realitzat en el forn de mufla amb aire atmosfèric obtenim una quantitat de carbonat de bari molt elevada (aproximadament un 14%), això es degut a que la reacció de carbonatació del nitrat és més ràpida a temperatura elevada. Tot i que amb el tractament tèrmic a 800°C isoterma 1 hora s'ha obtingut poca quantitat (2,2%) degut a que hem fet servir la mateixa mostra ja tractada a 500°C. També observem que amb el tractament tèrmic d'alta temperatura a 800 °C isoterma 1 hora aconseguim obtenir quasi la mateixa quantitat de superconductor que amb el tractament sense isoterma.

Taula 13: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes.

Fase	500 °C	800 °C	800 °C (Isoterma 1h)
BaCO ₃	2,20	13,56	2,20
Y ₂ O ₃	6,70	11,86	10,46
CuO	12,80	11,86	4,92
Ba(NO ₃) ₂	78,30		
Ba ₂ Cu ₃ O _{5,9}			12,30
BaCuO ₂			7,38
YBa ₂ Cu _{2,9} O _{6,58}		62,72	62,74

Després d'aquests resultats, tenim que amb el precipitat 2 aconseguim obtenir més quantitat de SC que a l'apartat 5.1 però encara no aconseguim obtenir el 100 %, degut a que no acaben de reaccionar del tot l'òxid de coure, l'òxid d'itri, i el bari.

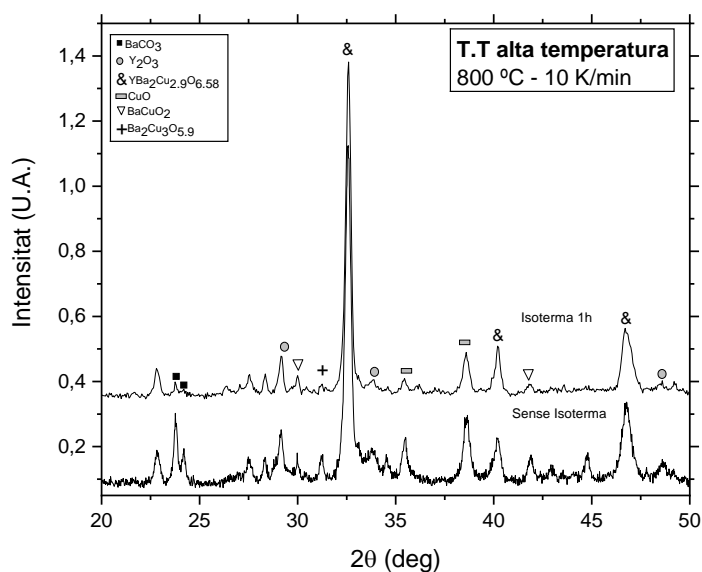


Figura 61: Difractograma de les pólvres obtingudes a 800 °C amb i sense isoterma.

L'anterior projecte de Guillem Pujol Bartrina es basava en l'obtenció del superconductor mitjançant solucions aquoses de nitrat estabilitzades amb PEG.

Segons podem veure amb la Taula 14 i la Figura 62 els resultats obtinguts de SC van ser d'un 78% aproximadament mentre que en el nostre cas amb el tractament tèrmic d'alta temperatura a 800 °C isoterma 1 hora obtenim un 63 % aproximadament de SC.

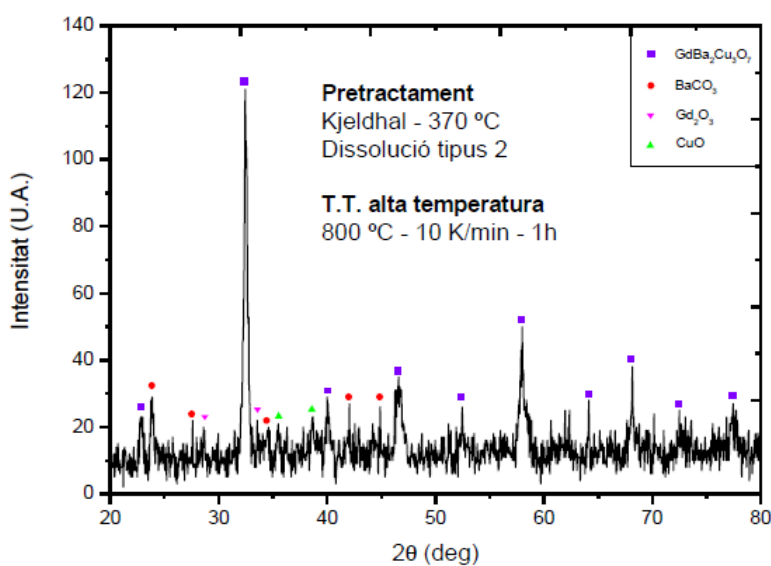


Figura 62: Difractograma de les pólvres obtingudes a 800 °C isoterma 1 hora (projecte Guillem Pujol Bartrina).

