

NANOMATERIALES FUNCIONALES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE Y SENSORES DE GASES

Lucía M. Toscani^(a), Nicolás A. Gómez^(a), Mario F. Bianchetti^(a), Susana A. Larrondo^(a, b)
Noemí E. Walsøe de Reca^(a)

^(a) UNIDEF, MINDEF, CONICET, Dto. de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

^(b) Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

RESUMEN

Los materiales cerámicos nanocristalinos son sintetizados y caracterizados en el DEINSO-CITEDEF y, dentro de sus múltiples y valiosas aplicaciones se consideran, en este trabajo, las celdas de combustible de óxido sólido (tipo IT-SOFC) operables a temperaturas intermedias y los sensores de gases de alta precisión.

En lo que se refiere específicamente al material para el ánodo de las IT-SOFCs, se desarrolló en este trabajo un ánodo compuesto de Cu-Ni/ZDC que confirió a la celda una excelente performance y gran estabilidad.

En cuanto a los sensores de gases fueron construidos con SnO₂ nanocristalino puro o dopado. La presencia de dopantes en la red del SnO₂ permite aumentar la selectividad a diferentes gases. Es así que, el nano-SnO₂ puro se emplea para sensar H₂ y cuando el nano-SnO₂ se dopa con Al, permite sensar CO (g) y cuando se lo dopa con In es útil para sensar VOCs (Volatile Organic Compounds). En este trabajo se describen métodos de síntesis y caracterización de los materiales para construir los sensores (varios dispositivos o procesos de operación están ya patentados o en trámite). Para controlar estos sensores se desarrolló con técnica MEMS un sistema electrónico de conmutación que permite medir alternativamente la variación de la resistividad del sensor (proporcional a la concentración del gas absorbido) y la temperatura de operación del dispositivo.

ABSTRACT

The nanocrystalline ceramic materials are synthesized and characterised at DEINSO-CITEDEF and, among their multiple and valuable applications two interesting uses are considered in this paper: the solid oxide fuel cells which operate at intermediate temperature (IT-SOFC type) and the high precision gas sensors.

With regards to the anode material for the IT-SOFCs, in this work, an anode composed of Cu-Ni/ZDC was synthesized conferring the cell an excellent performance and high stability.

Gas sensors have been built with nanocrystalline pure or doped SnO₂. Doping of SnO₂ lattice enables to increase the selectivity to different gases, i.e. the pure nano-SnO₂ is used to sense H₂ and the doped with Al nano-SnO₂ is able to sense CO (g) and if doped with In, the nano-SnO₂ results useful to sense VOCs (Volatile Organic Compounds). In this work synthesis and characterization techniques of materials to build sensors are described. (several processes or devices are already patented or submitted to be patented). To control sensors, an electronic double meander system, developed with MEMS technique, has been built to alternatively measure the resistivity change of sensor (which is proportional to the adsorbed gas concentration) and the device operation temperature.

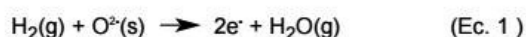
1 INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales son sistemas de partículas con al menos una dimensión en la escala nanométrica (1 nanómetro = 10⁻⁹ m). El gran interés que han despertado en los últimos años se basa en las propiedades inusuales que exhiben cuando se los compara con sus contrapartes de tamaño de partícula micrométrica. Entre estas propiedades podemos mencionar la posibilidad de retener estructuras cristalinas de interés a temperaturas inferiores a las del equilibrio, la mejora de la conductividad iónica en óxidos por aumento de la movilidad del ión óxido y el incremento de la sensibilidad en la adsorción de un determinado gas. En los sistemas nanoestructurados, el origen de estas propiedades inusuales se debe a que la superficie de cada partícula cobra mayor relevancia que el volumen, dominando la termodinámica y la reactividad de estos sistemas.

La síntesis de nanomateriales permite obtener materiales con funcionalidad para diferentes aplicaciones específicas. En especial, el DEINSO-Departamento de Investigaciones en Sólidos del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa cuenta con una amplia experiencia en la síntesis, caracterización y aplicación de nanomateriales cerámicos para aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido y sensores de gases.

