



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

**REDUCCION DE CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS  
 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  EN ATMOSFERAS DE  
HIDROGENO**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**QUIMICA**

**PRESENTA:**

**MARIA DEL ROSARIO SANCHEZ GAVITO**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

### CAPITULO I

#### FUNDAMENTOS

Antecedentes históricos.....	1
Bajas temperaturas.....	1
Superconductividad.....	6
Superconductores cerámicos del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	12
Características estructurales.....	13
Métodos de síntesis de superconductores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	18
Síntesis de cerámicas superconductoras del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por reacción en estado sólido de polvos de óxidos metálicos.....	19
Síntesis de polvos superconductores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por el método de secado en frío.....	23
Síntesis de materiales superconductores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por el método de coprecipitación de oxalatos.....	28
Obtención de materiales cerámicos $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por el método de sol gel.....	33
Obtención de fibras superconductoras del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por el método de sol gel.....	38
Análisis termogravimétrico de la preparación de materiales superconductores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	42
Reducción de óxidos metálicos en atmósferas de hidrógeno... ..	50
Determinación iodométrica del contenido de oxígeno en cupratos metálicos.....	53
Introducción.....	53
Descripción del método.....	53

## CAPITULO II

### EQUIPO Y METODOLOGIA

Descripción del equipo.....	56
Metodología.....	65
Metodología para la obtención de materiales cerámicos del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	65
Caracterización de la muestra.....	67
Reducción de pastillas cerámicas superconductoras del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	68
Determinación iodométrica del cobre en superconductores del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , empleando el método de Winkler modificado.....	69

## CAPITULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Síntesis de materiales superconductores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	73
Pruebas preliminares.....	73
Presentación de resultados.....	74
Reducción de materiales cerámicos $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	86
Pruebas preliminares.....	86
Presentación de resultados.....	88
Titulación iodométrica de materiales superconductores, empleando el método de Winkler modificado.....	96
Conclusiones.....	98
Índice de tablas.....	102
Índice de figuras.....	104

## INTRODUCCION

La superconductividad es uno de los descubrimientos más relevantes de la ciencia de nuestro siglo ya que la manera de vivir del ser humano tiende a cambiar, una vez más, a causa de un descubrimiento científico. Los materiales superconductores de más reciente descubrimiento, son los materiales de tipo cerámico que en general se preparan mediante los métodos tradicionales ya conocidos, por reacción en estado sólido, de una mezcla de óxidos metálicos a alta temperatura en la proporción estequiométrica correspondiente.

Se tiene evidencia que en estos materiales y en particular en los correspondientes a las familias de los cupratos metálicos, el oxígeno desempeña un papel crucial en la aparición del estado superconductor y por lo tanto también en el valor de la temperatura crítica.

Por esta razón se planteó como objetivo, establecer un método termogravimétrico para determinar la cantidad de oxígeno presente en la estructura del material cerámico  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . La ventaja principal que ofrece el método propuesto, es que, queda al alcance de muchos laboratorios e incluso colegios de educación media superior y resulta ser económico.

La razón de pensar en un método más accesible económicamente hablando, es que el equipo empleado para estas determinaciones como lo son las termobalanzas, es demasiado costoso y por tanto no es posible su disposición en muchos laboratorios.

## CAPITULO I FUNDAMENTOS

### 1.1 Antecedentes Históricos

La superconductividad no es un fenómeno nuevo, fue descubierta en 1911 por el físico Heike Kamerlingh Onnes. El hallazgo puede deberse al apego que tenían los físicos de mediados del siglo pasado y principios de éste por licuar todos los gases conocidos. Quizá se inspiraban en los intentos que Lavoiser había realizado por obtener líquidos nuevos sin conseguirlo. En uno de sus trabajos Lavoiser decía .

*" Si la tierra se hallase situada en una región más cálida del sistema solar, supongamos que en una en la que la temperatura ambiente fuese superior a la del agua en ebullición, todos los líquidos e incluso algunos metales se transformarían en gases y pasarían a formar parte de la atmósfera. Si por otra parte, la tierra se encontrase en regiones muy frías, por ejemplo en las de Júpiter o Saturno, las aguas de nuestros ríos y océanos se convertirían en montañas sólidas. El aire, o al menos algunos de sus componentes, dejarían de ser invisibles y pasarían al estado líquido. Una transformación de esta clase nos proporcionaría líquidos nuevos de los cuales no tenemos aún idea." ( 1 ).*

#### 1.1.1. Bajas temperaturas

Pasó casi un siglo, antes de que se pudiera avanzar en el campo de las bajas temperaturas. El primer científico en lograrlo fue el físico Michael Faraday de la Royal Institution de Londres que en 1845 desarrolló una técnica para licuar gases. Esta consistía en calentar el gas en un tubo de vidrio cerrado herméticamente y sumergir el extremo sin calentar en una mezcla frigorífica. El

primer gas que licuó fue el cloro y posteriormente licuó muchos más, desafortunadamente el método no permitía la licuefacción del helio, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, metano, ni óxido nítrico.

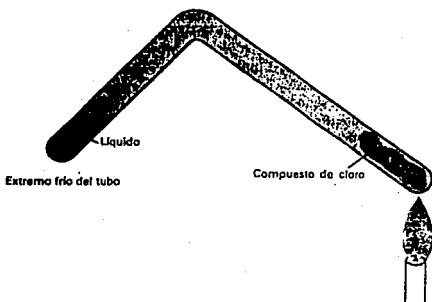


Fig.1.1.A. Esquema del sistema de licuefacción empleado por Michael Faraday

A partir de entonces, al oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y helio se les dió el nombre de gases " permanentes " ya que no mostraban signos de poder ser licuados.

En 1877 el francés Luis Cailletet fue el primero en licuar oxígeno, lo logró a una temperatura de 90.2 K (-182.96°C ) y en el mismo año el suizo Raoult Pictet obtuvo los mismos resultados con otra técnica . Cailletet empleó un tubo de vidrio de paredes gruesas, en el que comprimió el gas hasta una presión de 300 atmósferas y lo enfrió a una temperatura de -29°C, rodeándolo para ello con anhídrido sulfuroso. Al disminuir bruscamente la presión, observó la formación de gotitas condensadas de oxígeno en la superficie del tubo.

Pictet llevó a cabo un método completamente diferente y consiguió licuar oxígeno a partir de aire, mediante una serie de etapas, cada una de las cuales representa la licuefacción de un gas diferente. A este procedimiento se le da el nombre de licuefacción en " cascada ". El fundamento básico del método que empleó es que cualquier sustancia cuyo punto crítico sea superior a la temperatura ambiente, puede licuarse sin mayor dificultad sometándolo a presión. Si enseguida, se reduce ésta, el líquido se enfría y puede llegar a licuarse.

Así realizó en serie varios de estos ciclos y el cambio adecuado de presión y temperatura le permitió la licuefacción del oxígeno. Al igual que Cailletet empleó un tubo de paredes gruesas que mantuvo sumergido en una mezcla criogénica de anhídridos carbónico y sulfuroso.

El método empleado por Pictet se analizó posteriormente y se concluyó que lo más probable era que hubiera licuado oxígeno de la misma forma que lo hizo Cailletet, mediante la disminución de presión. Se consideró muy improbable la licuefacción en cascada del oxígeno en un tercer ciclo como él suponía que lo había realizado.

Una semana después, Cailletet consiguió un nuevo avance, al anunciar la licuefacción del nitrógeno y comprobarlo en presencia de varios de sus competidores. En esta ocasión empleó etileno para enfriar el tubo de paredes gruesas.

En abril de 1883, en Cracovia, K. Olszewski y Wroblewski lograron alcanzar el objetivo de la comunidad científica de esos días dedicada a las bajas temperaturas. Lograron hacer hervir el oxígeno líquido, empleando etileno para enfriar su equipo. La modificación que los llevó a conseguir el éxito fue que, en vez de dejar hervir el etileno a la presión atmosférica como lo hacía Cailletet, extrajeron el vapor de encima del líquido hasta una presión de 2.5 cm de Hg. Así lograron reducir su temperatura de ebullición aproximadamente a  $-130^{\circ}\text{C}$ ; al introducir el oxígeno a presión elevada vieron que éste se depositaba en el fondo del tubo en forma líquida, en cantidades apreciables y además hervía.



Después de este importante avance, Cailletet realizó un diseño adicional al equipo que empleaba. Introdujo el tubo de condensación en otro que se ajustaba al primero por medio de tapones y cuyo fondo estaba lleno de cloruro de calcio. Esta modificación hacía posible aislar el tubo experimental en un espacio exento de vapor de agua y así no podría producirse condensación alguna. De esta manera, pudo verse el oxígeno líquido hirviendo, sin embargo fue por muy poco tiempo ya que la influencia del calor lo evaporaba prontamente.

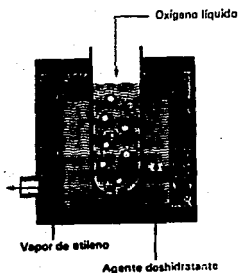


Fig. 1.1.B. Diagrama que muestra el equipo empleado por Cailletet

Para el año de 1898, James Dewar, de la Royal Institution de Londres, licuó hidrógeno, que tiene una temperatura de ebullición de 20.8 K (  $-252.36^{\circ}\text{C}$  ). Para ello empleó un vaso de vacío diseñado por él mismo, se trataba de un criostato de doble pared que aislaba al gas del vapor de agua y del aire.

De este modo en una de sus conferencias demostró primeramente como

hervía oxígeno líquido en uno de sus vasos de vacío. Posteriormente, rompió la extremidad por donde se había cerrado el vaso y al penetrar el aire en el espacio comprendido entre las paredes, el oxígeno comenzó a hervir con gran violencia a pesar de que el vaso contenía una cantidad bastante apreciable del líquido. Con el diseño de éste tipo de vasos se pudo avanzar en dos aspectos, uno obtener temperaturas aún más bajas y el otro experimentar con litros en vez de centímetros cúbicos de gases licuados.

Finalmente, demostró como licuar hidrógeno, obtuvo  $20 \text{ cm}^3$  y mencionó que lo había enfriado previamente a  $68 \text{ K}$  ( $-205^\circ\text{C}$ ). Dewar describió al hidrógeno líquido como incoloro y muy ligero, dedujo que aproximadamente pesaba catorce veces menos que el agua.

Un año después obtuvo su siguiente avance en el camino hacia el cero absoluto : la solidificación del hidrógeno. Lo logró colocando su vaso de vacío, que contenía hidrógeno líquido para ser solidificado, dentro de otro lleno de aire líquido. El vaso exterior actúa como cámara fría que reduce al mínimo el flujo de calor a la parte central del criostato. Cuando se reduce la presión sobre el hidrógeno líquido a  $5 \text{ cm}$ . de Hg, éste comienza a hervir a la vez que aparece una espuma en el líquido remanente que posteriormente empieza a formar una masa clara y transparente, el hidrógeno sólido.

Su siguiente meta era la licuefacción del helio, el único gas "permanente " que no se había obtenido líquido, sin embargo trascurrieron algunos años y no pudo conseguirlo.

Fue a principio de siglo, en el año de 1908, cuando Heike K. Onnes obtuvo el helio líquido a una temperatura de  $4.22 \text{ K}$  ( $-268.94^\circ\text{C}$ ). El trabajo lo realizó en Holanda en la Universidad de Leyden. El experimento consistió primeramente en preparar  $75 \text{ L}$  de aire líquido con los cuales se obtuvieron  $20 \text{ L}$  de hidrógeno líquido que se necesitaban para llevar a cabo el enfriamiento previo en el licuefactor que contendría el helio. Posteriormente se inició la circulación del mismo, el equipo poseía un termómetro de helio gaseoso como único guía en la marcha experimental. Se tuvieron algunas dificultades pero finalmente se obtuvieron más de  $60 \text{ cm}^3$

de helio líquido, y en la última fase del trabajo Onnes intentó conseguir helio sólido dejando para ello hervir el líquido a presión reducida. Para obtener la temperatura más baja posible evaporó el líquido hasta tener  $10 \text{ cm}^3$ ; posteriormente conectó el criostato con helio a una bomba, que redujo la presión encima del líquido a una centésima de atmósfera. A pesar de su esfuerzo y del de sus colaboradores, no logró solidificar al helio.

En su comunicación Onnes explicó todos los detalles de su éxito y su fracaso en su intento por solidificar el helio, además, expresó unas palabras de aliento a su competidor Dewar, haciéndole notar que sus predicciones eran correctas. Finalmente mencionó que el helio es un líquido muy ligero que resultaba ser aproximadamente ocho veces más ligero que el agua, también observó que posee una tensión superficial muy pequeña y que dicha propiedad le impedía ver el menisco.

#### 1.1.2. Superconductividad

Ya con el helio líquido, Onnes se propuso investigar de lleno las propiedades de algunos materiales a bajas temperaturas, entre ellas la resistividad eléctrica. Experimentalmente decidió averiguar cuál era la variación de dicha resistividad con la temperatura. Para empezar sus investigaciones eligió al mercurio como centro de estudio y expuso muestras en un baño criogénico de helio. Sus primeras observaciones parecían indicar que la resistividad eléctrica disminuía notablemente a una temperatura de  $4.22 \text{ K}$  ( $-268.94 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Investigaciones posteriores le permitieron observar que la resistencia eléctrica no sólo disminuía, sino que desaparecía a esa temperatura.

Así, Onnes se pudo percatar de un nuevo comportamiento de la materia en el cual el metal en estudio era capaz de conducir la corriente sin ninguna resistencia. A este nuevo fenómeno observado en el mercurio lo llamó Superconductividad. Por su trabajo Kamerlingh Onnes recibió el Premio Nobel de Física en 1913. ( 2 )

Estudios posteriores permitieron observar la misma transición al estado superconductor en otros metales como el plomo y el niobio, a temperaturas críticas ligeramente más altas.

En la figura 1.1.A se muestran los diversos materiales superconductores que fueron surgiendo a lo largo del tiempo, con su correspondiente temperatura crítica.

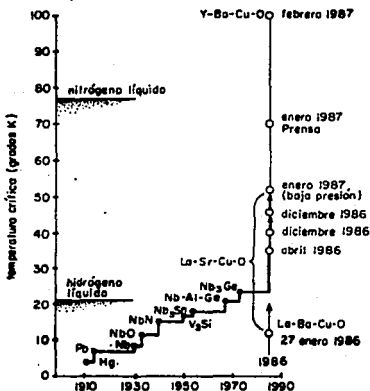


Fig. 1.1.C. Temperaturas críticas obtenidas para diferentes especies químicas desde 1910 a 1990.

A pesar de que los avances pueden considerarse lentos hasta 1986, debe observarse que se obtuvieron sistemáticamente temperaturas críticas cada vez más elevadas. Así, en 1973 se desarrolló la

aleación de  $Nb_3Ge$ , con una temperatura crítica de 23.3 K ( $-249.86^{\circ}C$ ). Después de este resultado, no se obtuvo durante trece años ningún compuesto ni aleación que mostrara una temperatura crítica mayor.

Otro hecho importante que ocurrió en esa década fue que en 1972 se le otorgó el Premio Nobel de Física a J.Bardeen, L. Cooper y R. Schrieffer por su teoría de la superconductividad, actualmente conocida como la teoría BCS, y que se basa en la existencia de los llamados pares de Cooper ( 3 ).

Como ya se señaló, fué hasta 1986 cuando se reportó un trabajo innovador sobre el tema. En enero de ese año comienza una nueva etapa de la superconductividad, es una etapa en que ya no se centra la atención en materiales convencionales como lo son los metales o las aleaciones de ellos, sino que se comienza a investigar febrilmente con materiales cerámicos .

El primer indicio informado se llevó a cabo en Zurich, Suiza y los autores fueron J.G. Bednorz y K.A. Müller, el trabajo se llevó a cabo en un laboratorio de investigación de la Cia. IBM. Poco después, en abril de 1986, publicaron en la revista alemana *Zeitschrift für Physik* ( 4 ) un trabajo que anunciaba la posibilidad de obtener superconductividad en el sistema Ba-La-Cu-O a una temperatura de 35 K (  $-238.16^{\circ}C$  ). En este nuevo tipo de superconductores cerámicos, el arreglo de los iones correspondía a una geometría típica conocida como estructura de perovskita.

Los autores encontraron la clave de su trabajo en un artículo publicado por científicos franceses, C. Michel, L.Er-Rakho y B. Raveau, ( 5 ). El contenido hablaba de un nuevo óxido metálico con cobre que corresponde a la fórmula molecular  $BaLa_4Cu_5O_{13.4}$ . Según Bednorz y Müller este compuesto debía ser el candidato ideal para presentar superconductividad. Los autores empezaron a estudiar sus propiedades y a variar la concentración de bario. De este modo llegaron a observar el estado superconductor a temperaturas superiores a las conocidas hasta entonces.

Poco después, el 10 de octubre del mismo año publican un nuevo trabajo en la revista Europhysics Letters ( 6 ) en el que hablan de la susceptibilidad magnética de las medidas de temperatura crítica en el sistema Ba-La-Cu-O. Por sus trabajos Bednorz y Müller recibieron el Premio Nobel de Física en 1987.

Los trabajos realizados en el laboratorio de investigación de la IBM en Zurich, fueron confirmados por científicos japoneses en la revista Asahi Shinbun ( 7 ), el trabajo se llevó a cabo por S.Tanaka y sus colaboradores.

Posteriormente a finales del mismo año, el grupo del profesor Tanaka ( 8 ) y el de los laboratorios ATT Bell ( 9 ), en Estados Unidos, sustituyeron el bario por estroncio en el compuesto y lograron aumentar la temperatura de transición hasta unos 40 K ( $-233.16^{\circ}\text{C}$ ).

Por otro lado en la Universidad de Houston Texas, C.W. Chu ( 10 ) y colaboradores, sometían a presión algunos materiales de bario y así obtenían temperaturas de transición de aproximadamente 50 K ( $-223.16^{\circ}\text{C}$ ).

En febrero de 1987 se reportó el descubrimiento de un compuesto superconductor a 93 K ( $-180.16^{\circ}\text{C}$ ), fue Chu y su equipo, en colaboración con el de M.K. Wu, de la Universidad de Alabama, en Huntsville, quienes realizaron este trabajo ( 11 ), ( 12 ) Se trataba de un compuesto cerámico de la misma familia; un óxido de cobre, bario e itrio ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ). Paralelamente a ellos J.M. Tarascon, en los laboratorios Bellcore, de Red Bank, y Zhao Zhong Xian, del Instituto de Física en Pekin, confirmaron sus observaciones.

En México también se siguió el camino hacia la superconductividad a altas temperaturas.

El grupo de superconductividad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, fue el primero en confirmar en el país los trabajos de Chu y desde entonces se ha mantenido en la frontera de los avances en este campo. Igualmente investigaciones del

Instituto de Física y de la Facultad de Química de la UNAM, así como del CINVESTAC e Instituto Politécnico Nacional, realizan aportaciones de primera línea.

Un nuevo avance significativo se dió a finales de enero de 1988, cuando Hiroshi ( 13 ) Maeda descubrió el compuesto  $\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$  con temperatura de transición de aproximadamente  $105^\circ\text{K}$  ( $-168.16^\circ\text{C}$ ).

En 1988 se dió a conocer un nuevo sistema de óxidos mixtos con temperaturas superiores a las establecidas hasta entonces ( 14 ). El elemento introducido era el talio, incluido en el campo de la superconductividad por varias propiedades que lo hacían atractivo. Primeramente se reportó que poseía una temperatura crítica de  $120\text{ K}$  en películas delgadas, además estos compuestos son más prometedores en relación al problema de la baja corriente crítica de los superconductores cerámicos. Así, en el Laboratorio Nacional de Sandía en Albuquerque se han sintetizado películas delgadas de talio con una densidad de corriente de  $10^6\text{ amp / cm}^2$ , la cual es mucho mejor que las mejores películas delgadas obtenidas para Y-Ba-Cu. La última propiedad que lo hace atractivo es que posee un tamaño de grano mayor que muchos materiales superconductores.

La desventaja del talio es que es un elemento sumamente tóxico, muchos investigadores se preguntaban el porque había que trabajar con un material peligroso, habiendo otros buenos materiales como el itrio y el bismuto. La contestación la tuvieron cuando se conoció la temperatura crítica que poseía dicho material, entonces se comprendió que con las precauciones debidas se podrían obtener otro tipo de materiales muy prometedores en el campo de la superconductividad.

En 1989 surgen los superconductores electrónicos, como lo son el  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-x}$ , el  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ , etc. ( 15 ). Estos materiales han sido sintetizados agregando un material de dopado (Ce, F, etc.) que añade electrones al compuesto original. En el sistema  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-x}$ , dicho compuesto es el  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  que pasa de ser

aislante a un superconductor cuando se reemplaza algunos de los átomos de  $\text{Nd}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$ . Estos materiales también son llamados tipo-N debido a que los portadores de carga son electrones.

El compuesto  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-x}$  presenta superconductividad en cierto rango de dopado con Ce. Abajo del 7% de cerio el material no es superconductor. Al 7% la superconductividad aparece abruptamente presentando una  $T_c$  de 24 K y el efecto Meissner se observa con claridad entre 7 y 7.5%. La superconductividad disminuye cuando el  $\text{Ce}^{4+}$  excede al 7.5% y desaparece al 9%. Posteriormente se investigaron nuevos compuestos parecidos a éste último.