Taula 14: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes al difractograma de la Figura 62.

Fase	Quantitat (%)
GdBa ₂ Cu ₃ O ₇	77,61
BaCO ₃	11,25
Gd ₂ O ₃	5,33
CuO	5,81

Amb aquest segon precipitat s'ha aconseguit obtenir una quantitat de superconductor molt similar a la obtinguda amb el precipitat 1 amb 1% d'oxigen en l'atmosfera (apartat 5.1). Encara no s'ha aconseguit millorar el resultat del projecte anterior (Bartrina, 2015) per aquest motiu deixem aquest precipitat i passem a treballar amb el precipitat 3.

4.3 Precipitat 3

Un cop obtingut el precipitat 3 a partir del mètode de precipitació per atomització (apartat 3.2.3) és realitza un estudi de termogravimetria amb l'objectiu d'observar el comportament de variació de massa i comprovar que l'efecte d'haver estat emmagatzemat durant 9 mesos no ha afectat a la composició del precipitat.

Taula 15: Estudi de termogravimetria realitzat amb 1 % d'oxigen en l'atmosfera.

Temperatura del tractament [°C]	Velocitat d'escalfament [K/min]	Atmosfera	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
900	20	1 % O ₂	32,53	15,64

Observant la Figura 63 podem veure una corba TG molt semblant a la Figura 47 simplement varien una mica els trams de temperatura.

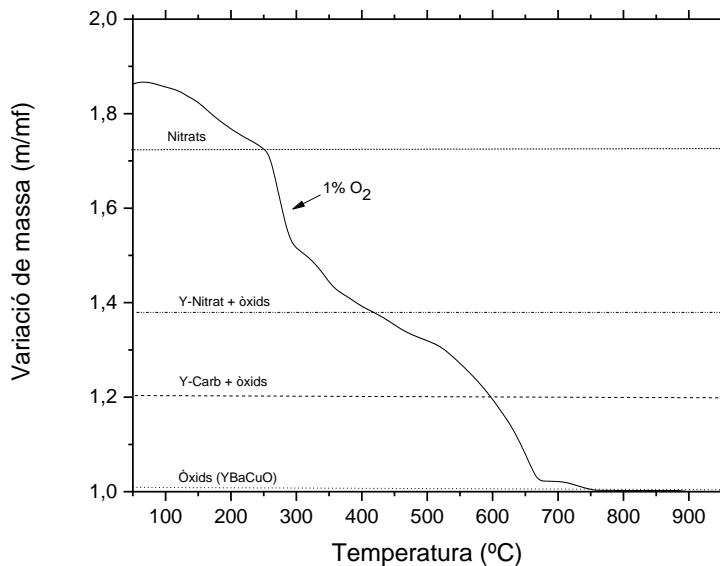


Figura 63: Corba TG mesurada amb 1 % d'oxigen.

Per observar d'una millor manera la variació de massa del carbonat de bari, tenim la Figura 64 conjunta amb les corbes del precipitat 1 i 3 a la zona de l'escaló del carbonat.

4.3.1 Mètode per a determinar el % de carbonat a partir de la corba TG

Aquest mètode serveix per la part de la corba on només coexisteixen òxids de Ba, Y i Cu i carbonat de Ba. O sigui, més enllà del final de la descomposició del nitrat de Ba. En aquesta regió, observem un darrer escaló degut a la descomposició del carbonat de Ba en òxid de Ba. La quantitat de carbonat (en pes) respecte de la quantitat de carbonat+òxid l'obtenim a partir de la massa de la corba en el punt considerat, $m(T)$, referida a les masses esperades del carbonat+òxids ($m_{carb} = 1.10$) i dels òxids ($m_{ox} = 1$) (Equació 6).

$$\frac{m_{carb}}{m_{carb} + m_{ox}} = \frac{m_T - m_{ox}}{m_{carb} - m_{ox}}$$

Equació 6

A partir d'aquest valor es pot determinar la quantitat en % de carbonat respecte de la massa total de la mostra, a partir de la fórmula que s'indica a la Figura 64.