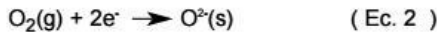
2 Nanomateriales para celdas de combustible de óxido sólido

Las celdas de combustible de óxido sólido (en inglés Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica de manera directa y eficiente, produciendo energía de manera más limpia que el sistema convencional basado en las máquinas térmicas. En la figura 1 se presenta un esquema tradicional de una SOFC en el que se puede observar como el hidrógeno se combina electroquímicamente con los iones óxido (O²⁻) que difunden a través del electrolito y que provienen de la reducción del oxígeno (O₂) en el cátodo. El combustible es oxidado en el ánodo entregando electrones (e⁻) al circuito externo mientras el oxidante alimentado en el cátodo (habitualmente el oxígeno del aire) acepta los electrones que provienen del circuito externo reduciéndose a iones óxido que son transportados a través del electrolito. Si el combustible alimentado es hidrógeno (H₂), éste se oxida transformándose en agua (H₂O) en el ánodo de acuerdo con la Ec. 1



Mientras que en el cátodo ocurre la reducción del oxígeno de acuerdo

con la ecuación Ec. 2



Es importante destacar que las SOFCs exhiben flexibilidad respecto del tipo de combustible que se puede oxidar y, en principio, cualquier sustancia factible de ser oxidada podría ser alimentada a este tipo de pilas. Asimismo, otras características no menos importantes que presentan este tipo de dispositivos es la alta eficiencia para generación de energía, la operación silenciosa, la ausencia de partes móviles, la posibilidad de obtener equipos de diferentes potencias a través del acoplamiento de módulos y la larga vida útil, superior a 50.000 horas, que presentan [1-4].

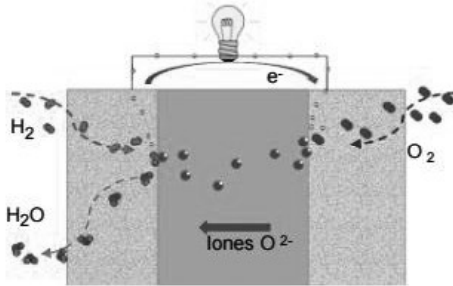


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una SOFC operada con H₂ como combustible.

Actualmente, las SOFCs tienen un sistema ánodo/electrolito/cátodo que ha sido bien ensayado, pero, para operación a temperaturas cercanas a los 1000°C, región en la que el electrolito posee una conductividad iónica elevada (0,1 S.cm⁻¹). A pesar del éxito parcial de este conjunto, el sistema presenta desventajas relacionadas con la elevada temperatura de trabajo que lleva a trabajar con materiales constructivos y de interconexión muy costosos. Además, la alta temperatura de operación favorece los cambios bruscos de volumen, la rotura mecánica, el sinterizado, la reacción química y, en general, los procesos de degradación de los materiales.

Una de las estrategias propuestas para la solución o reducción de la incidencia de estos problemas es la reducción de la temperatura de operación al rango de temperaturas intermedias (600-700°C), lo que se conoce como celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, IT-SOFCs) [5]. En este contexto los nanomateriales tienen gran potencial. Las propiedades particulares que presentan, asociadas a la mayor contribución de la superficie, son beneficiosas al momento de aumentar la performance electroquímica y disminuir la temperatura de operación, ya sea porque contribuyan a la disminución de la resistencia óhmica del electrolito y las resistencias de polarización de ambos electrodos (el de combustible y el de aire), como por proveer sitios activos que confieran resistencia a la formación de coque o al envenenamiento con azufre en el ánodo.

Los investigadores del DEINSO demostraron que el uso de nanomateriales es totalmente factible en IT-SOFCs ya que a temperaturas más bajas de operación hay menor crecimiento de granos o cristalitas, pudiéndose conservar las dimensiones nanométricas en largos tiempos de operación. Es importante destacar que no sólo se desarrollaron estos dispositivos, sino también se estudiaron nuevas formas de síntesis de óxidos nanocristalinos, proponiendo rutas originales por el método de gelificación-combustión y, se investigó la retención de fases de interés tecnológico en nanomateriales cerámicos basados en el óxido de cerio (CeO₂) y el óxido de circonio (ZrO₂).

En particular, en el estudio de óxidos mixtos nanoestructurados de CeO₂-ZrO₂ sintetizados por diferentes rutas y métodos, se encontró una fuerte influencia del método de síntesis y del tamaño de partícula en las propiedades fisicoquímicas del sólido. Además, el sólido de composición Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ sintetizado por la ruta estequiométrica con glicina, utilizando el método de gelificación-combustión e impregnado con óxido de níquel (NiO) mostró gran viabilidad como

material de ánodo de IT-SOFCs [6-9].

