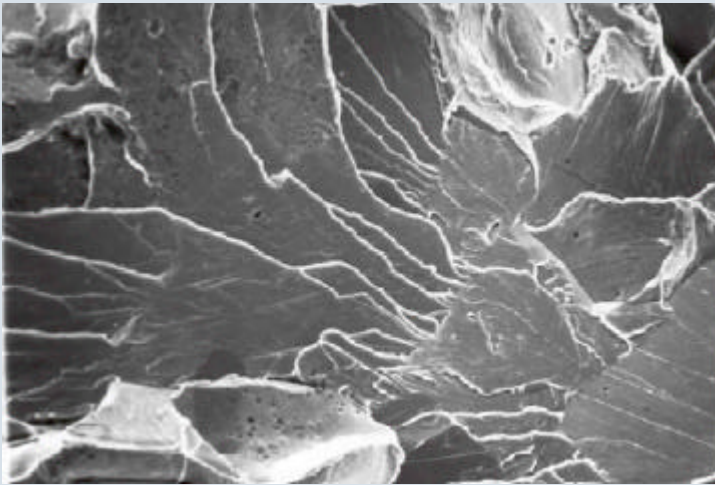




# REVISTA SAM

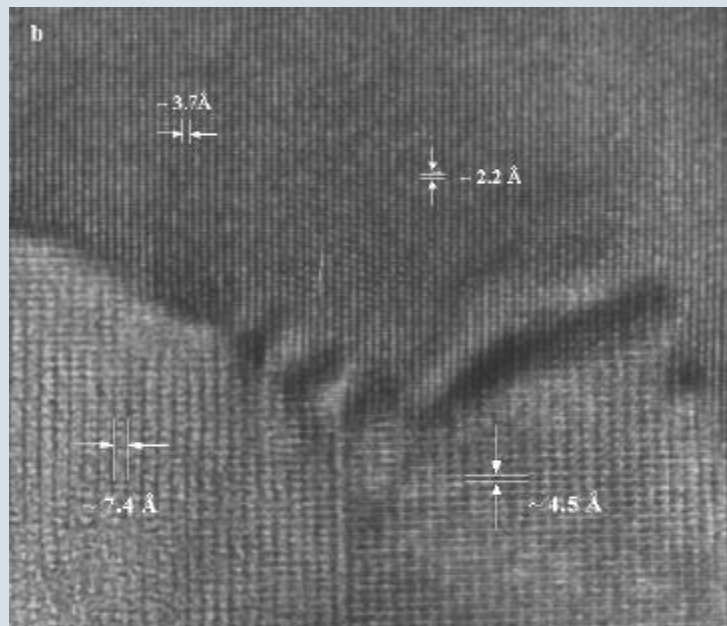
Publicación de la Asociación Argentina de Materiales

**NUESTRO HOMENAJE A UN GRAN  
METALURGISTA:  
ING. JORGE ALBERTO MAZZA**



**FRACTOGRAFÍA  
ELECTRÓNICA : SU  
CONTRIBUCIÓN AL  
ANÁLISIS DE FALLAS**

**APROXIMACION AL  
MUNDO SORPRELENTE  
DE LOS  
NANOMATERIALES**





## **APROXIMACION AL MUNDO SORPRENDENTE DE LOS NANOMATERIALES**

**Noemí E. Walsöe de Reca\***

*Investigador Superior del CONICET y del RPCFF.AA.  
Directora del CINSO (Centro de INvestigaciones en SOLidos) CITEFA-  
CONICET  
Profesora de la Carrera de Especialización de Emergencias Químicas  
de la UNSAM*

## RESUMEN

En este artículo, el lector es invitado a asomar brevemente al mundo sorprendente de los nanomateriales y lo que se ha dado en llamar nanotecnología, los que son presentados a través de su definición más general y ubicados en el tiempo, es decir, se menciona su origen más probable y un poco de historia. Se reseñan luego los métodos de síntesis más comunes (sobretudo en lo referente a los nanocerámicos) y a las técnicas de caracterización habitualmente usadas para luego comentar algunas de sus valiosas y curiosas aplicaciones. Todas las propiedades fisicoquímicas de estos materiales varían con el tamaño de cristalita y se dan sólo algunos ejemplos de sus aplicaciones, tales como: aumento de la sensibilidad de detección de gases de los sensores fabricados con materiales nanocristalinos; retención de fases nanocristalinas a temperaturas a las cuales resultan habitualmente metaestables; materiales nanocristalinos magneto-resistentes que pueden alcanzar “magnetoresistencia colosal”; variación de propiedades ópticas (entre ellas, fluorescencia por excitación lumínica) que pueden cambiar considerablemente con el tamaño de cristalita en los semiconductores nanocristalinos (por ejemplo: II-VI); deformación de materiales nanocristalinos lo que conduce, en no pocos casos, al fenómeno de superplasticidad. Se mencionan luego, muy brevemente, aplicaciones médicas, electrónicas, ingenieriles, para el cuidado del ambiente, para modernos objetos de consumo, en energía, etc. Finalmente, se reseñan, con más detalles, dos ejemplos de dispositivos desarrollados en el CINSO con nanomateriales: a) las celdas de combustible de tipo SOFC cuya temperatura de operación se pudo disminuir de 800-1000°C (SOFCs convencionales) a 500-650°C (entre otras ventajas) gracias a la retención de fases inestables por el empleo de materiales nanocerámicos y b) los sensores de gases de óxido semiconductor cuya sensibilidad aumentó en ~30% al emplear nanomateriales en su construcción.

## ABSTRACT

In this article, the reader is invited to lean out briefly to the amazing world of the nanomaterials and nanotechnology, defining them and locating them in time, that is to say, telling something about their history and probable origin. The more usual synthesis and characterization techniques are reported (mainly with reference to nanoceramics) to comment afterwards their valuable and surprising applications. Every physicochemical property changes with the crystallite size but, only few examples are given, considering their properties variation, such as: sensitivity increase of sensors to detect gases if nanomaterials are used to build them; retention of nanocrystalline phases at temperatures at which they are usually unstable, magnetoresistive nanomaterials reaching “colossal magnetoresistance”; change of optical properties (like the light-excitation fluorescence, among others) with the crystallite size in nanocrystalline semiconductors (i.e II-VI); deformation of nanomaterials producing in the most of cases, the superplasticity phenomenon. Then, medical, electronic, engineering applications are briefly mentioned as well as some uses of nanomaterials to take care of the environment, modern consumerism devices, energy, etc. Finally two devices, developed at CINSO, are reported with more details: a) fuel cells of SOFC type, which operation temperature was reduced from 800-1000°C (conventional SOFCs) to 500-650°C (among other advantages) because of unstable phases retention using nanomaterials to build the cells and b) gas sensors exhibiting an increase of detection sensitivity ~30% by the use of nanoceramics for sensors building.