$$\% \text{carbonat} \approx 0.43 \cdot \frac{m_{carb}}{m_{carb} + m_{ox}}$$

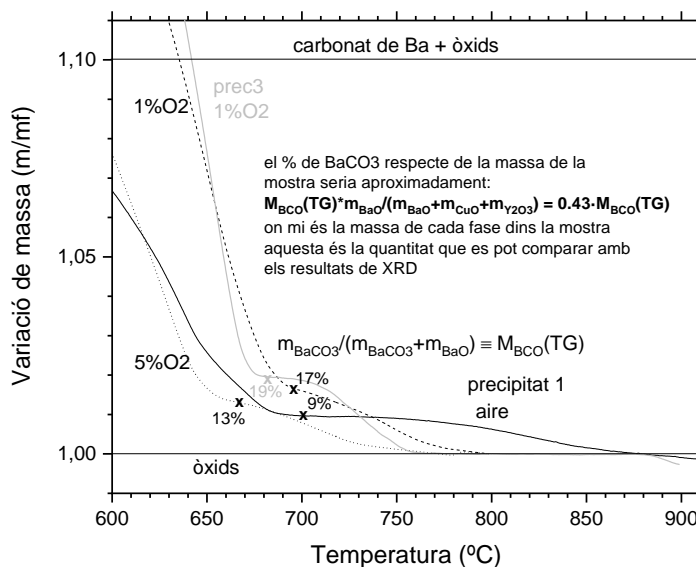


Figura 64: Corba TG conjunta amb les corbes del precipitat 1 i 3 a la zona de l'escaló del carbonat.

On el valor aproximat val mentre la quantitat de carbonat de Ba sigui petita respecte de la d'òxid. La magnitud "%carbonat" és la que es pot comparar directament amb la quantitat determinada per difracció de raigs-X.

A partir de la Figura 64 podem observar que hi ha més carbonat de bari al precipitat 3, això podria ser un efecte dels 9 mesos que ha estat emmagatzemat el precipitat.

A continuació realitzarem diferents tractaments tèrmics en atmosfera d'aire (10 K/min) en el forn de mufla i s'analitzaran mitjançant la difracció de raigs X.

Taula 16: Tractaments tèrmics d'alta temperatura amb el precipitat 3, atmosfera d'aire (10 K/min) i forn de mufla.

T.T alta temperatura (°C)	Massa de la mostra [mg]	Massa del residu [mg]
800 (Isoterma 1 hora)	100,60	49,10
900 (Isoterma 1 hora)	101,02	47,71

A la Taula 16 tenim les masses inicials i finals dels diferents tractaments. Igual que en el precipitat 1 i 2, les pólvores són de color negre.

A la Figura 65 i la Taula 17 veiem que amb el precipitat 3 a 800°C isoterma 1 hora obtenim un 6,33% de carbonat de bari, a diferencia del tractament tèrmic amb el precipitat 2 on s'ha obtingut un 2,2% (Taula 13) ja que s'ha utilitzat la mateixa mostra tractada a 500°C, aquest carbonat de bari s'ha pogut formar abans del tractament tèrmic, i en el cas del precipitat 3 s'ha format més quantitat degut a que el precipitat ha estat 9 mesos emmagatzemat.

Amb el tractament tèrmic a 800°C isoterma 1 hora amb el precipitat 3 només hem pogut obtenir un 55,51% de la fase superconductora i no ens ha acabat de reaccionar l'òxid d'itri i l'òxid de coure.

A la Figura 65 podem observar que amb les pólvores spray dried: PEG 0,3/1 del projecte (Bartrina, 2015) s'ha obtingut més quantitat de SC i una petita quantitat de BaCO₃. En aquest cas, l'aparició del carbonat de bari es degut a que les pólvores contenen PEG.

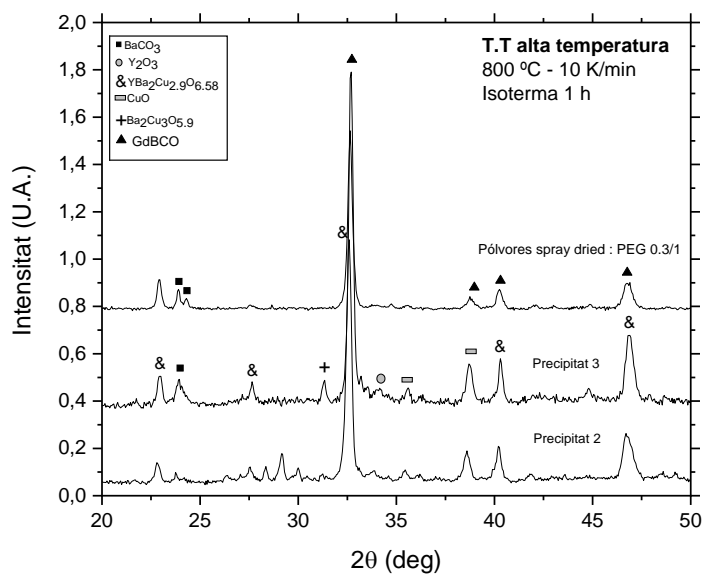


Figura 65: Difractograma de les pòlvores obtingudes a 800 °C isoterma 1 hora amb el precipitat 2, 3 i amb les pòlvores amb poc PEG del projecte de Guillem Pujol.