En este trabajo presentamos los resultados de los estudios del material de composición Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ (ZDC) impregnado con NiO y mezclas de óxido de cobre (CuO) con NiO como posibles ánodos de IT-SOFCs.

Parte experimental

La síntesis del soporte ZDC se llevó a cabo mediante el proceso de Gelificación-Combustión por la ruta estequiométrica con glicina como combustible. Este método de síntesis se caracteriza por su bajo costo y simplicidad frente a otras vías alternativas. La técnica consiste en la disolución en agua de los nitratos de metales y el combustible (glicina) formando una solución que es posteriormente calentada para evaporar el agua, dando lugar a la formación de un gel. Este gel se calienta aún más, lo que provoca la combustión de los reactivos como consecuencia de la reacción altamente exotérmica entre los iones nitrato y el combustible. El resultado es un sólido homogéneo, de tamaño de partícula nanométrico y de gran área superficial, producto de la rápida expulsión de gases durante la combustión. En el presente trabajo se utilizó nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃·6H₂O 99,99%, Alfa Aesar), nitrato de circonio (Zr(NO₃)₂·6H₂O, Zr=27% m/m, Fluka) y glicina (98,5%, Merck). La fase activa se incorporó sobre el soporte mediante impregnación de humedad incipiente. Se disolvieron los nitratos de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O 99,8%, Baker Analyzed) y de cobre (Cu(NO₃)₂·6H₂O 99,99%, Aldrich) en las proporciones deseadas, en cantidad mínima de etanol como para obtener un volumen de solución suficiente para llenar el volumen de los poros. El soporte se cubre con esta solución y se lo deja en estufa hasta sequedad. Posteriormente se lo calcina en aire a 350 °C para obtener los óxidos níquel (NiO) y cobre (CuO) sobre su superficie.

Para poder llevar a cabo los ensayos del material anódico se prepararon discos sinterizados de polvo comercial de óxido de cerio dopado con 10% molar de óxido de samario (Sm₂O₃) (SDC, Fuel Cells Materials). En ambas caras del disco se depositaron películas a partir de pinturas formadas por un vehículo apropiado y el polvo nanoestructurado de CuO-NiO/ZDC o NiO/ZDC que fueron fijadas al disco por calcinación a 1000 °C durante 2 horas. Finalmente, se depositó sobre el ánodo una delgada capa de pintura de platino para que actúe como colector de corriente y se llevó el disco a una temperatura de 850°C durante 30 min con una rampa de 5 °C.min⁻¹. Los experimentos se desarrollaron en un equipo diseñado en el laboratorio que permitió efectuar ensayos en diferentes atmósferas. Las celdas fueron caracterizadas por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

En la figura 2 se puede observar una secuencia del proceso constructivo de la celda simétrica y del montaje en el equipo de testeo. Previo a la caracterización por EIE el material es reducido "in situ" con hidrógeno diluido a una temperatura de 350 °C durante 2 horas, de manera de lograr que tanto el NiO como el CuO se reduzcan a sus fases metálicas níquel (Ni) y cobre (Cu), respectivamente.



Figura 2. a) Etapas constructivas de la celda; b) Montaje en el equipo de medición de potencia, con contacto y tubo de gas

Los experimentos de EIE se llevaron a cabo con un potenciostato - galvanostato - analizador de impedancias AUTOLAB/PGSTAT 302N. Para ello se aplicó un voltaje sinusoidal de 20 mV de amplitud y se efectuaron las mediciones en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 0,01 Hz. Los espectros de impedancia se obtuvieron en condiciones isotérmicas.

El parámetro más utilizado para comparar la performance del electrodo es la Resistencia de Polarización Específica (ASR) que se calcula de acuerdo con la Ec. 3

$$ASR = \frac{(R_p \cdot A_e)}{2} \quad (Ec. 3)$$

donde: R_p es la resistencia de polarización y A_e es el área del electrodo. Durante los experimentos de celda simétrica lo que se buscó es evaluar la resistencia específica de polarización del ánodo en diferentes condiciones.