---

## Aproximación al Mundo Sorprendente de los Nanomateriales

*Noemí E. Walsöe de Reca\**

### Introducción

A menudo se mencionan hoy términos tales como compuestos nanocristalinos, nanomateriales, nanoestructuras, nanocompositos, nanotecnología, nanociencia, nanotubos, nanopartículas, nanovarillas, nanoresortes..... y resulta casi infinita la cantidad de palabras con el prefijo que involucra al nanometro. La nanotecnología se define, en general, como la investigación y el desarrollo a escala atómica o molecular (1-100nm) y se la relaciona con la fabricación de dispositivos miniaturizados, capaces, por ejemplo, de circular por el cuerpo humano para reparar tejidos dañados [1] o de producir nanosoportes (virus nanoblocks-VNB) sobre los cuales se pueden conectar circuitos electrónicos que involucran la inserción de mutaciones puntuales específicas sobre el VNB empleando la biología molecular [2]. Como materiales nanoestructurados se definen, en cambio, aquéllos cuyas partículas discretas tienen un diámetro por debajo de los 100nm en el caso que éstas sean esféricas, cuando se refiere a nanotubos o nanohilos la dimensión mayor se considera de hasta 200nm [3]. En realidad, referirse sólo al tamaño para caracterizarlos conduciría a una visión muy pobre de los mismos ya que presentan propiedades espectaculares (las que dependen del tamaño y de la forma de las partículas que los componen). Se comenzó a hablar de nanotecnología en los sesenta, sin embargo, algunos nanomateriales eran ya empleados 2000 años atrás y se recurre aquí al ejemplo muy trillado de la copa de vidrio de Licurgo (Roma, siglo IV A.C.), hoy expuesta en el British Museum [1, 4]. La copa cambia de color de acuerdo con la incidencia de la luz sobre la misma, observada con luz reflejada aparece verde e, iluminada desde su interior, la luz transmitida a través del vidrio hace que se la vea roja. El análisis del vidrio permitió revelar que contenía partículas muy pequeñas (~70nm) de plata y oro, en una proporción molar de 14:1 y, es justamente el tamaño de esas partículas en suspensión, lo que confiere al vidrio los diferentes colores. Además de este ejemplo de nanocompuesto obtenido casualmente, podemos citar otros con bases intencionales: la fabricación de partículas de negro de humo y la obtención de dióxido de silicio "fumé", en los años cuarenta. Esta época marca quizás la iniciación real de la era nanotecnológica.

### Métodos de síntesis

La síntesis de los nanomateriales (de los cuales nos ocuparemos fundamentalmente de los nanocerámicos) se efectúa mediante numerosas rutas [5-7] de las cuales mencionaremos sólo algunas agrupándolas por el tipo de proceso que las genera.

- Las síntesis a partir de una *fase gaseosa* incluyen las técnicas de plasma, ablación-láser, pirólisis por llama y electroexplosión. De todas estas técnicas la más empleada comercialmente es la de plasma mediante radiofrecuencia y corriente continua. Se puede obtener una amplia gama de nanomateriales y como las temperaturas que se alcanzan durante los procesos son muy altas, no sólo se sintetizan materiales cerámicos sino también refractarios. Si bien la ablación-láser permite obtener prácticamente cualquier nanomaterial, como se trata de una técnica mezcla de erosión física y de evaporación, resulta muy lenta y se la reserva para trabajos de investigación.

- En el CINSO se desarrolló, la técnica de gelificación-combustión (la que se puede clasificar dentro de este tipo de procesos) para la obtención de óxidos metálicos cerámicos nanocristalinos [8, 9] y de semiconductores nanocristalinos [10, 11]. Este método se basa en la gelificación y posterior combustión de una solución de nitratos de los metales de interés y un combustible orgánico (glicina, urea, lisina, ácido cítrico, etc.) [12,13]. El proceso de combustión se debe a la reacción redox exotérmica entre los iones (oxidantes) y el combustible (reductor). La liberación violenta de gases desintegra el gel precursor, obteniéndose nanopartículas, cuyo tamaño depende, principalmente, de la velocidad de la reacción.
- Existen también métodos de complejamiento por polimerización como el de “liquid-mix” el cual resulta muy similar al de gelificación-combustión con ácido cítrico, en el cual se forman citratos amorfos, pero con la diferencia de agregar etilenglicol a la mezcla de nitratos y citratos. Esto causa un proceso de polimerización que permite la obtención de un gel homogéneo. Debido a la red polimérica resultante se evita la precipitación, la segregación o evaporación de alguno de los cationes de interés.
- Las técnicas de abrasión y de molido en molino (*procesos mecánicos*) son las más antiguas y se basan en la molienda, en molinos de bolas de tipo planetario o rotatorio, de polvos gruesos hasta obtener partículas muy finas. Permiten moler partículas metálicas o materiales inorgánicos pero, es obvio que, no resultan empleables para materiales orgánicos.
- Los procesos de *química húmeda* incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel y otros procesos de precipitación. Consisten en mezclar soluciones de los distintos iones en proporciones adecuadas, controlando parámetros tales como solubilidad y temperatura para precipitar compuestos insolubles. Estos son filtrados y secados hasta producir un polvo (el cual si no resulta suficientemente fino se lo puede moler en molino). Particularmente, la técnica de sol-gel permite obtener polvos muy finos con un grado de aglomeración muy bajo aunque, en general, debe partirse de materias primas costosas y su implementación es difícil en comparación con otros métodos por vía húmeda. Se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de un alcóxido del metal cuyo óxido se quiere obtener, resultando un gel por concentración de la solución hidrolizada. El gel obtenido se seca y calcina.
- Los *métodos de síntesis in-situ*: incluyen la litografía, la deposición física o química a partir de vapor y el recubrimiento por “spray”. Cuando las partículas se obtienen por raspado de los depósitos, las técnicas no resultan muy eficientes debido a la inhomogeneidad del tamaño de las partículas y, en consecuencia, no son frecuentemente empleadas en la producción de nanocompuestos.

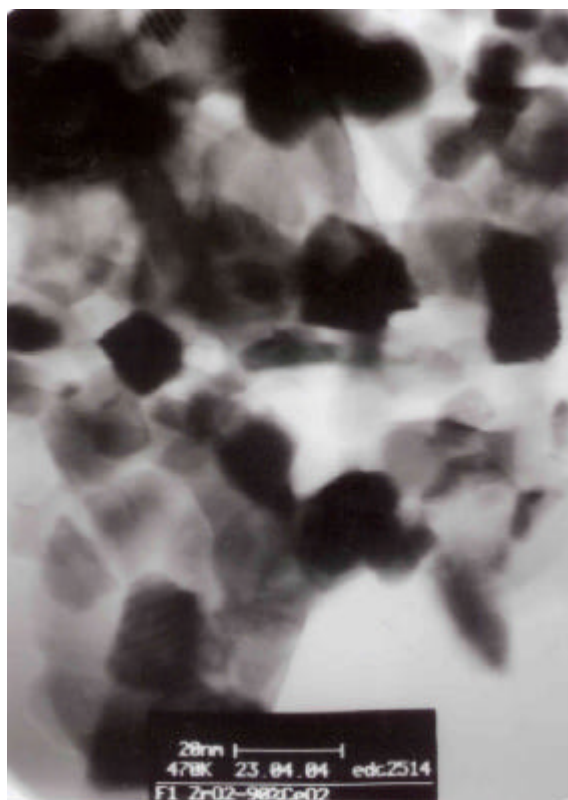
Hasta aquí se han mencionado sólo algunos métodos de obtención de nanomateriales pero, existen numerosos métodos considerablemente diferentes, para su obtención con formas determinadas: nanohilos, nanoresortes, nanovarillas, nanocintos, nanotubos, etc., según sean sus aplicaciones específicas.

