

Capítulo 4

Estudio de la cinética del proceso de descomposición del BaF_2 para la formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

4.1. Concepto de cinética heterogénea

Se considera cinética heterogénea a aquella reacción donde algunos de los diversos reactivos o productos se encuentran en diferente estado de agregación. De todos los tipos de reacciones heterogéneas que existen, este trabajo se ha centrado en las de tipo sólido-gas (reacción de descomposición del BaF_2). Por otra parte, en este capítulo también se consideran en detalle las reacciones en estado sólido donde intervienen procesos de difusión (formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a partir de los óxidos precursores). Una reacción química es básicamente un proceso según el cual una substancia se transforma en otra u otras, cuyo cambio energético asociado se denomina entalpía de reacción (ΔH) [?]. La entalpía de reacción consiste en la diferencia de energía existente entre productos y reactivos y se considera que:

- $\Delta H < 0$ Proceso exotérmico (libera calor).
- $\Delta H > 0$ Proceso endotérmico (absorbe calor).

Independientemente del calor liberado o absorbido, en las reacciones tanto homogéneas como heterogéneas hay que superar una barrera energética denominada Energía de Activación (E_a) y que se encuentra esquematizada en la figura 4.1.

En estado sólido las E_a suelen ser elevadas lo cual determina que las temperaturas para los tratamientos térmicos sean así mismo elevadas.

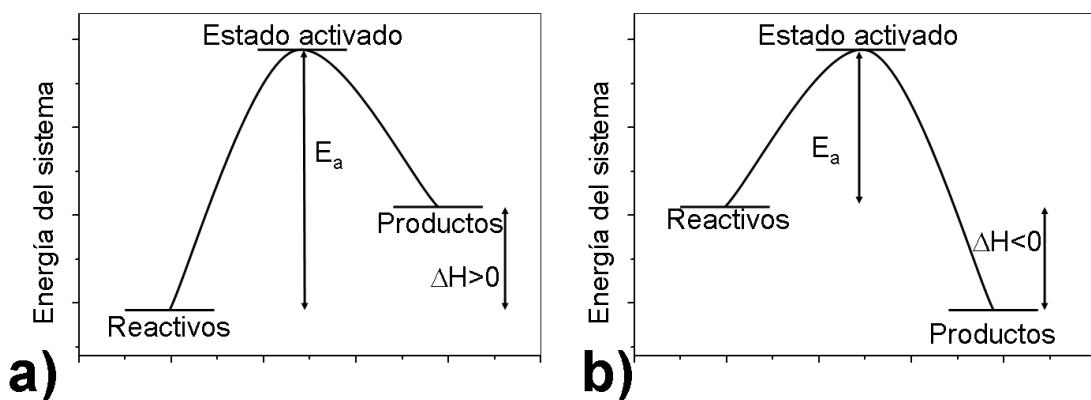


Figura 4.1: Esquema de dos reacciones tipo donde (a) representa una reacción endotérmica y (b) una reacción exotérmica.

Teniendo en cuenta que la interacción atómica en los sólidos tal y como se trata en los fluidos es inexistente, no se puede hablar de concentración uniforme en las reacciones de estado sólido ya que éstas normalmente ocurren en la interfase que separa las dos especies. En este sentido se pueden diferenciar varias etapas cuyos límites tanto de inicio como de finalización son difusos, como son en nuestro caso:

1. Reacción en la interfase sustrato-precursor o producto-precursor
2. Nucleación del producto
3. Crecimiento de los núcleos del producto
4. Difusión de los reactivos gaseosos y de los precursores hasta la interfase de la reacción.

Los puntos anteriores se pueden clasificar desde el punto de vista cinético como:

- Procesos interfaciales: reacción química, nucleación y crecimiento.
- Procesos de difusión del precursor hacia la superficie de reacción.
- Procesos de difusión de los reactivos gaseosos.

4.2. Dependencia de la velocidad de la reacción de descomposición del BaF₂

El estudio de la velocidad de la reacción de descomposición del BaF₂ para la formación de YBa₂Cu₃O_{7- δ} (ecuación 3.6) fue estudiada por

primera vez en 1992 por McIntyre *et al.* [?, ?]. Ya entonces se observó una dependencia de la microestructura del YBa₂Cu₃O_{7-δ} en función de ciertas variables, entre las que se encontraba la temperatura del baño donde burbujeaba el gas portador del reactor, con lo cual se podía variar la P(H₂O) en el interior del horno. Uno de los parámetros con los que encontraron una mayor variación fue la P(O₂) ya que según el diagrama de fases mostrado en la figura 3.20, el YBa₂Cu₃O_{7-δ} no se forma por debajo de una P(O₂) crítica. Por otra parte, las observaciones se realizaron comparando las corrientes críticas de las películas obtenidas, método no del todo fiable debido a que ésta puede verse influenciada por otros fenómenos además de la velocidad de reacción. Hoy en día es aceptado que por encima de dicha P(O₂) crítica, la velocidad de la reacción no queda afectada en un amplio margen de presiones de O₂. En el año 2000 Araki *et al.* [?] estudiaron la cinética de la reacción, realizando una comparación entre la dependencia de la velocidad de la reacción con la P(H₂O), con la P(O₂) y con la temperatura, para lo que variaron los tres parámetros de manera sistemática, concluyendo que la dependencia respecto al oxígeno era negligible. No así con el vapor de agua y la temperatura, pudiéndose establecer la relación 4.1 basándose en un anterior estudio hecho por Solovyov *et al.* [?] por co-evaporación térmica:

$$S_f = k \cdot P(H_2O)^{\frac{1}{2}} \cdot t \cdot r(T) \quad (4.1)$$

Donde k es una constante, t el tiempo en segundos y r(T) es la velocidad de la reacción, que es función de la temperatura de manera exponencial. La P(H₂O) es la presión parcial de agua del sistema. Cabe destacar el orden de la p(H₂O) de $\frac{1}{2}$ coincidiendo con los resultados de Solovyov *et al.* [?].

El análisis de la emisión de HF procedente de la capa permite seguir *in situ* el desarrollo de la reacción de descomposición del BaF₂, lo cual es una herramienta verdaderamente útil para conocer el comportamiento de la misma en condiciones controladas. En este sentido, se ha utilizado un electrodo selectivo de fluoruro para detectar el HF que se genera durante la descomposición, el cual se conecta a la salida del horno. El HF es obligado a burbujear en una solución tampón de $pH \sim 5.5$ y fuerza iónica constante. El sistema funciona como una columna cromatográfica y se consigue así un seguimiento de la formación de HF que permite obtener la velocidad de descomposición del BaF₂. La figura 4.2 muestra una curva típica de concentración de F⁻ recogido frente al tiempo a 795°C. Se observa como el HF comienza a desprenderse en la rampa de calentamiento antes de llegar al platón isotérmico, para posteriormente llegar a un valor constante debido al agotamiento del fluor disponible en la capa. Con ello se puede determinar cuándo termina la reacción y así evitar el riesgo

de que queden fluoruros residuales sin reaccionar. Este último afectaría negativamente las propiedades superconductoras.