2.1.1. Resultados

2.1.2. Medición de ASR en función de la temperatura

Estos ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de 7% molar H_2 diluido en N_2 con un flujo volumétrico de $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP), con enfriamiento desde una temperatura de 750°C hasta llegar a 550°C , con intervalos de temperatura constante cada 50°C . El tiempo de permanencia en cada nivel de temperatura constante fue lo suficientemente grande como para asegurar la estabilidad térmica y repetibilidad de las mediciones. En la figura 3 se presentan los resultados de resistencia de polarización obtenidos en función de la temperatura para los dos electrodos. Se puede observar que el desempeño del ánodo bimetalico (Cu-Ni/ZDC) es superior en todo el intervalo de temperatura ensayado dado que muestra, a igual temperatura, valores de ASR que son aproximadamente la mitad de los obtenidos con el ánodo que sólo posee níquel (Ni/ZDC). Esta menor resistencia de polarización conduce a una menor resistencia interna total de la pila que se construya con este material de ánodo y, por lo tanto, a una mejor eficiencia en el aprovechamiento de la energía del combustible. Es importante destacar que, además, las resistencias específicas obtenidas en este trabajo son inferiores a las reportadas en la literatura para otros materiales en el rango de temperaturas intermedias. Dado que el ánodo de Ni/ZDC había sido previamente caracterizado en profundidad [6, 10] y teniendo en cuenta en el mejor desempeño del ánodo bimetalico (Cu-Ni/ZDC) se procedió a realizar estudios sobre la influencia de diferentes variables operativas en la performance de este último ánodo.

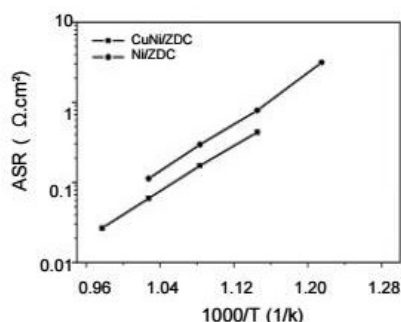


Figura 3. ASR en función de $1000/T$ para los ánodos de Ni/ZDC y CuNi/ZDC en flujo de 7% molar H_2 en N_2

2.1.3. Estabilidad en el tiempo

Se evaluó la performance de los ánodos Cu-Ni/ZDC en la conformación de celda simétrica, midiendo el valor de la ASR por EIE en función de los ciclos a los que se sometió la celda. Un ciclo se corresponde con un día de operación de la celda por un periodo de aproximadamente 8 hs. Durante cada ciclo la celda se lleva al comienzo del día a 750°C y se enfría al finalizar las 8 horas hasta

llegar a temperatura ambiente. En el transcurso del día se somete a la celda a diversos ensayos que pueden incluir temperaturas entre 550°C y 750°C y diferentes atmósferas (H_2 diluido o una mezcla sintética con composición de dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) correspondiente a de biogás. Luego de estos procesos de enfriamiento y cambio de composición de la alimentación se vuelve a medir la ASR a 750°C con un caudal de $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) y atmósfera de 7% molar de H_2 diluido en nitrógeno. Se observa en la Figura 4 el comportamiento estable de la ASR del electrodo durante cuatro días, a pesar de sufrir cambios bruscos de temperatura y atmósfera, y la conservación de la microestructura luego de estos tratamientos (Figura 5). Estos resultados son muy promisorios pues indican la gran estabilidad del sistema Cu-Ni/ZDC.

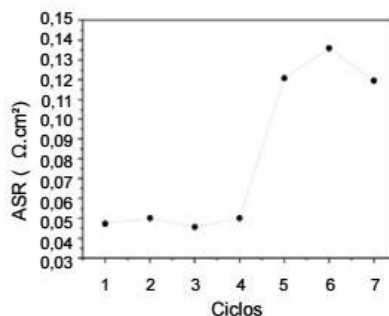


Figura 4. Ensayos de estabilidad a cambios de temperatura y composición de la alimentación.

Los valores de ASR se midieron para los ánodos de CuNi/ZDC en flujo de 7% molar H_2 en N_2 , a temperatura de 750°C .

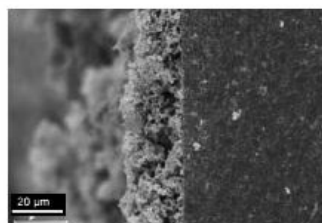


Figura 5. Imagen SEM donde se puede observar la microestructura altamente porosa del ánodo luego de los cuatro días de tratamiento.