### Técnicas de caracterización

La caracterización de los compuestos nanocristalinos para determinar el tamaño de partícula o “cristalita” se efectúa por difracción de rayos X (XRD). Una vez obtenido el difractograma, la determinación más sencilla del tamaño resulta de medir el ancho a la mitad de la altura de los picos y de aplicar la ecuación de Scherrer [14]. Cuando el tamaño de cristalita es el orden de los nanómetros, los picos presentan un ensanchamiento muy

apreciable que dificulta, a veces, la identificación de las fases presentes y/o el análisis cristalográfico. En muchos casos, es útil estudiar el difractograma mediante el método de Rietveld [15] que permite obtener valores muy precisos de los parámetros de red y de las posiciones atómicas, a partir de un modelo estructural conocido.

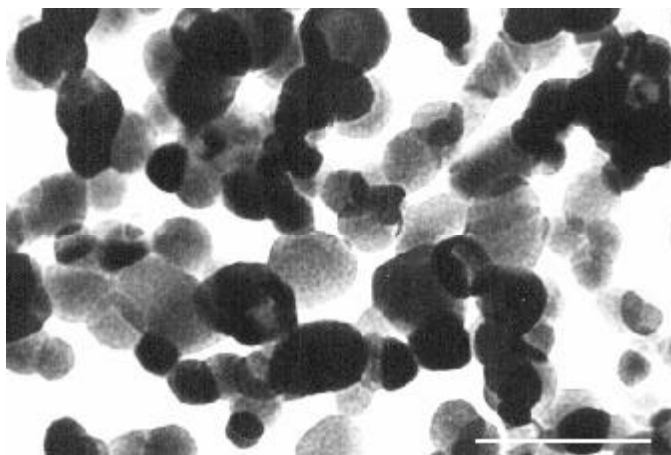
La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y, más aún la de alta resolución (HRTEM), permiten no sólo determinar el tamaño medio de cristalita sino también la distribución del tamaño de las mismas (si éstas pueden ser separadas de los aglomerados). Por ejemplo, la **Figura 1** muestra una micrografía de un polvo de  $Zr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$  sintetizado por gelificación-combustión empleando glicina como combustible, donde se observan claramente las cristalitas nanométricas que componen el material.



**Figura 1:** Micrografía TEM de un polvo nanocrystalino de  $Zr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ . La barra corresponde a 20 nm.

La **Figura 2** muestra una micrografía TEM del óxido metálico semiconductor: ZnO sintetizado por el método de gelificación-combustión empleando ácido cítrico como combustible.

También resulta fundamental la determinación del área específica BET, que permite determinar el “tamaño medio de partícula” ( $d$ ), suponiendo que la muestra está formada por partículas esféricas, mediante la ecuación:  $d = 6/dA$ , donde  $d$  es la densidad del material y  $A$  es el área específica. Este tamaño de partícula normalmente es mayor que el tamaño de cristalita y da información sobre el grado de aglomeración del material.



**Figura 2:** Micrografía TEM de un polvo nanocrystalino de ZnO puro. La barra corresponde a 200 nm.

## Aplicaciones

Se reseña a continuación una serie de aplicaciones de los nanomateriales en general, para referirse luego a dos aplicaciones particulares de los nanocerámicos.

- **Retención de fases metaestables:** por ejemplo, el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  muestra a concentraciones bajas de  $Y_2O_3$  (2-3 %molar) y en un rango de temperaturas intermedias (500-700°C), una fase tetragonal, buena conductora iónica. Si se intenta retener esta fase a temperatura ambiente se transforma en la fase monoclinica de baja conducción iónica. Sin embargo, es posible retener la fase tetragonal en polvos nanocrystalinos y en cerámicos densos de tamaño de grano submicrométrico [16]. Algo similar ocurre en los sistemas  $ZrO_2$ - $CeO_2$  y  $ZrO_2$ - $CaO$  [16-18]. Se ha encontrado también que, en diversos sistemas basados en  $ZrO_2$ , la fase tetragonal presenta tres formas metaestables, denominadas t, t' y t» [12,13,16, 19-22].
- En los **sensores de gases** (por ej. para CO y gases volátiles orgánicos-VOCs) se emplean semiconductores de óxido metálico dopados, apreciándose un aumento notable de la **sensibilidad** cuando se los fabrica con materiales nanocrystalinos [23-25],
- Las perovskitas basadas en  $LaMnO_3$ , que presentan **“magnetorresistencia colosal”** cerca de la temperatura de Curie en monocristales y en películas delgadas, alcanzan una magnetorresistencia mayor a bajo campo en un amplio rango de temperaturas en el caso de materiales policristalinos nanoestructurados [26],
- Los semiconductores de óxido metálico II-VI nanoestructurados (por ej. ZnO) presentan cambios importantes en sus **propiedades ópticas** [27],
- Las **propiedades mecánicas** de cerámicos nanoestructurados también varían notablemente debido al tamaño de cristalitas llegando a presentar el fenómeno de superplasticidad [28],
- En el área de **energía** se emplean: Ni e hidruros nanometálicos para baterías, ceria nanocrystalina en “diesel” para **catalizadores ambientales**,  $TiO_2$  nanocrystalino para **celdas solares** sensibilizadas a los colores, materiales nuevos o mejorados para