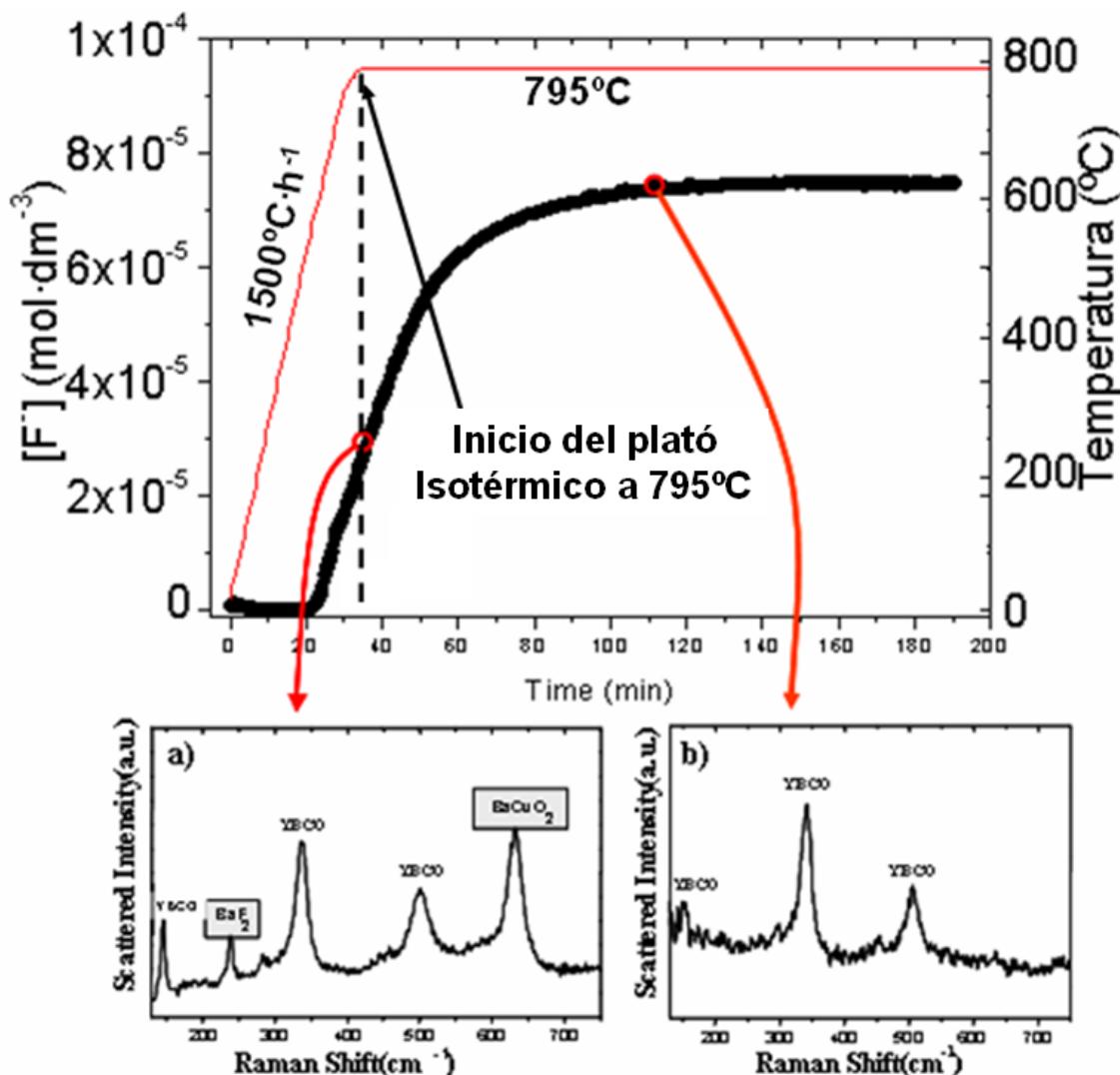


Figura 4.2: Curva registrada con un electrodo selectivo de fluoruros de una reacción a 795°C con una $P(\text{H}_2\text{O})=7$ mbar. En la parte inferior se ven dos análisis por μ -Raman de -a- una muestra sin reaccionar completamente donde se observan restos de BaF_2 y BaCuO_2 junto con los picos típicos del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y -b- una muestra totalmente reaccionada con picos únicamente del superconductor.

Por otra parte se ha comprobado por microscopía μ -Raman la ausencia de precursores después de finalizar el desprendimiento de HF. Los dos análisis de microscopía μ -Raman de la figura 4.2 que han sido realizados por el Grupo de Óptica del ICMAB confirman este comportamiento. En el primer análisis a 240 cm^{-1} se puede comprobar la existencia

de BaF₂. Siendo éste uno de los compuestos precursores del mecanismo propuesto por Smith *et al.* [?]. Sin embargo no se observa la fase binaria Y₂Ba₂O₅, otra de las fases que intervienen en el citado mecanismo. De hecho, esta fase binaria es difícil de detectar por μ -Raman debido a su pequeño tamaño de partícula (algunos nm), aspecto crítico para la medida de ciertos compuestos. En el análisis de la muestra realizado al final del tratamiento, éste ya ha sido transformado completamente. Es interesante destacar la presencia de BaCuO₂ al inicio de la reacción que no coincide con los resultados de Smith *et al.* [?] ni Solovyov *et al.* [?] ya que no lo han tenido en cuenta como intermedio de los mecanismos propuestos. El BaCuO₂ en este caso podría ser un intermedio de reacción, producto de una reacción secundaria o debido a un defecto estequiométrico de Y, sobretodo alrededor de inhomogeneidades [?] causadas por una deficiente descomposición.

4.2.1. Dependencia de la velocidad de la reacción con el flujo total del gas portador

El primer parámetro a estudiar en toda reacción heterogénea es la influencia de la agitación para la optimización del proceso experimental. Por ello este apartado se ha enfocado particularmente hacia el estudio del efecto de la cantidad de flujo total del gas portador en el reactor. Para tal efecto, se registraron las señales del fluor de los experimentos anteriormente comentados en la sección 3.2.1. Se varió el flujo total del gas entre $0.06\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}(2.4\cdot10^{-3}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ y $1.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}(4.8\cdot10^{-2}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ para capas de un grosor de unos 400nm^a. El resto de variables tanto durante la pirólisis, como en el crecimiento y la oxigenación se mantuvieron constantes, y estas fueron:

- Solución precursora preparada a partir de un óxido comercial
- Concentración de la solución precursora de YBa₂Cu₃O_{7-δ}: 1.5 M (400 nm)
- Temperatura = 795°C
- P(H₂O)=7 mbar
- P(O₂)=0.2mbar
- Tiempo : 150 min mojado + 30 min seco
- Oxigenación y pirólisis estándares

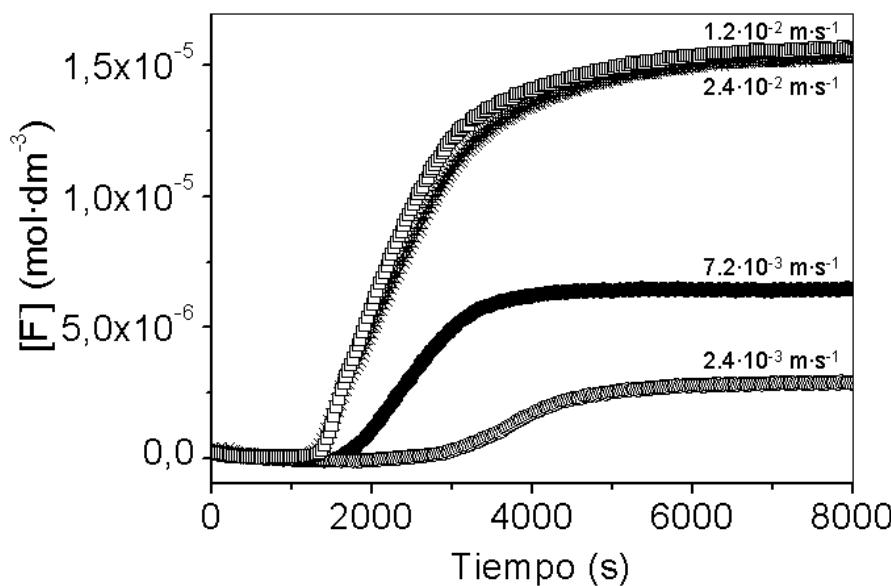


Figura 4.3: Registro de las curvas de fluoruro para 4 muestras realizadas a diferente flujo total.

A bajos flujos (hasta $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ($1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)) se encontró que había una pérdida de intensidad en la señal debido a una aparente retención de HF en el reactor. El HF es detectado por el sensor con un tiempo de retención mayor que para altos flujos y no se acaba de registrar todo el fluor correspondiente al contenido en el precursor. Por otra parte, el HF registrado aparece con una menor velocidad de reacción (ver pendientes de las curvas de la figura 4.3). En dicha figura se puede ver un ejemplo donde se muestra como los dos flujos más bajos estudiados llegan a una concentración de fluoruro menor que los dos flujos más altos. Un ensayo para comprobar donde queda retenido el fluor restante [?] permitió comprobar como a un flujo de $0.06 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ($2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) entre el 20 y el 40% del fluor es desprendido hacia el electrodo selectivo, el 15% es retenido por el entorno de la muestra (tubo de cuarzo, crisol de aluminio, etc.) y el fluoruro restante es retenido por la muestra (ver sección 3.2.1). La velocidad que se deduce a partir de las pendientes de las curvas se ha representado en la figura 4.4, donde puede observarse una dependencia de la velocidad aparente de la descomposición del BaF₂ de orden 1 con respecto al aumento de flujo total, hasta llegar a $J = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ donde se observa un cambio en la tendencia y la velocidad permanece constante al aumentar el flujo presentando un orden aparente igual a cero. Este re-

^aEl grosor de las capas se ha calibrado mediante perfilometría.

sultado nos permite pensar que la reacción pasa de un control difusivo a un control químico. No obstante, hay que estudiar otros parámetros cinéticos para llegar a dicha conclusión.