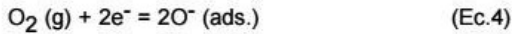
3. Nanomateriales para sensores de gases

El óxido de estaño (SnO_2) es un semiconductor que, puro o dopado, se ha empleado por muchos años en la construcción de sensores de gases de tipo resistivo [11-17]. Cuando el tamaño de partículas de este óxido disminuye a la escala nanométrica se observan cambios considerables en la respuesta del sensor que están asociados con el diámetro de las cristalitas del óxido nanométrico. Principalmente, se observa un aumento de la sensibilidad del sensor construido con material nanocrystalino de 30-37% respecto del construido con el mismo material pero microcrystalino y la disminución de su temperatura de operación de ($350-450^\circ\text{C}$) a ($180-200^\circ\text{C}$) [18-20]. En los primeros sensores construidos se depositaba el micro-semiconductor sobre una cara de sustratos. Estos sensores más modernos se construyen depositando el nano-semiconductor sobre un micro calefactor construido por MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) cuyo funcionamiento se basa en un circuito que trabaja a partir de una lógica de conmutación. Este circuito permite medir las variaciones de la resistividad superficial del film, que están en relación con la concentración de un analito a medir, y calefaccionarlo permitiendo un ahorro considerable de energía.

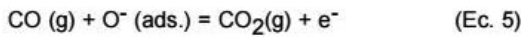
3.1. Parte experimental

El proceso de detección del gas está afectado por varios factores, entre ellos, la microestructura de la superficie de adsorción del gas.

El óxido metálico reacciona previamente con el oxígeno del aire formando sobre su superficie varios adsorbatos (O^- , O^{2-} , O^{2-}) [21-23] de los cuales el más activo es el O^- . Los adsorbatos juegan un rol importante en el proceso de sensado y cubren la superficie del óxido semiconductor y los bordes de grano reaccionando a una temperatura de operación (Top) en el rango (350-450)°C si el sensor está construido con el óxido semiconductor (OSC) microcristalino. En el caso de los óxidos metálicos de tipo n, la formación de adsorbatos crea una región de espacio de carga, lo que resulta en una capa superficial pobre en electrones (espacio de carga) debido a la transferencia de electrones hacia los adsorbatos según la Ec. 4



La profundidad del espacio de carga es una función del recubrimiento superficial con los adsorbatos de oxígeno y de la concentración intrínseca de electrones en el volumen. La resistencia del OSC de tipo-n resulta, en consecuencia, alta porque se forma una barrera de potencial para la conducción electrónica en cada borde de grano [21]. Si el sensor se expone a la Top y a un gas reductor, por ej. CO, el gas reacciona con el adsorbato de oxígeno de acuerdo con la Ec. 5



Los adsorbatos de oxígeno se consumen en las reacciones subsiguientes de manera que se establece un estado estacionario más bajo, la altura de la barrera de potencial decrece y se produce una caída de la resistencia resultando la variación de la resistencia el parámetro de medida del sensor. Un modelo esquemático simple de los efectos de borde de grano sobre la resistividad superficial fue propuesto por Yamazoe et al. [21] en el cual se concluyó que la sensibilidad del sensor aumenta cuando el tamaño de grano disminuye. La sensibilidad del sensor (S) puede definirse como (Ec. 6)

$$S = \frac{R_{aire}}{(R_{aire} + gas)} \quad (Ec. 6)$$

donde: R_{aire} es la resistencia en aire y $R_{(aire + gas)}$ es la resistencia en una muestra de gas que contiene por ej. un gas componente reductor. La reactividad de los adsorbatos de oxígeno es una función del tipo de gas reductor y de la temperatura del sensor.

3.2. Síntesis del óxido semiconductor (SnO₂) puro

Nos referiremos a la síntesis del SnO₂ puro y dopado. Para que el sensor de gas detecte en forma selectiva el gas para el que es construido es necesario doparlo. El proceso de dopado contribuye a aumentar la selectividad del sensor a gases diferentes [24]. Los nanopulvos de SnO₂ puro fueron sintetizados por dos técnicas y los resultados fueron comparados: gelificación-combustión con nitrato-citrato modificado [25] y oxidación reactiva con H₂O₂ [26].