Primeramente se reemplazó el cerio por torio tetravalente para producir  $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-x}$ , éste compuesto es superconductor a una temperatura inicial de 20 K. Más adelante, emplearon praseodimio para sintetizar el material  $\text{Pr}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-x}$  que posee una temperatura crítica de 23 K.

También encontraron superconductividad en un material de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-x}$  el cual tiene una temperatura crítica de 13 K. Investigaciones posteriores encontraron un segundo camino para añadir electrones al sistema. El trabajo fue publicado por los Laboratorios Bell y reporta que el flúor puede actuar como dopante sustituyendo al oxígeno, ya que posee electrones que pueden ser añadidos al sistema. Así se observó superconductividad tipo-N en un oxifluoruro de cobre y neodimio, el compuesto  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ .



## 1.2 SUPERCONDUCTORES CERAMICOS DEL TIPO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Estos superconductores fueron descubiertos, como ya se indicó en 1987 por Chu y su equipo, en colaboración con el de M. K. Wu, de la Universidad de Alabama, en Huntsville, y son los más ampliamente estudiados hasta la fecha. La cerámica se obtiene por una reacción en estado sólido y se prepara moliendo y mezclando  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{CuO}$  en la proporción estequiométrica 1:2:3. Posteriormente se calcina y se sinteriza la mezcla para lograr una buena cerámica superconductora. Se llevan a cabo dos tratamientos en mufla a  $900^\circ\text{C}$  en aire durante 12 y 6 hrs. Entre el primer y segundo tratamiento en mufla la muestra se tritura y se vuelve a empastillar para obtener una mejor homogenización y mejorar sus propiedades mecánicas. Finalmente la pastilla se somete a un tratamiento en una atmósfera de oxígeno a  $500^\circ\text{C}$ . Este paso resulta ser crítico ya que muchos investigadores coinciden en que las muestras con mejores características superconductoras son aquellas que se oxigenan entre  $300^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ .

Así se obtiene el compuesto cerámico  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  con una temperatura crítica de 90 a 95 K ( $-183$  a  $-178^\circ\text{C}$ ), la cual es superior a la del nitrógeno líquido. Esta propiedad permite caracterizar fácilmente estos materiales ya que simplemente enfriando con nitrógeno líquido puede observarse el efecto Meissner ó levitación magnética.

El proceso de síntesis parece simple, sin embargo, si la presión parcial de oxígeno durante los tratamientos térmicos de las muestras es demasiado baja, o se sacan del horno demasiado pronto, no se observará superconductividad por arriba de la temperatura del nitrógeno líquido.

Las temperaturas de transición más altas observadas en el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  se obtienen cuando la mezcla después de haber sido sometida a los tratamientos térmicos indicados se deja enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente en un

Las propiedades superconductoras de los materiales 1:2:3 dependen críticamente de la cantidad y ordenamiento de oxígeno que a su vez depende de la forma como se obtienen.

En términos generales se puede describir la estructura del compuesto cerámico superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  como la de una perovskita triple deficitaria de oxígeno.

Se sabe que una perovskita es un apilamiento de octaedros  $\text{BO}_6$ , donde B es un catión metálico de tamaño pequeño, como el cobre, rodeado de seis iones oxígeno. El lugar existente entre cuatro octaedros vecinos es ocupado por un catión A de gran tamaño como lo es el itrio. Haciendo una eliminación de parte de los átomos de oxígeno de la red ideal de la perovskita se obtiene el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Estas cerámicas son superconductoras cuando  $X < 0.4$  ( típicamente de 3 a 3.5 ), en este caso la estructura cristalina que se observa es la ortorrómbica; con una fase límite  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Se hacen semiconductores cuando  $X \geq 0.4$  presentando la estructura tetragonal y una fase límite  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

### 1.2.1 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES

La estructura del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ha sido estudiada por medio de técnicas de microscopía electrónica de alta resolución y por difracción de neutrones. ( 2 ), ( 16 ) De este modo se estableció que consiste de una perovskita triple cúbica con una cadena -Y-Ba-Ba-Y- a lo largo del eje c.

La estructura se presenta en la Fig. No. 1.2.A , donde puede observarse que el cobre se localiza en dos sitios diferentes dentro de la estructura y el oxígeno en cuatro.

A continuación se describe la malla elemental por una secuencia de planos sucesivos.

- Se observa una unión de Cu(1) localizado entre dos capas de óxido de bario, tiene una esquina planar formando coordinación con 4 iones oxígeno O(1)-O(4) dentro del plano b-c. Así el plano CuO presenta dos huecos de oxígeno con respecto a la perovskita de

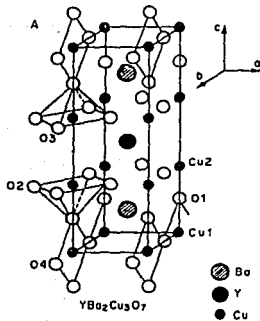


Fig. 1.2.A. Estructura de un superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

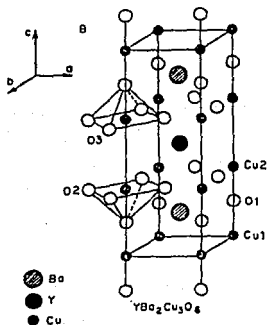


Fig. 1.2.B. Estructura del compuesto YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

— Un plano BaO que esta en coordinanci3n con cuatro iones ox3geno O(1) paralelo al plano b-a.

— Un plano Cu<sub>2</sub>O en el que el Cu(2) est3 en coordinanci3n con 5 ox3genos formando un poliedro. Con los 3oxigenos O(2)-O(3) en el plano b-a se forma la base del poliedro y el O(1) viene a ser el v3rtice del mismo.

— Un plano de itrio que presenta cuatro huecos en ox3geno con respecto a la perovskita de partida y se encuentra ubicado entre dos planos de Cu(2).

El resto de la malla es sim3trica con respecto al plano de itrio y vuelven a encontrarse los planos CuO<sub>2</sub>, BaO y CuO. La estructura presenta su car3cter bidimensional debido a la separaci3n de la doble capa, CuO<sub>4</sub> de base cuadrada y CuO<sub>5</sub> que es una pir3mide de base cuadrada por los planos de itrio. Adem3s estudios bien detallados muestran que los huecos de ox3geno est3n situados en las capas del plano cuadrado Cu( 1 ) cuando el compuesto presenta superconductividad y no en las pir3mides CuO<sub>5</sub> de Cu (2). Es decir los sitios de ox3geno en el eje a entre dos 3tomos de Cu(1) quedan vac3os dentro de la fase ortorr3mbica con b > a.

Cuando ocurre que la tasa de huecos crece, las cadenas de CuO extendidas a lo largo del eje b, se hacen finales y la coordinaci3n de los 3tomos de Cu pasa de 4 a 2 obteniendose el compuesto menos rico en ox3geno YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ( Ver Fig. 1.2.B ) y por tanto se observa el cambio de fase de la ortorr3mbica a la tetragonal con b=a.

Algunas de las distancias que se han estimado para algunos de los enlaces, se mencionan a continuaci3n:

Cu (2) - O (1)	2.30 Å
Cu (2) - O (2,3)	1.94 Å
Cu (1) - O (4)	1.94 Å
Cu (1) - O (1)	1.86 Å

Si se hiciera una comparaci3n entre la estructura de la perovskita LaCuO<sub>3</sub> con la de los compuestos YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> e YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, se observaría que las cadenas de 3xido de cobre se desarrollan en las tres direcciones para la perovskita LaCuO<sub>3</sub>, mientras que solamente se dan en la direcci3n b para el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, y no existen para el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

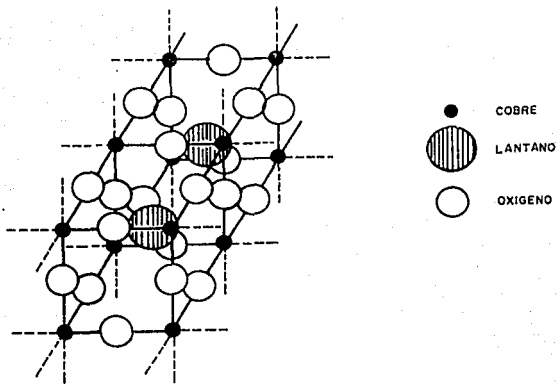


Fig. 1.2.C. Estructura de la perovskita  $\text{LaCuO}_3$ .

Hasta ahora la explicación de las propiedades superconductoras de estos sistemas, no es muy clara. Sin embargo, la concentración de huecos en los sitios de oxígeno es clave para que los materiales presenten superconductividad, la probabilidad de que existan huecos en los lugares de ciertos iones oxígeno, es alta cuando  $0 \leq X \leq 0.3$  y disminuye cuando  $X=0.5$ .

Con base en estudios de espectroscopía XPS, se han observado en muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  con  $0 \leq X \leq 0.8$ , las especies  $\text{Cu}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{1+}$  junto con la especie dominante  $\text{Cu}^{2+}$ . Las concentraciones de cada uno de ellas depende de las condiciones de los tratamientos térmicos. ( ver sección 1.2 ).

Es importante recalcar que las condiciones en que las muestras se obtienen son claves para la buena calidad de las mismas. Cuando éstas son enfriadas bruscamente hasta la temperatura ambiente, el contenido de oxígeno de la estructura es bajo y "X" puede llegar a tener valores muy cercanos a 1 dependiendo de la temperatura del tratamiento y presión del oxígeno. Por el contrario, los enfriamientos lentos originan muestras con valores de "X" bajos. La espectroscopía de neutrones ha mostrado que los lados del O(4) localizados en el eje b, quedan vacíos en un proceso de este tipo

$\text{Cu}^{3+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , observándose puro  $\text{Cu}^{2+}$  cuando  $X=0.5$ , dándose la transición del cristal de la fase ortorrómbica a la tetragonal con  $a=b$ . Se tiene  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{1+}$  para valores de  $X \geq 0.5$  y cuando  $X=1$  se observa 66.6% de  $\text{Cu}^{2+}$  y 33.3% de  $\text{Cu}^{1+}$ .

Haciendo estudios intensos y tomando en cuenta los estados de oxidación de los iones  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ , que son los más comunes, se ha podido concluir que el 33.3% de los iones cobre presentan un estado de carga de  $\text{Cu}^{3+}$  en los compuestos idealmente oxigenados con  $X=0$ , es decir cuando se tiene el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . También se ha podido establecer que los sitios ocupados por el  $\text{Cu}(1)$  en la fase ortorrómbica están como  $\text{Cu}^{3+}$  ( Ver la fig.1.2.A ), y en tanto mejor tratadas térmicamente y oxigenadas estén las muestras, el contenido de  $\text{Cu}^{3+}$  será más próximo al 33.3% del total de cobre presente en la estructura.

En términos generales la superconductividad de una muestra disminuye cuando  $X \geq 0.4$ , aunque un compuesto con  $X=0.5$ , puede todavía presentar propiedades superconductoras. Los estudios del contenido de oxígeno como función de la temperatura de oxidación final de las muestras, han mostrado que para temperaturas de 350 a 550°C, el contenido de oxígeno alcanza su valor máximo, así se producen muestras con una  $X$  muy pequeña.

La detección del  $\text{Cu}^{3+}$  ha sido llevada a cabo empleando técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía de resonancia de electrones, además de la ya antes mencionada espectroscopía XPS. En todos los casos se han obtenido resultados controversiales y en muchas ocasiones solamente pudo detectarse una pequeña cantidad de  $\text{Cu}^{3+}$ , incluso en muestras que fueron buenos superconductores a una temperatura crítica de 90 K, para los cuales el contenido de oxígeno debe ser alto, (con  $X$  muy próximo a cero). Sin embargo, la presencia de  $\text{Cu}^{3+}$  ha sido demostrada y se ha podido concluir que es esencial para la superconductividad de las muestras.

Por simple argumentación, también ha quedado establecido, que para cantidades de oxígeno próximos a seis (  $0.05 \leq X \leq X$  ) está presente el  $\text{Cu}^{1+}$ .

### 1.3 METODOS DE SINTESIS DE SUPERCONDUCTORES $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

El método más común para preparar cerámicas de este tipo, es mediante una reacción en estado sólido de los correspondientes óxidos metálicos en polvo. Es considerado como el método convencional ya que es el más conocido y sencillo de todos.

Básicamente consiste en mezclar y moler  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  y  $CuO$ , en la proporción estequiométrica 1:2:3. Posteriormente se llevan a cabo dos tratamientos en mufla a  $900^\circ C$  durante 12 y 6 hrs.. La optimización de la superconductividad de la muestra se consigue oxigenándola a  $500^\circ C$  durante 6 hrs..

Recientemente se han desarrollado diversas variantes para preparar superconductores de alta  $T_c$  a partir de polvos finos de óxidos, los cuales incluyen métodos de coprecipitación, procesos de sol-gel, métodos coloidales y secado por enfriamiento. Todos ellos pueden proporcionar muestras de alta pureza con una buena homogeneidad en su estructura. En su primera etapa involucran procesos químicos por vía húmeda y posteriormente el producto obtenido se somete a tratamientos térmicos de oxigenación como en el método convencional.

En el método de secado en frío (20) se trabaja con una solución de acetato de bario, nitrato de cobre hexahidratado y nitrato de itrio hidratado.

En el método de coprecipitación, (21) se prepara una solución de nitratos de Y, Ba y Cu a temperatura ambiente que se mezcla con una solución 0.19 M de ácido oxálico.

En uno de los métodos de sol-gel, (22) se prepara una solución de acetato de itrio tetrahidratado, acetato de bario y acetato de cobre en agua destilada a temperatura ambiente.

Otro de los métodos de sol-gel, (23) involucra la preparación de precursores de cobre. Así se obtienen, el terbutóxido de cobre, o acetato de cobre, o acetil acetato de cobre. Cualquiera de éstos compuestos se hace reaccionar con isopropóxido de itrio e isopropóxido de bario en algún solvente adecuado.

Cualquiera que sea el método empleado para preparar estos materiales requerirá de tratamientos térmicos, y en algunos casos una oxigenación posterior. A continuación se describen estos procesos.

1.3.1. SINTESIS DE CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS DEL TIPO  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  POR REACCION EN ESTADO SOLIDO DE POLVOS DE OXIDOS METALICOS, ( 17 ), ( 18 ).

Las etapas de dicho método se describen a continuación detallando el proceso químico que ocurre en cada paso.

a) Preparación de la mezcla.-

En primer lugar se mezclan óxido de itrio, carbonato de bario y óxido de cobre en la proporción estequiométrica 1(Y):2(Ba):3(Cu) para lo que se emplean medio mol del primero, dos moles del segundo y tres moles del tercero. Como resultado de ello se obtiene una mezcla de color gris claro y de composición promedio (1)Y-(2)Ba-(3)Cu-(2)C-(10.5)O.

En base a lo anterior se presentan a continuación, los cálculos para determinar las cantidades que se deben de pesar de cada uno de los compuestos de partida para preparar un gramo de mezcla .

$$Y_2O_3 = \frac{1/2(225.8101)}{746.2196} = 0.15130g$$

$$BaCO_3 = \frac{2(197.3392)}{746.2196} = 0.52890 g$$

$$CuO = \frac{3(79.5454)}{746.2196} = 0.31979 g$$

en donde :

Peso fórmula  $Y_2O_3 = 225.8101 g$

" "  $BaCO_3 = 197.3392 g$

" "  $CuO = 79.5454 g$

" "  $(1)Y-(2)Ba-(3)Cu-(2)C-(10.5)O = 746.2196g$



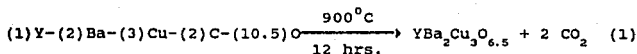
Es importante señalar que al ser el óxido de bario un compuesto muy higroscópico no debe emplearse en la preparación de la mezcla. Por ello es recomendable emplear en su lugar el carbonato y provocar su descomposición al óxido en un paso posterior.

b) Empastillado.-

Esta etapa consiste en preparar pastillas con la mezcla anteriormente descrita. En general implica el comprimir una cantidad previamente determinada que se coloca en los empastilladores y sobre la que se ejerce una presión aproximada de 50-100 kg/ cm<sup>2</sup>.

c) Descarbonatación y calcinación.-

Este proceso ocurre fundamentalmente durante el tratamiento térmico de la pastilla que contiene la mezcla de polvos de óxidos metálicos. Durante ésta etapa se descompone el BaCO<sub>3</sub> presente en la mezcla, hasta BaO y CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> se desprende y el BaO formado va reaccionando con el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el CuO para dar el óxido mixto de itrio-bario-cobre. La operación se lleva a cabo en una mufla con una temperatura de reacción de 900°C durante 12 hrs y posteriormente se dejan enfriar las muestras lentamente en la misma. El proceso global se representa en la siguiente reacción;



en la que se presume únicamente el proceso de descarbonatación y la formación simultánea del óxido mixto, suponiendo que no hay incorporación de oxígeno atmosférico a la muestra. Como puede apreciarse en la reacción (1), hay una pérdida de peso debida a la liberación de bióxido de carbono.

El cálculo para la pérdida de peso teórica en tanto por ciento es el siguiente :

$$\frac{658.20 - 746.21}{746.21} * 100 = - 11.79 \%$$

en donde :

Peso fórmula (1)Y-(2)Ba-(3)Cu-(2)C-(10.5)O = 746.2196 g  
 " " YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> = 658.20 g

En esta etapa la sinterización de los polvos y la interdifusión de los distintos óxidos da lugar generalmente a la formación adicional de fases diferentes a la 1:2:3, tales como Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, y Y<sub>2</sub>BaO<sub>4</sub>.

d) Reempastillado .-

Se lleva a cabo después de terminado el tratamiento de la etapa anterior. Para ello se pulverizan nuevamente las muestras y se vuelven a empastillar con una presión aproximada de 5 Tn/cm<sup>2</sup>. El objetivo que se busca es poner en contacto íntimo las distintas fases de los óxidos mixtos anteriormente formadas, para que reaccionen entre ellas en el paso siguiente.

e) Sinterización.-

Este segundo tratamiento en mufla se lleva a cabo con el fin de conseguir un compuesto cerámico con una sola fase, la YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. La temperatura de exposición es de 900°C y el tiempo de 6 hrs. Las muestras se dejan enfriar lentamente en la mufla, después de la sinterización.

Adicionalmente, terminaría de descomponerse un pequeño porcentaje de BaCO<sub>3</sub> que no hubiera alcanzado a hacerlo en el primer tratamiento. También puede ocurrir una oxidación parcial por la penetración de oxígeno en la estructura cristalina. Por lo tanto, las variaciones de peso en esta etapa son difíciles de interpretar, pues pueden darse de manera simultánea pérdidas por la descomposición de BaCO<sub>3</sub> residual y ganancias por la oxidación parcial de la muestra.

f) Oxigenación en atmósfera de oxígeno.-

La finalidad de esta etapa es la de favorecer la formación de la fase ortorrómbica mediante la oxidación final de la muestra y conseguir así que la misma presente las propiedades superconductoras deseadas.

En nuestro caso esta operación se llevó a cabo en un horno tubular de cuarzo, con flujo de oxígeno, a una temperatura de 500°C y con un tiempo de reacción de 6 hrs. Las muestras se dejaron enfriar lentamente en el horno cortando el flujo de oxígeno cuando se alcanza una temperatura de 200°C.

Suponiendo una composición inicial  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  y otra final de  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ , la estructura gana 0.4 átomos de oxígeno por cada unidad formular. El cálculo para saber la ganancia de peso en este proceso es el siguiente :

$$\frac{658.20 - 664.60 \cdot 100}{658.20} = 0.97\%$$

En la tabla número 1.3.I. se enlistan las ganancias de peso que deben observarse según la cantidad de átomos de oxígeno que gana la estructura, suponiendo que se parte de un contenido de oxígeno de 6.5 antes de la oxidación.

TABLA 1.3.I

CANTIDAD DE ATOMOS OXIGENO	GANANCIA DE PESO POR OXIGENACION
7.00	1.21 %
6.95	1.09 %
6.90	0.97 %
6.85	0.85 %
6.80	0.72 %
6.75	0.60 %
6.70	0.48 %
6.65	0.36 %
6.60	0.24 %
6.55	0.12 %
6.50	0.00 %

### 1.3.2. SINTESIS DE POLVOS SUPERCONDUCTORES $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ POR EL METODO DE SECADO EN FRIO ( 20 )

En este proceso, se producen polvos homogéneos muy finos y de alta pureza de los óxidos de itrio, bario y cobre. La calidad de las muestras obtenidas, depende de la selección de las sales empleadas, la concentración de la solución y el pH.

El secado en frío es un método de síntesis de polvos particularmente atractivo porque es relativamente sencillo y requiere bajos costos de reactivos. Además, las soluciones usadas permiten la obtención de polvos de alta pureza con una composición controlada. En general, consiste en la preparación de una solución de sales solubles de los cationes deseados, congelados y secados en un equipo de secado en frío que hace que el agua se sublime y posteriormente, se puedan eliminar orgánicos por calcinación.