Taula 17: Quantitat en % en pes de les fases obtingudes.

Fase	800 °C (Isoterma 1h)	900 °C (Isoterma 1h)
BaCO ₃	6,33	
Y ₂ O ₃	11,88	
CuO	7,92	15,24
Ba ₂ Cu ₃ O _{5,9}	18,36	
YBa ₂ Cu _{2,9} O _{6,58}	55,51	64,76
Y ₂ BaCuO ₅		20,00

A la Figura 66 i la Taula 17 observem que amb el tractament tèrmic d'alta temperatura a 900 °C isoterma 1 hora amb el precipitat 3 desapareix el BaCO₃, en canvi amb el tractament tèrmic a 800 °C isoterma 1 hora s'ha obtingut un 6,33%, això pot ser degut a que pel tractament tèrmic a 800 °C s'ha utilitzat el precipitat de nitrats recollit en una ampolla de vidre i pel tractament tèrmic a 900 °C s'ha utilitzat el precipitat que s'havia quedat en el cicló.

Amb el tractament tèrmic a 900 °C isoterma 1 hora hem obtingut un 64,76% de SC, ens apareix una fase secundària Y₂BaCuO₅ i es veu que encara queda CuO que no pot acabar de reaccionar degut a que no hi ha més quantitat de bari ni d'itri.

Amb el mateix tractament amb les pólvores spray dried: PEG 0,3/1 del projecte (Bartrina, 2015) sí s'obté tot el SC sense cap fase secundària.

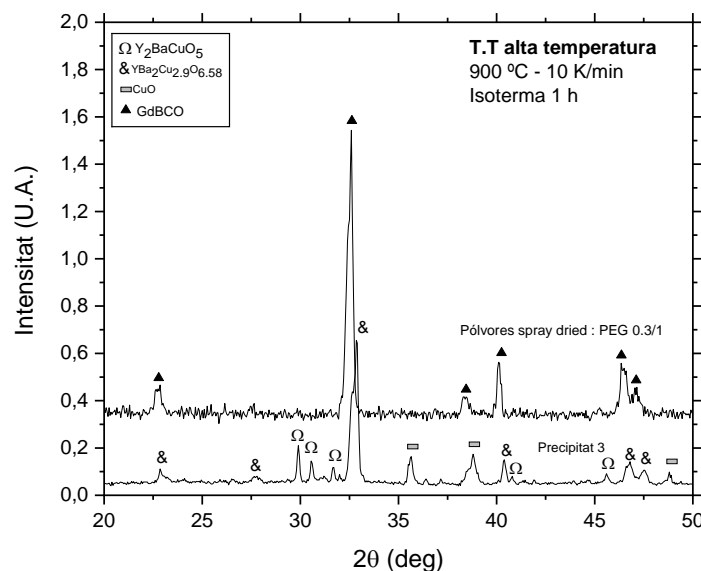


Figura 66: Diffractograma de les pólvores obtingudes a 900 °C isoterma 1 hora amb el precipitat 3 i amb les pólvores amb poc PEG del projecte de Guillem Pujol.

A partir dels resultats dels tractaments anteriors realitzats amb el precipitat 3 amb la tècnica "Spray-drying" hem aconseguit que no es formi BaCO₃ però només hem acabat obtenint un 65% aproximadament de superconductor.