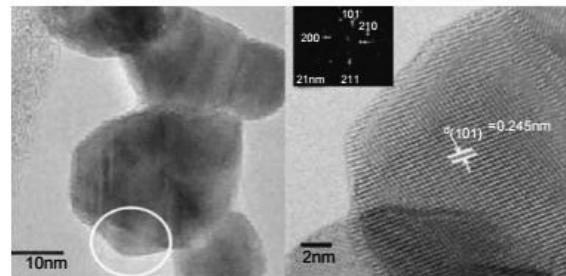
El sensor de hidrógeno fue construido con SnO₂ puro nanocristalino [19]. El sensor para detectar ppm de CO (g) fue construido SnO₂ nanocristalino dopado con Al [18] y el que detecta VOCs fue construido con SnO₂ nanocristalino dopado con In [20]. El método de síntesis utilizado para la obtención del SnO₂ utilizado en los dos primeros sensores fue el de gelificación-combustión con tamaño de cristalita en el rango de 2 nm a 4 nm. En el caso del SnO₂ nanocristalino dopado con In [20] el método de síntesis consistió en precipitar conjuntamente el ácido estánico y el hidróxido de indio con (NH₄)OH a partir de solución acuosa de SnCl₂·2H₂O y InCl₃ y la

posterior oxidación con agua oxigenada (H₂O₂) de 30 volúmenes, para obtener un compuesto homogéneo de ácido estánico e hidróxido de indio. El tamaño resultante de cristalita estuvo en el rango de 2 nm a 4nm.

3.3. Caracterización de los nanomateriales

La caracterización fue realizada por difracción de rayos X (XRD), análisis de la isoterma de fisisorción de nitrógeno mediante el método de Brunauer-Emmer-Teller (BET) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los espectros XRD permitieron identificar el material, evaluar la estructura cristalina y medir el tamaño de cristalita (ecuación de Scherrer); la superficie específica se obtuvo del análisis de BET y la HRTEM permitió observar la morfología de las partículas, su tamaño y distribución y los efectos de la temperatura de calcinación.

En las figuras 6a y 6b se pueden observar las imágenes de HRTEM, donde el tamaño de las partículas está en el rango de 10 nm a 30 nm. También se observa, la distancia entre planos cristalinos.



Figuras 6. a) micrografía HRTEM de nanopartículas de SnO₂ (Tcalcinación:700°C) b) Detalle de la partícula de a) (círculo) donde se aprecia el ordenamiento de los átomos del SnO₂

3.4. Plataforma calefactora y electrónica asociada

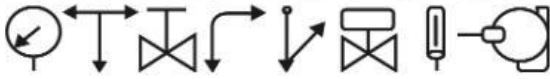
La temperatura de calefacción necesaria para el funcionamiento de este tipo de sensor se encuentra en el rango de 180 °C a 220 °C o más, lo que puede demandar un consumo de energía eléctrica elevado que lo haga prohibitivo en aplicaciones de campo. Además, las temperaturas de operación (Top) puede genera inconvenientes en el encapsulado del sensor y en los conductores empleados para el "bounding" de los dispositivos.

Para evitar estos efectos adversos, se construyó por MEMS un sistema microcalefactor [27] constituido por un circuito de doble meandro para medir alternativamente la resistividad del sensor y la Top, con un consumo energético mínimo. El microcalefactor se fabrica sobre una plataforma de Si <100> con membrana de Si_xN_y de baja tensión residual y espesor de ~ 1 micrón, crecida por LPCVD para otorgar aislación térmica al sistema, resistencia y estabilidad mecánica a la estructura (Figura 7).

El recubrimiento de Si_xN_y cumple la función de detener el ataque en el proceso de micromaquinación y funciona como aislación térmica entre la región de calefacción y la masa del sustrato solidaria a la cápsula. Es importante obtener una excelente aislación térmica para generar soldaduras confiables entre los contactos de la cápsula y el sensor sobre la oblea. Sobre la capa de Si_xN_y se integra el calefactor de platino con estructura tipo doble meandro con un sistema de calefactor con contactos "heating"y "picking-up".