Síntesis de polvos.- las soluciones se preparan por disolución en agua de acetato de bario ( inicialmente se usó nitrato de bario hidratado ), nitrato de cobre hexahidratado y nitrato de itrio hidratado. El nitrato de cobre se añade al final para minimizar la formación de cualquier precipitado. Se trabaja en un intervalo de concentración de 0.05 a 0.15 molal ( con base en el  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ) hasta localizar la óptima. Los rangos de pH utilizados van de 1 a 8 aproximadamente. Una concentración de solución de 0.13 molal con un pH aproximado de 4 es la óptima en este tipo de síntesis. Las soluciones son calentadas a  $80^{\circ}C$  y agitadas por intervalos de tiempo de 16 a 30 hrs.

Posteriormente, la muestra se pulveriza con una esprea dentro de nitrógeno líquido en un recipiente de acero inoxidable ( de aproximadamente  $0.14 m^2$  de área ) colocado en hielo seco para minimizar la vaporización del  $N_2(l)$ . Se puede usar una esprea sencilla de fibra de vidrio ó una de ultrasonido. Una mezcla de  $N_2(g)$  y  $O_2(g)$  se usa para atomizar las soluciones en ambos casos.

La velocidad de pulverización en una espesa pequeña es muy baja, aproximadamente de 1 L/hr.. En cambio para una espesa de ultrasonido la velocidad llega a ser de 4 L/hr.

Después del pulverizado y congelado de la muestra, el  $N_2(l)$  se evapora y entonces la muestra se coloca en un secador de platos fríos comercial. El secador es preenfriado a temperaturas bajas ( - 55°C ), y se continúa hasta que los platos alcanzan 77 K en equilibrio con el equipo.

Los polvos secados se colocan en un crisol de alúmina precalentado y se introducen en un horno también precalentado. finalmente, se calcinan en presencia de un flujo de oxígeno en un intervalo de temperaturas de 700 a 860°C por tiempos de 12 a 43 hrs. Determinaciones experimentales indican que la mejor temperatura de calcinación es de 860°C. Las pérdidas de peso como una función del tiempo a 700 y 825°C se muestra en la Fig. 1.3.A.

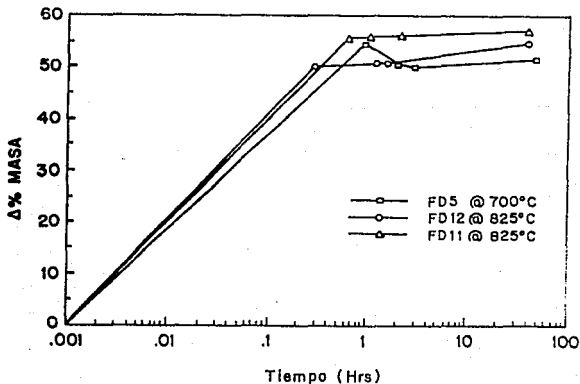


Fig. 1.3.A. Pérdidas de peso obtenidas durante la calcinación para diferentes muestras en función del tiempo.

En el calcinado a 700°C resulta una pérdida de peso inicial, seguida por una ganancia de peso.

En la calcinación a 825°C se logra un peso constante después de 1 hora, sin embargo, los polvos deben calcinarse por largo tiempo para favorecer la reacción entre los óxidos. Así se muestra que las pérdidas de peso en la calcinación son reproducibles y corresponden a un valor aproximado del 52% después de 12 hrs. a 825°C.

Asumiendo una composición de  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  después de la calcinación, la pérdida de peso debe ocurrir como el resultado de la descomposición de las especies inicialmente presentes, las cuáles deben ser acetato de bario, nitrato de itrio anhidro y nitrato de cobre trihidratado.

Antes de llevar a cabo la etapa de sinterización, los polvos son molidos en un molino de bolas durante 10 min. Algunas de las muestras fueron molidas en húmedo con etanol y posteriormente con molino de bolas.

La etapa de preparación de polvos contempla dos problemas :

a) El primero es que en algunos casos se observan precipitaciones de la solución ( la solución de nitrato de bario tiende a precipitarse en la solución de nitrato de cobre e itrio ). Las soluciones en las que se producen precipitados dan por resultado polvos no homogéneo y por tanto deben seleccionarse sales con alta solubilidad. Debe evitarse también la interacción entre los distintos aniones y cationes en la solución. Por todo ello la sal más adecuada es el acetato de bario, como se indicó inicialmente.

b) En segundo lugar, hay casos en que el material precipitado se aglomera durante el enfriamiento, lo que provoca que se destruyan los polvos finos del material. Para evitar éste problema, debe tenerse un control estricto del pH. La presencia de los iones hidroxilo provoca en muchos casos la precipitación. Las soluciones con un pH aproximado de 4 producen un precipitado mínimo y son

atomizadas fácilmente, el ajuste de pH puede hacerse con hidróxido de amonio. Las muestras que presentan un pH alto, tienden a precipitarse en forma abundante. Esto trae como consecuencia que el material final superconductor posea una temperatura crítica baja.

La concentración de la solución es un factor adicional que afecta el comportamiento y el rendimiento final. La concentración debe ser tan alta como sea posible para maximizar el rendimiento. Sin embargo, las altas concentraciones incrementan la tendencia hacia la coprecipitación y por lo tanto este factor debe manejarse con precaución ya que además puede afectar la viscosidad.

Para poder trabajar a las condiciones deseadas, se recomienda preparar dos soluciones por separado. Una que contenga las soluciones de itrio y bario y otra que contenga el nitrato de cobre. Las dos soluciones se mezclan lentamente en una cámara vibradora antes del esreado.

Los polvos obtenidos como se indica anteriormente se presionan en seco para formar pastillas. La sinterización se lleva a cabo bajo un flujo de oxígeno en un intervalo de temperaturas de 890 a 950°C por tiempos de 12 a 14 hrs.

Después de la sinterización las muestras se oxigenan a 600°C bajo un flujo de oxígeno por tiempos de 4 a 24 hrs.. Terminada esta etapa las muestras se enfrían lentamente de 0.1 a 1°C por minuto desde la temperatura de oxigenación hasta 400°C.

Como evaluación de los materiales obtenidos por esta técnica, se puede mencionar que la Tc obtenida para ellos es del orden 93 K y la densidad teórica del 90% aproximadamente.

La utilización de una temperatura de sinterización alta provoca la formación de segundas fases y subsecuentemente baja el valor de Jc.

De particular interés es el efecto del molido en seco contra los molidos en húmedo y las temperaturas máximas. Los molidos en húmedo con etanol reducen la densidad de corriente crítica aunque después los polvos hayan sido secados, ésto puede deberse a la presencia de alguna contaminación residual. La microestructura de las muestras molidas y sin moler no revelan alguna diferencia.

La densidad de corriente crítica más alta medida es de aproximadamente  $9200 \text{ A/cm}^2$  para una muestra sinterizada a  $890^\circ\text{C}$  de unos polvos molidos en seco.

Como conclusión se puede mencionar que el métodos de secado en frío es simple y facilita la sinterización de polvos de óxidos superconductores homogéneos de alta pureza. Estos polvos son finos y pueden ser sinterizados a temperaturas relativamente bajas. Los molidos en húmedo causan una reducción en la densidad de corriente crítica como también lo hace una sinterización a temperaturas de  $925^\circ\text{C}$ .



### 1.3.3. SINTESIS DE MATERIALES SUPERCONDUCTORES $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ POR EL METODO DE COPRECIPITACION DE OXALATOS ( 21 ).

Los polvos finos de óxidos precursores del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  pueden prepararse por coprecipitación en forma de oxalato a partir de una solución de nitratos metálicos. La estequiometría de los metales en la precipitación se ajusta por cambios sistemáticos de la concentración de nitrato de cobre o nitrato de itrio para una concentración fija de nitrato de bario en la reacción. Este método permite obtener polvos, con tamaño de partícula de  $1\mu$  aproximadamente.

Inicialmente se preparan soluciones de nitrato de itrio, nitrato de bario y nitrato cobre. Posteriormente se agrega a ésta una solución 0.19 M de ácido oxálico. La concentración de nitrato de bario es fija ya que a pH bajo ( menor que 4 ), precipita cuantitativamente como oxalato. Sin embargo, los nitratos de itrio y cobre, no precipitan cuantitativamente, debido a esta razón se debe probar con la concentración de ambos hasta determinar la requerida para obtener la proporción estequiométrica deseada en el precipitado. La concentración de nitrato de bario en la reacción es de 0.04 M.

Todas las soluciones acuosas usadas en este método deben ser saturadas con  $N_2(g)$  de alta pureza para eliminar el dióxido de carbono disuelto.

La coprecipitación del oxalato de itrio-bario-cobre ocurre a un pH de 3.2 sin la adición de ningún ácido o base a la reacción. Sin embargo, alcalinizando la solución con hidróxido de amonio ó hidróxido de sodio se puede conocer el efecto del pH en la precipitación de los iones metálicos . La Fig. No.1.3.B. muestra dicho comportamiento y de ella se puede concluir lo siguiente :

a) en el caso del oxalato de bario, la reacción de precipitación es cuantitativa ( aproximadamente a un 100 % ) sólo cuando el pH de la solución es menor que 4.

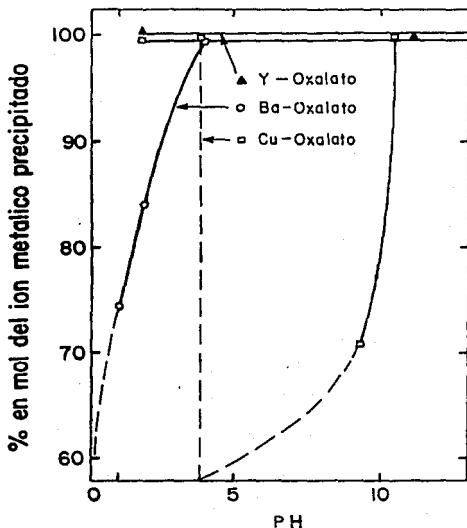


Fig. 1.3.B. % en mol de iones metálicos precipitados como función del pH en una solución de ácido oxálico.

b) a un pH de 4 se encuentra presente oxalato de cobre disuelto y a un pH de 10.3, el cobre reprecipita cuantitativamente en forma de hidróxido de cobre.

c) para un pH mayor que 10 se presenta una mezcla de coprecipitados de oxalato-hidróxido. Como oxalato sólo está presente el ion bario (aunque con un rendimiento de la precipitación muy bajo), acompañados de los hidróxidos de cobre e itrio.

d) A un pH mayor de 10 y en presencia de nitratos de cobre e itrio, el oxalato de bario no precipita.

En la Fig. No.1.3.C. se muestra que la estequiometría en la precipitación no es proporcional a la razón de concentración de los iones metálicos en la reacción. Así, aproximadamente la razón 1:1 de  $Ba^{2+}$  a  $Cu^{2+}$  en los reactivos corresponde a una razón 2:3 de bario a cobre en el coprecipitado de oxalato de itrio-bario-cobre. La razón molar de itrio a cobre en la coprecipitación resulta exactamente proporcional a la razón de concentración de itrio a cobre en los reactivos.

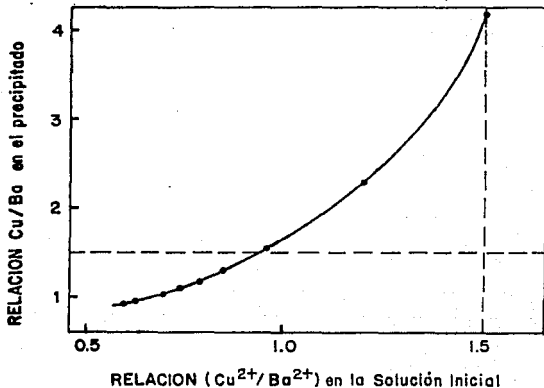


Fig. 1.3.C. Correlación entre la relación mol Cu a Ba en el precipitado y  $[Cu^{2+}]/[Ba^{2+}]$  en el reactante.

La estequiometría de los metales en la precipitación fue estimada por análisis del filtrado, usando un espectrofotómetro de absorción atómica. El secado de los polvos se lleva a cabo en aire en un intervalo de temperaturas de 750 a 900°C. La sinterización del coprecipitado se lleva a cabo entre 860 y 900°C. Durante estos tratamientos, se observa como disminuye el tamaño de partícula, lo que refleja la descarboxilación del ácido oxálico y la formación de óxidos.

Después de 8 hrs. de calcinación a 850°C, ocurre una contracción del polvo de 0.8  $\mu\text{m}$  de diámetro a 0.25  $\mu\text{m}$ . Esto refleja una descomposición completa del ácido oxálico y la formación de un óxido denso.

El estudio de difracción de rayos X de las muestras precipitadas y calcinadas por 12 horas en aire a las temperaturas de 750 y 860 °C indican una coexistencia de las fases asociadas con los siguientes compuestos,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_x$ , etc. Cuando las muestras se calcinan a 900°C durante 20 hrs. desaparece la fase de  $\text{BaCO}_3$ .

Las muestras sinterizadas a 950°C durante 6 hrs. después de calcinarse a 900°C por 20 hrs., muestran microestructuras densas con 90 a 95 % de densidad teórica.

Por otro lado las muestras bajo las mismas condiciones de sinterización pero calcinadas a 860°C durante 12 hrs., muestran una baja densidad con 80 a 85 % con una disminución relativa del tamaño de grano.

La Fig. 1.3.D. muestra los resultados del análisis termogravimétrico del coprecipitado de oxalato de itrio-bario-cobre. La descomposición del oxalato de cobre ocurre a 270°C y se observa una disminución rápida en el % en peso. Una disminución gradual, a un intervalo de temperatura de 360 a 580°C corresponde a la descomposición de los oxalatos de bario e itrio. Esta conclusión pudo establecerse en base a la comparación del análisis termogravimétrico del oxalato de itrio-bario-cobre con los de los precipitados de los oxalatos metálicos sencillos.

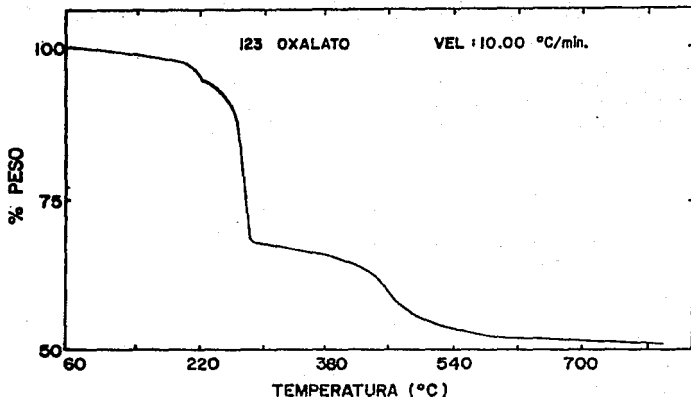


Fig. 1.3.D. Análisis TGM del coprecipitado de oxalato de itrio-bario-cobre.

Como evaluación de éste método, podemos mencionar que tiene como ventajas que a partir de él se obtienen muestras homogéneas con alta densidad relativa, es de gran sencillez experimental y con unos ensayos previos se eliminan los problemas estequiométricos, que son su desventaja principal.

#### 1.3.4. OBTENCION DE MATERIALES CERAMICOS $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , POR EL METODO SOL GEL. ( 23 )

Para éste método pueden utilizarse diferentes precursores de Cu(I) y Cu(II), junto con los alcóxidos de itrio y bario.

En un primer caso, el  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  se sintetiza a partir de una mezcla de alcóxidos metálicos, que se hidrolizan para obtener un gel. En el caso del cobre, el alcóxido generalmente empleado es el terbutóxido de cobre, presentando el metal un estado de oxidación de 1+.

Otro caso involucra la mezcla de alcóxidos de itrio y bario metálico, con el cobre en forma de acetyl acetato de cobre o acetato de cobre. En estos compuestos el cobre posee un estado de oxidación de 2+ y también se lleva a cabo una hidrólisis para obtener el gel.

Ya formado el gel por cualquiera de los procedimientos, se llevan a cabo los tratamientos habituales de calcinación y oxigenación para obtener la cerámica superconductor.

En el caso del Cu(I), se prepara como alcóxido precursor el terbutóxido de cobre  $[Cu(O-t-Bu)]_4$ . Por otro lado se emplea el isopropóxido de itrio  $Y(O-i-Pr)_3$ , y el isopropóxido de bario  $Ba(O-i-Pr)_2$ . La mezcla adecuada de los dos isopropóxidos y del terbutóxido de cobre se disuelve en una solución de tolueno que contenga el 5% de alcohol isopropílico. Posteriormente se agrega bastante agua para causar una hidrólisis completa y así convertir todos los grupos alcóxido a hidróxido, cuando éste ocurre se observa la precipitación inmediata de un sólido gelatinoso color naranja. Posteriormente el exceso de solvente se elimina a temperatura ambiente bajo vacío hasta obtener un sólido húmedo.

Este se coloca en una atmósfera de nitrógeno y enseguida se transfieren a una pequeña cuba de cuarzo que se coloca en el centro de un horno tubular. A continuación se pasa un flujo de oxígeno seco a través del sistema aumentando la temperatura lentamente hasta  $950^\circ C$  y entonces se deja por 15 min.. Después la muestra es aireada a  $600^\circ C$  por 6 hrs. antes de enfriarlo a

temperatura ambiente. El análisis de DRX en polvos, muestra que el polvo negro obtenido contiene de un 80 a un 90% de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , con una fase minoritaria de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

El fundamento de este método consiste en la hidrólisis de alcóxidos metálicos, en donde la velocidad de hidrólisis depende de la estructura química de los precursores. Los isopropóxidos de itrio y de bario son similares químicamente y sus similitudes se pueden visualizar desde el punto de vista de solubilidad y reactividad. Los alcóxidos de cobre no son fáciles de obtener. En el estado de oxidación monovalente muchos de estos compuestos son inestables, lo que no ocurre con el  $[\text{Cu}(\text{O}-t\text{-Bu})]_4$ , que fue empleado en el proceso descrito anteriormente.

Para el estado de oxidación divalente, se conoce el alcóxido  $\text{Cu}(\text{O}-\text{Me})_2$ , que es un polímero sólido e insoluble y por lo tanto no utilizable en este caso.

El acetato de cobre y el acetyl acetato de cobre son precursores de cobre II empleados en la formación de geles para preparar cerámicas superconductoras. El solvente primario más empleado es el etilenglicol.

El reactivo de cobre, ya sea el acetato o el acetyl acetato, se adiciona a una mezcla de bario metálico, isopropóxido de itrio y suficiente solvente 2-etoxietanol, de modo tal que la combinación en % en peso sea alrededor de un 10 al 20%. Aunque el  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$  es insoluble en 2-etoxietanol, se disuelve cuando se combina con los otros reactivos. Por otro lado, el empleo de acetato de cobre, da lugar a la formación inmediata de un material gelatinoso que posee una gran cantidad de isopropóxido de itrio sin disolver. Las soluciones formadas usando  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$  son azul oscuras, visualmente homogéneas y no viscosas. Estas muestras se calientan a  $60^\circ\text{C}$  durante 20 min., se dejan enfriar y reposar por algunas horas y entonces se observan pequeñas partículas café precipitadas de la solución. Posteriormente las soluciones se someten a una hidrólisis completa ó parcial. En la hidrólisis completa se agrega agua durante 30 min. y se observa un cambio de color de azul a verde. Las soluciones parcialmente hidrolizadas (la cantidad de agua agregada corresponde al 10% de la requerida para la hidrólisis total) no tienen un cambio notable en su

viscosidad y experimentan un cambio de color también de azul a verde.

Posteriormente el gel verde se trata usando el mismo proceso de secado y calcinado descrito anteriormente. Durante la pirólisis de una muestra hidrolizada completamente, puede ocurrir explosión dentro del horno. Esto quizá se debe a la formación de peróxidos orgánicos causados por la oxidación del solvente residual en la presencia de un catalizador de oxidación tal como  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ . En cambio, las muestras hidrolizadas parcialmente no experimentan reacciones violentas durante los tratamientos de pirohidrólisis. Estas soluciones son por tanto las más adecuadas para preparar películas superconductoras. Para ello se emplea el método de recubrimiento giratorio en el que se realiza un mezclado homogéneo en aire sobre un sustrato de titanato de estroncio como se describe más adelante.

La Fig. 1.3.F. muestra la estructura molecular de los diferentes precursores del óxido de cobre.

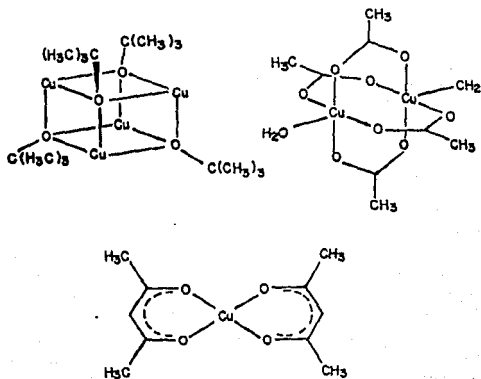


Fig. 1.3.K. Estructura molecular de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{o-t-bu})]_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{O-Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$  y  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ .



