

SÍNTESE DE YBCO USANDO DIFERENTES AGENTES DE QUELAÇÃO.

Maycon Motta, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Margarida J. Saeki. – Área: Física – Departamento de Física – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru.

A supercondutividade é um fenômeno que apresenta duas respostas físicas: a condutividade perfeita e o diamagnetismo perfeito, ambas abaixo de uma temperatura dita temperatura crítica (T_C). A condutividade perfeita significa que o material não apresenta resistência elétrica, ou seja, a resistividade é nula. Como a condutividade é o inverso da resistividade, quer dizer que a condutividade tende para o infinito. Essa primeira característica foi observada por Heike Kammerlingh Onnes em 1911, o descobridor da supercondutividade. O diamagnetismo perfeito significa que a amostra impede que um campo magnético aplicado penetre no seu interior. Isso ocorre devido ao aparecimento de correntes de blindagem na superfície do material, criando um campo contrário, anulando-se com o campo externo, assim o campo magnético no interior da amostra é zero. Esse efeito foi descoberto em 1930, por Meissner e Ochsenfeld, e por isso recebe o nome de Efeito Meissner.

Os supercondutores são divididos em dois tipos: os do Tipo I e os do Tipo II. Os supercondutores do Tipo I são em geral metais ou ligas metálicas e apresentam T_C que não ultrapassa 20 K. Já os do Tipo II são na sua maioria cerâmicas e, diferentemente dos do Tipo I, possuem uma região na qual existe a coexistência entre o estado supercondutor e o estado normal, conforme mostra o diagrama de fases que pode ser observado na Figura 1 [Poole, Farach e Creswick, 1995].

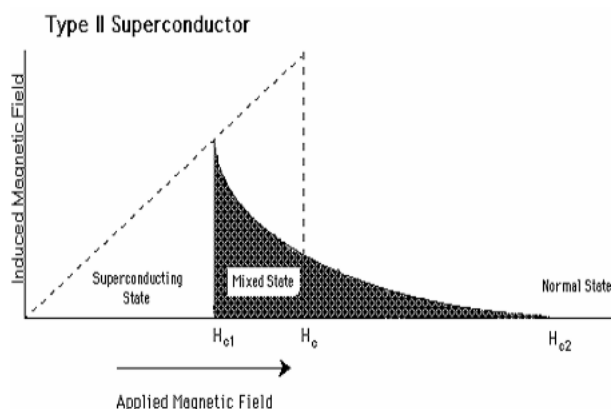


Figura 1: Diagrama de fases de um supercondutor do Tipo II [Poole, Farach e Creswick, 1995].

Desde que foi descoberta a supercondutividade de alta temperatura, em 1986, na sua maioria do Tipo II, o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ tem sido extensivamente estudado, principalmente devido a sua temperatura crítica, de aproximadamente 90K, ser maior do que a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) permitindo assim que aplicações tecnológicas tornem-se mais viáveis.

Há duas formas de produção desse material: a Reação em Estado Sólido e as Rotas Sol-Gel. A Reação em Estado Sólido consiste na mistura estequiométrica de óxidos ou carbonatos metálicos e posteriormente no aquecimento em altas temperaturas para a interdifusão dos cátions. Essa rota, produz amostras inhomogêneas, fases cristalográficas indesejáveis e grãos grandes (entre 50 e 100 μ m). A idéia principal da rota Sol-Gel é a partir de um Sol (conjunto formado por partículas sólidas dispersas em um líquido) chegar num Gel (um sólido com uma fase líquida), devido a isso alcançasse uma amostra com alta homogeneidade e granularidade pequena.

Nesse trabalho, utilizou-se mais especificamente o Método Pechini [M. Pechini, 1967], que é uma da rota Sol-Gel de baixo custo, e consiste na preparação de uma solução precursora com os íons metálicos, seguido da adição de um polímero solúvel em água, para a formação de uma resina polimérica. Para isso há duas etapas: a primeira consiste na reação de quelação dos cátions metálicos com um ácido carboxílico, também chamado de agente de quelação, e em seguida ocorre a poliesterificação entre os complexos

metálicos quelados e um álcool polihidricos, nesse caso o Etilenoglicol (EG), também chamado de agente de poliesterificação, adicionados na solução para a formação final do éster, ou seja, da resina polimérica.

Utilizou-se o Ácido Cítrico (AC), o Ácido Tartárico e o Ácido Etilenodiaminatetraacético (EDTA) como agente de quelação e o Etilenoglicol, como agente de poliesterificação. Com essas variações buscou-se produzir amostras e alcançar um tamanho de grão nanométrico.