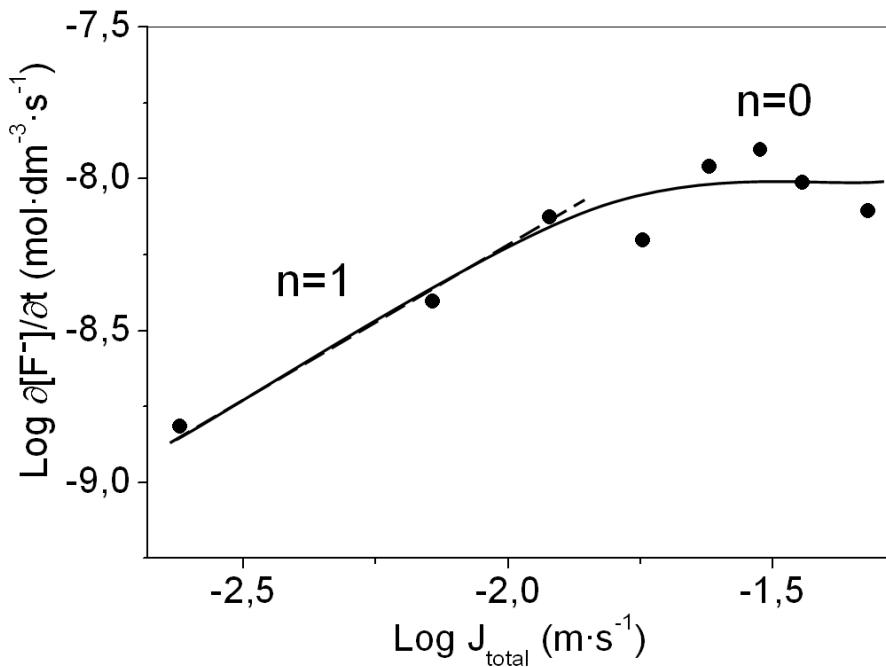


Figura 4.4: Representación logarítmica de la velocidad de descomposición del BaF_2 con respecto al flujo total para verificar su dependencia.

Probablemente a bajos flujos, el HF formado se acumula delante de la superficie de la capa del superconductor, debido a que no puede ser evacuado completamente por la baja velocidad del gas portador. Este HF formado se va almacenando en la superficie de la capa como indica el esquema de la figura 4.5, formando lo que se conoce como capa límite [?](*boundary layer*) o capa de Nernst.

4.2.2. Dependencia de la velocidad de la reacción de la reacción con la temperatura

Es comúnmente aceptado que la temperatura tiene una fuerte influencia en la velocidad de descomposición del BaF_2 . Sin embargo, no ha quedado hasta la fecha clarificado del todo, el papel de ésta en el mecanismo de la reacción, así como tampoco se ha publicado una precisa estimación de la energía de activación del proceso (E_a). Para hacer dicha estimación es necesario realizar una representación del logaritmo neperiano de las diferentes velocidades de reacción, frente a la inversa de

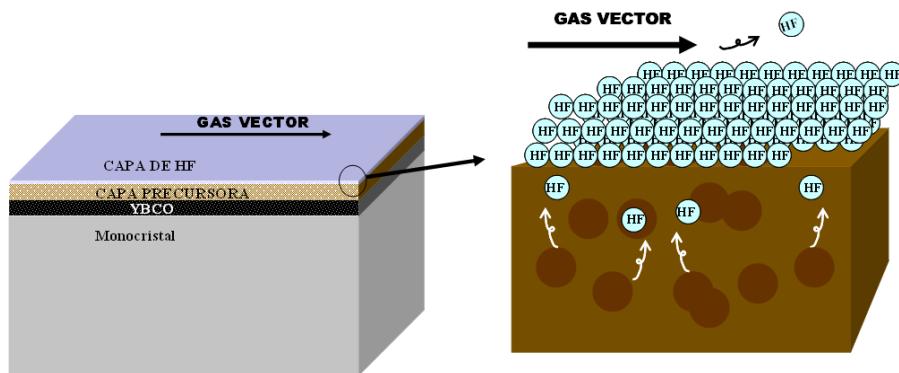


Figura 4.5: Representación esquemática de la capa límite de HF.

sus temperaturas en grados kelvin (curva de Arrhenius). Para ello, se han realizado medidas a diferentes temperaturas manteniendo el resto de las variables constantes y poder así observar cómo la reacción se activa térmicamente. Este experimento está descrito en la sección 3.2.2. Las capas se realizaron sobre monocrstales de LaAlO₃ con un grosor final de unos 400 nm. Las condiciones fueron las siguientes

- Solución precursora preparada a partir de un óxido comercial
- Concentración de la solución precursora de YBa₂Cu₃O_{7- δ} : 1.5 M (400 nm)
- Temperatura = 575-820°C
- Flujo total = $2.4 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$
- P(H₂O)=7 mbar
- P(O₂)=0.2mbar
- Tiempo : 150 min mojado^b + 30 min seco
- Velocidad de la rampa de subida y bajada: 1500 y 150°C ·h⁻¹
- Oxigenación y pirólisis estándar.

En la figura 4.6 están recogidas las medidas *in-situ* del tiempo de descomposición del fluoruro desprendido a diferentes temperaturas mientras que en la figura 4.7 se ha representado la velocidad de descomposición a dichas temperaturas. Se puede observar como hay una caída

^bExcepto para temperaturas bajas en las que los tiempos fueron mayores debido a la activación térmica de la reacción.

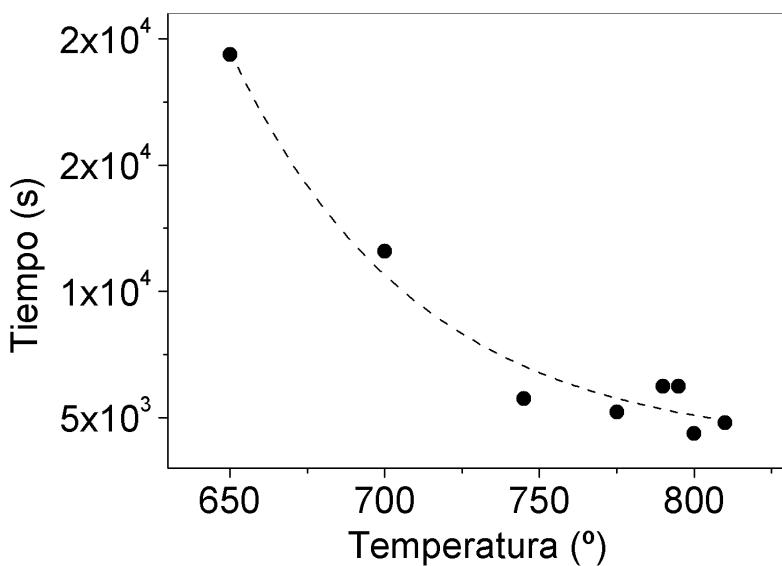


Figura 4.6: Tiempos de reacción de descomposición a diferentes temperaturas.

exponencial del tiempo de finalización de la descomposición del BaF_2 con la temperatura, debido a la activación térmica de la velocidad. Se evidencia pues, que el tiempo final de la reacción depende de la cantidad de BaF_2 transformado, que a su vez está directamente relacionado con el grosor de la capa. Tal como puede apreciarse en la figura 4.7, la velocidad de la reacción crece exponencialmente con la temperatura. A partir de la dependencia de la velocidad de la reacción con la temperatura puede calcularse la energía de activación de la reacción aplicando la ley de Arrhenius (ver sección 4.3). En la figura 4.8 se han representado dos curvas correspondientes a dos capas de diferente espesor. En ellas, pueden distinguirse dos pendientes, la primera que atribuimos a la formación del oxifluoruro, transcurre a baja temperatura durante la rampa de calentamiento. La segunda, que empieza en el plató isotérmico a 795°C , corresponde a la formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. Por último, aparece una curvatura antes de terminar el desprendimiento de fluor, la cual la podemos atribuir a la formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en los bordes de la muestra (efecto borde). En efecto, cuando hemos eliminado los bordes de las muestras preparadas por centrifugado mediante litografía, dicha curvatura se minimiza hasta ser casi eliminada por completo. En la figura 4.8 puede también observarse que las pendientes correspondientes a la formación de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ son iguales mientras que las supuestamente correspondientes a la formación de oxifluoruro no. Esta diferencia

podría confirmar que el oxifluoruro se forma homogéneamente en todo el volumen de la capa precursora, mientras que el superconductor sólo se forma en la superficie de crecimiento que es constante, hasta llegar a crecer completamente en el centro de la muestra. Luego continua en los bordes produciendo la curvatura debido a la perdida de superficie de reacción.