Para la preparación de películas delgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , por el método de recubrimiento giratorio se opera de la siguiente manera:

Un cristal del sustrato de  $\text{SrTiO}_3$  se limpia con acetona y se coloca en un equipo de recubrimiento giratorio. Posteriormente, se gotea en el centro del sustrato una solución parcialmente hidrolizada de 2-etoxietanol,  $\text{Y}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{Et})$  y  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ . Enseguida el sustrato se rota a 500 rpm hasta que el flujo del goteo alcanza los bordes del sustrato. Este proceso se repite varias veces para completar la formación de películas. Posteriormente las muestras se secan a  $60^\circ\text{C}$  durante 10 min, observándose una fractura de la película formada durante este tiempo, y después se someten a un flujo de oxígeno a  $975^\circ\text{C}$  por 5 min. A continuación, las películas se enfrían, después se calientan nuevamente a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hr. y se vuelven a enfriar hasta temperatura ambiente.

En esta etapa las muestras son negras, rugosas, quebradizas y el espesor se estima en varios cientos de micrómetros.

Los datos de DRX, indican que las películas cristalizan orientadas al eje b en posición normal a la superficie del sustrato.

Las medidas de resistencia contra temperatura ( Fig. 1.3.F. ), muestran el comportamiento semiconductor alrededor de la temperatura crítica. A 92 K comienza a perderse abruptamente la resistencia, pero la pendiente de la curva disminuye a temperaturas más bajas, así que el estado final superconductor se extiende hasta 50-40 K.

Estos experimentos están siendo mejorados, optimizando la técnica de recubrimiento giratorio, para minimizar la fractura y asegurar una completa eliminación de los orgánicos. En trabajos posteriores recientes<sup>(1)</sup> se ha encontrado que a velocidades más altas de ( 3000 rpm ), se generan películas que no se rompen después del secado. También se ha observado que la ruptura puede eliminarse si el complejo de 2-etilhexanoato de Y, Ba y Cu, presentan un grosor menor de 1  $\mu\text{m}$ .

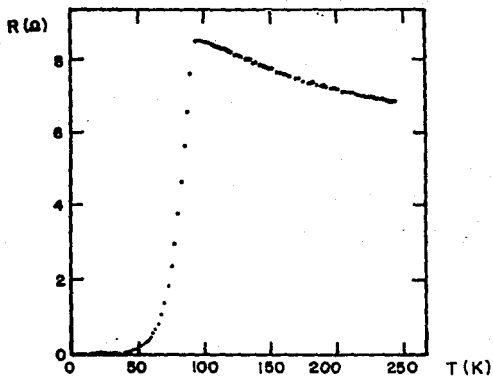


Fig. 1.3.F. Comportamiento de la Resistencia contra la Temperatura de películas finas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  preparadas sobre  $\text{SrTiO}_3$ .

Como conclusión se puede mencionar que el desarrollo películas delgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , sobre  $\text{SrTiO}_3$  a partir de una solución parcialmente hidrolizada de 2-etixietanol, isopropóxido de itrio,  $\text{Ba}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2$  y  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ , aparece como un método viable.

Haciendo una comparación de los diferentes precursores de cobre, se puede establecer que el alcóxido de  $\text{Cu}(\text{I})$  es más difícil de manejar que el acetil-acetonato de  $\text{Cu}(\text{II})$ , debido a que es muy sensible al aire. En general, se considera como el mejor precursor, el  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ .

1.3.5. OBTENCION DE FIBRAS SUPERCONDUCTORAS DEL TIPO  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  POR EL METODO DE SOL GEL ( 22 ).

Este proceso de sol gel provee una ruta atractiva para la preparación de óxidos superconductores, obteniendo como producto final un polvo muy homogéneo.

Los materiales cerámicos se preparan a partir de una solución ácida de acetatos metálicos a un pH controlado. La solución inicial se concentra por evaporación para obtener una solución viscosa y transparente, de la cual pueden extraerse las fibras de gel.

En un proceso típico se disuelven 2.12g de acetato de itrio tetra hidratado, 3.2g de acetato de bario y 3.41g de acetato de cobre, en 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente. Posteriormente el pH se ajusta a 6 con hidróxido de amonio. En seguida la solución se calienta a  $60^\circ\text{C}$  para evaporarla y concentrarla.

La fibra del gel se extrae a partir de la solución viscosa resultante por inmersión de un tubo de vidrio dentro de la solución y drenado de abajo hacia arriba. Después de tres días, resulta un gel azul transparente acompañado de la pérdida de un 90% en volumen del solvente. El gel se seca a  $90^\circ\text{C}$  en un vacuómetro durante 1.5 hrs. Finalmente, se calienta en aire, empleando charolas de platino.

Las fases identificadas por DRX para los productos calentados a una velocidad de  $5^\circ/\text{min}$  a varias temperaturas y posteriormente enfriados lentamente, se enlistan en la tabla 1.3.II.

El Cu y  $\text{Cu}_2\text{O}$  están presentes aproximadamente a los  $200^\circ\text{C}$  y el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  se forma alrededor de los  $300^\circ\text{C}$ , cambiando a carbonato de bario a  $450^\circ\text{C}$  como resultado de la descomposición de los acetatos. De esta manera, el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , y  $\text{CuO}$  aparecen a partir de los  $400^\circ\text{C}$  y a temperaturas más altas se forma el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a través de una reacción en estado sólido.

TABLA 1.3.II.

TEMPERATURA °C	FASES
90	Amorfo
230	Cu, Cu <sub>2</sub> O
340	Cu, Cu <sub>2</sub> O, Ba(OH) <sub>2</sub>
450	CuO, BaCO <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
600	CuO, BaCO <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
750	CuO, BaCO <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
910	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>

La Fig. 1.3.E. muestra el espectro de difracción de rayos X de materiales derivados de un gel, calentando a una velocidad de 5°/min a 750, 800 y 910°C con un tratamiento isotérmico de 19 hrs. y enfriados hasta temperatura ambiente dentro del horno. El esquema de los productos preparados a través de una reacción convencional es también mostrado en esta figura.

Los resultados obtenidos al comparar los tratamientos requeridos para obtener la fase superconductor a partir del método sol gel y del modo convencional muestran que la fase de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> no se forma a 750°C para muestras preparadas por el método convencional, pero sí se forma en la muestra derivada del gel. Esto indica una ventaja del método sol-gel sobre el convencional ya que las temperaturas empleadas pueden ser menores.

La dependencia de la resistencia eléctrica contra la temperatura indica que las muestras tratadas a 910°C por 5 hrs., con una velocidad de calentamiento de 5°/min. y enfriadas lentamente en el horno dan lugar a un producto superconductor con una T<sub>c</sub> de 93 K.

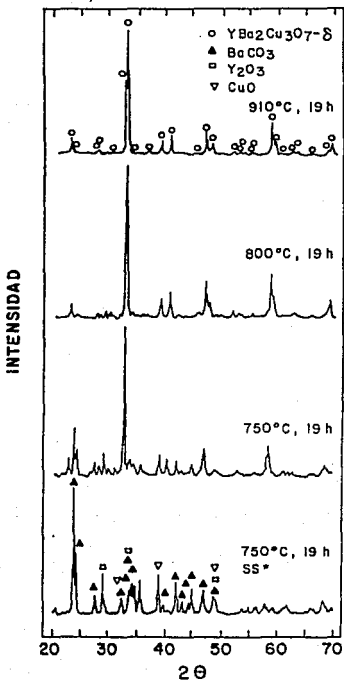


Fig. 1.3.E. Espectros de DRX para un producto derivado del gel, calentado a una velocidad de 5°/min a 750, 800 y 910°C, durante 19 hrs. y enfriado en el horno.

\*SS muestra preparada empleando el método convencional por reacción en estado sólido.

Sin embargo, Los productos obtenidos por tratamiento de los polvos a  $800^{\circ}\text{C}$  no presentan buenas propiedades superconductoras, aunque la fase principal es  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Este comportamiento puede deberse a una inadecuada estructura cristalina que se manifiesta en la ausencia del doblete en el pico de la difracción principal a  $2\theta = 32.8^{\circ}$ .

Las fibras obtenidas a partir del gel poseen diámetros desde  $5\mu\text{m}$  a  $2\text{ mm}$ . Como ya se mencionó anteriormente, se extraen de la solución viscosa de acetato antes de la gelación y pueden alcanzar una longitud de hasta  $50\text{ cm}$ .

Al calentar las fibras, se observa en algunos casos un inflamiento del gel alrededor de los  $200^{\circ}\text{C}$  y como consecuencia la fibra adquiere una estructura hueca.

Como evaluación de éste método, podemos decir que presenta una sencillez experimental aceptable, pueden obtenerse compuestos muy homogéneos con una  $T_c$  bien definida, y la importantísima ventaja que tiene en la obtención de fibras de pequeño diámetro con aplicaciones tecnológicas enormes.

#### 1.4. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LA PREPARACION DE MATERIALES SUPERCONDUCTORES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . ( 24 )

El análisis termogravimétrico (ATG), es una técnica muy importante que se utiliza para estudiar los cambios de masa que puede sufrir un compuesto cuando se somete a un proceso térmico registrándose las variaciones de peso en función de la temperatura. La medida de la variación de peso junto con la determinación de la temperatura a la que se produce, da una información valiosa para el estudio de la naturaleza del cambio que experimenta la muestra. Es por ello que es una herramienta poderosa en el estudio de los cambios que sufre un compuesto como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  durante los tratamientos térmicos a que se somete.

Debido al interés de este tipo de ensayos, para el presente trabajo, se describen a continuación los resultados de los análisis termogravimétricos reportados por y (24) para muestras superconductoras preparadas por una reacción en estado sólido de una mezcla con una relación molar 1/2 de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 2  $\text{BaCO}_3$  y 3  $\text{CuO}$  en una termobalanza. Las muestras se sometieron a tres tratamientos térmicos subsecuentes a las temperaturas que se mencionan a continuación :

- a) 860, 900 y 950°C, muestra I
- b) 900 y 950°C, muestra II
- c) 950°C, muestra III

Los diferentes tratamientos, ayudan a visualizar que las características finales de estos materiales son función del camino del tratamiento térmico. De éste también va a depender la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de las muestras, lo cual modifica la coordinación alrededor de los átomos de cobre.

Las muestras finales fueron caracterizadas realizando análisis de DRX, IR y haciendo medidas de resistividad.

Paralelamente a estos ensayos, la cantidad de oxígeno presente en las muestras tratadas térmicamente, fue determinada por el método iodométrico modificado que se describe en el punto 1.6.

De una mezcla homogeneizada con una relación molar de 1/2 de  $Y_2O_3$  (secado a  $750^\circ C$  durante 3 hrs.), 2  $BaCO_3$  y 3  $CuO$  para dar una proporción estequiométrica 1:2:3, los autores tomaron muestras de 300mg que fueron empastilladas y tratadas en una termobalanza según se indica a continuación :

a) Muestra I tratamiento a 860, 900 y  $950^\circ C$ ,

Los datos que describen el comportamiento de esta muestra, se resumen en la Fig. 1.4.A. y en la tabla 1.4.I.

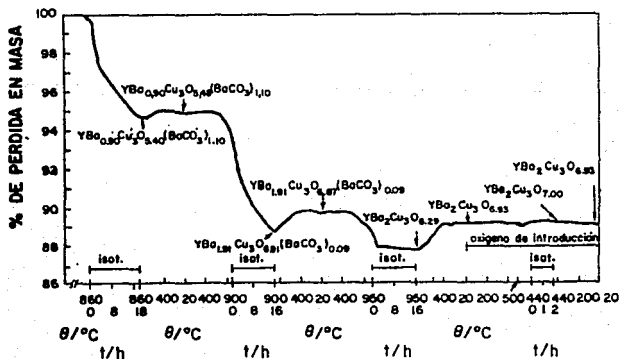


Fig.1.4.A. Curva TG de la formación de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , realizando tratamientos isotérmicos subsecuentes a 860, 900 y  $950^\circ C$ , además de una oxigenación a  $535^\circ C$ .



Tabla 1.4.I. Productos de reacción obtenidos a partir de la mezcla  $1/2 \text{ Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  ( 1:2:3 ), después de llevar a cabo los diferentes tratamientos térmicos.

TIEMPO DE A PARA LA TEMP. DE SINT.	TEMP DE SINT.	TIEMPO PARA ENFRIAR A LA TEMPERATURA AMBIENTE (HRS)	COMPOSICION NOMINAL DE LA MUESTRA
5.5	860	6.5	$\text{YBa}_{0.09}\text{Cu}_3\text{O}_{5.48}(\text{BaCO}_3)_{1.10}$
2.0	900	5.0	$\text{YBa}_{1.91}\text{CuO}_{6.87}(\text{BaCO}_3)_{0.09}$
2.5	950	8.0	$\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.93}$
3.0	440	4.0	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$

En el comienzo la pérdida de masa de la muestra se inicia alrededor de los  $750^\circ\text{C}$  y es significativa a  $860^\circ\text{C}$ . Después de 18 hrs. de un tratamiento isotérmico a esta temperatura, la composición nominal de la muestra fue  $\text{YBa}_{0.9}\text{Cu}_3\text{O}_{5.4}(\text{BaCO}_3)_{1.1}$ . Se puede observar que el  $\text{BaCO}_3$  no se descompone totalmente en estas condiciones ( de 2 moles iniciales, solo 0.9 ). Este comportamiento es de esperarse ya que el  $\text{BaCO}_3$  puro se descompone a temperaturas mayores que  $950^\circ\text{C}$ . A continuación se llevó a cabo un proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente a lo largo de 6.5 hrs. En este proceso la masa de la muestra se elevó, debido a una absorción de oxígeno y se obtuvo una composición nominal de  $\text{YBa}_{0.9}\text{Cu}_3\text{O}_{5.48}(\text{BaCO}_3)_{1.1}$ .

Posteriormente la muestra se calentó a lo largo de 2 hrs. hasta una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  y se dejó a esta temperatura por 16 hrs. más. La curva termogravimétrica muestra pérdidas significativas de peso de la muestra y la composición nominal en esta etapa pasa a  $\text{YBa}_{1.91}\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}(\text{BaCO}_3)_{0.09}$ , lo que indica que aún en este punto una pequeña cantidad de carbonato de bario ( 0.09 moles de un

inicial de 2 ) no se ha descompuesto. En el proceso de enfriamiento a la temperatura ambiente, la composición de la muestra cambia a  $YBa_{1.91}Cu_3O_{6.87}(BaCO_3)_{0.09}$ .

Posteriormente, el tratamiento isotérmico se lleva a cabo a  $950^{\circ}C$  durante 16 hrs. La finalidad de esta etapa es completar la descarbonatación, aunque simultáneamente ocurre una pérdida parcial de oxígeno, que da como resultado el que la composición nominal final de la muestra sea  $YBa_2Cu_3O_{6.29}$ . Sin embargo durante el siguiente proceso de enfriamiento lento ( 8 horas ) hasta temperatura ambiente, el oxígeno se reabsorbe hasta la saturación y la fórmula de la muestra en este punto es  $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ .

Finalmente, después del tratamiento térmico de la muestra I, ésta es recocida en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de  $535^{\circ}C$  por un tiempo de 3 hrs., dejando a  $440^{\circ}C$  por un tiempo de 2 hrs y enfriando lentamente a temperatura ambiente. Esta parte indica una pequeña absorción de oxígeno que ocurre lentamente a una temperatura de  $440^{\circ}C$ . Sobre ésta temperatura la masa es constante y aproximadamente a los  $500^{\circ}C$  se lleva a cabo una desorción de oxígeno. El enfriamiento lento de una muestra desde  $535^{\circ}C$  hasta la temperatura de  $440^{\circ}C$  y un recocido a  $440^{\circ}C$  por 2 hrs., indica que la absorción es óptima y la composición en este punto es  $YBa_2Cu_3O_7$ . El enfriamiento desde  $440^{\circ}C$  a la temperatura ambiente propicia que el oxígeno sea desorbido a un nivel en que la composición final es nuevamente  $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ .

En otros experimentos se encontró que la descarbonatación completa de la muestra es posible por un tratamiento isotérmico a  $900^{\circ}C$  durante 72 hrs. En el intervalo de 900 a  $950^{\circ}C$ , se descompone la última porción del carbonato de bario y ocurre simultáneamente una oxigenación parcial de la muestra.

La Fig. 1.4.A. muestra la región del tratamiento con oxígeno en la curva de ATG, el intervalo de (  $20-535-20^{\circ}C$  ), indica que la muestra tiene 7 átomos de oxígeno. La estabilidad de éste compuesto es función de la temperatura y el intervalo de

temperatura óptima es de 440-300°C. Sin embargo, como ya se mencionaba anteriormente, el sistema se estabiliza a un nivel de oxígeno de 6.93 átomos, al enfriar en aire.

b) Muestra II tratamiento a 900 y 950°C,

El análisis TG que describe el comportamiento de esta muestra, se describe en la Fig. 1.4.B.

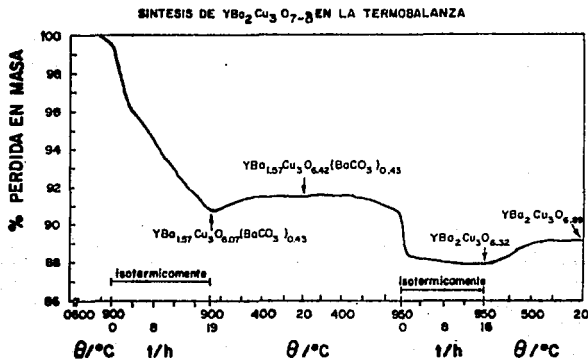


Fig. 1.4.B. Curva TG de la formación de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , realizando un tratamiento isotérmico a 900 y 950°C en aire.

El tratamiento isotérmico a 900°C por 19 hrs., produce una muestra de composición nominal  $YBa_{1.57}Cu_3O_{6.07}(BaCO_3)_{0.43}$  y el enfriamiento a temperatura ambiente, revela la absorción de oxígeno, quedando una composición de  $YBa_{1.57}Cu_3O_{6.42}(BaCO_3)_{0.43}$ . Una descarbonatación completa y una desoxigenación parcial se

consiguen realizando un tratamiento isotérmico a 950°C durante 16 hrs. más. En este punto la fórmula calculada de la muestra es  $YBa_2Cu_3O_{6.32}$  que corresponde a una composición muy parecida a la muestra I en el mismo punto.

La reabsorción de oxígeno para obtener el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6.89}$  se consigue por enfriamiento lento a temperatura ambiente por 9 hrs. El tratamiento térmico de la muestra II fué llevada a cabo también en una atmósfera de oxígeno. Este tratamiento cambia las propiedades de los superconductores ya que mejora la  $T_c$  por 1 K.

c) Muestra III tratamiento a 950°C

El tratamiento isotérmico a 950°C durante 20 hrs. se muestra en la Fig. 1.4.C. Este primer paso indica que la muestra posee una composición nominal  $YBa_{1.90}Cu_3O_{6.40}(BaCO_3)_{0.10}$  y posteriormente por enfriamiento lento a temperatura ambiente, se observa una absorción de  $O_2$  para dar la fórmula  $YBa_{1.90}Cu_3O_{6.77}(BaCO_3)_{0.10}$ .

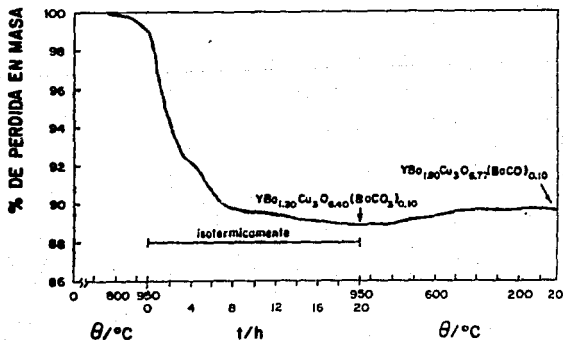


Fig. 1.4.C. Curva TG de la formación de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , con un tratamiento isotérmico en aire a 950°C.

Este último compuesto fué sometido a DRX e IR, ambos estudios revelan la presencia de pequeñas cantidades de carbonato de bario sin descomponer. El análisis de IR muestra una fuerte absorción en la región de  $1400\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del ión  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Paralelamente las muestras fueron repetidas y sometidas a una atmósfera de oxígeno. En éste caso las muestras fueron descarbonatizadas por completo y los estudios de DRX, mostraron la presencia de la fase ortorrómbica en las muestras y una Tc de 91 K.

La fase verde  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , se encontró en las muestras tratadas en atmósferas de aire y oxígeno.

Varias muestras fueron calentadas directamente a la temperatura de  $950^\circ\text{C}$  y calcinadas isotérmicamente a esta temperatura. Un primer paso duró 24 hrs. y el segundo 16 hrs ; después de enfriamiento a temperatura ambiente, los patrones de DRX indicaron la presencia de la fase ortorrómbica pero el espectro de IR reveló la presencia del ión carbonato sin descomponer.

El proceso reactivo de la mezcla de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{CuO}$  (1:2:3), es por tanto una función de la temperatura y el tiempo.