Figura 7. a) Arquitectura de la plataforma micro-calefactora MEMS

"ACCESÓRIESE" en ACESUR



TERMOSTATOS-PRESOSTATOS-TERMOMETROS-MANOMETROS-QUEMADORES
CAÑOS-TERMOCUPLAS-VALVULAS-SOLENOIDES-TRANSFORMADORES-BRIDAS

BOLIVAR 469 (1066) Bs. As. - Telefax Rot.: 4342-1618 - acesur@acesur.com.ar - www.acesur.com.ar

Servicios Mineros Lozano S.R.L.

Int. Mango 220 - (8300) Neuquén - minerlos@infovia.com.ar
Tel./Fax: (0299) 4471711 / 4482884. www.smlozano.com.ar

**Caolín - Carbonatos - Baritina - Bentonitas -
Diatomea - Arcillas: Rojas y Blancas**
Servicios de extracción de minerales y perforaciones

QUIMICA FIDIAS

Materias primas y elaboradas para la industria
Cerámica y Galvánica - Pigmentos
Cloruros - Oxidos - Sulfatos - Carbonatos



Cafferata 2245 quimicafideas@yahoo.com.ar
1826 R. de Escalada Telefax: 4248-2041/6525, 15 5515-3004

OBIGLASS

Material soplado - Tubos de vidrio - Vidrio soplado
Trabajos especiales para ind., artesanos, químicas.

Heredia 1028 P.B. B - (1427) Bs. As. Tel.: 4553-9725
info@obiglass.com.ar - ventas@obiglass.com.ar

Ing. Roberto Marín S.A.

Fábrica de yesos - Molienda de minerales,
Escayolas de moldeo, carbonato, sulfato, talco

Montecaseros 149 (5600) San Rafael - Mendoza
Telefax: (0260) 4430818 - jorgerobertomarin@gmail.com



TAMICES

ZONYTEST



REY & RONZONI S.R.L.
Chacabuco 348 - (C1069AAH) Bs. As. - Tel./Fax: 4331-4977
info@reyronzoni.com.ar - www.reyronzoni.com.ar

QUIMIRAL

de Hugo Herchhoren

Av. Caseros 1392 - Cap. Fed. - C.P. 1152
Tel.: 4306-0650 quimiral2@gmail.com

- Alúmina Calcinada
- Óxido de Cobre Negro
- Arena y Harina de Zirconio
- Óxido de Cobre Rojo
- Bisulfuro de Molibdeno
- Óxido de Zinc
- Magnesita Calcinada
- Trióxido de Molibdeno
- Óxido de Aluminio Marrón



Remy GmbH & Co.

Químicos y Minerales para Cerámica y Vidrio
Alúmina calcinada / Caolines / Corindón / Hidróxido
de aluminio / Zirconio / Ulexita / Wollastonita

Laprida 1209 PB D (1425) Bs. As. | gp@remy-group.com
Tel.: +54-11-5368-9554 Fax: +54-11-5368-2100, int. 9554

GALAY MINERALES

Cerviño 3965 - 3° 12 (1425) Bs. As. Tel./fax: 4806-2301
galayminerales@uolsinet.com.ar | www.galayminerales.com.ar

Caolín
Carbonato de calcio
Cuarzo
Dolomita

Feldespato
Fluorita Flotada
Óxido de hierro
Talco

CALIDAD CONTROLADA

Distribuidora J.C.

de JUAN C. MORELLO

Ferrites y Pigmentos Especiales

Humberto 1° 2633, (1824) Lanús Oeste, Buenos Aires
Tel. 4262-5666 | ventas@jcmorello.com | www.jcmorello.com

Instrumental de vidrio para laboratorios e industrias



Bimar
Loga
Científica

Aparato de vidrio pyrex bajo normas
Tubos - Cañería - Visores - Material graduado
Artesanías en vidrio soplado

Empresa Integral de Suministros
info@bimarloga.com.ar

4641-1124 (líneas rotativas)
www.bimarloga.com.ar

ING. HUGO R. KOLTAN Ind. y Com.

HORNOS TUNEL - SHUTTLE - SECADEROS PARA REFRACTARIOS - VAJILLA - PORCELANA

QUEMADORES ALTA VELOCIDAD - AIRE CALIENTE EN COMBUSTIÓN
EFICIENCIA-AHORRO - AMERICAN COMBUSTION

Av. F. F. de la Cruz 1080 (1437) Bs. As.
Tel: 4918-8060 e-mail: hugokoltan@hotmail.com

Bentonita - carbonato de calcio - mica - dolomita - fluorita natural
y flotada - talco - serpentina - cuarzo - feldespato - diatomea - grafito

Mitre 2482, 5° Piso of 72. Edificio El Parque
(5500) - Godoy Cruz - Mendoza
Tel/fax: (0261) 4251229, (0261) 15-4851749
www.nuevomileniosa.com.ar
nuevomilenio.normamontoya@gmail.com,
nuevomilenio@arnet.com.ar



Nuevo Milenio S.A.