5 CONCLUSIONS

En aquest projecte si s'ha arribat a aconseguir l'objectiu d'obtenir pólvores del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a partir de solucions de nitrats. El projecte que s'ha realitzat ha contribuït de manera important per identificar i ressaltar els punts que cal considerar per dur a terme una millora en l'obtenció del superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Els punts que considerem que tenen més importància dins d'un projecte de aquesta naturalesa són els següents:

- Utilitzant el mètode de precipitació en volum per obtenir el precipitat 1 (apartat 3.2.1) no s'aconsegueix una bona barreja dels nitrats degut a l'ebullició ràpida de la solució on s'obtenen esquitxos de nitrat de bari a les parets de l'erlenmeyer i això fa perdre quantitat de bari en el nostre precipitat utilitzat per l'obtenció del superconductor.
- Un control de l'atmosfera dona un bon resultat ja que amb el precipitat 1 amb un tractament tèrmic d'alta temperatura amb 1% d'oxigen en l'atmosfera s'ha aconseguit obtenir aproximadament un 62% de SC (apartat 5.1).
- En quasi tots els resultats obtinguts en aquest projecte part del nitrat de bari s'ha descompost formant el seu òxid que reacciona amb el CO_2 i s'ha format BaCO_3 . S'ha pogut formar quan hem escalfat la mostra en una placa calefactora abans d'entrar al TG o quan el precipitat ha estat emmagatzemat alguns dies.
- Respecte la temperatura del tractament tèrmic el millor rang per l'obtenció de la fase superconductora esta entre 800 i 900 °C però a una temperatura de 500 °C ja es pot apreciar la aparició d'una petita quantitat d'aquesta fase, tot i que no és fins a 800 °C quan aquesta és abundant.
- El precipitat 2 obtingut mitjançant el mètode de precipitació gota a gota (apartat 3.2.2) ha fet que part del nitrat de coure s'hagués descompost en CuO degut a la reacció de descomposició tèrmica del nitrat de coure a més de 170°C.
- La termogravimetria ens ha mostrat que existeixen quatre salts de pèrdua de massa ben diferenciats que fan referencia a la temperatura de descomposició de cadascun dels nitrats (apartat 5.1), on podem observar un salt entre 667 i 824°C que es per la descomposició del carbonat de bari.
- Amb el precipitat 2 s'ha vist que realitzant un tractament tèrmic d'alta temperatura a 500°C amb isoterma d'una hora s'obté una petita quantitat de carbonat de bari i utilitzant aquesta mateixa mostra amb un segon tractament tèrmic a 800 °C amb isoterma d'una hora s'obté la mateixa quantitat de carbonat de bari permetent així reaccionar el bari amb els altres components per obtenir el SC.

- 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. Aquestes fases s'han de reduir el màxim possible per tal que l'YBa₂Cu₃O₇ presenti unes bones propietats elèctriques. El tractament tèrmic que s'ha d'aplicar per aconseguir un percentatge d' YBa₂Cu₃O₇ elevat i reduir al màxim la presència de carbonat o altres fases secundàries, serà de 900 °C isoterma 1 hora. La tria d'aquesta temperatura s'ha fet interpretant els resultats dels tractaments tèrmics d'alta temperatura del precipitat 3 (apartat 5.3) on s'ha aconseguit que precipitin tots els compostos en un mateix temps i això ens ha permès obtenir la major quantitat de superconductor possible, aproximadament un 65%. L'altre percentatge de les pólvores obtingudes correspon a les fases secundàries corresponents de Y₂BaCuO₅ (20,00 %) i de CuO (15,24 %).
- Del projecte anterior (Bartrina, 2015) s'ha pogut veure que l'obtenció del superconductor es millor quan la solució de partida també porta PEG ja que facilita una dissolució inicial homogènia independentment del mètode d'obtenció del precipitat de nitrats i dona quasi un 100% de superconductor sense fases secundàries.