Al calibrar el espesor de las capas por perfilometría y/o interferometría, hemos observado que el grosor de las capas en el centro de las muestras, coincide con el grosor calculado a partir del fluor detectado por el sensor donde empieza la curvatura, con una ligera desviación correspondiente a la porosidad. Así pues, esta operación nos permite conocer aproximadamente la densidad de la capa en relación a la densidad teórica y hacer una estimación de la porosidad. Este estudio está actualmente en fase de desarrollo en el ICMAB.

Todos estos datos permiten predecir el tiempo final de la reacción siguiendo una expresión tal que:

$$t_{molBaF_2} = 3791.76 + 7.59 \cdot 10^8 e^{-\frac{T}{60.27}} \quad (4.2)$$

Donde t_c es el tiempo en segundos necesario para reaccionar 1 mol de BaF₂ de la capa precursora, y T es la temperatura de la reacción en °C.

Como hemos dicho anteriormente, a pesar de la alta velocidad de la rampa de subida es posible observar dos diferentes pendientes correspondientes a dos procesos diferentes (ver figuras 4.8 y 4.9). La primera pendiente, que conduce a un primer plató en la señal de fluor durante la rampa de subida de temperaturas, tiende a un valor equivalente a la mitad del fluor total, como puede observarse en la figura 4.9. Una de las reacciones está realizada previamente a 575°C, para luego aumentar la temperatura con la misma rampa de calentamiento (1500°C · h⁻¹) hasta 795°C donde acaba eliminándose el resto del fluor. Este comportamiento podría ser debido a que en el primer escalón sucede la eliminación del primer átomo de fluor del BaF₂ para dar un compuesto oxifluoruro. Sin embargo, este compuesto no ha podido ser detectado ni por difracción de rayos-X ni por microscopía μ -Raman, probablemente debido a que es amorfo o de tamaño de grano demasiado pequeño. El segundo escalón en cambio correspondería a la eliminación del segundo átomo de fluor para formar el superconductor. Observese que las pendientes de las dos reacciones a 795°C son prácticamente iguales, independientemente si se han realizado con un plató intermedio o no. Este hecho podría indicar que se trata del mismo mecanismo de reacción. Es decir, que incluso en una rampa rápida de calentamiento, ya se ha formado prácticamente todo el compuesto oxifluoruro al llegar al plató isotérmico (ver flecha en figura 4.9).

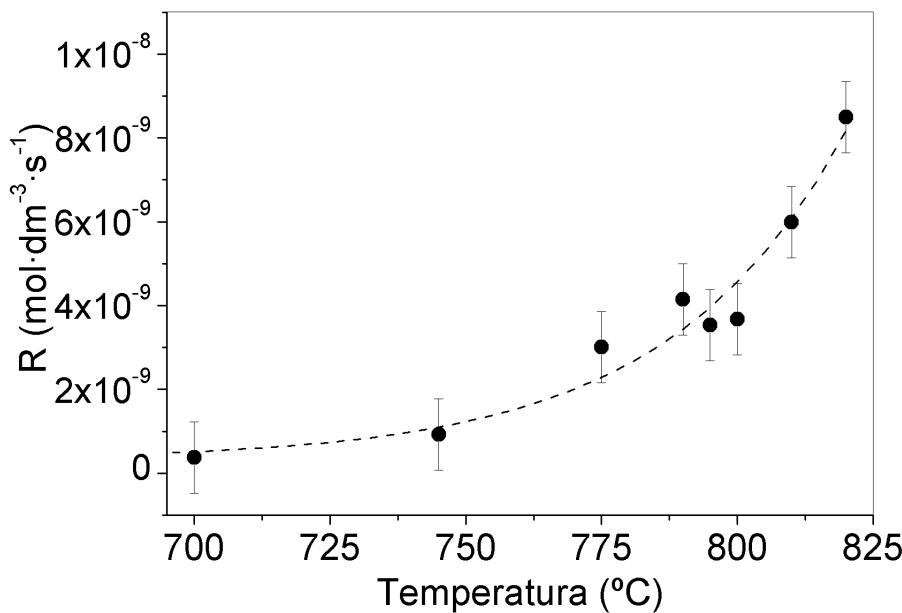


Figura 4.7: Velocidad de descomposición del BaF₂ a diferentes temperaturas.

4.2.3. Dependencia de la velocidad de la reacción con la P(H₂O)

A pesar de los varios estudios existentes, acerca de la influencia de la velocidad de la reacción de descomposición del BaF₂ con la P(H₂O) existe aún una clara controversia, acerca de su orden dentro de la ecuación de velocidad. En este sentido, se han analizado las curvas cinéticas de las capas estudiadas en la sección 3.2.3. El rango de P(H₂O) explorado fue de entre 0.7 y 24 mbar de agua para capas de un grosor aproximado de unos 400 nm.

- Solución precursora preparada a partir de un óxido comercial
- Concentración de la solución precursora de YBa₂Cu₃O_{7-δ}: 1.5 M (400 nm)
- Temperatura = 795°C
- Flujo total $J = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- P(H₂O) entre 0.7 y 24 mbar
- P(O₂)=0.2mbar
- Tiempo : 150 min mojado + 30 min seco

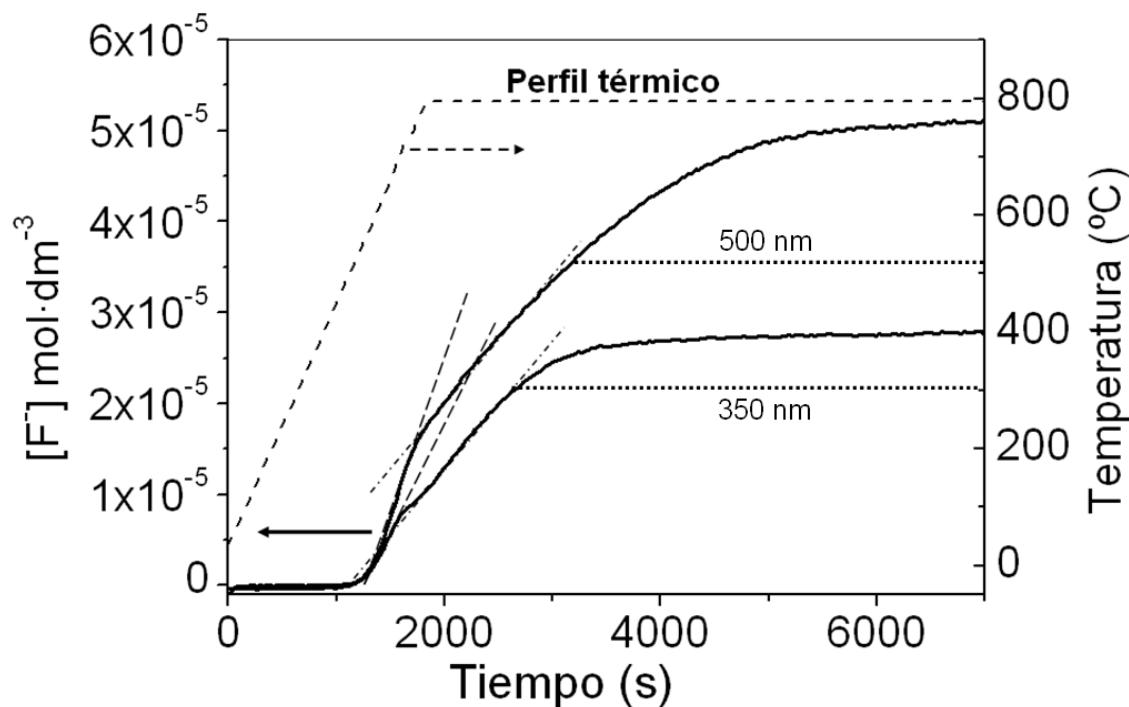


Figura 4.8: Registro del fluor recogido para dos muestras de diferente grosor. Apréciense como mientras las dos primeras pendientes son diferentes, las dos segundas son iguales. El espesor de las capas se ha calculado a partir de la concentración de fluor.

- Oxigenación y pirólisis estándares.

