



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

Títol: Síntesi de pólvores de superconductors d'alta temperatura: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ per via de dissolució-polimerització.

Document: Resum

Alumne: Marina Gutiérrez Domingo

Director/Tutor: Pere Roura Grabulosa

Departament: Física

Àrea: Ciència dels Materials i Estructures Metal·lúrgiques

Convocatòria (mes/any): Setembre 2014

RESUM

Des de fa milers d'anys tant la història de la ciència com la de la humanitat ha estat íntimament lligada a l'evolució dels materials. Es pot dir que la ciència ha experimentat un creixement exponencial a mesura que la societat ha anat avançant i, en poc temps, s'ha passat de l'Era de l'acer a l'Edat del plàstic que té lloc al segle XX. A finals d'aquest segle, tot i no haver descobert totes les possibilitats del plàstic, l'enginyer de materials ja presenta una gran dedicació als materials ceràmics, a través dels quals van obtenir els superconductors d'alta temperatura.

El descobriment dels superconductors ceràmics d'alta temperatura presenta un paper important per a la ciència ja que permeten reduir efectes negatius, com són les pèrdues causades per l'efecte Joule o per la resistència al pas del corrent elèctric (pèrdues tèrmiques). Per aquesta raó, l'obtenció d'aquest material ha permès aplicacions tals com la generació de camps magnètics i la fabricació de cables de conducció d'energia elèctrica i l'electrònica, com a camps principals.

La superconductivitat és un estat de la matèria en el qual no es presenta resistència elèctrica. Els materials dotats d'aquesta propietat tenen la capacitat de conduir corrent elèctric, sense presentar resistència al pas dels electrons ni pèrdua d'energia (Efecte Joule), per sota d'una temperatura determinada, variable segons el material amb el que es treballa i, que rep el nom de temperatura crítica (T_c). Es tracta d'una temperatura extremadament freda, la qual en un principi s'aconseguia amb la líquidació d'Heli (4.22 K) però, posteriorment, s'ha pogut aconseguir amb Nitrogen (77 K) per als materials superconductors d'alta temperatura (SCAT), en no necessitar refredar-se tant per assolir el comportament de superconductor. Aquest fet suposa un avantatge ja que el nitrogen és més econòmic que l'heli.

No obstant, no sobrepassar una temperatura no és suficient per a que la superconductivitat es mantingui, també s'han de mantenir uns límits de corrent i de camp magnètic crítics. En aquest punt s'arriba al concepte de l'Efecte Meissner. Aquest efecte consisteix en l'anul·lació total del camp magnètic de l'interior dels materials superconductors essent les línies d'aquest camp expulsades de l'interior del cos presentant, d'aquesta manera, un comportament diamagnètic perfecte. Gràcies a aquesta expulsió del camp magnètic poden tenir lloc efectes tals com la levitació d'un imant sobre un material superconductor a baixa temperatura.

Quan es parla de les aplicacions que se li poden donar a aquests tipus de materials apareix l'efecte Josephson. Aquest és un efecte físic que es fomenta en l'aparició d'un corrent elèctric que té lloc entre dos superconductors que es troben separats per una capa d'aïllant o bé, per un metall no superconductor.

Els materials superconductors presenten unes propietats que els fan atractius des d'un punt de vista tecnològic ja que permeten el pas total del corrent elèctric sense cap pèrdua d'energia. Tot i això, aquests materials presenten dos factors que limiten la seva utilitat: han de ser refredats i a més, són ineficients quan treballen amb corrent alterna ja que passen d'un comportament superconductor a conductor. Tenint en compte les limitacions i característiques es diferenciarien dues grans aplicacions: la transmissió d'energia i els magneto superconductors.

Pel que respecta a la seva classificació, es pot fer seguint tres criteris diferents: el comportament físic, la temperatura crítica o el tipus de material. La classificació regida pel comportament físic del material segueix el criteri d'Alekséi Abrikósoc en el qual s'identifiquen dos subgrups basats en l'estat del camp magnètic crític. El primer grup es caracteritza per passar bruscament de l'estat de superconductor al normal, mentre que el segon grup pot inclús tenir un estat mixt quan el camp magnètic es troba entre dos dels seus camps magnètics crítics.