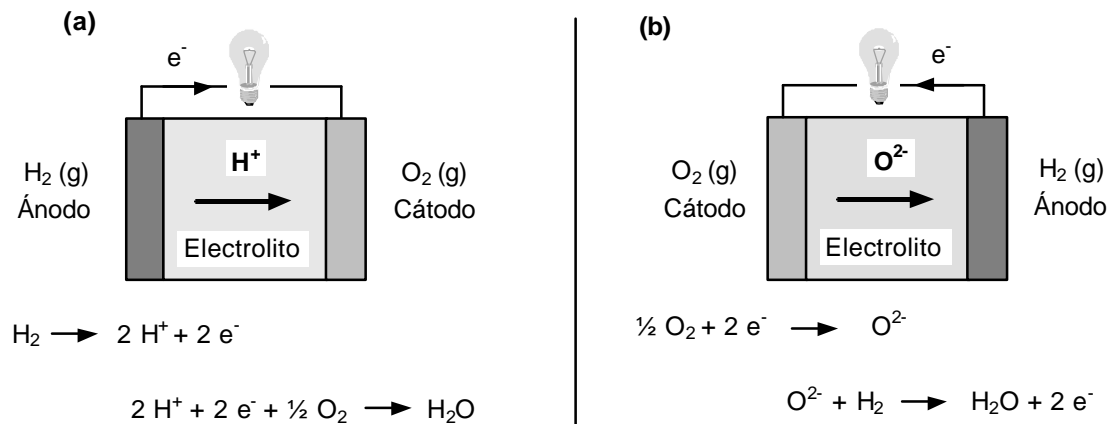
- celdas de combustible sólidas*: electrolitos y materiales de electrodos [29,30], Cu nanocrystalino para *fluidos de control de temperatura*, etc.,
- Existen **aplicaciones médicas** muy interesantes ya que las drogas nanocrystalinas son de absorción más fácil (ya se han comenzado a emplear drogas de este tipo para el tratamiento de algunas formas de cáncer), la insulina y otros medicamentos en nanoesferas pueden ser inhalados en lugar de inyectados; existen, además, promotores del crecimiento de los huesos y soportes para crecimiento de tejidos (hidroxiapatitas) en los cuales se crean nanoporos que favorecen el crecimiento, etc.[31, 32],
  - El **cuidado del ambiente** también se beneficia con estos materiales: nanofibras de alúmina se usan para el tratamiento de agua, se fabrican vidrios autolimpiantes con revestimientos de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado y recubrimientos anti-reflectantes, se efectúan tratamientos foto-catalizados de agua con  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino, etc.[33],
  - También debe destacarse el uso en **objetos de consumo** para mejorar la calidad de vida: revestimientos anti-halo y anti-empañado de  $\text{TiO}_2$  para vidrios y espejos, nanoarcillas para pelotas y raquetas de tenis, fabricación de textiles repelentes al agua y a la decoloración, protección de alimentos en envases revestidos con silicatos, blanqueado de telas, etc. [34],
  - En **aplicaciones para ingeniería** se pueden citar: sílica nanoporosa en base a aerogeles para aisladores de alta eficiencia, liberación controlada de herbicidas y pesticidas, fabricación de tamices moleculares, válvulas de encendido obtenidas con metales y polvos cerámicos nanoestructurados, revestimientos para herramientas de corte y de erosión, obtención de pigmentos finos, lubricantes y aditivos hidráulicos ( $\text{CuMoS}_2$ ), tintas conductoras con metales en polvo, etc.[34],
  - El uso de nanomateriales en **electrónica** registra aplicaciones tales como: nanopartículas magnéticas para almacenadores de datos de alta densidad, circuitos electrónicos (por ej. para memorias), dispositivos optoelectrónicos: conectores y revestimientos conductores que emplean cerámicos dopados con tierras raras, materiales de contacto y recubrimientos para fibras ópticas de base Si, tecnologías de “displays” de dispositivos de efecto de campo que usan óxidos conductores, etc. [35].

## Aplicaciones de nanocerámicos realizadas en el CINSO

**Celdas de combustible (CC)**: son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía de una reacción química en energía eléctrica ( **Figura 3**).

En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha es la de formación de  $\text{H}_2\text{O}$  a partir de  $\text{H}_2$  (g) y de  $\text{O}_2$  (g). El mecanismo de conversión de energía en una celda de combustible es similar al de una batería convencional. Cuando dos reactantes están separados por un conductor iónico, o sea el electrolito, la reacción se produce a través de un ión móvil. Simultáneamente, los electrones son forzados a moverse de un electrodo al otro. Entre los electrodos se desarrolla una diferencia de potencial y la corriente eléctrica se extrae al circuito externo. Entonces, surge la pregunta: ¿cuál es la diferencia entre una batería convencional y una celda de combustible?. La diferencia radica en la manera de suministrar los reactantes. Estos en una batería convencional están contenidos en un envase cerrado y la cantidad está limitada por su volumen. En cambio, los reactantes en una CC son suministrados desde el exterior y la CC puede ser operada en forma continua. Los gases

tales como el hidrógeno, el metano u otros hidrocarburos son empleados como combustibles, en tanto que el oxígeno puro o el aire son empleados como oxidantes.



**Figura 3:** Esquemas de celdas de combustible con electrolito (a) conductor por  $\text{H}^+$  y (b) conductor por  $\text{O}^{2-}$

En este trabajo, sólo se hará referencia a las **celdas de tipo SOFC** (Solid Oxide Fuel Cells). Al principio, se determinarán las características y condiciones de funcionamiento de las SOFCs clásicas o convencionales para luego hacer referencia a *las CC de este tipo desarrolladas en el CINSO que se caracterizan por operar a una temperatura la mitad más baja que las de las SOFCs clásicas y que pueden emplear, hidrocarburos (aún gas natural), biogas o eventualmente, hidrógeno como combustibles.*

Las clásicas SOFCs operan a alta temperatura, emplean circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) estabilizada en su fase cúbica con 8-12 % molar de itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) como *electrolito sólido*. Este material conduce a alta temperatura por vacancias de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ). La sustitución del  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  produce una carga neta negativa en la red y la condición de neutralidad se mantiene formando una vacancia de oxígeno. El oxígeno es transportado por saltos a través de los sitios vacíos (mecanismo de difusión por vacancias). La concentración de vacancias de oxígeno está determinada por la concentración del dopante ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) o sea, que la conductividad iónica aumenta cuando aumenta la concentración de éste debido al incremento de portadores de carga iónica (vacancias de oxígeno). Sin embargo, la conductividad iónica disminuye después de alcanzar un máximo a cierta concentración del dopante, lo que se explica por el ordenamiento de las vacancias de oxígeno o por la formación de especies combinadas con el catión [36-38]. En el caso de la  $\text{ZrO}_2$  dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la conductividad máxima se encuentra alrededor del 10% molar. La resistividad de este electrolito sólido es de  $10 \text{W} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Las SOFCs han sido diseñadas para operar a altas temperaturas. En la **Figura 4** se observa el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , los electrolitos sólidos de la SOFCs convencionales están dentro de la fase cúbica (de tipo fluorita) de alta temperatura ( $\text{ZrO}_2$  - 8 a 12 % molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Las ventajas de las SOFCs convencionales pueden resumirse:

- sus partes más importantes son cerámicas,
- pueden emplearse diferentes combustibles, incluyendo la utilización directa de hidrocarburos,
- los electrodos son bastante resistentes a la contaminación con los combustibles,

- el reformado del gas se produce en la misma CC,
- la resistencia de polarización en los electrodos es pequeña y se puede extraer una gran densidad de corriente.

Sin embargo, no puede dejar de hacerse notar la desventaja de que, al tener que operar a muy alta temperatura, se producen daños en los materiales que las componen debiéndose recurrir a materiales costosos y más sofisticados.