6 PRESSUPOST I PLANIFICACIÓ

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

6.1 Diagrama de Gantt

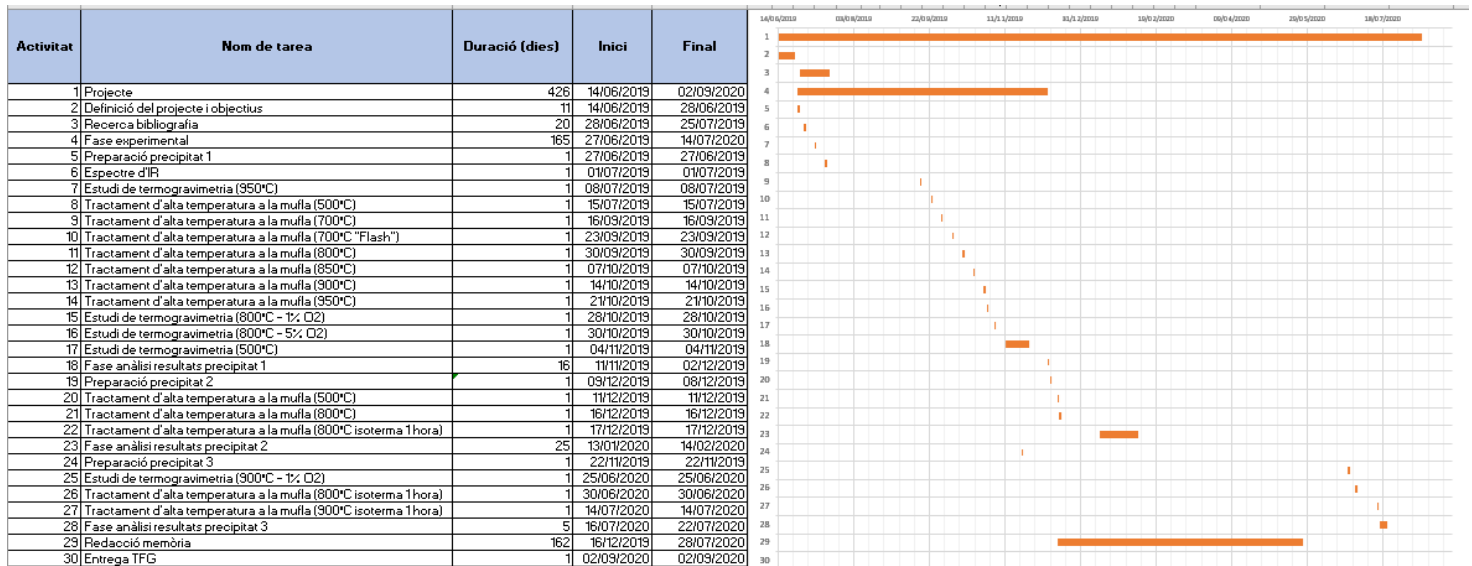


Figura 67: Diagrama de Gantt amb totes les etapes realitzades en el present projecte.

6.2 Descomposició dels preus

Taula 18: Preu de preparació del precipitat 1.

		Preparació precipitat 1						
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Placa calefactora	0,25	hores	0,15	€/h	0,04	€
		Balança analítica	0,15	hores	0,15	€/h	0,02	€
	Material	Productes precursors	0,10	Ut	8,00	€/ut	0,80	€
	Import resultant de la unitat d'obra						17,86	€/ut

Taula 19: Preu de preparació del precipitat 2.

		Preparació precipitat 2						
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Placa calefactora	0,25	hores	0,15	€/h	0,04	€
		Balança analítica	0,15	hores	0,15	€/h	0,02	€
	Material	Productes precursors	0,12	Ut	8,00	€/ut	0,96	€
	Import resultant de la unitat d'obra						18,02	€/ut

Taula 20: Preu de preparació del precipitat 3.

		Preparació precipitat 3						
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	1,00	hores	17,00	€/h	17,00	€
	Maquinària	Placa calefactora	0,25	hores	0,15	€/h	0,04	€
		Balança analítica	0,15	hores	0,15	€/h	0,02	€
	Material	Productes precursors	0,15	Ut	8,00	€/ut	1,20	€
	Import resultant de la unitat d'obra						18,26	€/ut

Taula 21: Preu d'un tractament tèrmic d'alta temperatura.

		Tractament tèrmic d'alta temperatura						
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	2,00	hores	17,00	€/h	34,00	€
	Maquinària	Forn de mufla	2,00	hores	70,00	€/h	140,00	€
		Balança analítica	0,15	hores	0,15	€/h	0,02	€
	Material	Llibreta	0,15	Ut	1,50	€/ut	0,23	€
	Import resultant de la unitat d'obra							174,25

Taula 22: Preu d'una anàlisi d'infraroigs.

		Anàlisi IR						
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Tècnic de laboratori	1,00	hores	22,00	€/h	22,00	€
	Maquinària	Espectròmetre IR	0,50	hores	25,00	€/h	12,50	€
	Material	Llibreta	0,15	Ut	1,50	€/ut	0,25	€
	Import resultant de la unitat d'obra							34,75

Taula 23: Preu d'una anàlisi de difracció de raigs X.

		Anàlisi XRD						
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Tècnic de laboratori	1,00	hores	22,00	€/h	22,00	€
	Maquinària	Difractòmetre XRD	2,00	hores	25,00	€/h	50,00	€
	Material	Llibreta	0,15	Ut	1,50	€/ut	0,23	€
	Import resultant de la unitat d'obra							72,23

Taula 24: Preu d'una anàlisi de termogravimetria.

Anàlisi de termogravimetria (TG)								
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	3,00	hores	17,00	€/h	51,00	€
	Maquinària	Termogravímetre	2,00	hores	75,00	€/h	150,00	€
	Material	Llibreta	0,15	Ut	1,50	€/ut	0,23	€
	Import resultant de la unitat d'obra						201,23	€/ut

Taula 25: Preu per un tractament de dades.