El tratamiento isotérmico de la muestra III sin pretratamiento, no es adecuado ya que se obtiene una mala calidad de pastillas superconductoras. Como consecuencia la descomposición del carbonato de bario no es completa y se forman pequeñas cantidades de la fase verde  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Contrariamente, la muestra I presenta la mejor calidad ya que la transición superconductoras y la respuesta diamagnética varían dentro de 1 K.

A las muestras I y II se les determinó el contenido de oxígeno, haciendo uso del método iodométrico modificado ( 25 ). Los valores fueron de 6.87 y 6.88 respectivamente.

La temperatura crítica depende de la resistencia de las muestras tratadas. La Fig. 1.4.D. muestra el comportamiento de las muestras I y II, donde se grafica Tc contra resistencia. El valor normalizado para ambas muestras es de 100 K, sin embargo, debe hacerse notar que la transición superconductoras ocurre a una temperatura menor para la muestra II en comparación con la I.

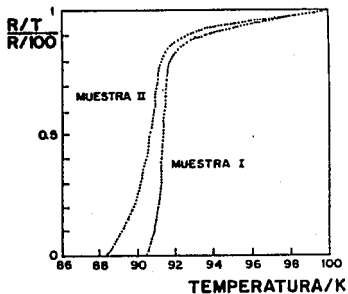


Fig. 1.4.D. Resistencia normalizada de las muestras I y II contra la temperatura en la región de transición.

Una evidencia más drástica para visualizar las propiedades superconductoras de una muestra, pueden extraerse de la curva de susceptibilidad magnética mostrada en la Fig. 1.4.E. para las muestras I y II.

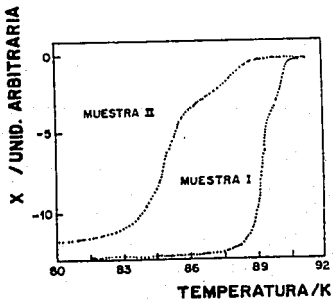


Fig. 1.4.E. Curva de susceptibilidad magnética de las muestras I y II contra la temperatura en la región de transición.

### 1.5. REDUCCION DE OXIDOS METALICOS EN ATMOSFERAS DE HIDROGENO

Las reacciones del oxígeno con los metales son exotérmicas, la cantidad de calor desprendido por átomo gramo de oxígeno reaccionante es una medida directa de la estabilidad térmica del óxido formado. En la siguiente tabla ( 26 ) se dan los valores de la entalpías de formación de distintos compuestos metálicos oxigenados. En ella, para una menor entalpía de formación ( en valor absoluto ) corresponde un óxido más fácilmente reducible.

TABLA 1.5.I

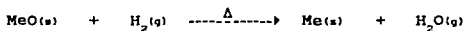
BaO	-226.0	Kcal/mol
CaO	-152.0	"
MgO	-144.0	"
SrO	-141.0	"
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-133.0	"
TiO <sub>2</sub>	-109.0	"
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-90.0	"
ZnO	-83.0	"
SnO <sub>2</sub>	-69.0	"
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-66.0	"
CdO	-61.0	"
NiO	-58.0	"
CoO	-57.0	"
PbO	-52.0	"
Cu <sub>2</sub> O	-40.0	"
CuO	-38.5	"
HgO	-22.0	"
Ag <sub>2</sub> O	-7.0	"

Así, el óxido de plata, se descompone al calentarlo en atmósfera inerte a 190°C ; el óxido de mercurio (II) libera oxígeno a 450°C. Los óxidos situados encima del óxido de mercurio II en el cuadro, son progresivamente más resistentes a la descomposición térmica, por lo tanto las condiciones requeridas para obtener oxígeno y el

metal libre, serán más drásticas. De tal suerte que además de aplicar calor, deberá emplearse un agente reductor como carbono, hidrógeno ó aluminio. El grado en que ocurren estas reacciones, está relacionado con la posición de cada óxido en la tabla anterior. Los óxidos de la parte inferior de la tabla reaccionan tan noblemente que el calentamiento de éstos compuestos con hidrógeno es causa frecuente de explosiones. El óxido de estaño (IV) se reduce en presencia de hidrógeno a una temperatura relativamente alta, aproximadamente 600°C, en cambio hay compuestos como el óxido de zinc que incluso a temperatura de 1600°C y en presencia del mismo gas, sólo se reducen parcialmente. El aluminio en polvo puede reducir a todos los óxidos enlistados, desde la parte inferior hasta al TiO<sub>2</sub>, inclusive.

Los óxidos por encima de éste último son marcadamente estables y difícilmente se pueden descomponer. En general, se puede establecer qué la entalpía de formación de un óxido metálico nos indica bajo qué condiciones se puede descomponer.

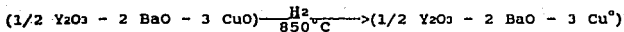
La reducción de un óxido metálico con hidrógeno ocurre mediante la siguiente reacción general:



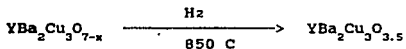
Puesto que el cambio de entropía en la reacción no debe ser significativo, puede pensarse, en primera aproximación, que la reacción es termodinámicamente posible siempre que la entalpía de formación del agua ( -57.79 K cal/ mol ), sea más negativa que la entalpía de formación del compuesto. En otros casos, cuando la entalpía de formación del agua sea menos negativa que la del óxido no será posible una reducción.

En el caso de las cerámicas superconductoras del tipo YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, de los tres compuestos que forman los productos de partida solamente el CuO es reducible mediante tratamiento térmico con hidrógeno a alta temperatura y resulta ser experimentalmente el único que se reduce. Así, los productos esperados después de la hidrogenación a 850°C de una mezcla 1/2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 BaO y 3 CuO deben ser cobre metálico, óxido de itrio y óxido de bario.





Una transformación equivalente para el compuesto 1:2:3, podría representarse por la ecuación siguiente. El compuesto reducido presentaría una estequiometría nominal mínima de 3.5 para el oxígeno que se correspondería con el inicialmente asociado al itrio y bario.



Como se verá más adelante, el producto de reducción no es el representado en esta ecuación, sino una mezcla de óxidos de bario e itrio con cobre metálico, con una composición global próxima a la del compuesto indicado.

DETERMINACION IODOMETRICA DEL CONTENIDO DE OXIGENO  
EN CUPRATOS METALICOS

1.6.1. INTRODUCCION

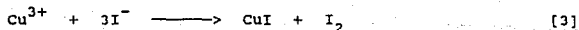
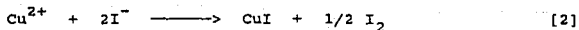
La reducción de superconductores cerámicos de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  en atmósfera de hidrógeno funciona adecuadamente para determinar el contenido de oxígeno en dichos materiales, pero no es aplicable para otros compuestos ya que en cada caso se requieren de condiciones específicas diferentes.

Por todo ello se decidió, como complemento del anterior, poner a punto otro método más general, aplicable a las distintas muestras con las que se trabaja en nuestros laboratorios y que a su vez sirviera como método de contraste del primero. Para ello se eligió el método de Winkler modificado (27) que cubre con los requerimientos mencionados y que será el que se describa a continuación.

1.6.2 Descripción del Método.

El método empleado es el desarrollado por Nazzari y colaboradores del Centro de Investigaciones de Almaden de la IBM, (28) que es a su vez una modificación de la titulación iodométrica para la determinación del grado de oxidación de compuestos con óxidos de cobre.

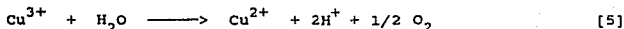
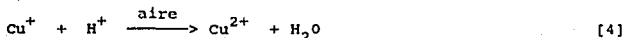
La titulación directa se realiza disolviendo el compuesto en atmósfera inerte en una solución ácida en presencia de un exceso de ioduro de potasio (KI). En estas condiciones ocurren una o varias de las reacciones siguientes, según el grado de oxidación del cobre en la muestra:



Como se deduce de estas reacciones todo el  $\text{Cu}^+$  presente en la muestra precipitará como  $\text{CuI}$ , sin producir la liberación de yodo neutro ( $\text{I}_2$ ). Por el contrario, si en la muestra existe una concentración dada de  $\text{Cu}^{2+}$  y/o  $\text{Cu}^{3+}$  se liberará una cantidad de  $\text{I}_2$  directamente proporcional al grado de oxidación del cobre superior a  $\text{Cu}^+$ . La cantidad de  $\text{I}_2$  liberada se determina usando una técnica analítica estándar como es la titulación con tiosulfato de sodio usando almidón como indicador, (29).

En el método modificado se hace una determinación relativa del grado de oxidación del cobre. Para ello se realiza en primer lugar una valoración de una alícuota de la muestra en idénticas condiciones a las que se acaba de describir. El volumen de la disolución de tiosulfato utilizado en la valoración del  $\text{I}_2$  liberado se anota y se le denomina  $V_1$ .

A continuación se toma otra alícuota de la misma muestra y se disuelve igualmente en medio ácido, pero al aire y en ausencia de KI. En estas condiciones todo el cobre contenido en la muestra pasa a  $\text{Cu}^{2+}$  según las siguientes reacciones:



Enseguida se añade un exceso de KI al medio con lo que ocurre la reacción [2] y se valora el  $\text{I}_2$  liberado con tiosulfato según se detalla más adelante. Se anota el volumen gastado de la solución de tiosulfato y se le denomina  $V_2$ .

Comparando los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  puede conocerse el grado de oxidación de la alícuota valorada en primer lugar (que representa el grado de oxidación real de la muestra) con el de la segunda. Como el de esta última se hizo experimentalmente igual a 2+ la relación entre ambos volúmenes nos dará el grado de oxidación relativo a 2. La fórmula empleada para ello es:

$$p = \frac{(V1/W1)}{(V2/W2)} - 1 \quad [6]$$

donde V1 y V2 han sido ya definidos y W1 y W2 son los pesos de las alicuotas correspondientes. Un valor positivo de p indica que tanto el grado de oxidación de la muestra es superior a 2, mientras que un p negativo indica que tanto el grado de oxidación es inferior a 2.

CAPITULO II  
EQUIPO Y METODOLOGIA

2.1 Descripción del equipo

A continuación se enumera el equipo empleado durante la experimentación, mencionando sus principales características.

a) MUFLA DE 1100°C

marca Felisa

modelo 351-D

características: rango de calentamiento de 100°C a 1100°C.

b) BALANZA DIGITAL

marca Sartorius

modelo R 160P Research

características: sensibilidad 10 µg, precisión 20 µg  
y capacidad de 160 gr.

c) DESECADOR

marca Wheaton USA

características: cierre de vacío, diámetro de 15 cm,  
capacidad de 2 lbs.

d) COMPRESORA-EVACUADORA

marca Cole Parmer

modelo 7059-40

características: vacío máximo 30 mmHg, presión positiva  
máxima

10 plg. Hg. plg. Hg.

**e) MORTERO DE PORCELANA**

características: diámetro de 7.8 cm, altura del pistilo 10 cm.

**f) MORTERO DE ONIX**

características: diámetro de 5 cm, con 3 cm. de altura.

**g) NAVECILLAS DE ALUMINA**

características: 7 cm de largo, 1 cm de ancho y 0.7 cm de profundidad.

**h) VARILLAS DE VIDRIO**

características: 30 y 50 cm de largo y 0.5 cm de diámetro.

**i) ESPATULAS**

forma convencional, material: acero inoxidable

**j) MULTIMETRO DIGITAL**

marca Fluke

modelo 27942

características, sensibilidad de 3 1/2 dígitos.

**k) VARIAC**

Modelo W 10

características, entrega de 0-120 Volts de corriente alterna lo que permite una amplia gama de temperaturas de trabajo.

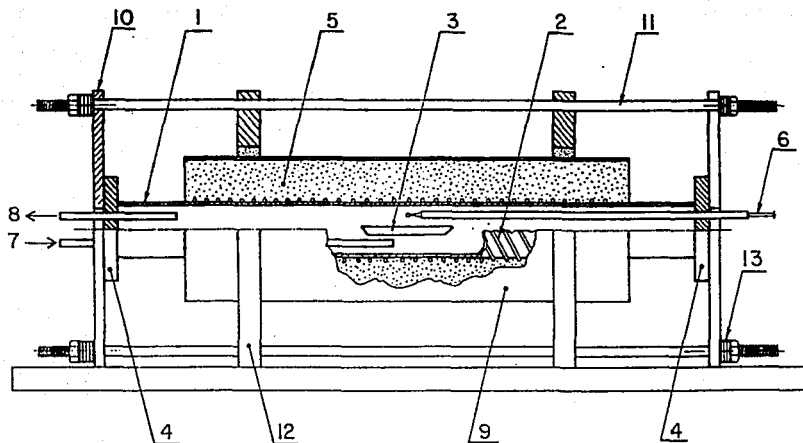
1) EURETA DE 50 ml, sensibilidad : 0.1 ml.

- m) MATRAZ DE TRES BOCAS, 250 ml.
- n) COLUMNA DE INYECCION DE REACTIVOS Y GAS DE 100 ml.
- o) PIPETAS VOLUMETRICAS DE 10 ml.
- p) SOPORTE UNIVERSAL Y PINZAS
- q) PARRILLA ELECTRICA CON AGITACION MAGNETICA.
- r) HORNO DE CUARZO

En la figura No. 2.1.A., se indican las partes que constituyen el horno de cuarzo. A continuación se enumeran cada una de ellas y se describen sus características.

- 1.- Tubo de cuarzo : mide 63 cm de largo, 3 cm de diámetro exterior, 2.4 cm de diámetro interior y 3 mm de espesor.
- 2.- Resistencia eléctrica : la resistencia calefactora del horno es de alambre de Kantal, con diámetro de 1mm y resistencia de 12.7 Ohms. Va enrollada sobre la parte externa del tubo, a la cual se fija mediante cemento refractario. El tramo del tubo sometido a calentamiento directo de la resistencia es de 52 cm.
- 3.- Navecilla de cerámica : descrita en el punto g.
- 4.- Tapas de teflón : con ellas se obtiene un sello hermético del horno. Miden 5 cm de diámetro y 0.8 cm de espesor. En la Fig. 2.1.B., se presenta un croquis de las mismas indicándose sus dimensiones. La tapa del lado izquierdo cuenta con dos orificios centrales y la tapa del lado derecho con uno, además cada una de ellas posee una caja circular por medio de la cual se embonan al tubo de cuarzo.

## HORNO TUBULAR DE ATMOSFERA CONTROLADA



1-TUBO DE CUARZO FUNDIDO  
2-RESISTENCIA ELECTRICA  
3-NAVECILLA DE CERAMICA  
4-TAPA DE TEFLON  
5-AISLANTE TERMICO

6-TERMOPAR  
7-ENTRADA DE GAS  
8-SALIDA DE GAS  
9-RECUBRIMIENTO LAM.  
DE ALUMINIO  
10-PLACA DE ALUMINIO

11-BARRA DE LATON  
12-SOPORTE DE MADERA  
13-ANILLOS DE NEOPRENO



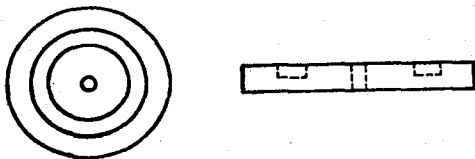


Fig. 2.1.B. Representación esquemática de una tapa de teflón

5.- Aislante térmico ó manta de Fiber-Frast : rodea al tubo de cuarzo y posee una conductividad térmica de  $0.06 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ . El aislante tiene aproximadamente 6 cm de grosor y cubre 52 cm a lo largo del tubo.

6.- Termopar : los alambres del termopar son de Ni/Cr y Ni/Al, cubiertos de fibra de vidrio. El intervalo de medición es de  $20^\circ\text{C}$  a  $1350^\circ\text{C}$ . La respuesta del termopar es de 45 mA por  $^\circ\text{C}$  y para su montaje en el horno se introduce en una varilla de cerámica .

7.- y 8.- Entrada y salida de gas : son tubos de cerámica para la conducción de gases reactivos. El tubo 7 mide 30 cm de largo, 0.4 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor de pared. El orificio central por donde circulan los gases mide 1 mm de diámetro. El tubo 8 mide 14.5 cm de largo y las demás dimensiones son iguales que las del tubo 7.

9.- Lámina de aluminio : mide 52 cm de ancho por los mismo de largo, se emplea para cubrir al aislante térmico.

10.- Placas o tapas de aluminio : se representan en la figura No. 2.1.C., su función es apretar las tapas de teflón contra el tubo de cuarzo, con lo que se consigue la hermeticidad del horno. Tienen forma cuadrada, miden 25 cm de lado, poseen un espesor de 0.6 mm y tienen 5 perforaciones circulares. La perforación central mide 2.6 cm. de diámetro, las demás se localizan próximas a los vértices de la tapa y miden 1.3 cm de diámetro. La perforación central permite el paso de los tubos de conducción del gas y del termopar. Las perforaciones laterales dejan pasar las barras de apriete del latón.

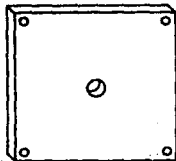


Fig. 2.1.C. Representación esquemática de una tapa de aluminio.

11.- Barras de apriete : están elaboradas de latón, miden 75 cm de largo, 0.7 mm de diámetro y poseen 5 cm de cuerda en sus extremos. El apriete contra las tapas de aluminio se realiza con las correspondientes tuercas, introduciendo rondanas y anillos de neopreno con la finalidad de absorber la dilatación térmica del tubo de cuarzo.

12.- Soportes del Horno : la figura No. 2.1.D., presenta una vista frontal de los mismos. Están construidas de madera, forrada con formica y su forma es cuadrada, miden 25 cm de lado y poseen un espesor de 2.2 cm. Al igual que las tapas de aluminio tienen 5 perforaciones, la central mide 17 cm de diámetro y las de los vértices 1.3 cm. A través del agujero central pasa el tubo de cuarzo con su correspondiente aislamiento térmico y a través de

los laterales pasan las barras de latón. Estos soportes descansan en una base que mide 1 m de longitud, 25 cm de ancho, 2.5 cm de espesor y están elaboradas con el mismo material que los soportes.

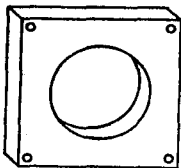


Fig. 2.1.D Soportes del Horno de cuarzo, se presenta una vista frontal de los mismos.

Ya vistas las partes que forman el horno de cuarzo, se hace a continuación una descripción del mismo de manera conjunta.

El tubo de cuarzo (1) está rodeado por el aislante térmico (5), Fiber Frax, que forma una especie de colchón de aproximadamente 6 cm de grosor. Sobre él se coloca una lámina de aluminio (9) que cubre por completo al aislante y que se fija con abrazaderas. Aproximadamente 5 cm de cada uno de los extremos del tubo de cuarzo quedan al descubierto, con lo que se consigue que las partes en contacto con las tapas de teflón tengan una temperatura del orden de  $100^{\circ}\text{C}$ , aun cuando el centro del tubo se encuentre a  $900^{\circ}\text{C}$ . Todo el cuerpo del horno se sostiene por los soportes de madera (12) que a su vez descansan en una base, también de madera. En cada una de las entradas del tubo, se coloca una tapa de teflón (4), ambas cierran a presión. La que cubre el lado derecho tiene insertado el termopar (6) que a su vez se conecta al multímetro (k) para medir temperatura empleando la tabla correspondiente. La tapa del lado izquierdo tiene incluidos dos orificios, en uno está colocado el tubo de cerámica (7) por donde entran los gases y en

el otro el tubo (8) por donde salen los mismos. El tubo (7) transporta el gas hasta el centro del horno, donde se sitúa la navecilla de reacción, mientras que el tubo (8) de menor longitud sirve de vía de escape para el mismo.

Sobre las tapas de teflón se colocan las tapas de aluminio que se fijan con la ayuda de los soportes de madera, por medio de varillas de latón.

#### OPERACION DE HORNO DE CUARZO

Las muestras se colocan dentro de navecillas de alúmina. Cuando se requiere sacar alguna de ellas después de un tratamiento determinado se opera se la siguiente forma :

- a) Se desconecta el horno, se deja enfriar y se corta el paso de gas.
- b) Se desconecta el termopar del multimetro.
- c) Se desenroscan las tuercas de las barras de latón junto con las rondanas metálicas y los anillos de neopreno.
- d) Las cuatro barras de latón se retiran manualmente mientras se sostienen las tapas de aluminio.
- e) Se desconecta la manguera de entrada del gas que está insertada en una de las tapas de teflón.
- f) Posteriormente se retiran las tapas de aluminio y las tapas de teflón.  
Esta parte debe hacerse con mucho cuidado ya que las varillas de cerámica ó el termopar insertados en las tapas pueden pegar con la navecilla y voltearla.
- g) La navecilla se retira del tubo de cuarzo ayudándose con varillas de vidrio.