As amostras foram calcinadas a diferentes temperaturas: 800°C, 850°C e 900°C. Foram traçados os efeitos dos diferentes agentes de quelação através de estudos de Termogravimetria (TG/DSC), Infravermelho (IRFT), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica (MEV) e Magnetização DC. Os estudos de termogravimetria são mostrados na figura 2.

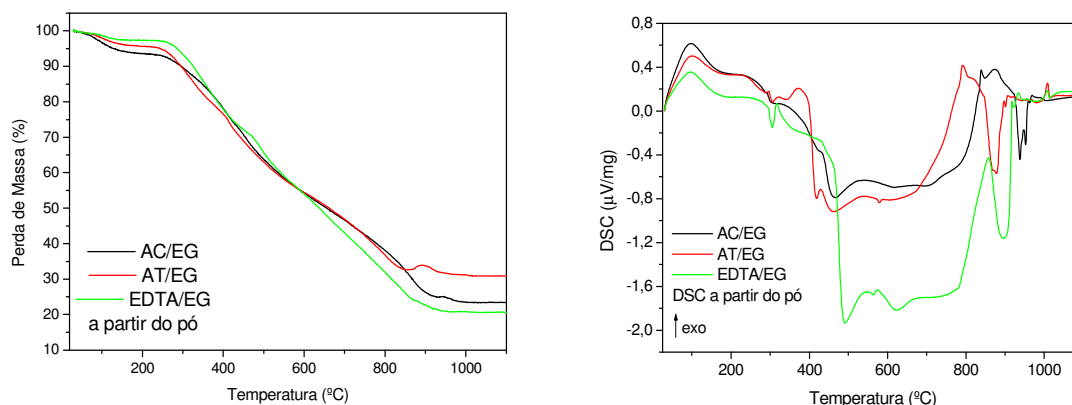


Figura 2 - Análise térmica realizada a partir do pó, com o tratamento térmico a 200°C por 4h.

Através desses gráficos, pode-se observar que a partir de 300°C até 900°C há uma perda de massa muito grande (~ 80% de perda), que nessa faixa é praticamente igual para todas as amostras. Por volta de 300°C há o colapso do polímero, quer dizer a quebra dele em vários pedaços e a liberação de água e gás carbônico, conforme descrito na literatura [Kakihana, 1996]. Em conjunto com esse processo exotérmico, ocorre um processo endotérmico, que é visível no gráfico de DSC, e se refere ao início da formação de algumas fases na amostra.

Através dos resultados obtidos das análises térmicas, foram escolhidas temperaturas características nas quais foram realizadas medidas de IRFT com o objetivo de acompanhar as transformações estruturais nas diferentes amostras preparadas.

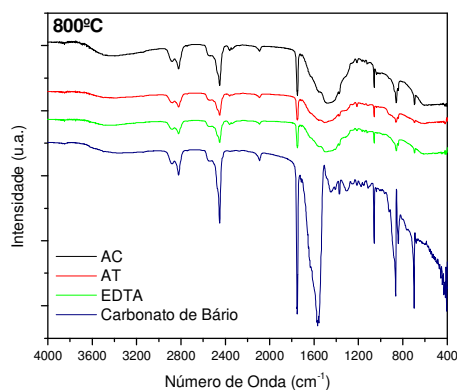


Figura 3 – Espectros de IRFT das amostras tratadas a 800°C.

O espectro das amostras tratadas a 800°C, conforme a figura 3, mostra que o sinal predominante é do carbonato de bário (BaCO_3) [Silverstein, Bassler, Morrill, 1991]. Isso vai de encontro aos resultados obtidos por DSC que aproximadamente a essa temperatura apresentam o fim do grande pico endotérmico, referente à eliminação dos grupos orgânicos nas amostras. A formação da fase BaCO_3 é indesejada, e ocorre principalmente devido à utilização de solventes orgânicos/alcoóxis que quando queimados libera CO_2 , que reage com BaO formando o BaCO_3 [Kakihana, 1996].

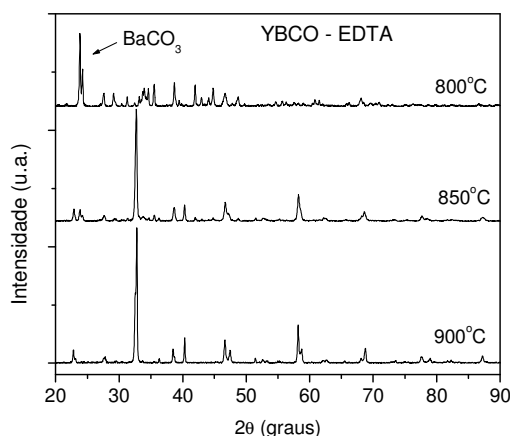


Figura 4 - Estudo de DRX para a amostra de YBCO preparada com EDTA.