El primer superconductor va ser descobert experimentalment per Karl Müller i Johannes Bednorz, i es coneix amb el nom d'YBaCuO. Es tracta d'un material ceràmic compost per òxids de coure i d'itri i de carbonat de bari, el qual presenta l'avantatge de mostrar les característiques d'un superconductor a la temperatura del nitrogen líquid (77 K). Pel que respecta a l'estructura cristal·lina característica d'aquest òxid, és la mateixa que la perovskita només pel que respecta a la posició relativa en la que es troben col·locats els

àtoms. La perovskita és un òxid de titanat de calci, raó per la qual presenta una composició totalment diferent a la de l'YBCO.

L' YBa₂Cu₃O₇ (Y₁₂₃) és un òxid superconductor de gran importància caracteritzat per presentar una temperatura crítica relativament alta, de 92 K concretament, a més de presentar un procés de sintetització relativament senzill. La classificació dels diferents mètodes de síntesi es pot basar en el tipus de reacció, en la dimensió que es vol obtenir del material resultant, l'estat termodinàmic, l'estat cristal·lí o la força impulsora de la reacció i els mecanismes de cristal·lització i difusió. Independentment d'aquesta classificació, s'identifiquen tant els mètodes més tradicionals com el mètode ceràmic, com els que es duen a terme en les condicions més suaus com els mètodes de flux, sol-gel, hidrotermal, reaccions d'intercalació i electroquímiques. Sense deixar de banda els mètodes menys populars com són els d'alta pressió i el del precursor. En el projecte es fa especial incís en el mètode de dipòsit de polímer assistit (PAD) o, també anomenat síntesi per via dissolució-polimerització. Aquest és el que emprat en el projecte per a l'obtenció de pólvores de superconductors d'alta temperatura d'YBa₂Cu₃O₇ i de GdBa₂Cu₃O₇. Es tracta d'una ruta de solució química per a l'obtenció de pel·lícules d'òxids metàl·lics primes i d'alta qualitat. Es caracteritza per la utilització d'ions metàl·lics coordinats de manera que queden encapsulats evitant que reaccionin químicament. D'aquesta manera es manté una distribució homogènia dels precursors metàl·lics en la solució i s'afavoreix la formació de pel·lícules uniformes d'òxid metàl·lic. Quan es parla d'aquest mètode s'està fent referència a un clàssic de la química basada en la teoria de Werner, el qual es tracta de la manera més simple d'obtenció de metalls de transició de la primera fila, fent servir nitrats, cetats i clorurs.

L'equip instrumental que s'ha emprat en aquest projecte es pot classificar en dos grups:
els

que s'han utilitzat per a realitzar els assajos experimentals i els que han ajudat a la interpretació de les dades obtingudes. Dins del primer grup es trobarien tant els aparells com els seus complements que han fet possible que es realitzessin els diferents tractaments tèrmics. Entre aquests cal destacar: el forn Kjeldhal per a realitzar tractaments d'una temperatura màxima de 400 °C, el forn d'alta temperatura FTL que pot escalfar fins als 1600 °C i que ha tingut un paper molt important en l'obtenció de l'YBCO, el forn mufla d'alta temperatura que també permet escalfar a altes temperatures (1300 °C) i s'ha emprat per a l'obtenció de GdBCO i, per últim, la placa calefactora la qual permet arribar a una temperatura màxima de 350 °C i amb la que s'han realitzat una sèrie d'assajos de bastant interès de cares a optimitzar el primer tractament tèrmic que es durà a terme. En el segon grup es troben, per ordre d'importància, els següents aparells: el difractòmetre de raigs X que ha tingut un paper molt important a l'hora de resoldre l'estructura cristal·lina que presenten les pólvores obtingudes per als diferents assajos, donant informació de les fases formades i la mida dels cristalls, dades que s'han emprat per a millorar el procés de síntesi; l'aparell SETSYS, el qual permet realitzar estudis de termogravimetria per mitjà dels quals s'obté informació de la degradació (i de les fases intermèdies) d'una mostra per així poder estipular la temperatura a la que s'haurà de realitzar el tractament tèrmic per a que la reacció sigui completa; i l'espectròmetre de rajos infrarojos que s'ha utilitzat per a caracteritzar les diferents mostres.