La figura 4.10 muestra diversas curvas realizadas a diferentes presiones parciales de agua. La primera diferencia que se observa es la distinta morfología de las curvas realizadas por debajo de $P(H_2O) \sim 21\text{mbar}$ y las realizadas por encima. A bajas $P(H_2O)$ se observa como las curvas son suaves y continuas, mientras que a altas $P(H_2O)$ en cambio las curvas registran unos saltos en la pendiente de la velocidad (figura 4.10-b). Este aspecto ocasiona que no se pueda determinar la velocidad de la reacción con precisión [?].

En un intento de comprender la naturaleza de estos saltos se experimentó con un flujo lineal de $4.8 \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, el doble que el utilizado en las muestras de baja presión de agua. El resultado obtenido está representado en la figura 4.11, donde se muestra dos capas realizadas a $P(H_2O) = 24\text{mbar}$ y $2.4 \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ y $4.8 \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ de flujo lineal, respectivamente. En la primera se observan los saltos anteriormente citados, mientras que en la segunda estos saltos se han eliminado prácticamente, tanto que es posible una medida precisa de la velocidad de la reacción. Para hallar el orden de la reacción respecto a la $P(H_2O)$ hay que representar el $\log R$

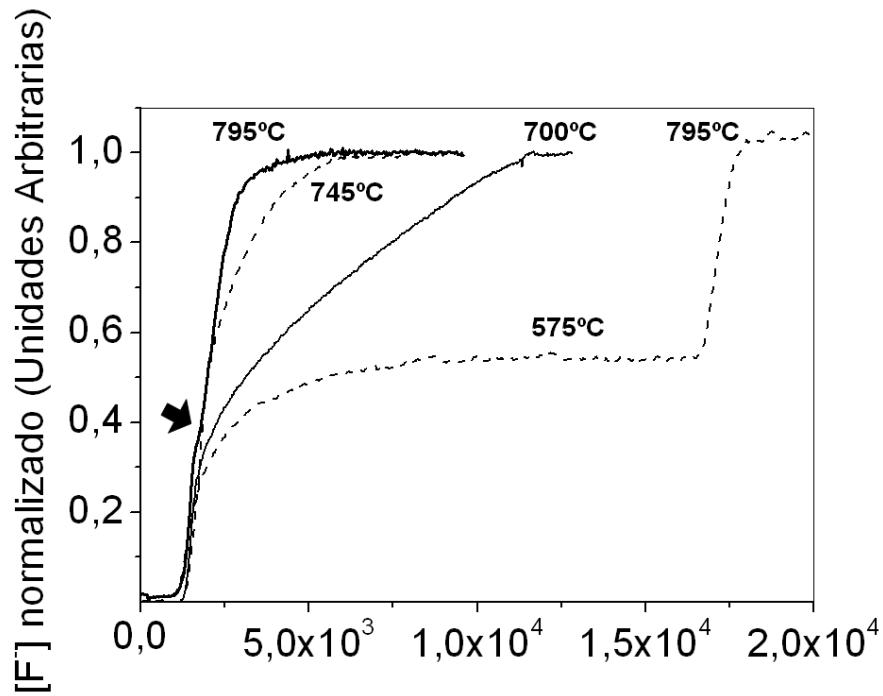


Figura 4.9: Curvas registradas con el electrodo selectivo de fluoruros a diferentes temperaturas de crecimiento.

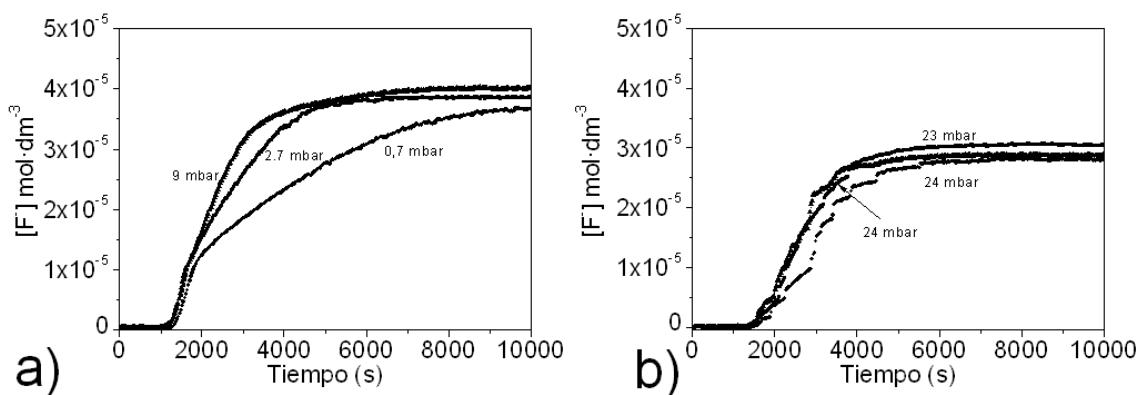


Figura 4.10: Registro de concentración de fluoruro a diferentes $\text{P}(\text{H}_2\text{O})$.

frente a $\log \text{P}(\text{H}_2\text{O})$. La pendiente de la recta obtenida coincide con el orden de la reacción (ecuación 4.3). Es interesante resaltar que la pendiente de la reacción efectuada a mayor flujo para evitar los saltos de la curva, se extrapola con bastante precisión en la recta de determinación del orden de la reacción (figura 4.12).

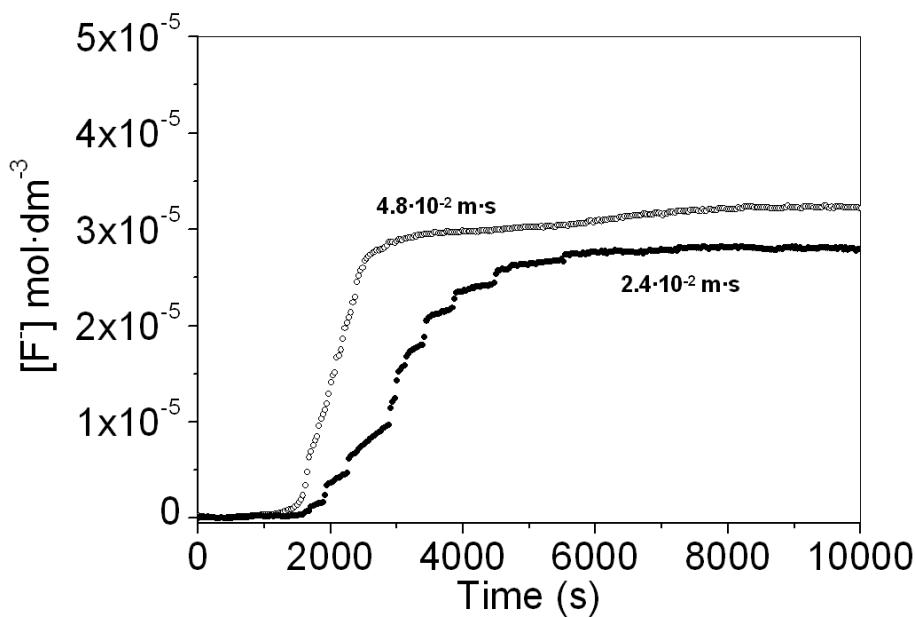


Figura 4.11: Registro de fluoruro de dos capas realizadas a $P(H_2O) = 24$ mbar a un flujo lo insuficientemente alto como para evitar los saltos de concentración de fluor ($2.4 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$) y otro lo bastante vigoroso como para evitarlos ($4.8 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$).

$$\begin{aligned}
 BaF_2 + H_2O &\longrightarrow BaO + 2HF \\
 &\downarrow \\
 R &= \frac{1}{2} \frac{\partial [F^-]}{\partial t} = kP(H_2O)^n \\
 &\downarrow \\
 \log R &= \log \frac{1}{2} \frac{\partial [F^-]}{\partial t} = \log k + n \log P(H_2O) \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

En la figura 4.12 se muestra esta representación donde puede calcularse que la pendiente para las capas obtenidas a bajas presiones de agua es de $n \sim 0.5$. Sin embargo, para altas presiones de agua hay que aumentar el flujo del gas portador para que las pendientes de las velocidades de la reacción se alineen en el mismo orden.