La **Figura 5** muestra un diagrama esquemático de la configuración de una celda de tipo SOFC. El electrodo sobre el lado del aire es el *cátodo* en el cual las moléculas de oxígeno se reducen a iones óxido y se incorporan al electrolito. El otro electrodo es el *ánodo*, donde el gas reactante es oxidado por el oxígeno que llega a través del electrolito. Los electrones son extraídos al circuito externo, desde el cátodo hacia el ánodo. La combinación de [cátodo/electrolito/ánodo] es lo que se define como «celda unitaria».

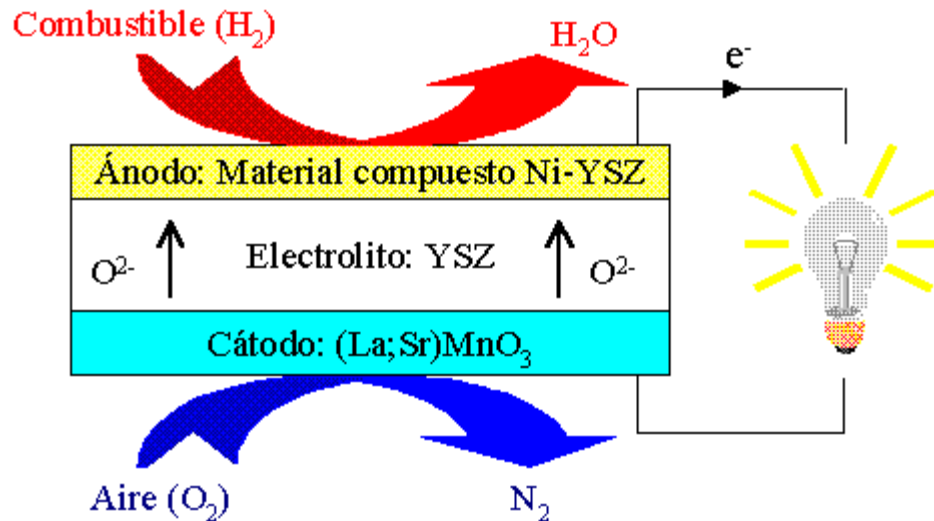
Se verán ahora cuáles son las condiciones requeridas de un buen *electrolito sólido*, cuáles son los demás componentes de la celda y sus características. El electrolito es el material principal de la celda (**Figura 5**) ya sea que se la opere con H<sub>2</sub> o con CH<sub>4</sub> como combustible, la diferencia en el potencial de oxígeno en el cual se coloca al electrolito es amplia (2x10<sup>-1</sup> bar a 10<sup>-18</sup> bar) y las condiciones que debe cumplir en este amplio rango a ~ 1000°C, son:

- alta conductividad iónica ( $s_i$ ) la cual debe ser  $> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ,
- baja conductividad electrónica ( $s_e$ ) o sea,  $s_e < 10^{-3}s_i$ ,
- alta estabilidad química y cristalográfica en condiciones de fabricación y de operación: el electrolito deberá ser estable frente a los gases a los cuales está expuesto y a las reacciones con los materiales de electrodo con los cuales está en contacto.



**Figura 4:** Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ref. 4)

Se ha mencionado que la fase de alta temperatura de la circonia se puede retener a temperaturas más bajas dopándola con otros óxidos de metales divalentes o trivalentes ( $MO$  o  $M_2O_3$ ) en altas concentraciones. Si se la estabiliza con itria ~10-12 %molar (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) [38] cumple con todas estas condiciones de un buen electrolito sólido para SOFCs.



**Figura 5:** Esquema de la configuración de una celda de combustible de SOFC.

Sobre el electrodo de aire (*cátodo*) la molécula de oxígeno se ioniza e incorpora en el electrolito, debiendo reunir, además las siguientes condiciones:

- actividad catalítica para disociar las moléculas de oxígeno,
- alta conductividad electrónica,
- alta estabilidad química en aire en condiciones de fabricación y operación,
- compatibilidad con el material del electrolito.

Las investigaciones en *materiales catódicos* han conducido a algunos óxidos perovskitas de tipo  $ABO_3$  ( $LaMnO_3$ ,  $LaCoO_3$  y  $LaFeO_3$ ) los que presentan alta  $s_e$  a altas temperaturas cuando se las dopa con metales alcalino térreos en el sitio del La. También se emplean cobaltitas [39-40].

El *ánodo* es el electrodo de combustible en el cual el  $H_2$  o el  $CO$  se oxidan por el oxígeno transportado electroquímicamente a través del electrolito. Se cree que el Ni es el material más promisorio para el ánodo de las SOFCs. Es estable en contacto con la YSZ y, aunque el NiO se disuelve en pequeña cantidad en la fase cúbica de la YSZ, no se informan efectos negativos en la reacción de oxidación electroquímica. Uno de los problemas de este material es su alto coeficiente de expansión térmica respecto del de la YSZ. Por esta razón, el Ni es empleado como «cermet» (composito metal-cerámico) mezclándolo con YSZ (41).

Pero el **objetivo de las investigaciones del CINSO es obtener celdas de combustible operables a temperatura intermedia (500-650C)** y, para ellas, podría emplearse como **electrolito sólido** la fase tetragonal del sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$  (**Figura 4**). La fase tetragonal de circonia dopada con ~3-5 %molar de itria (PSZ: Partially Stabilized Zirconia o TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals) es también considerada como buen candidato para electrolito con la ventaja de poseer mejores propiedades mecánicas que la fase cúbica.

Esta fase es metaestable a temperatura ambiente y sólo se estabiliza cuando su tamaño de grano es **nanocrystalino**. Por aplicación de tensiones la fase tetragonal se transforma en la fase monoclinica con malas propiedades conductoras pero, se la ha podido retener a temperatura ambiente empleando materiales *nanoestructurados*.

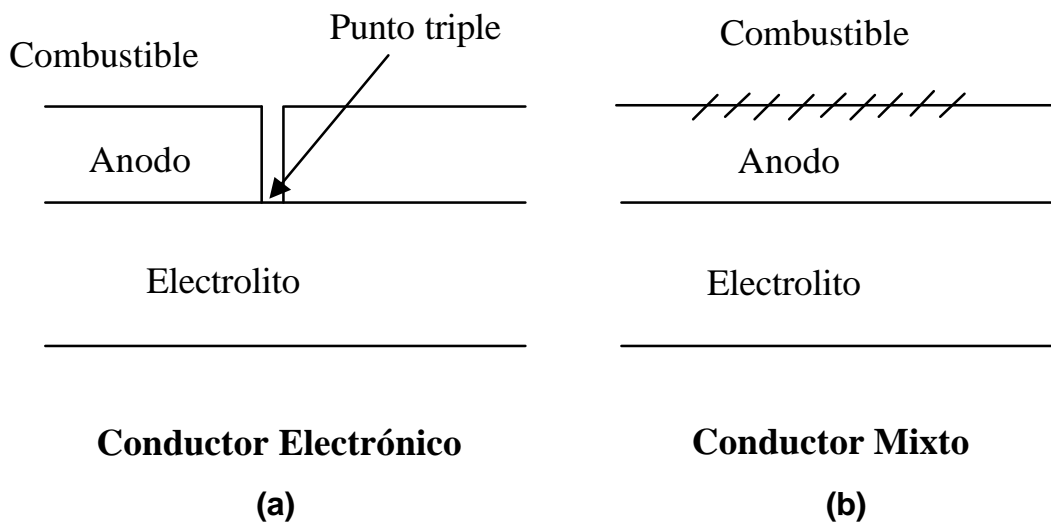
En el CINSO se logró la completa **retención de la fase tetragonal de la circonia en polvos y cerámicos sintetizando materiales nanocrystalinos** por el método de combustión-gelificación. Se obtuvieron polvos con 8-12 nm de tamaño de cristalita y área específica de 10-70 m<sup>2</sup>/g. Con estos polvos se prepararon cerámicos de alta densidad (97-99%) por sinterizado convencional [9] y polvos homogéneos en composición de ZrO<sub>2</sub>-2.8 a 13 %molar Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por combustión nitrato-citrato, estudiándose varias formas metaestables de la fase tetragonal: t, t' y t» [19] y, actualmente, con técnicas de luz sincrotrón [42].