Per a realitzar la part experimental que s'ha portat a terme per a obtenir l'YBa₂Cu₃O₇ i el GdBa₂Cu₃O₇ en l'estudi, es parteix d'una dissolució d'àcid nítric amb els òxids d'itri (Y₂O₃) i coure (CuO) i el carbonat de bari (BaCO₃), a la que se li ha afegit un polímer que rep el nom de polietilenglicol (PEG). Aquesta es sotmet a un primer tractament tèrmic

de 400°C en una atmosfera d'aire a través del qual s'obtenen unes pólvores intermèdies. Aquestes pólvores es caracteritzen per presentar una mida de cristall inferior a la dels òxids de partida, de manera que es facilita la difusió. Seguidament, el següent i últim pas és escalfar les pólvores variant la temperatura entre 750 i 850 °C en una atmosfera inert (argó). Com a resultat s'han d'haver sintetitzat les pólvores dels superconductors d'alta temperatura: YBa₂Cu₃O₇ i GdBa₂Cu₃O₇. Tot i que també es produeix un creixement de la mida dels cristalls causat per l'augment de la difusió en augmentar la temperatura.

No obstant, tot i la senzillesa del procés, es poden trobar contratemps, com per exemple que no s'hagi escalfat suficient o durant suficient temps i hi hagi presència de carbonat, així com que les pólvores del tractament tèrmic intermedi no tinguin una mida de grans més reduïda, etc. Per aquesta raó, durant tota la investigació, es realitzen estudis de termogravimetria per a establir les condicions més rellevants dels tractaments. Pel que respecta al primer tractament tèrmic, cal destacar la importància del volum de solvent en la dissolució precursora ja que s'ha d'assegurar que els òxids quedin dissolts, raó per la qual és comú augmentar la quantitat d'aquest. En canvi, per al segon tractament el paràmetre que juga el paper més important es considera la temperatura, ja que és determinant en la mida final del cristall i el percentatge d'YBCO obtingut.

Els resultats obtinguts per als diferents tractaments tèrmics d'alta temperatura mostren com s'ha sintetitzat l'òxid superconductor desitjat però amb la presència de fases secundàries que poden ser o no superconductores (CuO, BaCO₃, etc.). Aquestes fases s'han de reduir el màxim possible per tal que l'YBCO presenti unes bones propietats elèctriques. El tractament tèrmic que ha donat més percentatge d'YBCO és el de 850 °C amb un valor de 84.25 %. L'altre percentatge de les pólvores obtingudes correspon a

les fases secundàries de BaCO₃ (12.25 %) i de CuO (3.5 %). Aquests tractaments també han permès concloure que la fase corresponent al BaCO₃ es redueix considerablement a mesura que s'eleva la temperatura.

Per a entendre millor el procés d'obtenció dels òxids superconductors d'alta temperatura s'ha realitzat l'anàlisi de la descomposició d'un dels productes intermedis que té lloc durant el primer tractament tèrmic: Y(NO₃)₃. El termograma obtingut indica que la seva descomposició es produeix per mitjà de diverses reaccions que tenen lloc entre els 150 i 521 °C. Amb la corba DTA obtinguda s'han observat pics endotèrmics corresponents a les diferents reaccions de descomposició del Y(NO₃)₃, les quals per a produir-se absorbeixen energia. Aleshores s'arriba a la conclusió que per a que el nitrat es descompongui totalment s'ha de realitzar un tractament tèrmic lleugerament superior a 500 °C.

Amb la finalitat de millorar les característiques de l'òxid superconductor, s'han continuat investigant procediments per a aconseguir una millor granulometria variant el mètode d'obtenció de les pólvores intermèdies. En fer una correcta interpretació dels resultats obtinguts s'ha vist que el millor mètode per a optimitzar el procés d'obtenció de l'YBCO és obtenir les pólvores intermèdies polvoritzant la dissolució en el focus calent. Sempre esperant el temps necessari per a que es produeixi el màxim assecatge de la dissolució entre polvorització i polvorització.

L'autora del present projecte.

Marina Gutiérrez Domingo

Girona, 1 de setembre del 2014.