4.3. Determinación de la energía de activación

Como se ha explicado anteriormente en la sección 2.5.1, es posible el cálculo de la energía de activación del proceso, a partir del cálculo de la

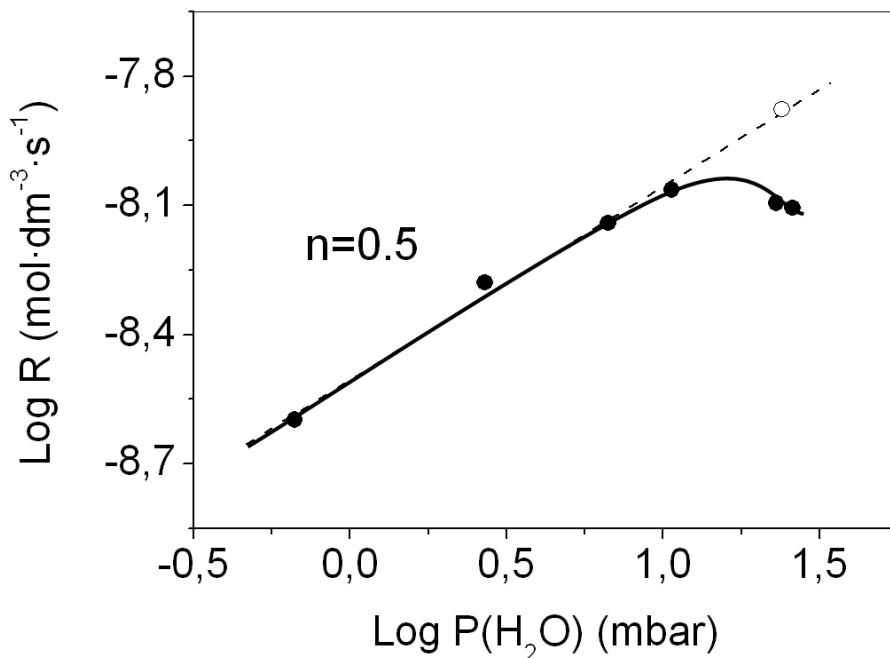


Figura 4.12: Representación del logaritmo decimal de la velocidad de la reacción en función del logaritmo decimal de la presión parcial de agua para un flujo de $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (●) y para un flujo de $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (○).

pendiente de la representación de $\ln V_{ap}$ frente a $\frac{1}{T}$ acorde con la expresión:

$$\ln V_{ap} = \ln k_{ap} - \frac{E_{ap}}{RT} \quad (4.4)$$

En este trabajo se han realizado las siguientes suposiciones:

1. Para una presión de agua constante, la etapa limitante de la velocidad de la reacción es la descomposición de BaF_2 tal y como proponen Araki *et al.* [?].
2. La resistencia al transporte exterior de masa es despreciable.
3. Los coeficientes de difusión de los gases son constantes en todo el interior del precursor.

En la figura 4.13 se muestra la representación de Arrhenius para diferentes capas crecidas a distinta temperatura, según las condiciones experimentales antes descritas. La regresión lineal ajustada a partir de las velocidades de los logaritmos neperianos de reacción a diferentes temperaturas representada en la figura 4.7, permite el cálculo de una

$E_a \sim 230 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$, el cual es un valor típico para reacciones que se producen bajo un control químico. En la figura 4.13 también se ha representado el cálculo de la pendiente a temperaturas de síntesis por debajo de 700°C, donde no se forma el superconductor. A dichas temperaturas probablemente se forma un compuesto oxifluorurado puesto que no llega a descomponer la totalidad del BaF₂. A baja temperatura, la pendiente conduce al primer plató de fluor observado que tiende a $\frac{1}{2}$ de la cantidad de fluor total (ver figura 4.9). El cálculo de la energía de activación a baja temperatura resulta ser de: $E_a \sim 18 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$ indicando la existencia de un proceso diferente cuyo bajo valor indica que posiblemente está controlado por mecanismos difusivos.

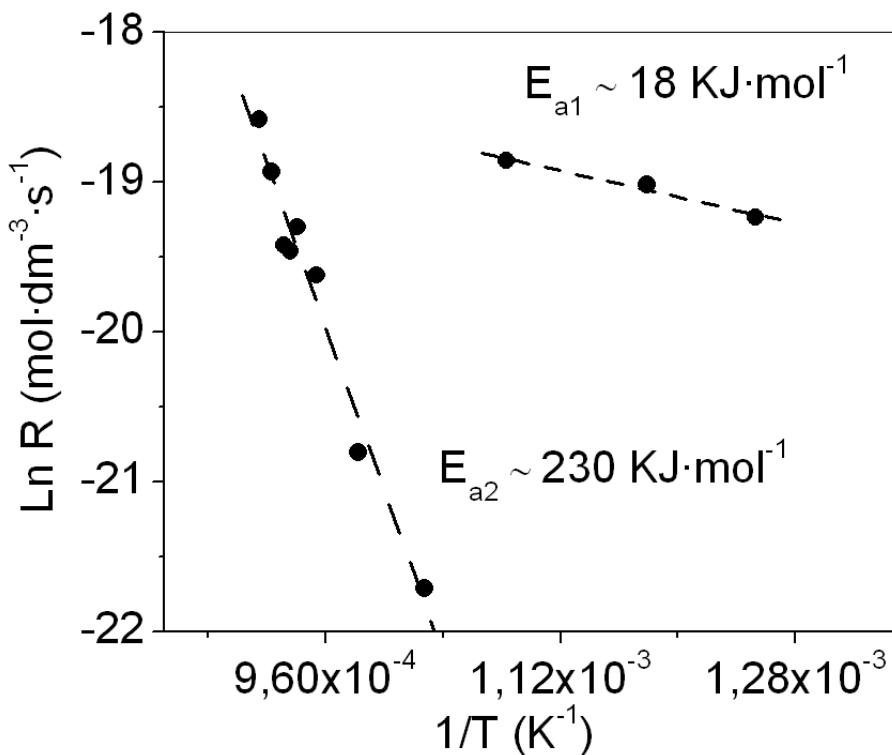


Figura 4.13: Representación gráfica de $\ln V$ frente a la inversa de la temperatura para la formación de oxifluoruro ($18 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$) y para la formación de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($230 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Por otro lado, se ha intentado calcular la energía de activación a alta presión de agua, a pesar de la existencia del problema de que al variar la presión parcial de agua de 7 mbar a 24 mbar aparecen los saltos, que pueden ser atribuidos a la entrada en un control difusivo o mixto. En la figura 4.14 se muestran dos curvas de fluoruro de dos capas superconductoras realizadas a dos $P(\text{H}_2\text{O})$ diferentes, donde en la realizada a una alta $P(\text{H}_2\text{O})$ aparecen dichos saltos. Para calcular la energía

de activación a una alta $P(\text{H}_2\text{O})$ se realizaron una serie de experimentos a diferentes temperaturas y a una $P(\text{H}_2\text{O})$ de 24 mbar, que dio lugar a la siguiente representación de $\ln V$ frente a la inversa de la temperatura (figura 4.15) [?].

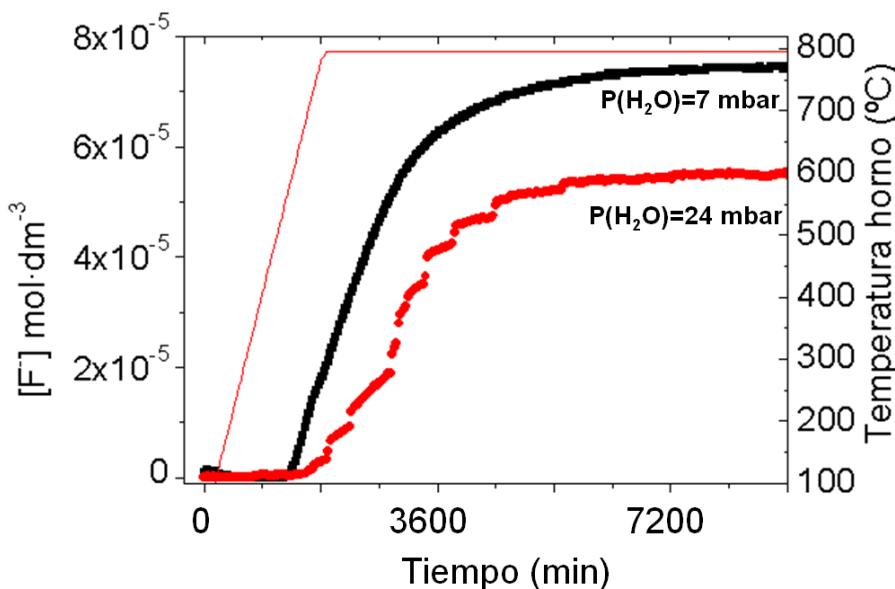


Figura 4.14: Registro del fluor recogido para dos películas crecidas a diferente $P(\text{H}_2\text{O})$.