El método de síntesis de los **nanocerámicos**, para CC de menor temperatura de operación, ha sido el de gelificación-combustión, antes mencionado. Cuando las CC funcionan a temperaturas intermedias se disminuyen la degradación de materiales, las reacciones en interfaces, el choque térmico, etc., además de ser posible usar materiales de interconexión de bajo costo. Se requieren, en cambio nuevos materiales para electrolito y electrodos. Respecto del **electrolito**: si bien el empleo de la fase tetragonal de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es factible, este material presenta problemas de estabilidad: la s<sub>i</sub> se degrada durante su operación durante un tiempo prolongado [43] a causa de la humedad. Se usan, entonces óxidos de base ceria (CeO<sub>2</sub> dopada con Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y algunas perovskitas de (La;Sr)(Ga,Mg)O<sub>3</sub> [44-45]. Los óxidos de base ceria ya se han logrado **nanocrystalinos** [46] para mejorar su conductividad iónica en borde de grano [47]. Estos electrolitos requieren nuevos materiales para **cátodo** que permitan favorecer la reducción del O<sub>2</sub> a temperaturas intermedias, como perovskitas de (La;Sr)CoO<sub>3</sub> y (Sm;Sr)CoO<sub>3</sub> que resultan compatibles con los mismos, la síntesis de los mismos se realiza por los métodos de gelificación-combustión y "liquid-mix".

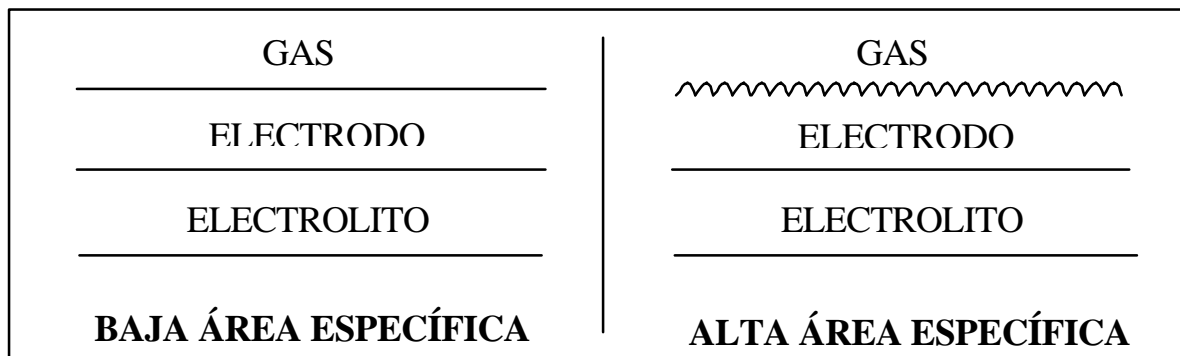
En materiales para **ánodo** se han logrado cermets de Ni/CeO<sub>2</sub> [48], Cu/CeO<sub>2</sub> [49] y NiO/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> [50] constituyendo éste último un nuevo material anódico propuesto por el CINSO. Previamente, se realizó un intenso estudio del sistema ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, teniendo en cuenta las formas metaestables de la fase tetragonal (t, t' y t») en **polvos nanocrystalinos** homogéneos en composición, determinándose los límites en composición t'/t» y t»/c y estudiándose el efecto de la temperatura de calcinación en la homogeneidad de la composición [51, 52]. Mediante el método de gelificación-combustión nitrato-glicina, se lograron **polvos nanocrystalinos** con altas áreas específicas (20-65 m<sup>2</sup>/g), monofásicos y homogéneos en composición en todo el rango de composición [52]. Se estudió la estabilidad de la fase tetragonal para composiciones correspondientes al campo t del diagrama de fases, entre 2 y 15 %molar CeO<sub>2</sub> encontrándose la completa retención de la fase tetragonal para una concentración de CeO<sub>2</sub> de 5 % molar o superior [17, 53]. Por otra parte, se verificó la existencia de un tamaño de cristalita crítico para la retención de la fase tetragonal. El mismo crece con el contenido de CeO<sub>2</sub> y es de 30-40 nm para los polvos con 5 a 8 %molar CeO<sub>2</sub>. Se estudian las formas metaestables de la fase tetragonal y la estructura local en el entorno de los átomos de Zr y Ce en polvos nanocrystalinos homogéneos en composición (ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>) mediante técnicas con luz sincrotrón [42].

En el CINSO, se han obtenido y evaluado celdas de una cámara que operan en una mezcla de aire y combustible a diferencia de las celdas de dos cámaras en que cada electrodo está expuesto a uno de los dos gases y cuya temperatura de operación está entre 500-600°C. Se notó, por otra parte, un aumento del 27 % en la performance de las CC al emplear el cermet desarrollado en el CINSO como material anódico [45].

Al considerar la reacción del combustible en el ánodo, surgen otras razones que justifican el uso de **materiales nanocrystalinos en las CC propuestas**. Como el principal factor limitante para mejorar la eficiencia de la CC es la oxidación del combustible en el ánodo, se emplean nuevos materiales que favorezcan esta reacción basados, principalmente, en conductores mixtos. Si el ánodo es un *conductor mixto*, la oxidación del combustible no se produce sólo en los puntos triples [electrolito/ánodo/combustible] sino que se extiende a toda la superficie del electrodo (**Figuras 6a y 6b**). Si el conductor mixto empleado es, además un **material nanocrystalino**, presentará un área específica alta y la superficie de contacto [gas/electrodo] será considerablemente mayor. **La utilización de materiales nanocrystalinos se justifica en CC de temperatura intermedia ya que en las de alta temperatura los granos crecerían considerablemente debido a la temperatura de operación (Figuras 7a y 7b).**