Para introducir la navecilla y suponiendo que el horno está cerrado se opera como se indica a continuación :

a) Se desenroscan las tuercas de los cuatro vértices de alguna de las tapas de aluminio y se separan de la varilla de latón junto con las rondanas metálicas y los anillos de neopreno.

b) Las cuatro barras se retiran manualmente mientras se sostienen las tapas de aluminio.

c) Se retiran las tapas de aluminio y posteriormente las de teflón.

d) La navecilla se coloca en alguna de las entradas del horno y se coloca a la mitad del tubo de cuarzo ayudándose con varillas de cerámica o vidrio.

e) Seguidamente se colocan las tapas de teflón cuidando que el termopar y la varilla de cerámica no peguen con la navecilla.

f) Después se colocan las tapas de aluminio, se sostienen observando que queden en posición vertical, se introducen las barras de latón y se atornillan las tuercas sin apretar demasiado.

g) Se conectan las terminales del termopar al multímetro y la manguera por la que se hace pasar el gas se conecta con el tubo de cerámica correspondiente.

h) Se comienza el paso del gas. Cuando se haya pasado una cantidad del mismo equivalente a varios volúmenes del horno, se comienza el calentamiento conectando las terminales de la resistencia eléctrica al Variac.

## 2.2 METODOLOGIA.-

El trabajo experimental consistió en preparar las pastillas superconductoras, verificar en ellas dicha propiedad, llevar a cabo la reducción de las mismas para determinar la cantidad de oxígeno presente en su estructura y finalmente evaluar los resultados de éste último método comparándolo con el método iodométrico de Winkler modificado. En seguida se describe la primera parte del trabajo.

### 2.2.1. METODOLOGIA PARA LA OBTENCION DE MATERIALES CERAMICOS DEL TIPO 1:2:3.

#### a) Preparación de la mezcla.-

Suponiendo que se quiere preparar 1g de mezcla, se pesan las cantidades que se indican a continuación de cada uno de los reactivos empleados:

0.15130g de óxido de itrio, 0.52890g de carbonato de bario y 0.31979g de óxido de cobre. ( ver sección 1.3.1., inciso a )

Una vez pesadas las cantidades indicadas anteriormente, se mezclan perfectamente y se trituran en un mortero hasta que queda un polvo lo más fino posible. La mezcla así obtenida posee un color gris claro que se guarda en recipientes herméticos dentro del desecador para evitar fijación de humedad.

#### b) Empastillado.-

Para llevar a cabo esta etapa se emplearon dos tipos de empastilladores, a uno le damos el nombre de empastillador de palanca y a otro empastillador con prensa hidráulica.

Con el primero obtenemos unas pastillas pequeñas que pesan de 0.07 a 0.16 g aproximadamente, miden 7 mm. de diámetro y 2-3 mm de espesor. El procedimiento consiste en poner una cantidad de muestra en el empastillador y después colocar el pistón encima de la misma, para finalmente aplicar presión por medio de una palanca.

En el segundo caso las pastillas tienen el tamaño aproximado al de una tableta de aspirina, pesan de 0.2 a 0.6 g, miden 13 mm de diámetro y 2-5 mm de espesor. Cabe mencionar que en esta primera etapa la pastilla no requiere de una gran presión para formarse, por lo que no se emplea la prensa hidráulica. La mezcla se coloca en el empastillador y después sobre ella el pistón. En seguida se ejerce una presión sobre el mismo de aproximadamente  $60 \text{ kg/cm}^2$ , equivalente a que una persona apoye su peso, durante 30 seg. El espesor de las pastillas es variable y depende de la cantidad de muestra empleada al elaborar cada una de ellas. El diámetro mencionado con anterioridad es válido solamente en esta etapa ya que con los tratamientos posteriores disminuye. Las pastillas obtenidas en esta etapa son muy frágiles y por tanto se deben pesar y manejar con cuidado. Es más recomendable trabajar con las pastillas pequeñas ya que son menos quebradizas que las grandes.

#### c) Descarbonatación.-

Las pastillas elaboradas y pesadas como se indica en el inciso anterior, se colocan en navetas de alúmina y se introducen en la mufla. Esta se programa a la temperatura indicada y tarda aproximadamente 1 hora en alcanzar los  $900^\circ\text{C}$ . A partir de entonces se toman en cuenta las 12 hrs.

Terminado el tratamiento, las pastillas se muestran mucho más manejables ya que dejan de ser tan frágiles, por otro lado se observa un cambio de coloración de gris a negro.

Antes de pesar las pastillas se deja que la mufla alcance la temperatura ambiente, tardando aproximadamente 12 hrs, alcanzada ésta se pesa y se verifica el porcentaje de peso que pierde cada una de ellas.

#### d) Reempastillado .-

Las pastillas se trituran en un mortero hasta obtener un polvo fino. El material se coloca en el empastillador correspondiente según la cantidad, durante el reempastillado se pierde muestra ya que parte de ella queda adherida al mortero o a los empastilladores. A consecuencia de esto el espesor de las pastillas disminuye.

En caso de emplearse el empastillador de palanca el procedimiento es el mismo que el descrito en el inciso b). Si se usa el empastillador con prensa hidráulica, la única variación a lo descrito con anterioridad es que se aplica una presión de 6 toneladas/cm<sup>2</sup> durante 2 minutos.

e) Sinterización.-

Siguiendo a la etapa anterior, las pastillas se pesan, se colocan en una navecilla de alúmina y se introducen en la mufla para iniciar este tratamiento que se verifica durante 6 hrs. a 900°C. Terminado el tiempo de exposición, se espera que la mufla se enfríe y posteriormente se pesan las pastillas. Las pérdidas de peso aquí observadas son pequeñas, mientras que la resistencia mecánica de las pastillas es mucho mayor y difícilmente se rompen o despostillan después de esta etapa. A consecuencia de los dos tratamientos en mufla y de la etapa de reempastillado, el espesor que adquieren las pastillas al terminar esta etapa es de 1mm aproximadamente.

f) Oxigenación en el horno de cuarzo.-

Ya pesadas las muestras se colocan en la navecilla y se introducen en el horno tubular de cuarzo. Posteriormente se hace pasar un flujo de oxígeno de alta pureza durante 6 hrs. a una temperatura de 500°C. Pasado el tiempo requerido se suspende el calentamiento y el paso de oxígeno, se deja enfriar toda la noche y se pesan. En esta etapa se puede llegar a observar una ganancia de peso ya que la estructura de la cerámica adquiere oxígeno. En las pastillas pequeñas se requiere el uso de una balanza con una sensibilidad de 10 µg para observar dicha ganancia.

2.2.2. CARACTERIZACION DE LA MUESTRA

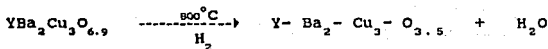
Para confirmar que las muestras obtenidas eran las realmente esperadas, se determinó su estructura cristalina por difracción de rayos-X y se comprobó el efecto Meissner por levitación magnética a la temperatura del nitrógeno líquido.



2.2.3 Reducción de pastillas cerámicas superconductoras del tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

La reducción de las pastillas superconductoras se consigue hidrogenándolas a alta temperatura.

Para ello se emplea el horno de cuarzo, al igual que en la oxigenación. Se hace pasar a través de él un flujo constante de hidrógeno de alta pureza. Los tratamientos se llevaron a cabo entre  $700^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Las pastillas se dejaron enfriar lentamente dentro del horno sin suspender el paso de hidrógeno para evitar la reoxidación de las mismas. El tiempo requerido para regresar el horno a temperatura ambiente es de aproximadamente 8 hrs. Posteriormente se sacaron del horno tubular mientras se hacía pasar un flujo de nitrógeno, se colocaron rápidamente en frascos herméticos previamente tarados, se pesaron y se determinó la pérdida de peso. En base a la siguiente reacción y a los pesos moleculares de reactivos y productos, se puede calcular teóricamente la pérdida de peso debida a la liberación de oxígeno



$$\frac{664.6030 - 610.1979}{664.6030} * 100 = 8.18 \%$$

Esta pérdida de peso deberá observarse en muestras cuyo contenido inicial de oxígeno sea 6.9 y disminuirá conforme dicho contenido vaya siendo menor.

En la tabla número 2 se muestra el porcentaje de pérdida de peso calculado para diferentes cantidades de oxígeno.

TABLA 2

CANTIDAD DE ATOMOS DE OXIGENO	PERDIDA DE PESO POR REDUCCION
07.0	8.40 %
06.95	8.29 %
06.90	8.18 %
06.85	8.07 %
06.80	7.96 %
06.75	7.85 %
06.70	7.74 %
06.65	7.62 %
06.60	7.51 %
06.55	7.40 %
06.50	7.29 %

#### 2.2.4 DETERMINACION IODOMETRICA DE COBRE EN SUPERCONDUCTORES DEL TIPO $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , EMPLEANDO EL METODO DE WINKLER MODIFICADO.

En secciones anteriores se ha mencionado que muestras superconductoras perfectamente oxigenadas, es decir, las que presentan 7 átomos de oxígeno en su estructura, deben contener aproximadamente el 30% de  $Cu^{3+}$ . Esta observación ha permitido desarrollar el método iodométrico para la determinación del exceso de carga en el cobre. El método es una forma indirecta de determinar la cantidad de oxígeno presente en la muestra. A este método se le ha llamado método de Winkler modificado, y con él se pretende comparar los resultados obtenidos por reducción de la cerámica superconductora.

Las muestras empleadas en el método de Winkler fueron obtenidas de igual manera que para el método de reducción.

El procedimiento en la titulación de las muestras consta de los siguientes pasos:

a) Las muestras se trituran hasta obtener un polvo muy fino.

b) Se hacen dos valoraciones de la misma muestra, una se hace en una atmósfera de nitrógeno y otra al aire. El equipo utilizado para las valoraciones es el que se muestra en la figura No. 2.1.B.

El procedimiento de las valoraciones es el siguiente:

Para la primera valoración, la cual se realiza en atmósfera de nitrógeno, se pesan aproximadamente 30mg de muestra, a este peso lo denominamos  $W_1$ , y se coloca dentro del matraz de tres bocas, al mismo tiempo que se hace pasar nitrógeno.

Una vez que el matraz se encuentra en atmósfera de nitrógeno, se añade aproximadamente 1g de KI (ioduro de potasio). Posteriormente se añaden 10 ml de ácido clorhídrico 6N, observándose una coloración amarillo-naranja, debida a la formación de iodo, en este punto la muestra se debe disolver completamente. A continuación se diluye la solución con agua destilada hasta 40 ml.

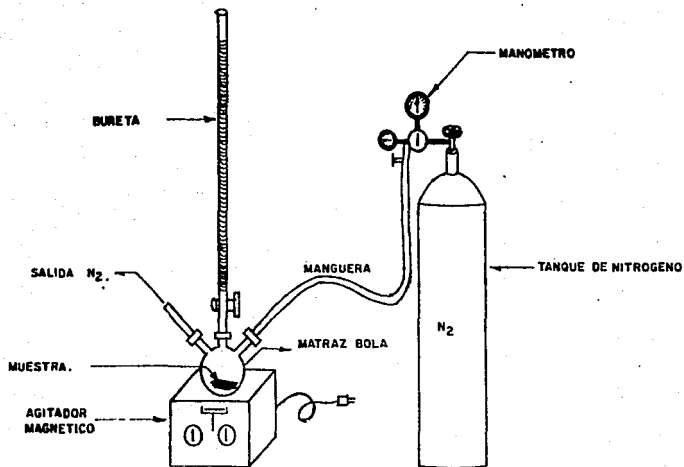
Una vez homogeneizada la solución anterior, se le añaden 10 ml de  $NH_4OH$  6N, observándose una coloración verde persistente.

A continuación se añaden de 3 a 5 ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), al 85% gota a gota hasta observarse un cambio de color que va de amarillo-blanco hasta amarillo naranja.

Se titula con bureta empleando tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ ) 0.01N hasta cercano al punto de equivalencia, lo cual se reconoce por un color amarillo claro.

Finalmente se añaden de 2 a 3 ml de almidón, con lo cual se observa un cambio de color de amarillo claro a violeta oscuro, se continúa con la titulación hasta que la solución vire a incoloro persistente. El criterio utilizado por nosotros para la aceptación del punto final fue que la solución permaneciera por un tiempo mínimo de 2min y 30seg. Las últimas gotas deben añadirse con extremo cuidado a fin de obtener el punto óptimo del vire.

EQUIPO EMPLEADO PARA LA DETERMINACION DE EXCESO DE CARGA EN CUPRATOS METALICOS.



El volumen empleado en esta titulación se toma como  $V_1$ .

Para la segunda valoración, se pesan aproximadamente 30 mg de muestra,  $W_2$ . Esta titulación no se realiza en atmósfera de nitrógeno, excepto la parte final.

La muestra se coloca en el matraz de tres bocas y se añaden 10 ml de ácido clorhídrico 6N agitando hasta disolver, lo que produce una coloración amarilla claro.

Se agrega agua hasta completar el volumen a 40 ml, en este momento la solución toma una coloración tenue, casi incolora.

Posteriormente se añaden 10 ml de  $NH_4OH$  6N hasta que la solución adquiere una coloración azul persistente.

Después se agregan 2 ml de  $H_3PO_4$  hasta observar un cambio a incoloro. La muestra se calienta por efecto de la reacción por lo cual se tiene que enfriar. En este momento se comienza el paso de nitrógeno sobre la solución hasta el final de la titulación.

Una vez fría la solución se agrega 1g de IK aproximadamente y entonces la solución toma una coloración naranja.

Se comienza la titulación del iodo liberado añadiendo el tiosulfato de sodio 0.01N hasta cerca del punto de equivalencia.

Para finalizar la titulación se añaden 2 a 3 ml de almidón hasta que la solución muestra una coloración violeta.

Se continúa la titulación hasta obtener un vire incoloro-blanco que permanezca por lo menos 2min. 30seg. y se toma éste volumen como  $V_2$ .

## CAPITULO III

### 3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

El trabajo experimental se dividió en tres partes, la primera se refiere a la síntesis de pastillas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , la segunda a la reducción de las mismas para determinar la cantidad de oxígeno presente y la tercera a la aplicación del método de Winkler modificado, para comparar los resultados obtenidos con el método de reducción en atmósfera de hidrógeno.

A continuación se exponen los resultados que se obtuvieron en cada una de las etapas y las pruebas preliminares realizadas.

#### 3.1. SINTESIS DE MATERIALES SUPERCONDUCTORES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

##### 3.1.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Se elaboraron pastillas de la mezcla  $1/2 \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $2 \text{BaCO}_3$ ,  $3 \text{CuO}$ , de la manera descrita en la metodología y se trataron en mufla a  $900^\circ\text{C}$  durante 12 y 6 hrs., las muestras fueron identificadas como pastillas 1,2,3,4 y 5. No se determinaron los decrementos de peso para cada una de las etapas ya que solamente se observó la apariencia física que tenían las pastillas. Las cinco mostraron puntos verdes en la superficie debido a una insuficiente homogenización de la mezcla inicial. Los puntos verdes fueron identificados por difracción de Rayos X como una fase de composición  $\text{Y}_2\text{BaO}_4$ . Esta observación nos condujo a reempastillar cada muestra y a repetir el tratamiento en mufla con objeto de eliminar fases indeseadas. Las pastillas 1,2 y 3 fueron expuestas a tres tratamientos ; la pastilla 5 a dos tratamientos y la pastilla 4 a un tratamiento. Las condiciones en todos los casos fueron iguales, temperatura  $900^\circ\text{C}$  durante 12 hrs. Posteriormente todas fueron oxigenadas a  $500^\circ\text{C}$ .

Después de estos tratamientos, las pastillas mejoraron su aspecto, es decir, se obtiene una fase homogénea de color negro brillante.

### 3.1.2. PRESENTACION DE RESULTADOS

En la sección 1.3.1. inciso c, se indica que en la etapa de descarbonatación y calcinación, debe darse una pérdida de peso del 11.79% debido a la eliminación de  $\text{CO}_2$  de la mezcla inicial. En la misma sección, en el inciso f, se indica que debería haber una ganancia de peso en la etapa de oxigenación debida al oxígeno adicional que adquiere la estructura. En muestras bien oxigenadas dicha ganancia sería de 0.90 a 1.00 % . Este incremento de peso no fue observado para ninguna de las muestras oxigenadas, debido a que la introducción de oxígeno a la estructura no ocurre exclusivamente en el proceso de oxigenación, sino que se da también en la etapa de sinterización, durante la cual se observa un decremento de peso. En consecuencia se llevan a cabo simultáneamente, un decremento (descarbonatación) y un incremento (oxigenación), de peso que hacen difícil una interpretación precisa.

Más adelante se detallará una prueba adicional que se realizó para determinar cuantitativamente la introducción de oxígeno a la estructura.

La tabla 3.1.I. muestra los valores de AP en las etapas de descarbonatación, sinterización y oxigenación, así como las condiciones en las que se llevó a cabo cada etapa.

TABLA 3.1.I.

IDENTIFICACION DE PASTILLA	$\Delta P$ EN LA DESCARBONATACION 12 hrs. 900°C	$\Delta P$ EN LA SINTERIZACION 6 hrs. 900°C	$\Delta P$ EN LA OXIGENACION CONDICIONES VARIABLES
9	- 12.1 %	- 0.63 %	<u>8hrs. 500°C</u> 0.07 %
10	- 11.1 %	- 0.52 %	0.10 %
11	- 10.93 %	- 0.47 %	0.06 %
12	- 11.54 %	- 0.75 %	<u>5hrs. 500°C</u> 0.64 %
13	- 11.54 %	- 0.69 %	ND
14	- 11.54 %	- 0.28 %	ND
15	- 11.10 %	- 0.43 %	ND
16	- 11.20 %	- 0.65 %	ND
17	- 11.30 %	- 0.83 %	<u>6hrs 500°C</u> 0.37 %
18	- 11.27 %	- 0.37 %	ND
19	- 11.45 %	- 0.43 %	0.50 %
20	- 11.34 %	- 0.27 %	ND



			<u>3hrs. 500°C</u>
21	- 11.95 %	- 0.52 %	ND
22	- 11.51 %	- 0.71 %	ND
23	- 11.64 %	- 0.52 %	ND
24	- 11.52 %	- 0.26 %	ND
25	- 11.61 %	- 0.66 %	ND

\* ND, cambios de peso no detectados

Este lote de pastillas constituyó las pruebas preliminares, en las que se ensayaron distintas condiciones de oxigenación. De aquí en adelante se decidió trabajar la oxigenación a 500°C durante 6 hrs. En las figuras 3.1.A. y 3.1.B. se muestra el patrón de difracción de Rayos X para las pastillas 19 y 20 respectivamente, donde se observa el doblete a  $2\theta=32^\circ$  característico de la fase ortorrómbica. Estos son comparables con el patrón reportado para el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  en la literatura. En las secciones 1.3.2. y 1.3.4., se reportan esquemas que muestran dicho patrón de difracción.

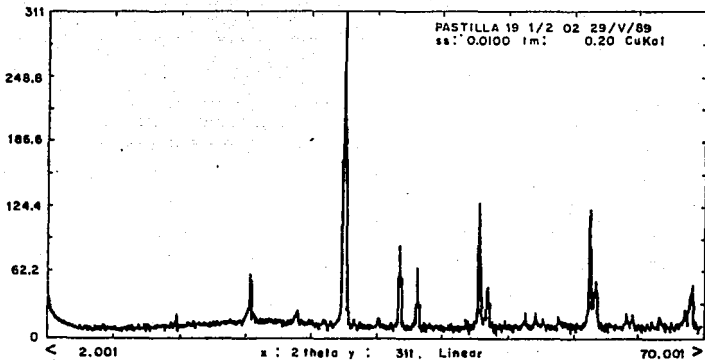


Fig. 3.1.A. Esquema de Difracción de Rayos X, pastilla 19

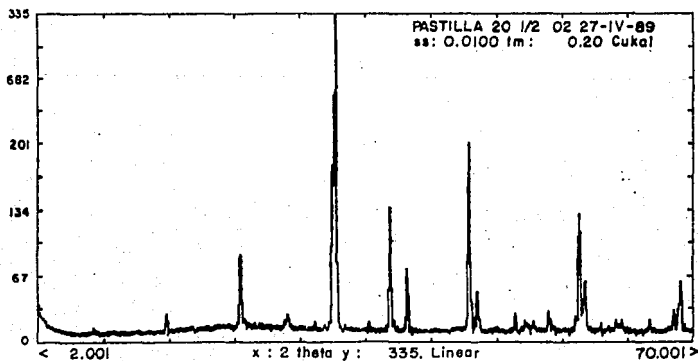


Fig. 3.1.B. Esquema de Difracción de Rayos X, pastilla 20

La tabla 3.1.II presenta los resultados de AP en las etapas de descarbonatación, sinterización y oxigenación, donde las condiciones empleadas fueron las mismas para todas las muestras. Como consecuencia puede observarse mayor uniformidad en los valores presentados.

TABLA 3.1.II.