Del cálculo de la pendiente resultó $E_a = 31.8 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$, muy por debajo de la calculada para una $P(\text{H}_2\text{O}) = 7 \text{ mbar}$, lo cual indica que nos encontramos en un régimen básicamente difusivo. Sin embargo, este carácter difusivo parece de distinta naturaleza al observado al descender el flujo total en el interior del reactor, ya que en dicho caso no aparecen los saltos. El hecho de no poder disponer de técnicas de análisis de superficies *in situ* durante la reacción hace muy difícil determinar su origen. Presumiblemente, podría ser atribuido al hecho de que al aumentar la presión de agua, se forma una capa de Nernst de agua que dificulta la eliminación del HF producido durante la reacción, por el gas portador. El hecho de que el HF se empiece a detectar más tarde por el electrodo selectivo que en el caso de bajas presiones de agua, corrobora dicha hipótesis. Este aumento en el tiempo de retención de HF sólo puede ser atribuido a una capa de Nernst de diferente naturaleza que bloquea el desprendimiento del HF.

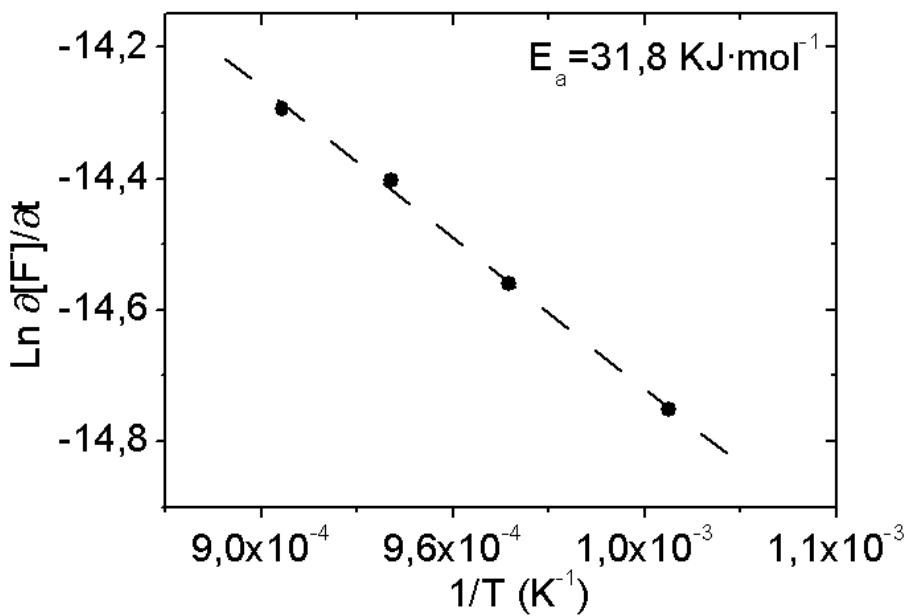


Figura 4.15: Representación gráfica de $\ln V$ frente a la inversa de la temperatura a una $P(H_2O) = 24\text{mbar}$ para el cálculo de la energía de activación.

4.4. Discusión de resultados experimentales a partir del modelo Teranishi-Izumi-Honjo

Teranishi *et al.* [?] propusieron un modelo según el cual existía una dependencia de la velocidad en un estado de control difusivo con el flujo según:

$$R_D \propto \sqrt{V} \quad (4.5)$$

Donde R_D es la velocidad de crecimiento controlada por la difusión del HF a través de la capa límite (capa de Nernst [?]) y V es la velocidad del flujo total dentro del reactor. También correlaciona la velocidad de crecimiento limitada por la reacción química que tiene lugar en el seno de la interfase sustrato-precursor (ver ecuación 3.6) con ΔG .

$$R_K \propto \Delta G \quad (4.6)$$

ΔG es la energía libre de Gibbs del proceso. Por primera vez se nombra el *Steady-State*, es decir el equilibrio dinámico de velocidades, donde existe un control mixto y $R_D \sim R_K$ y por lo tanto:

$$K_e = \frac{P(HF)}{P(H_2O)} \cdot e^{A \cdot P(HF)} \quad (4.7)$$

donde K_e es la constante de equilibrio de la reacción (3.6) y A es una constante.

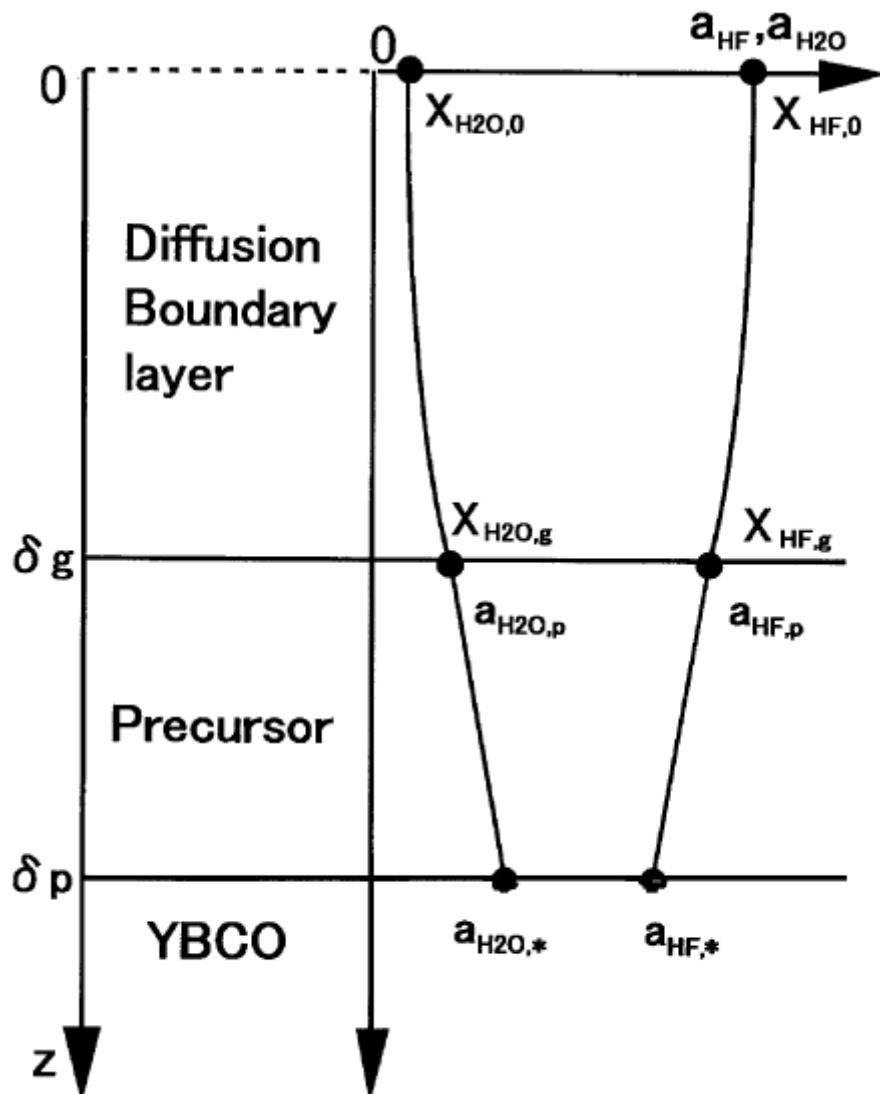


Figura 4.16: Modelo teórico difusivo del H_2O y HF en la superficie de la película [?].

Posteriormente, Honjo *et al.* [?] modificaron sus estudios y consideraron el agua como un componente crítico en la difusión desde la superficie de la capa límite hasta la interfase de reacción para la formación de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La expresión general que caracteriza el proceso es:

$$R = \frac{V_{YBCO}}{2V_{gas}} J_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{D_g V_{YBCO}}{4\alpha V_{gas} \delta_g} \left(-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\alpha\gamma} \right) \quad (4.8)$$

Donde R es la velocidad de crecimiento y $J_{\text{H}_2\text{O}}$ es el flujo másico del agua.