Tractament de dades								
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	75,00	hores	17,00	€/h	1275,00	€
	Maquinària	Ordinador	1,00	hores	240,00	€/h	240,00	€
	Material	Programari software	2,00	Ut	150,00	€/ut	300,00	€
		Llibreta	0,30	hores	1,50	€/h	0,45	€
	Import resultant de la unitat d'obra						1815,45	€/ut

Taula 26: Preu per redacció del projecte.

Redacció del projecte								
		Quantitat	Ut	Preu Unitari		Import		
Unitat d'obra	Mà d'obra	Autor del projecte	70,00	hores	17,00	€/h	1190,00	€
	Maquinària	Ordinador	1,00	hores	240,00	€/h	240,00	€
	Material	Programari software	1,00	Ut	150,00	€/ut	150,00	€
		Llibreta	0,20	hores	1,50	€/h	0,30	€
	Import resultant de la unitat d'obra						1580,30	€/ut

6.3 Quadre de preus unitaris

Taula 27: Preus unitaris.

Concepte	Preu unitari (€)	Preu unitari (€)
Preparació precipitat 1	Disset euros amb vuitanta-sis cèntims	17,86
Preparació precipitat 2	Divuit euros amb dos cèntims	18,02
Preparació precipitat 3	Divuit euros amb vint-i-sis cèntims	18,26
Tractament tèrmic d'alta temperatura	Cent setanta-quatre euros amb vint-i-cinc cèntims	174,25
Anàlisi IR	Trenta-quatre euros amb setanta-cinc cèntims	34,75
Anàlisi XRD	Setanta-dos euros amb vint-i-tres cèntims	72,23
Anàlisi de termogravimetria (TG)	Dos-cents un euros amb vint-i-tres cèntims	201,23
Tractament de dades	Mil vuit cents-quinze euros amb quaranta-cinc cèntims	1815,45
Redacció del projecte	Mil cinc cents-vuitanta euros amb trenta cèntims	1580,30

6.4 Quadre de preus descompostos

Taula 28: Preu descompost per la preparació del precipitat 1.

Descripció	Preparació precipitat 1
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	0,06 €
Material	0,80 €

Taula 29: Preu descompost per la preparació del precipitat 2.

Descripció	Preparació precipitat 2
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	0,06 €
Material	0,96 €

Taula 30: Preu descompost per la preparació del precipitat 3.

Descripció	Preparació precipitat 3
Mà d'obra	17,00 €
Maquinària	0,06 €
Material	1,20 €

Taula 31: Preu descompost per un tractament tèrmic d'alta temperatura.

Descripció	Tractament tèrmic d'alta temperatura
Mà d'obra	34,00 €
Maquinària	140,02 €
Material	0,23 €

Taula 32: Preu descompost per una anàlisi d'infraroigs.

Descripció	Anàlisi IR
Mà d'obra	22,00 €
Maquinària	12,50 €
Material	0,25 €

Taula 33: Preu descompost per una anàlisi de difracció de raigs X.

Descripció	Anàlisi XRD
Mà d'obra	22,00 €
Maquinària	50,00 €
Material	0,23 €

Taula 34: Preu descompost per una anàlisi de termogravimetria.

Descripció	Anàlisi de termogravimetria (TG)
Mà d'obra	51,00 €
Maquinària	150,00 €
Material	0,23 €

Taula 35: Preu descompost pel tractament de dades.

Descripció	Tractament de dades
Mà d'obra	1275,00 €
Maquinària	540,00 €
Material	0,45 €

Taula 36: Preu descompost per la redacció del projecte.

Descripció	Redacció del projecte
Mà d'obra	1190,00 €
Maquinària	390,00 €
Material	0,30 €

6.5 Pressupostos parcials

Preparació precipitat 1:

Taula 37: Pressupost parcial per la preparació del precipitat 1.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
3	17,86	53,58

Preparació precipitat 2:

Taula 38: Pressupost parcial per la preparació del precipitat 2.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
2	18,02	36,04

Preparació precipitat 3:

Taula 39: Pressupost parcial per la preparació del precipitat 3.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
1	18,26	18,26

Tractament tèrmic d'alta temperatura:

Taula 40: Pressupost parcial per un tractament tèrmic d'alta temperatura.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
17	174,25	2962,25

Anàlisi IR:

Taula 41: Pressupost parcial per una anàlisi d'infraroigs.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
1	34,75	34,75

Anàlisi XRD:

Taula 42: Pressupost parcial per una anàlisi de difracció de raigs X.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
15	72,23	1083,45

Anàlisi de termogravimetria (TG):

Taula 43: Pressupost parcial per una anàlisi de termogravimetria.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
4	201,23	804,92

Tractament de dades:

Taula 44: Pressupost parcial pel tractament de dades.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
1	1815,45	1815,45

Redacció del projecte:

Taula 45: Pressupost parcial per la redacció del projecte.