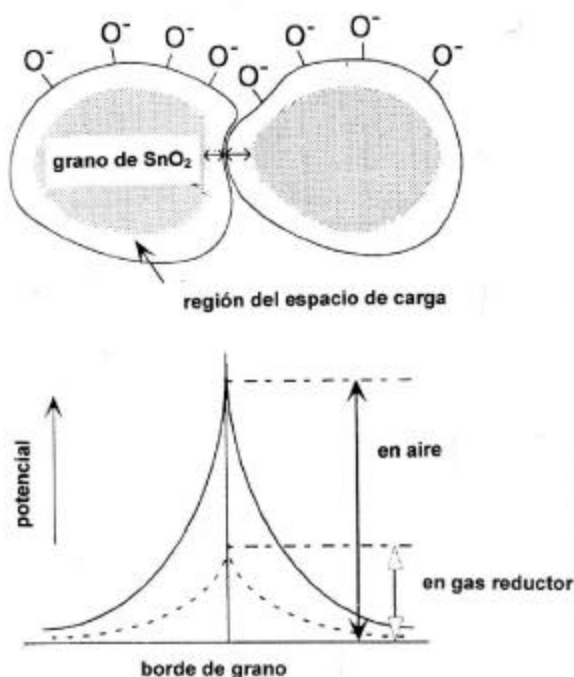
**Figuras 6:** Oxidación del combustible en el ánodo de la CC (a) reacción en punto triple (conductor electrónico) y (b) en toda la superficie (conductor mixto)



**Figuras 7:** Oxidación del combustible en la superficie del ánodo (a) material anódico microcristalino y (b) material anódico nanocrystalino

**Sensores de Gases:** los sensores de gases de óxido metálico semiconductor ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) detectan bajas concentraciones de gases (ppm o aún ppb) en la atmósfera circundante por la variación de su resistencia (o conductancia). Pueden detectar  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  u otros gases inflamables en aire gracias a los absorbatos de oxígeno ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ ) que cubren la superficie de los óxidos metálicos. El absorbato  $\text{O}^-$  es el más reactivo con los gases inflamables en un

rango de temperatura entre 300-500°C en el cual operan usualmente este tipo de sensores [54]. En el caso de los óxidos metálicos de tipo  $n$ , la formación de estos adsorbatos crea un espacio de carga sobre la superficie de los granos del óxido metálico lo que resulta en una capa superficial empobrecida en electrones debido a la transferencia de electrones de la superficie de los granos a los adsorbatos. El espesor de esta capa de espacio de carga ( $L$ ) es una función del grado de recubrimiento superficial con adsorbatos de oxígeno y de la concentración intrínseca de electrones en el volumen. La resistencia de un sensor de gases de semiconductor  $n$  en aire es alta, debido a que la conducción electrónica encuentra barreras de potencial en cada borde de grano como puede observarse en la **Figura 8**.

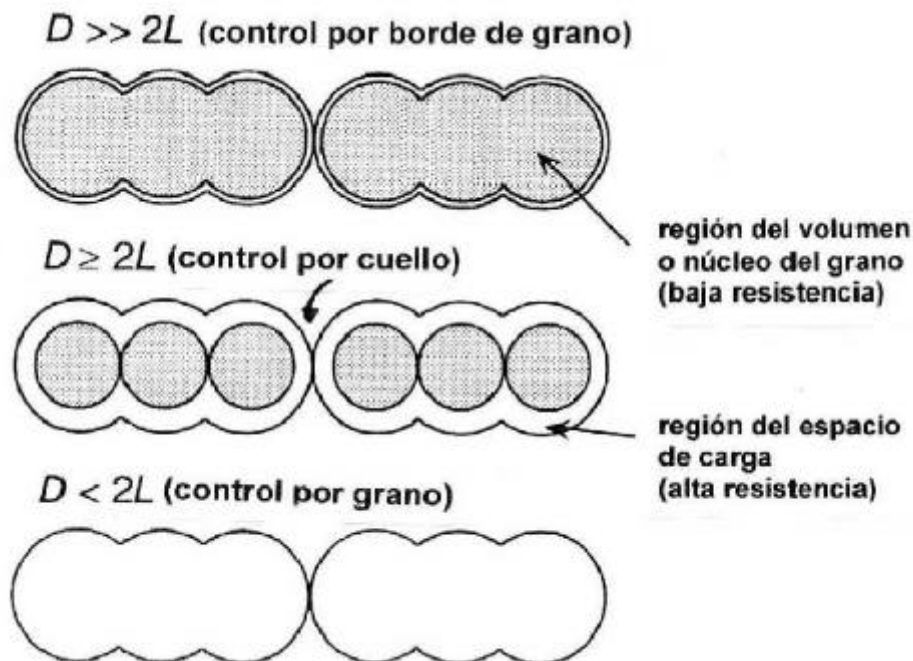


**Figura 8:** Modelo de barreras de potencial para la conducción electrónica en los bordes de grano

Cuando el sensor se expone a una atmósfera con gases inflamables, a temperaturas elevadas, los adsorbatos de oxígeno se consumen en reacciones subsecuentes de manera que se establece un estado estacionario más bajo del recubrimiento superficial con adsorbatos. Durante este proceso, los electrones atrapados por los adsorbatos regresan al a los granos de óxido, conduciendo con una disminución de la altura de la barrera de potencial y produciéndose una disminución de la resistencia.

Veamos ahora cómo se modifica la resistencia y, en consecuencia, la sensibilidad del sensor respecto del tamaño de grano. La **Figura 9** muestra los tres modelos propuestos para el control de la resistencia suponiendo que el sensor está formado por una cadena de cristalitas, de diámetro  $D$ . Si  $D \gg 2L$ , el control de la resistencia está dado por los bordes de grano (barreras de potencial) y la resistencia es baja; si  $D \approx 2L$ , el espacio de carga resulta mayor respecto de  $D$  y la resistencia es más alta y el proceso está controlado por los

cuellos (señalado con flecha) y, finalmente, si  $D < 2L$ , la resistencia del grano domina a la resistencia de la cadena total y a su vez a la resistencia del sensor, de manera que la resistencia del sensor es controlada por los mismos granos. Se puede alcanzar alta sensibilidad empleando **materiales nanocristalinos** [55] ya que al disminuir el tamaño de grano se alcanzaría la tercera condición de la **Figura 9**. Estos sensores pueden resultar inestables por el crecimiento de grano producido por su funcionamiento durante largo tiempo a temperaturas altas, sin embargo, el dopado con óxidos metálicos ha demostrado ser efectivo para mantener el diámetro pequeño de las cristalitas (fundamentalmente, en el caso del  $\text{SnO}_2$ ) [56]. En el CINSO se han desarrollado sensores de  **$\text{SnO}_2$  nanocristalino** dopados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con  $\text{In}_2\text{O}_3$  para sensor  $\text{CO}(\text{g})$  y compuestos orgánicos volátiles, respectivamente y, en ambos casos la sensibilidad aumentó ~30% cuando el tamaño de cristalita disminuyó de 30nm a 5nm [57, 58].