En condiciones de control difusivo, si se asume que $\frac{\delta_p}{D_p}$ y $X_{H_2O,0}$ son muy próximos a 0 y la k_+ (constante de velocidad de descomposición del BaF₂) es muy grande se llega a la siguiente expresión.

$$R = \frac{V_{YBCO}}{2 \cdot V_{gas}} \cdot J_{H_2O} = \frac{V_{YBCO} \cdot D_g \cdot \sqrt{K_e \cdot X_{H_2O}}}{4 \cdot V_{gas} \cdot \delta_g} \quad (4.9)$$

Donde V_{YBCO} y V_{gas} son los volúmenes molares del cristal de YBa₂Cu₃O_{7- δ} y el gas respectivamente. D_g es la difusibilidad mísica del gas en la capa límite. δ_g es el grosor de dicha capa y α, β y γ pueden calcularse mediante las siguientes expresiones.

$$\alpha = 4 \left(1 - \frac{X_{HF,0}}{2} + \frac{D_g \delta_p}{D_p \delta_g} \right)^2 \quad (4.10)$$

$$\beta = K_e \left\{ 1 + X_{H_2O,0} + \frac{D_g}{\delta_g} \left(\frac{delta_p}{D_p} + \frac{1}{k_+} \right) \right\} + 4 \left(1 - \frac{X_{HF,0}}{2} + \frac{D_g \delta_p}{D_p \delta_g} \right) X_{HF,0} \quad (4.11)$$

y

$$\gamma = K_e X_{H_2O,0} - X_{HF,0}^2 \quad (4.12)$$

Por lo tanto se tiene que:

$$R^2 \propto P(H_2O) \cdot K_e \quad (4.13)$$

Y la constante de equilibrio K_e es:

$$K_e = e^{\left(-\frac{\Delta G^\circ}{2RT} - \frac{x}{4} \ln(P(O_2)) \right)} \quad (4.14)$$

Si se tiene en cuenta que [?]:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_\circ^\circ - AT \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \ln R^2 &= \ln P(H_2O) + \ln K_e = \ln P(H_2O) - \frac{\Delta G^\circ}{2RT} - \frac{x}{4} \ln P(O_2) = \dots \\ \dots &= \ln P(H_2O) - \frac{x}{4} \ln P(O_2) - \frac{\Delta G_0^\circ}{2RT} - \frac{A}{2R} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Quedando finalmente una expresión tal que:

$$\ln R^2 = B - \frac{\Delta G_\circ^\circ}{2RT} \quad (4.17)$$

Donde ΔG_\circ° es el incremento de energía standard de Gibbs a T = 0K.

Si se representa $\ln R^2$ frente a $\frac{1}{T}$ se obtiene una recta cuya pendiente

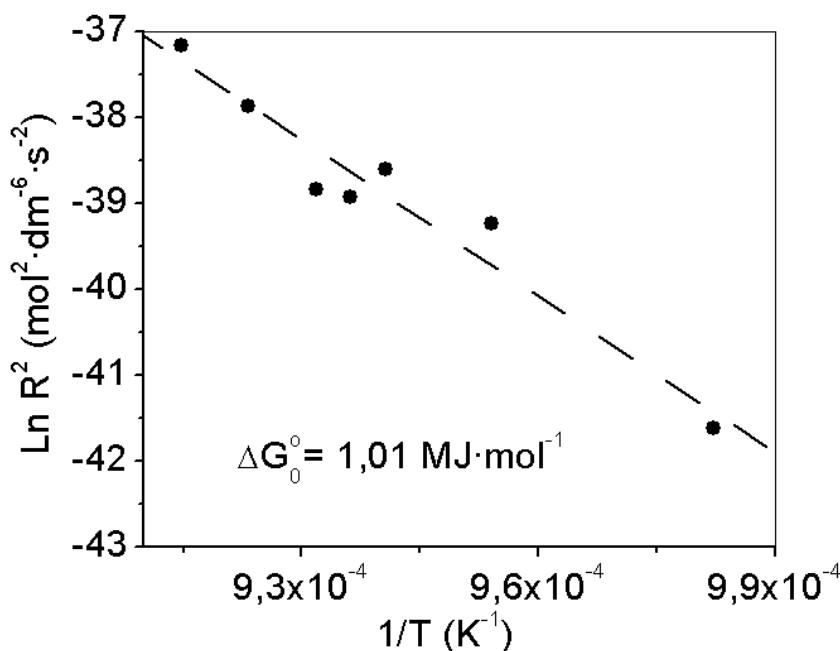


Figura 4.17: Representación de $\ln R^2$ frente a la inversa de la temperatura para el cálculo de ΔG_0^o según el modelo de Teranishi *et al.* .

es $\frac{\Delta G_0^o}{2R}$ pudiéndose aislar ΔG_0^o . En la figura 4.17 se puede observar la representación de esta expresión como el valor de $\Delta G_0^o \sim 1 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ que no coincide con el que puede ser calculado según la bibliografía [?] el cual es de $\Delta G_0^o \sim 354 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Es posible que el modelo cinético aportado por Teranishi *et al.* no pueda ser adaptado a nuestras condiciones experimentales siendo este útil para trabajos experimentales en condiciones de control difusivo el cual no es nuestro caso. Sin embargo, el único dato aportado en el estudio [?] para el flujo lineal es de $1 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ el cual se encuentra todavía dentro del rango de orden 1 para el flujo (ver figura 4.4) y por lo tanto dentro de un régimen difusivo.

4.5. Conclusiones

Es posible un estudio de manera precisa y sistemática de la reacción de descomposición de BaF_2 , mediante el uso de un electrodo selectivo de fluoruros, siendo este un proceso relativamente sencillo. Este método permite conocer la influencia de las variables cinéticas de la reacción.

Las velocidades de crecimiento a diferentes temperaturas posibilita el cálculo de la energía de activación a partir de representaciones de Arrhe-

nius. La E_a que hemos obtenido a $P(H_2O) = 7$ mbar es de $E_a = 230$ Kj·mol $^{-1}$, lo cual indica que la reacción se encuentra en control químico. Sin embargo, a $P(H_2O) = 24$ mbar la E_a es de sólo ~ 30 Kj·mol $^{-1}$, indicando que se encuentra en control difusivo. El análisis del fluor por el método del electrodo selectivo permite también conocer el tipo de control de la reacción, los órdenes de la reacción así como la observación de las diferentes etapas que componen el mecanismo. La reacción presenta un orden aparente de $n=1$ para flujos menores que $1.2 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$ y un orden aparente $n=0$ para flujos mayores. Este comportamiento es debido a que la reacción pasa de un control difusivo a un control químico.

Las curvas registradas a diferentes $P(H_2O)$ permiten el conocimiento de su orden de reacción que es igual a 1/2. A presiones de agua inferiores a 21 mbar y flujos superiores a $1.2 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$, la reacción se encuentra en control químico. Sin embargo, al aumentar la presión de agua manteniendo el flujo constante, la reacción transcurre a saltos indicando que entra en un control difusivo o mixto.

El método de electrodo selectivo proporciona datos *in situ* para la corrección a tiempo real de posibles deficiencias experimentales, así como la facultad de poder optimizar el proceso mediante una rápida localización del posible problema.

El análisis de las curvas obtenidas con el electrodo selectivo, nos ha permitido distinguir que la reacción transcurre en dos etapas: una primera a baja temperatura, atribuible a la formación de un compuesto de tipo oxifluoruro y una segunda etapa a alta temperatura que corresponde al crecimiento de la capa de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. La primera se produce en toda la masa de la capa precursora, mientras que la segunda sólo sucede en la superficie de crecimiento del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

La curvatura final de la señal procedente del desprendimiento de HF es debida al efecto borde. Las muestras preparadas por centrifugado son generalmente más delgadas en el centro y presentan espesores superiores en los bordes. Cuando crece la capa de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ésta finaliza primero en el centro de la muestra para terminar progresivamente en los bordes, hecho que produce la curvatura debido a que la superficie de reacción disminuye.

Es posible hacer una estimación aproximada de la porosidad de las capas, al comparar la densidad teórica calculada a partir de la cantidad de fluor recogido, con el espesor medido experimentalmente por perfilometría y/o interferometría. Para hacer una determinación más exacta de la porosidad, hay que eliminar los bordes más gruesos de la muestra que interfieren en la cantidad de fluor detectado.

El modelo aportado por Teranishi *et al.* resulta ser una aproximación a un proceso controlado por un régimen difusivo, no siendo este nuestro caso. Se ha comparado entre el ΔG_0° experimental y el teórico resultan-

do el primero del orden de tres veces superior al segundo. Este modelo es inexacto debido a que correlaciona un parámetro cinético como es la velocidad de reacción (R) con un parámetro termodinámico como es la energía libre de Gibbs (ΔG). Correlación que no ha sido posible demostrar termodinámicamente.