IDENTIFICACION DE PASTILLA	AP EN LA DESCARBONATACION 12 hrs. 900°C (%)	AP EN LA SINTERIZACION 6 hrs. 900°C (%)	AP EN LA OXIGENACION 6 hrs. 500°C (%)
26	-11.60	-0.77	ND
27	-11.60	-0.42	ND
28	-11.65	-0.54	ND
29	-11.67	-0.62	ND
30	-11.76	-0.50	ND
31	-11.31	-0.63	0.03
32	-11.40	-0.93	ND
33	-11.31	-0.44	ND
34	-11.49	-0.22	ND
35	-11.31	-0.71	0.10
36	-11.42	-0.33	0.11
37	-11.50	-0.20	0.20
38	-11.41	-0.34	0.04
39	-11.39	-0.31	ND
40	-11.12	-0.00	0.02
41	-11.13	-0.25	0.02
42	-11.46	-0.34	0.03
44	-11.14	-0.35	0.16
45	-11.16	-0.16	ND
46	-11.23	-0.25	0.16
47	-11.22	-0.22	0.16
48	-11.23	-0.23	0.05
49	-11.24	-0.27	0.01

50	-11.85	-0.59	0.03
51	-11.31	-0.55	0.03
52	-12.40	-0.55	0.04
53	-10.13	-0.53	0.05
54	-11.18	-0.57	0.06
55	-10.63	-0.43	0.08
56	-11.18	-0.50	ND
57	-11.29	-0.55	0.08
58	-11.22	-0.33	0.02
59	-11.10	-0.33	0.02
65	-11.47	-0.97	-----
66	-11.42	-0.47	0.05
67	-11.71	-0.43	0.05
68	-11.39	-0.76	0.06
69	-11.27	-0.57	0.03
70	-11.27	-0.50	0.43
71	-11.31	-0.37	0.05
72	-11.30	-0.48	0.06
73	-11.25	-0.40	0.04
74	-11.22	-0.36	ND
75	-11.23	-0.35	ND
76	-11.24	-0.42	ND
77	-11.27	-0.39	ND
78	-11.40	-0.65	0.05
79	-11.36	-0.70	0.04
80	-11.38	-0.71	0.04
81	-11.43	-0.50	0.06
82	-11.41	-0.43	ND
83	-11.43	-0.55	ND
84	-11.44	-0.77	ND
85	-11.42	-0.56	ND
86	-11.26	-0.44	ND
87	-11.23	-0.77	ND
88	-11.19	-0.55	ND
89	-11.42	-0.01	ND
90	-11.42	----	----
91	-11.55	-0.00	ND

92	-11.35	-0.00	ND
93	-11.38	-0.00	ND
94	-11.46	-0.01	0.01
95	-11.55	-0.00	ND
96	-11.47	-0.00	ND
97	-11.48	-0.01	0.01
98	-11.41	-0.01	0.01
99	-11.31	-0.01	----
100	-11.21	-0.01	----
101	-11.48	-0.01	----
102	-11.23	-0.00	----
103	-11.21	-0.00	----
104	-11.46	-0.01	ND
105	-11.39	-0.01	ND
106	-11.31	-0.01	ND
107	-11.28	-0.00	ND
108	-11.25	-0.00	ND

La Fig. 3.1.C. muestra el esquema de difracción de Rayos X obtenido para la pastilla No. 49, y enseguida en la Fig. 3.1.D. se hace más claro, por amplificación el doblete que se obtiene del lado izquierdo, para muestras superconductoras que presentan la fase ortorrómbica. El doblete característico para esta fase y la tetragonal, se observa en un ángulo  $2\theta=32^\circ$  aproximadamente.

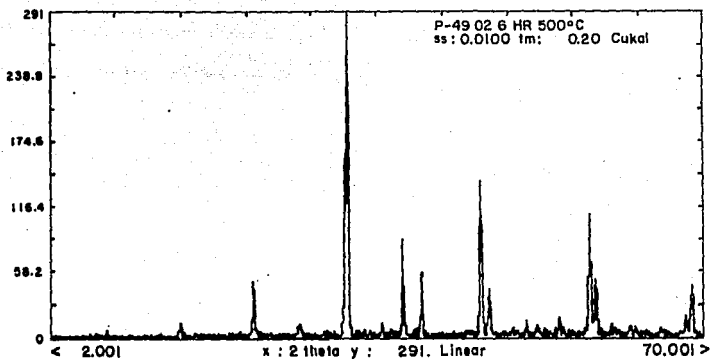


Fig. 3.1.C. Esquema de Difracción de Rayos X, pastilla 49

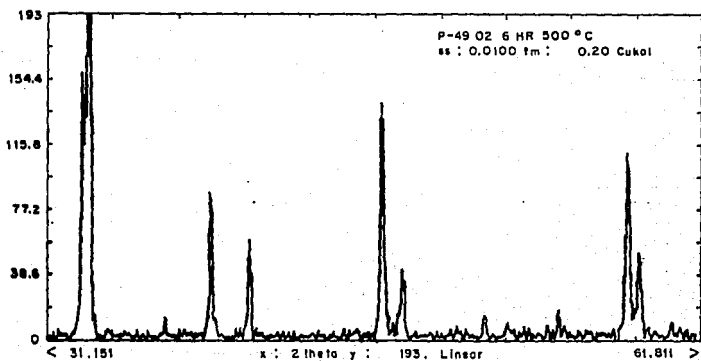


Fig.3.1.D. Amplificación del Espectro de DRX de la pastilla 49, mostrando el doblete característico de la fase ortorrómbica.

Como se mencionó en la sección 3.1.2., se realizó una prueba adicional para demostrar que la ganancia de peso por oxigenación ocurre en el proceso de enfriamiento lento en cada una de las etapas. La prueba consistió en someter algunas de las pastillas a un enfriamiento brusco, sumergiéndolas en  $N_2$  líquido inmediatamente después de terminado el tiempo de calentamiento de las dos primeras etapas, para evitar la introducción de oxígeno que ocurre durante el enfriamiento lento. De esta manera se experimentó con las pastillas 60, 61, 62 y 64. Después de terminada la oxigenación el  $\Delta P$  obtenido coincidió con el valor teórico esperado, lo que confirma que la absorción de oxígeno ocurrió en esta etapa para estas muestras.

Los resultados del incremento de peso después de la oxigenación por la introducción de oxígeno fueron 1.007 % para la pastilla 61, 1.007 % para la 62 y 1.009 para la 64. ( Ver tabla 3.1.III ). Estos valores son muy aproximados al 1.00 % esperado para muestras completamente oxigenadas. Los valores de pérdida de peso para las tres muestras en la etapa de descarbonatación y sinterización no pudieron ser determinados exactamente debido a que en todos los casos el enfriamiento de las muestras al rojo fue muy violento al introducirlas en  $N_2$  líquido y se fracturaron.

Tabla 3.1.III. Decrementos observados para las muestras sometidas a enfriamientos bruscos en las dos primeras etapas.

TABLA 3.1.III

IDENTIFICACION DE PASTILLA	DESCARBONATACION	SINTERIZACION	OXIGENACION
	12 hrs. 900°C (%)	6 hrs. 900°C (%)	6 hrs. 500°C (%)
60	-14.22	-1.10	*
61	-12.71	-0.96	+1.007
62	-12.67	-0.78	+1.007
64	-----	-0.70	+1.009

En la sección 1.2. se mencionó lo importante que es que las muestras se enfrien lentamente para obtener una mejor oxigenación. Para demostrar esta observación, se llevó a cabo otra prueba adicional que consistió en sumergir en  $N_2(l)$  la pastilla 66 después de la etapa de oxigenación. En la Fig. 3.1.E. se observa como casi se pierde la fase ortorrómbica ya que el doblete que aparece muy marcado del lado izquierdo para muestras bien oxigenadas está poco resuelto en este caso.

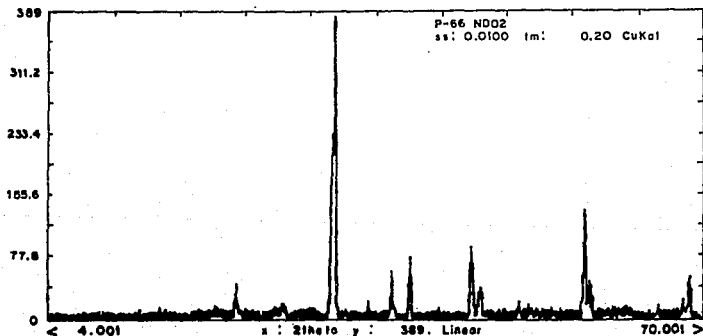


Fig. 3.1.E. Esquema de difracción de Rayos X, pastilla 66. Obsérvese como casi se pierde la fase ortorrómbica al ser sometida la muestra a un enfriamiento brusco, al sumergirla en  $N_2$  líquido después del proceso de oxidación.



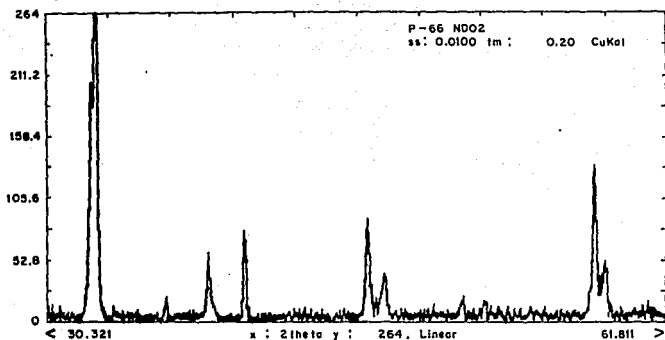
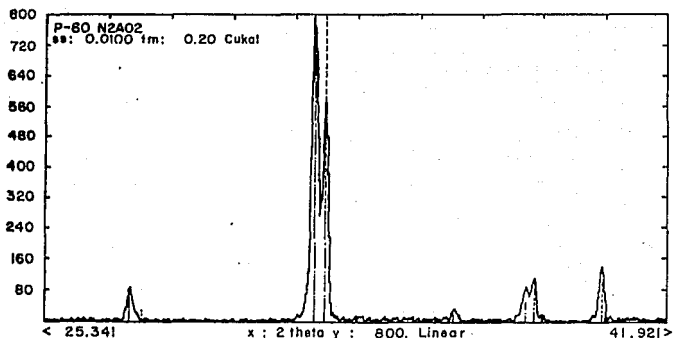


Fig. 3.1.F. Esquema de DRX amplificado, pastilla 66. Obsérvese la menor resolución del doblete ( $2\theta=32^\circ$ ) debido a un enfriamiento brusco.

Si las condiciones de enfriamiento fueran más drásticas, el oxígeno puede eliminarse hasta hacer desaparecer por completo la fase ortorrómbica y observarse claramente la tetragonal. En la fig. 3.1.G. se muestra que el doblete aparece en el lado derecho, lo que indica la presencia de la fase tetragonal y por lo que la muestra no presenta superconductividad.



99-0002 U YBA2CU3O6 YTRIUM BARIUM COPPER OXIDE ———  
 99-0001 U YBA2CU3O7 YTRIUM BARIUM COPPER OXIDE - - - - -

Fig. 3.1.G. Espectro de difracción de Rayos X mostrando la presencia de la fase tetragonal.

Los resultados que se acaban de presentar indican la conveniencia de realizar un control de los  $\Delta P$  de las muestras después de cada etapa del proceso.

En efecto, se observó que en los casos de las muestras de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  con una estructura ortorrómbica bien definida, las pérdidas de peso en las distintas etapas se mantuvieron cercanas a unos valores promedio. Por el contrario, cuando estos cambios se alejaban del promedio las muestras obtenidas generalmente presentaban fase tetragonal o mezcla de ambas ( vease los ensayos realizados con enfriamiento rápido de las pastillas ).

De los resultados obtenidos en la tabla 3.1.II, se deducen los siguientes valores promedios para los  $\Delta P$ . ( tabla 3.1.IV. )

TABLA 3.1.IV.

	ETAPA		
	DESCARBONATACION (%)	SINTERIZACION (%)	OXIGENACION (%)
% INCREMENTO DE PESO	-11.35%	-0.35%	0.035

Por tanto un estudio sencillo, de la variación de los AP a lo largo del proceso de síntesis de diferentes lotes de muestras puede dar una primera indicación de la confiabilidad y calidad de las mismas, lo que pudiera llevar a reducir el número de caracterizaciones por difracción de rayos X en la producción masiva de estos materiales y, en casos extremos, ser una alternativa a la misma.

### 3.2. REDUCCION DE MATERIALES CERAMICOS $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

#### 3.2.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Una vez que se contó con una metodología adecuada para la preparación de muestras con un contenido de oxígeno reproducible, se estuvo en condiciones de iniciar el estudio del proceso de reducción de las mismas, para conocer el contenido de oxígeno de nuestras.

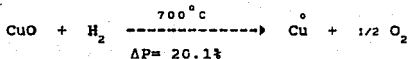
En la sección 1.5. se mostró la tabla No.1.5.I con los valores de las entalpías de formación de distintos óxidos metálicos. Este valor nos indica la facilidad y las condiciones bajo las cuáles ciertos óxidos pueden ser reducidos.

Para el caso del  $\text{CuO}$ , la entalpía de formación es de  $-38.5$  Kcal/mol y, por tanto, es reducible a cierta temperatura en presencia de hidrógeno ya que la entalpía de formación del agua es de  $-57.79$  Kcal/mol.

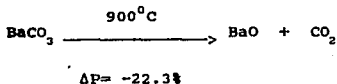
El  $\text{BaO}$  tiene un  $\Delta H = -226.0$  Kcal/mol y no se reduce empleando hidrógeno. El valor de la entalpía de formación para el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  no se encontró reportado pero según se indica más adelante se comprobó experimentalmente que tampoco se reduce bajo las condiciones mencionadas.

Para comprobar qué compuestos de los empleados podrían experimentar reducción bajo las condiciones empleadas, se decidió reducir cada uno de los óxidos por separado y así calcular su  $\Delta P$  de reducción.

En el caso del  $\text{CuO}$ , se pesó una cantidad de polvo y se sometió a tratamiento en el horno de cuarzo, haciendo pasar un flujo constante de hidrógeno de alta pureza. A  $600$  y  $650^\circ\text{C}$  no hubo reducción, posteriormente se aumentó la temperatura a  $700^\circ\text{C}$  y se hidrogenó durante 1 hora, el  $\text{CuO}$  que posee un color negro tomó una coloración rojiza, característica del cobre metálico. En esta ocasión el  $\Delta P$  de reducción no pudo determinarse ya que se perdió material en la prueba. Debido a esto se decidió elaborar una pastilla de  $\text{CuO}$  y reducirla aplicando las mismas condiciones. En este caso el  $\Delta P$  de reducción fué del  $20.2\%$  que es un valor muy cercano al  $\Delta P$  de reducción calculado teóricamente que es de un  $20.1\%$ .



En el ensayo de reducción del BaO, primeramente se preparó una pastilla de BaCO<sub>3</sub> y se sometió a un tratamiento en mufla a 900°C durante 8 hrs. para provocar su descomposición hasta óxido. En ésta etapa se observó un ΔP de aproximadamente 22% que prácticamente coincide con el teórico.



La pastilla de BaO, así formada se sometió a reducción aplicando una temperatura de 700°C y empleando hidrógeno como agente reductor. En este caso no hubo reducción y el peso final de la pastilla fue el mismo que el inicial.

El intento de reducción del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se llevó a cabo de la misma manera, se preparó la pastilla y se sometió a las condiciones experimentales mencionadas anteriormente. En este caso tampoco hubo pérdida de peso que indicara reducción.

Estas pruebas indican que los productos probables de la reducción del compuesto YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> en atmósfera de hidrógeno a 700°C serían cobre metálico y especies oxidadas de bario y de itrio.

### 3.2.2 PRESENTACION DE RESULTADOS

En la sección 2.2.3. se describió la manera ordenada y adecuada de reducir las muestras. La tabla 3.2.I. muestra el ΔP de reducción para tres pastillas que no fueron tratadas como se indica en dicha sección; se varió el tiempo de hidrogenación con y sin calentamiento para observar cuál era el indicado.

TABLA 3.2.I.

IDENTIFICACION DE PASTILLA	CONDICIONES DE HIDROGENACION	PERDIDA DE PESO ΔP
1	H <sub>2</sub> 2 hrs. A 700°C H <sub>2</sub> 7 " hasta enfriamiento	- 7.5 %
2	H <sub>2</sub> 1.5 hrs. A 700°C H <sub>2</sub> 7 hrs. hasta enfriamiento	-7.17 %
3	H <sub>2</sub> 1 hr. A 700°C H <sub>2</sub> 7 hrs. hasta enfriamiento	-7.31 %

De estas pruebas preliminares, se decidió llevar a cabo la reducción calentando a 700°C durante 1 hora y dejar pasar hidrógeno hasta que el horno alcanzara la temperatura ambiente.

En las tablas 3.2.II, 3.2.III 3.2.IV se reportan las condiciones de reducción y la pérdida de peso de todas las pastillas reducidas durante el trabajo experimental, como puede observarse se trabajaron diferentes temperaturas hasta identificar que la temperatura ideal de reducción es de 850°C .

TABLA 3.2.II.

Número de muestra	Temperatura °C	Tiempo horas	Decremento en peso %
9	700	1	7.23
10	700	1	7.54
11	700	1	7.60
15	700	1	6.90
17	700	1	6.98
32	700	1	7.90

TABLA 3.2.III

Número de muestra	Temperatura °C	Tiempo horas	Decremento en peso %
20	800	1	8.30
23	800	1	7.49
24	800	1	7.25
27	800	1	8.19
31	800	1	8.00
35	800	1	7.85
38	800	1	7.85
39	800	1	7.60
41	800	1	7.87
42	800	1	7.77
44	800	1	7.22
45	800	1	7.84
46	800	1	8.13
47	800	1	7.81
48	800	1	8.15

52	800	1	7.92
53	800	1	7.84
54	800	1	7.45
55	800	1	7.46
57	800	1	7.10
58	800	1	7.32
61	800	1	7.96
68	800	1	8.15
69	800	1	7.80
70	800	1	7.89
71	800	1	8.08
72	800	1	8.03

TABLA 3.2.IV

Número de muestra	Temperatura °C	Tiempo horas	Decremento en peso %
74	850	1	8.19
75	850	1	8.13
76	850	1	8.15
77	850	1	8.10
78	850	1	8.16
79	850	1	8.22
80	850	1	7.91
81	850	1	8.29
82	850	1	8.19
83	850	1	8.17
84	850	1	8.18
85	850	1	8.21
86	850	1	8.19
88	850	1	8.18
94	850	1	8.29
95	850	1	8.23



96	850	1	8.18
97	850	1	8.16
98	850	1	8.18
104	850	1	8.28
105	850	1	8.26
106	850	1	8.28
108	850	1	8.20

La Fig. 3.2.A. muestra los esquemas de DRX obtenidos para las primeras muestras tratadas bajo reducción a 700°C. Se observa que se tiene como producto de reacción cobre metálico en todos los casos, restos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y otras fases no identificadas.

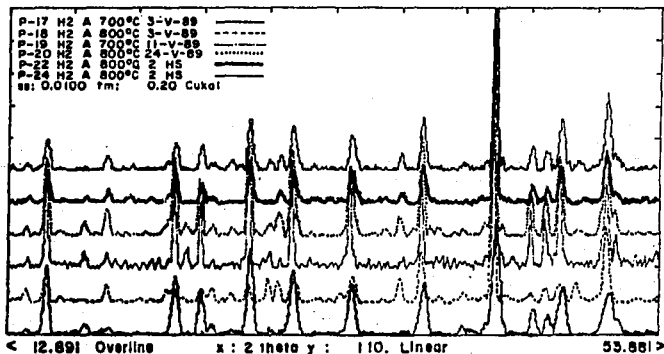


Fig. 3.2.A. Esquemas de DRX para varias muestras reducidas a temperatura baja.

Puesto que la reducción de las muestras a  $700^{\circ}\text{C}$  no fué completa se decidió aumentar la temperatura de tratamiento hasta  $800^{\circ}\text{C}$ . De las muestras tratadas a esta temperatura, la pastilla No. 50, se sometió a un estudio de DRX y el difractograma se presenta en la Fig. 3.2.B.. Los productos obtenidos después de la reducción son cobre metálico,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  y trazas del compuesto cerámico superconductor. La presencia de éste último nos sugirió que la reducción a esta temperatura aún era incompleta. Por tanto se decidió elevar la temperatura  $50^{\circ}\text{C}$  más.

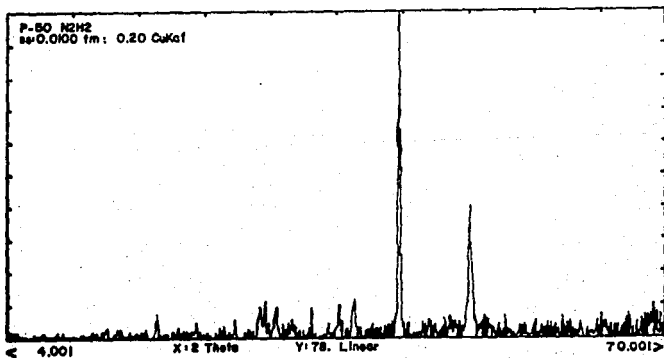


Fig. 3.2.B. Espectro de DRX, pastilla 50 reducida a  $800^{\circ}\text{C}$

La Fig. 3.2.C. nos muestra el espectro de DRX para la muestra No. 108 que fué reducida a 850°C.. En este esquema se observan como productos de reacción el cobre metálico, el hidróxido de bario y óxido de itrio. Es importante resaltar que los restos del compuesto cerámico superconductor observados en tratamientos realizados a menores temperaturas, desaparecen por completo, lo que indica que la reducción a esta temperatura es completa, o al menos que la concentración de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  es inferior al límite de detección de la DRX. Igualmente, la desaparición del óxido mixto de itrio y bario es signo de una mayor cuantitatividad del proceso de reducción.