Conforme detectado nos espectros de infravermelho, a fase BaCO_3 está presente a temperaturas de 800°C e por DRX pode-se observar o pico dessa fase em temperaturas de até 850°C. Na amostra preparada com EDTA a 850°C, já quase não há a presença da fase BaCO_3 e se verifica uma ótima cristalinidade dessa amostra, com relação à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, diferentemente das amostras preparadas com AC e AT.

Para verificar a morfologia dos grãos e o tamanho das amostras, foram realizados estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura, conforme figura 5. Para a amostra preparada com EDTA, há uma distribuição de tamanho de 500nm-700nm, apresenta uma boa homogeneidade, e como observado no difratograma de raios-X, essa fase apresentada já é de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, com boa cristalinidade.

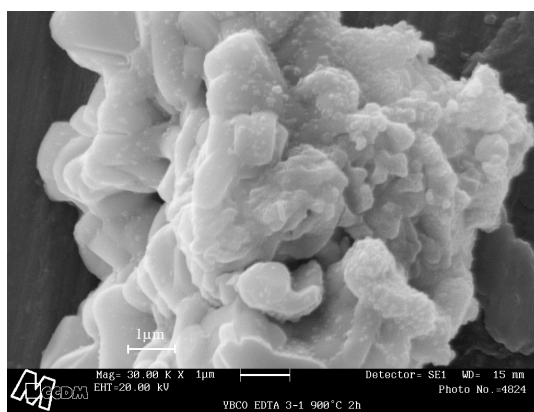


Figura 5: MEV da amostra preparada com EDTA a 900°C por 4 horas.

Realizou-se nas amostras tratadas a 900°C medidas de Magnetização DC, conforme figura 6. Para essas amostras, que são policristalinas, as irreversibilidades são comumente encontradas e estão associadas ao fluxo magnético retido na amostras, principalmente na região intergranular e em defeitos

intragranulares [Poole, Farach e Creswick, 1995]. As amostras preparadas com AC e EDTA apresentaram uma pequena irreversibilidade, indicando que elas são homogêneas e com baixo teor de defeitos. Contrariamente na amostra preparada com AT foi observada uma grande diferença entre as curvas ZFC e FC, indicando alto grau de fluxo retido na amostra após o ciclo FC. Isso representa, conforme dito anteriormente, que esta amostra possui um intragrão com maior ocorrência de defeitos.

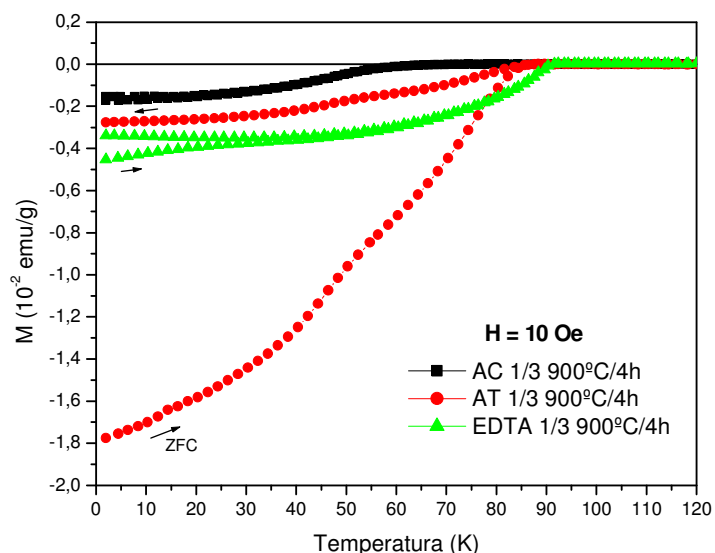


Figura 6 – Curva de Magnetização vs. Temperatura.

Concluindo, foi possível verificar que os diferentes agentes quelantes interferiram na temperatura de formação da fase final desejada e as amostras preparadas com EDTA apresentaram a menor temperatura e o menor tamanho de grão.

Referências Bibliográficas

M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Tech. 6, 1996, 7-55.

M. Pechini US Patent 3330697 (1967).

Poole, C. P.; Farach, H. A.; Creswick, R. J.; *Superconductivity*, 1ªed., San Diego: Academic Press, 1995.

Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5ª ed., New York: Wiley, 1991.