**Figura 9:** Modelos esquemáticos del efecto del tamaño de grano

## Referencias

- [1] L. M. Liz-Marzan, *Materials Today* **7** (2) (2004) 26-43.
- [2] J. Feng, *Langmuir*, **18** (2002) 308-312.
- [3] *Third European Report on Science & Technology Indicators*, **EUR 20025**. European Comisión, Bruselas (2003).
- [4] C. C. Berry y A.S. Curtis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 13 (2003) R-198.
- [5] C. Monty, *Nanostruct. Mater.* **1** (1993) 450-475.
- [6] “*Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials*”, Ed. W. Lojkowski y J. Blizzard, Scitec Publications Ltd., Zürich, Suiza (2003).
- [7] “*Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*”, Ed. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, Institute of physics Publishing, Bristol y Philadelphia, USA (1997).
- [8] D. G. Lamas, G. E. Lascalea y N. E. Walsöe de Reca, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1217-1221.

- [9] R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea y N. E. Walsøe de Reca, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 133-138.
- [10] L. B. Fraigi, D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 311-318.
- [11] L. B. Fraigi, D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *Mater. Lett.* **47** (2001) 262-266.
- [12] D. G. Lamas, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1999).
- [13] G. E. Lascalea, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica (2004).
- [14] "X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials", H. Klug y L. Alexander, John Wiley and Sons, Nueva York, 1974.
- [15] "The Rietveld Method", Ed. R. A. Young, International Union of Crystallography, Oxford University Press, Nueva York, 1993.
- [16] R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea y N. E. Walsøe de Reca, *Defect and Diffusion Forum* **177-78** (1999) 1-26.
- [17] G. E. Lascalea, D. G. Lamas, E. Djurado y N. E. Walsøe de Reca, *Proceedings of the "22nd RISAE International Symposium on Materials Science"* **(2001) 313-318**.
- [18] D. G. Lamas, R. E. Juárez, A. Caneiro y N. E. Walsøe de Reca, *Nanostruct. Mater.* **10** (1998) 1199-1207.
- [19] D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *J. Mat. Science*, **35** (2000) 5563-5567.
- [20] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado y N. E. Walsøe de Reca. *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 904-910.
- [21] M. Yashima, M. Kakihana y M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1131-1149.
- [22] I. Fábregas, Tesis de Doctorado en Cs. Químicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, en desarrollo.
- [23] M. Cabezas, D. G. Lamas, R. Baby y N. E. Walsøe de Reca, Actas del Congreso "International Conference Monitoring Systems and Novel Technologies for Detection/Renoval of Pollutants in/from Ecosystems" (2004).
- [24] M. Bianchetti y N. E. Walsøe de Reca, Actas del Congreso "International Conference Monitoring Systems and Novel Technologies for Detection/Renoval of Pollutants in/from Ecosystems" (2004).
- [25] W. Göpel y K. D. Schierbaum, *Sensors and Actuators B* **26-27** (1995) 1-12.
- [26] D. G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, D. García y B. Alascio, *J. Magn. Mater.* **241** (2002) 207-213.
- [27] C. Bojorge, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, en desarrollo.
- [28] V. Fierro, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, en desarrollo.
- [29] D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *Industria y Química* **347** (2004) 6-11.
- [30] M. Bellino, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, en desarrollo.
- [31] D. B. Warheit, *Materials Today* **7** (2) (2004) 32-35.
- [32] D. Cheung, *New Scientist*, **8** (2003) 16-24.
- [33] T. Masciangoli y W. X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5 (2003) A 102- A 106.

- [34] P. Holister y T. E. Harper, *The Nanotechnology Opportunity Report*, CMP Científica, Madrid (2002).
- [35] N. Kobayashi, *Nanotechnology*, Hitachi research Institute report, Toyo Keizai, Shimpo-sha, Tokyo (2001).
- [36] J.M. Dixon, L.D. LaGrange, U. Merten, C.F. Miller y J.T. Poter, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 276-280.
- [37] D.W. Strickler y W.G. Carlson. *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) 122-126.
- [38] J.F. Baumard y P. Abelard, «*Science and Technology of Zirconia II*», ed. N. Claussen, M. Rühle y A.H. Heuer. Am. Ceramic Soc. Inc. Columbus, Ohio, (1984).
- [39] N.Q. Minh and T. Takahashi, “*Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*”, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [40] S.J. Skinner, *Fuel Cells Bulletin*, **33** (2001) 6-12.
- [41] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto y M. Sano, *Solid State Ionics*, **127**, 2000, 89-98.
- [42] D.G. Lamas, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Rapp, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich y M.C.A. Fantini, 14<sup>a</sup>. Reunión Anual de Usuarios del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil, 9 y 10 de febrero del 2004).
- [43] M. Yoshimura, *Ceram. Bull.* **67** (1988) 1950-1955.
- [44] T. Ishihara, H. Matsuda y Y. Takita, *Journal of the American Chemical Society*, **116** (1994) 3801–3803.
- [45] M. Feng y J.B. Goodenough, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **31** (1994) 663–672.
- [46] M.F. Bianchetti, R.E. Juárez, D.G. Lamas, L. Pérez, E. Cabanillas y N. E. Walsøe de Reca, *Journal of Materials Research*, **17** (2002) 2185-2188.
- [47] G. M. Christie y F. P. F. van Berkel, *Solid State Ionics*, **83** (1996) 17-27.
- [48] E. Perry Murray, T. Sai y S.A. Barnett, *Nature*, **400** (1999) 649-651.
- [49] S. Park, J.M. Vohs y R.J. Gorte, *Nature*, **404** (2000) 265-267.
- [50] D.G. Lamas, G.E. Lascalea, M. Cabezas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsøe de Reca, S. Larrondo, R. Tejeda y N. Amadeo, *Actas del Congreso SAM-CONAMET-Simposio Materia 2003* (San Carlos de Bariloche, 17 al 21 de noviembre de 2003)1030-1033.
- [51] D.G. Lamas, R.E. Juárez, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, *Journal of Materials Science Letters*, **20** (2001) 1447-1449.
- [52] D.G. Lamas, R.E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez y N.E. Walsøe de Reca, *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 904-910.
- [53] G.E. Lascalea, D.G. Lamas, L. Pérez, E.D. Cabanillas y N.E. Walsøe de Reca, *Materials Letters*, **58** (2004)2456-2460.
- [54] K. Ihokura, *New Mater. Proc.* **1** (1981) 43-48.
- [55] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura y N. Yamazoe, *Sensors & Actuators-B*, **3** (1991) 147-151.
- [56] H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa y S. Hayakawa, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 685-688.
- [57] R. Baby, D. G. Lamas, M. Cabezas y N. E. Walsøe de Reca. *Proceed. International Conference “Monitoring Systems ad Novel Technologies for Detection/ Removal of Pollutants in/from Ecosystems”*, Surrey University (UK) and European Union, Buenos Aires, Abril de 2004.
- [58] M. Bianchetti y N. E. Walsøe de Reca, *Proceed. International Conference “Monitoring Systems ad Novel Technologies for Detection / Removal of Pollutants in/from Ecosystems”*, Surrey University (UK) and European Union, Buenos Aires, Abril de 2004.