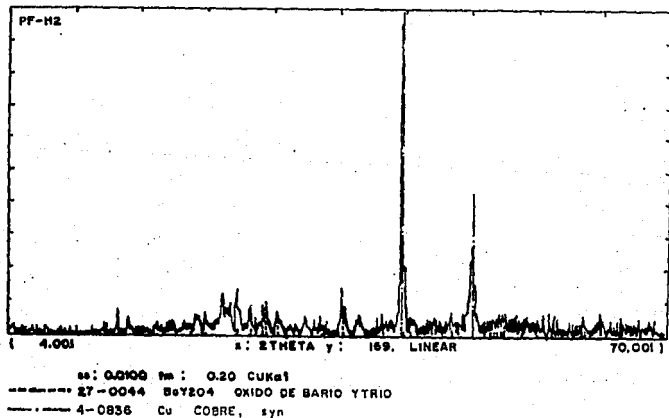


Fig. 3.2.C. Espectro de DRX, pastilla 108 reducida a 850°C.

Analizando estadísticamente los resultados obtenidos para los  $\Delta P$  en el proceso de reducción, se deduce lo siguiente : a  $700^{\circ}\text{C}$  el promedio de los decrementos es de 7.35% con una desviación estandar de 0.39, mientras que a  $800^{\circ}\text{C}$  los valores respectivos son de 7.83% y 0.30 ; siendo los decrementos en ambos casos inferiores a lo esperado. Sin embargo los ensayos realizados a  $850^{\circ}\text{C}$  coinciden con las pérdidas de peso esperadas, 8.19% y se reduce notablemente la desviación estandar, 0.05. A partir de estos datos puede obtenerse la sensibilidad del método, que permite discernir entre variaciones de peso del 0.05%, lo cual equivale, según la tabla 2 ( pag, 15 ), a variaciones de 0.03 átomos de oxígeno por unidad formular del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Nuestros resultados pueden entonces resumirse diciendo que, en promedio, las pastillas preparadas poseen un contenido de  $6.91 \pm 0.03$  átomos de oxígeno por unidad formular del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

3.3 TITULACION IODOMETRICA DE MATERIALES SUPERCONDUCTORES, EMPLEANDO EL METODO DE WINKLER MODIFICADO.

Para esta parte se prepararon muestras superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  de igual manera que para el método de reducción. Así mismo fueron caracterizadas por la técnica de DRX y realizando la prueba de levitación magnética.

Las pastillas fueron trituradas para operar como lo indica la sección 2.2.4.

A continuación se tabulan los resultados obtenidos por esta técnica para el exceso de carga.

TABLA 3.3.I

---

NUMERO DE PRUEBA	$p = \frac{\text{Vol}_1/W_1}{\text{Vol}_2/W_2}$
1	0.2701
2	0.2765
3	0.2870
4	0.2790
5	0.2720
6	0.2760
7	0.2823
8	0.2825
9	0.2869
10	0.2901
11	0.2795
12	0.2850
13	0.2920
14	0.2760
15	0.2810
16	0.2915
17	0.2884
18	0.2800

En base a la literatura (30), sabemos que una muestra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , contiene aproximadamente el 30% de cobre III, así, el valor promedio de los resultados nos indican que la carga promedio de las muestras es muy cercano a éste, y se puede concluir que la cantidad de átomos de oxígeno calculada por este método es de 6.92. Como puede verse este resultado coincide con el obtenido por reducción del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a alta temperatura en atmósfera de hidrógeno. Queda así validado el método desarrollado en el presente trabajo.

## CONCLUSIONES

Una vez vistas las tres partes experimentales desarrolladas, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

### a) Sobre la obtención de la cerámica.

La fase superconductora  $\text{YBaCu}_{3-0.3x}$ ,  $x < 0.3$ , se puede lograr con un alto grado de pureza cuando la mezcla inicial de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es sometida a tres tratamientos térmicos, los dos primeros en aire a  $900^\circ\text{C}$  durante 12 y 6 hrs. respectivamente, y un tercero a  $500^\circ\text{C}$  durante 6 hrs. en atmósfera de oxígeno, (moliendo entre cada tratamiento para homogeneizar la muestra).

### b) Pérdida y/o ganancia de peso.

Durante los dos primeros tratamientos térmicos se observa una pérdida de peso debida al proceso de descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$  y a la formación consecuente del  $\text{BaO}$ , el cual forma una nueva fase por reacción en fase sólida a alta temperatura con los otros óxidos metálicos presentes en la mezcla. De este modo, se obtiene la fase  $\text{YBaCu}_{3.06.5}$ , la cual presenta una estructura de tipo tetragonal, y no es superconductora.

La suma de los valores de pérdida de peso obtenidos durante los dos primeros tratamientos térmicos, son cercanos a la pérdida de peso teórica de la descomposición del carbonato de bario. Puesto que con estos tratamientos se forma la fase  $\text{YBaCu}_{3.06.5}$ , que tiene la tendencia a absorber oxígeno durante el enfriamiento, es de suponer que gane un poco de peso ya en esta etapa.

Lo anterior pudo ser demostrado, cuando se enfrió bruscamente con nitrógeno líquido una pastilla al término del segundo tratamiento a  $900^\circ\text{C}$ , pesándola después y oxigenándola a  $500^\circ\text{C}$  durante 6 horas. En esta muestra se observó un incremento de peso de aproximadamente el 1%, que corresponde al valor calculado teóricamente para una ganancia promedio de 0.35 átomos de oxígeno por unidad formular en el paso de estructura tetragonal a ortorrómbica.

c) Cambios estructurales debidos a la oxigenación.

En esta etapa se comprobó por difracción de rayos X que la ganancia observada del 1% de oxígeno produce un cambio en la estructura de la perovskita, cambiándola de una fase tetragonal (no superconductor), a una ortorrómbica, que sí es superconductor. El espectro de difracción de rayos X muestra el doblete a  $2\theta = 32^\circ$  característico en la fase ortorrómbica en este tipo de compuestos.

d) Predicción estadística de la calidad de las muestras

Por otro lado, con el estudio estadístico de los cambios de peso de las muestras en las diferentes etapas de síntesis cuyos resultados se encuentran tabulados en la tabla 3.1 IV, se demostró que es factible hacer un seguimiento de la calidad de las muestras simplemente comprobando que los cambios de peso de las mismas correspondan a lo esperado, según se discute en el apartado 3.1.2.

e) Proceso de reducción en atmósfera de hidrógeno

Respecto al proceso de reducción se puede concluir que resulta adecuado para cubrir el objetivo que se planteo al inicio de este trabajo.

Se comprobó experimentalmente que, en las condiciones ensayadas, de los productos de partida utilizados experimentalmente para la síntesis del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , únicamente se reducía el  $CuO$  mientras que los óxidos de itrio y bario se mantenían sin cambios aparentes.

Se determinó que la temperatura mínima para la reducción cuantitativa del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , que fué de  $850^\circ C$  en atmósfera de hidrógeno sin diluir. Aunque la reducción ocurre desde los  $700^\circ C$ , es necesario alcanzar los  $850^\circ C$  para que aquella sea completa.

Se identificaron los productos finales de reducción que fueron cobre metálico,  $Cu^0$ , óxido de bario,  $BaO$ , y óxido de itrio  $Y_2O_3$ . Las pérdidas de peso promedio en estas condiciones fue de  $8.19 \pm 0.05\%$ , lo que indica que la composición promedio de las muestras



fue de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ . La sensibilidad del método puede obtenerse a partir de la desviación estándar, 0.05%, que equivale a 0.03 átomos de oxígeno por unidad formular. Como producto intermedio de la reducción a  $800^\circ\text{C}$  se obtuvo e identificó la fase  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ . Aunque los resultados obtenidos cumplen con los objetivos plateados, exigen la manipulación de hidrógeno a alta temperatura con el peligro de formación de mezclas explosivas. para evitar lo anterior deben seguirse las siguientes recomendaciones:

- 1) Cerrar perfectamente el tanque de hidrógeno cuando no se utilice.
- 2) Evitar cualquier fuente de ignición dentro del laboratorio.
- 3) Los tanques de gases a alta presión y los reguladores de los mismos poseen al menos tres válvulas reguladoras de flujo, es necesario familiarizarse con cada una de ellas y evitar en lo posible descargas a alta presión del hidrógeno, ya que la energía que se genera por la fricción a la salida del tanque, es suficiente para provocar una reacción entre el hidrógeno y el oxígeno ambiental.
- 4) Al pasar hidrógeno al horno, se debe comprobar que no existan fugas en las uniones, tapas etc.. La operación de probar hermeticidad en el sistema es lo mas delicado de la operación y por ello debe emplearse el tiempo suficiente para probarla perfectamente.
- 5) Una vez probada la hermeticidad del horno, se debe dejar pasar hidrógeno durante al menos 15 min. a fin de arrastrar el aire, (principalmente el oxígeno) que se encuentra en su interior.
- 6) La salida del hidrógeno que utiliza el horno debe canalizarse a un lugar ventilado (fuera del laboratorio) por medio de un tubo o manguera.
- 7) El calentamiento del horno debe ser lineal, de preferencia alrededor de 10 C/min.
- 8) Nunca se debe destapar el horno cuando exista flujo de hidrógeno, y menos aún si se encuentra caliente.
- 9) Pasar nitrógeno al terminar la operación, a fin de arrastrar todo el hidrógeno fuera del laboratorio.

f) Titulaciones por el método Winckler modificado para la determinación del exceso de carga

Para muestras superconductoras bien oxigenadas, las muestras presentan un exceso de carga de aproximadamente el 30%. En promedio, el por ciento obtenido para nuestras muestras mediante este método fué de 28%, lo cual corresponde a una fórmula de  $\text{YBa Cu}_3\text{O}_{6.9}$ , lo que se acepta generalmente como una muestra superconductoras bien oxigenada.

#### Conclusion general

Del conjunto de conclusiones anteriores, se demuestra la validez y sensibilidad del método propuesto en este trabajo para determinar el contenido de oxígeno en muestras superconductoras y en general en cupratos metálicos. Es de señalar sin embargo, que el método permite realizar estudios termogravimétricos, dando información únicamente de los productos inicial y final del experimento, ya que no se puede monitorear la pérdida de peso a lo largo del proceso. Pero recordando que un equipo de termogravimetría es muy costoso, este método abre una alternativa de bajo costo al método termogravimétrico convencional.

Las partes de que consta este sistema son de fácil adquisición en el mercado por lo que puede instalarse en cualquier laboratorio, y abrir así la posibilidad de realizar termogravimétricos de diferentes materiales en una amplia gama de atmósferas gaseosas inertes o reactivas.

## INDICE DE TABLAS

### TABLA 1.3.I

Ganancias de peso observadas según la cantidad de oxígeno que gana la estructura.....22

### TABLA 1.3.II

Fases identificadas por DRX, de una mezcla de 1:2:3 calentada a diferentes temperaturas hasta la obtención de la fase superconductor, a una velocidad de 5°C/min.....39

### TABLA 1.4.I

Productos de reacción obtenidos a partir de la mezcla 1/2  $Y_2O_3$ ,  $2BaCO_3$ ,  $3CuO$  (1:2:3), después de llevar a cabo los diferentes tratamientos térmicos.....44

### TABLA 1.5.I

Entalpías de formación de distintos compuestos metálicos oxigenados.....50

### TABLA 2

Porcentaje de pérdida de peso por reducción calculado para diferentes cantidades de oxígeno.....69

### TABLA 3.1.I

Valores de diferencias de peso en las etapas de descarbonatación, sinterización y oxigenación.....75

### TABLA 3.1.II

Resultados de las diferencias de peso en las etapas de descarbonatación sinterización y oxigenación.....78

<b>TABLA 3.1.III</b>	
<b>Decrementos observados para las muestras sometidas a enfriamientos bruscos en las dos primeras etapas.....</b>	<b>82</b>

<b>TABLA 3.1.IV</b>	
<b>Valores promedios para las etapas de descarbonatación, sinterización y oxigenación.....</b>	<b>86</b>

<b>TABLA 3.2.I</b>	
<b>Diferencias de peso en la reducción para tres pastillas, pruebas preliminares.....</b>	<b>89</b>

<b>TABLA 3.2.II, TABLA 3.2.III, TABLA 3.2.IV,</b>	
<b>Condiciones de reducción y pérdida de peso de todas las pastillas reducidas durante el trabajo experimental.....</b>	<b>90</b>

<b>TABLA 3.3.I</b>	
<b>Resultados obtenidos para la determinación de exceso de carga.....</b>	<b>96</b>

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1.A	.....2
Esquema del sistema de licuefacción empleado por Michael Faraday	
FIGURA 1.1.B	.....4
Diagrama que muestra el equipo empleado por Cailletet.	
FIGURA 1.1.C	.....7
Temperaturas críticas obtenidas para diferentes especies químicas desde 1910 hasta 1990.....	
FIGURA 1.2.A	.....14
Estructura de un superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	
FIGURA 1.2.B	.....14
Estructura de un superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .....	
FIGURA 1.2.C	.....16
Estructura de la perovskita $\text{LaCuO}_3$ .....	
FIGURA 1.3.A	.....24
Pérdidas de peso obtenidas durante la calcinación para diferentes muestras en función del tiempo.....	
FIGURA 1.3.B	.....29
% en mol de iones metálicos precipitados como función del pH en una disolución de ácido oxálico.....	
FIGURA 1.3.C	.....30
Correlación entre la relación mol Cu a Ba en el precipitado y $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ba}^{2+}]$ en el reactante.....	

FIGURA 1.3.D	
Análisis termogravimétrico (TGM), del coprecipitado de oxalato de itrio-bario-cobre.....	32
FIGURA 1.3.K	
Estructura molecular de los compuestos $[Cu(O-t-bu)]_2$ , $[Cu(o-Ac)_2(H_2O)]$ y $Cu(AcAc)_2$ .....	35
FIGURA 1.3.F	
Comportamiento de la resistencia contra la temperatura de películas finas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ preparadas sobre $SrTiO_3$ ..	37
FIGURA 1.3.E	
Espectro de DRX para un producto derivado del gel, calentando a una velocidad de $5^\circ C/min$ a $750$ , $800$ y $910^\circ C$ durante 19 horas con enfriamiento lento.....	40
FIGURA 1.4.A	
Curva de ATG de la formación de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ realizando tratamientos isotérmicos subsecuentes a $860$ , $900$ y $950^\circ C$ , además de una oxigenación a $585^\circ C$ .....	43
FIGURA 1.4.B	
Curva ATG de la formación de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ realizando un tratamiento isotérmico a $900$ y $950^\circ C$ en aire.....	46
FIGURA 1.4.C	
Curva ATG de la formación de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ realizando un tratamiento isotérmico a $950^\circ C$ en aire.....	47
FIGURA 1.4.D	
Resistencia Normalizada de las muestras I y II contra la temperatura en la región de transición.....	49

<b>FIGURA 1.4.E</b>	
Curva de susceptibilidad magnética de las muestras I y II contra la temperatura en la región de la transición.....	49
<b>FIGURA 2.1.A</b>	
Horno tubular de atmósfera controlada.....	59
<b>FIGURA 2.1.B</b>	
Representación esquemática de una tapa de teflón.....	60
<b>FIGURA 2.1.C</b>	
Representación esquemática de una tapa de aluminio.....	61
<b>FIGURA 2.1.D</b>	
Soportes del horno de cuarzo.....	62
<b>FIGURA 2.1.E</b>	
Equipo empleado para la determinación de iodométrica de cobre en superconductores del tipo $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ empleando el método Winkler modificado.....	71
<b>FIGURA 3.1.A</b>	
Esquema de difracción de rayos X (DRX), pastilla 19 oxigenada...	77
<b>FIGURA 3.1.B</b>	
Esquema de difracción de rayos X (DRX), pastilla 20 oxigenada...	77
<b>FIGURA 3.1.C</b>	
Esquema de difracción de rayos X (DRX), pastilla 49 oxigenada...	81
<b>FIGURA 3.1.D</b>	
Amplificación del espectro de DRX de la pastilla 49, mostrando el doblete característico de la fase ortorómbica.....	81

<b>FIGURA 3.1.E</b>	
<b>Esquema de difracción de rayos X (DRX), pastilla 66 oxigenada...</b>	<b>83</b>
<b>FIGURA 3.1.F</b>	
<b>Esquema de difracción de rayos X (DRX), pastilla 66, obsérvese la menor resolución del doblete (<math>2\theta=32^\circ</math>) debido a un enfriamiento brusco.....</b>	<b>84</b>
<b>FIGURA 3.1.G</b>	
<b>Espectro de DRX de la pastilla 60, mostrando la presencia de la fase ortorrómbica.....</b>	<b>85</b>
<b>FIGURA 3.2.A</b>	
<b>Esquema de difracción de rayos X (DRX), para varias muestras reducidas a temperatura baja.....</b>	<b>92</b>
<b>FIGURA 3.2.B</b>	
<b>Espectro de DRX, de una pastilla reducida a <math>800^\circ\text{C}</math>.....</b>	<b>93</b>
<b>FIGURA 3.2.C</b>	
<b>Espectro de DRX, de una pastilla reducida a <math>850^\circ\text{C}</math>.....</b>	<b>94</b>



## BIBLIOGRAFIA

- 1) La búsqueda del cero absoluto, K. Mendelsson, Mc Graw Hill Book Company, Mundo Científico, 19.
- 2) El descubrimiento de la superconductividad a alta temperatura, No. 78, pag. 284-293, 1988.
- 3) Los superconductores, Luis Fernando Magaña, Ciencia y desarrollo, vol. pag. 19.
- 4) Possible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B 64, ppl 89-193, 1986.
- 5) A series of oxygen defect perovskites containing Cu<sup>II</sup> and Cu<sup>III</sup> the oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}^{\text{II}}_{5-2g} \text{Cu}^{\text{III}}_{1+2y})\text{O}_{1+y}$ , Michel, Raveau B., Chim. Min. 21, 407, 1984.
- 6) J.G. Bednorz, M. Takashige, K A. Müller, Europhys.Lett., 3, 379, 1987.
- 7) Asahi Shinbun, International Satellite Edition, 28 november 1986.
- 8) S Uchida et al., J. appl. Phys., 26, 1151, 1987.
- 9) R.J. Cava et al., Phys. Rev. Lett., 58, 408, 1987.
- 10) C.W. Chu et al., Phys. Rev. Lett., 58, 405, 1987.
- 11) M.k Wu et al., Phys. Rev. Lett., 58, 908, 1987.
- 12) P.M. Hor et al., Phys. Rev. Lett., 58, 911, 1987.
- 13) Los nuevos superconductores, Ciencia y Desarrollo, 79, 34-14, Marzo-Abril, 1988.
- 14) Thallim Safety. Superconductor, Industry Winter, pag.13-19, 1988.
- 15) N-type copper oxide superconductors, supercurrents, march 1989.
- 16) The hole concentration on oxygen sites in the high sup. Ba., P. Steiner, et al., Z. Phys. B. 69, 449-458, 1988.
- 17) Preparation structure and properties of the high Tc Bi-based and based cuprates, J. M. Tarascon et al, Physica, C153, 566-571 1988.
- 18) D.C. Harris and T.A. Hewston, J. Solid State Chem. 69, 182, 1987.

- 19) Reducción de cerámicas superconductoras, R. Sánchez, J.M. Saniger, J.O. Flores, III Simposio Interno Centro de Instrumentos, UNAM, pag 32-37, 1989.
- 20) Synthesis of superconducting powders by freeze-drying, Silvia M. Jhonson, Michael I. Gusman, Donald L.Hildenbrand, Better Ceramics Trough Chemistry III, M.R.S., Vol. 121, pag. 413-420, 1988.
- 21) Physico-Chemical Characterization of the coprecipitated Y-Ba-Cu-O fine powders, H.M.Jang, K.W.Moon, H.S. Shin, Better Ceramics Trough Chemistry III, M.R.S., Vol. 121, pag. 407-413, 1988.
- 22) Chemical preparation of powders and films for high temperature superconductors, B.C. Bunker, J.A. Voigt, D.L. Lampa, Better Ceramics Trough Chemistry III, M.R.S., Vol. 121, pag. 373-384, 1988.
- 23) Comparison of several Cu(I) and Cu(II) precursors for the sol gel preparation of high Tc superconducting metal oxides, M.A. Accibal, J.W. Draxton, and A.H. Gabor, Better Ceramics Trough Chemistry III, M.R.S., Vol. 121, pag. 413-420, 1988. Better Ceramics Trough Chemistry III, M.R.S., Vol. 121, pag. 401-406, 1988.
- 24) Synthesis of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  on the termobalance and its superconducting and magnetic properties, N. Brnicevic et. al., Solid State Communicatios, vol 66, No. 6, pp 633-639, 1988.
- 25) Quimica Analítica, Vogel.
- 27) Iodometric Determination of copper. Louis Meites, Analitical Chemistry, vol 24, No. 10, pp 1618-1619, october 1952.
- 28) Nazzal y sus colaboradores
- 29) Cita 1.6.2 Analitical.