Unitats	Preu/unitat (€/ut.)	Cost (€)
1	1580,30	1580,30

6.6 Pressupost total

Taula 46: Pressupost total.

Concepte	Cost (€)
Preparació precipitat 1	53,58
Preparació precipitat 2	36,04
Preparació precipitat 3	18,26
Tractament tèrmic d'alta temperatura	2962,25
Anàlisi IR	34,75
Anàlisi XRD	1083,45
Anàlisi de termogravimetria (TG)	904,82
Tractament de dades	1815,45
Redacció del projecte	1580,30
TOTAL	8488,90

7 RESUM DEL PRESSUPOST

L'import total del pressupost ascendeix a **vuit mil quatre cent vuitanta-vuit amb noranta cèntims (8.488,90 €)** per a la preparació dels tres precipitats, els tractaments tèrmics d'alta temperatura, pels estudis de difracció de raigs X i d'espectrometria de rajos infrarojos dels productes de partida i finals, pel tractament de les dades i per la redacció del projecte.

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] Bartrina, G. P. (2015). *Síntesi de pólvores del superconductor GdBa₂Cu₃O₇ a partir de dissolucions precursors de nitrats*. Girona.
- [2] catalana, E. (4 de Juliol de 2018). *Diccionari enciclopèdic*. Obtenido de <https://www.enciclopedia.cat/ec-gec-0144408.xml>
- [3] ChemiDay. (2 de Febrero de 2018). *ChemiDay.com*. Obtenido de <https://es.chemiday.com/reactions/3-1-0-786>
- [4] EcuRed. (14 de Agosto de 2019). *Nitrato de cobre II*. Obtenido de https://www.ecured.cu/Nitrato_de_cobre_II
- [5] Instrumentation, E. T. (2017). *Springer Nature Switzerland AG*. Obtenido de <https://link.springer.com/article/10.1140/epjti/s40485-017-0040-y>
- [6] nitrate, Y. (31 de Marzo de 2019). *Wikipedia, the free encyclopedia*. Obtenido de [https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium\(III\)_nitrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium(III)_nitrate)
- [7] Nitroparis. (2012). *308-NITRATO DE BARIO*.
- [8] NUSGREM. (21 de Septiembre de 2018). *Asociación Nacional de Estudiantes Universitarios de Ciencias Físicas*. Obtenido de <https://nusgrem.es/superconductividad-conceptos-basicos-y-aplicaciones/>
- [9] Perren, G. (2003). *ESTUDIO DE LAS APLICACIONES PRÁCTICAS DE LA LEVITACIÓN MAGNÉTICA*.
- [10] Quimica.es. (1997-2020). *LUMITOS AG*. Obtenido de <https://www.quimica.es/enciclopedia/YBCO.html>
- [11] Technology, N. I. (15 de Septiembre de 2012). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. Obtenido de NIST Standard Reference Database Number 20: <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>
- [12] Valenzuela, B. (2008). *Superconductividad*. Obtenido de <https://wp.icmm.csic.es/superconductividad/superconductividad/levitacion/>
- [13] PREPARACIÓN DEL ÓXIDO SUPERCONDUCTOR YBa₂Cu₃O_{7-x} POR EL MÉTODO SOL-GEL, 2004.
- [14] ESTUDIO DE SUPERCONDUCTORES MEDIANTE LA ESPECTROSCOPÍA MICRO-RAMAN, 2014.

- [15] Rodríguez & Villegas, 1969.
- [16] Obradors Berenguer & Fontcuberta i Griñó, 2004.
- [17] Projecte/Treball Fi de Carrera Convocatòria : Febrer / 2015, n.d.
- [18] Seidell A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. - 3ed., vol.1 - New York: D. Van Nostrand Company, 1940. – P. 169-175.
- [19] (Hernández, 2009). Anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars. Girona.
- [20] (Ibercaja, 2018). SUPERCONDUCTORES A TU ALREDEDOR.
- [21] (Pastor, 2017). ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA MANUFACTURA DE UNA PASTILLA DE MATERIAL SUPERCONDUCTOR. Albacete.

L'autora del present projecte.

Carolina Zambrano Sabando.

Girona, 2 de setembre del 2020.