VENTILACION INDUSTRIAL

PROYECTOS - DISEÑOS

Provisión y colocación de instalaciones heli-
coidal, axial, centrífugo, eólico

Elemak, Av. Gaona 2483, Bs. As.
Tel: 4582-8842, info@elemak.com.ar, www.elemak.com.ar




Cerámica Pagés

Fabricantes de:



- Hornos para Cerámica y otros
- Esmaltes para Vidrio y Cerámica
- Cerámica Utilitaria • Barbotinas y Pastas

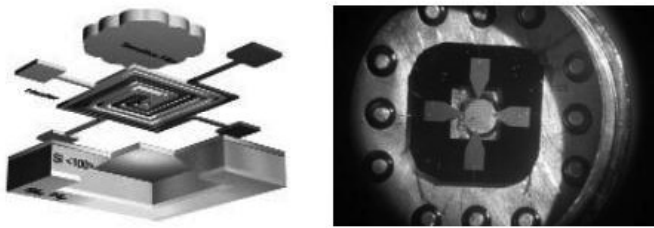
Bandera de los Andes 439. Guaymallén, Mendoza
Tel.: 0261-4311645 - ceramicapages@hotmail.com

Provisión de Arcilla y Caolín - Canteras Propias

Inmigrantes 57 - (9100) Trelew - CHUBUT
Tel.: (0280) 4428221, 15 4662039 - cacippolleta@gmail.com



implementada; b) Detalle del microcalefactor.



El detalle constructivo del microcalefactor como la electrónica de control asociada que se presenta en la Figura 8, fueron explicados en detalle en publicaciones previas [24, 27].

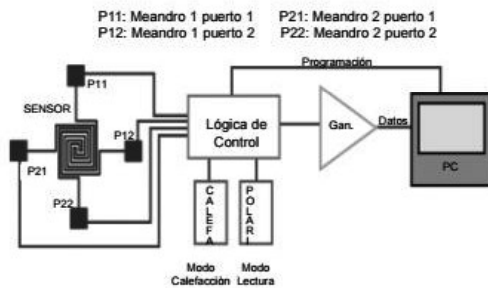


Figura 8. Electrónica asociada para el control del sensor. Se observa el detalle de la estructura de doble meandro con cuatro contactos.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales nanocristalinos con aplicaciones específicas en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia y en sensores de gases de alta sensibilidad.

En los que se refiere a los materiales de ánodo, se desarrolló un ánodo compuesto de Cu-Ni/ZDC con excelente performance y estabilidad, tanto en su comportamiento electroquímico como en su microestructura. Se obtuvieron para estos ánodos, resistencias específicas de polarización a temperatura intermedia inferiores a las reportadas en la literatura (0,045W.cm²).

Por su parte, el SnO₂ nanocristalino puro (para H₂) y dopado con Al (para CO) o con In (para VOCs-Volatile Organic Gases), con diferente tamaño de cristalita, fue utilizado para construir sensores de gases mostraron una sensibilidad un (35-37)% superior a la de los sensores construidos con materiales microcristalinos de referencia. Además, la temperatura de operación disminuyó a ~ 180°C - 200°C (o en un rango mayor) para el tamaño más pequeño de cristalita, siendo esta temperatura significativamente inferior a la reportada para sensores microcristalinos. Para estos sensores se desarrolló un sistema eléctrico de conmutación, ya patentado por los autores, que permite medir alternativamente la variación de la resistividad del sensor (proporcional a la concentración del gas absorbido) y la temperatura de operación del dispositivo con un ahorro de energía considerable. El circuito de tipo MEMS es descrito detalladamente en [20].

Agradecimientos

La Ing. Toscani agradece al CONICET por su beca de postgrado. Los autores agradecen al MINDEF por otorgar al DEINSO-CITEDEF los subsidios PIDDEF 011/11 "Desarrollo de celdas combustible de óxido sólido operables con hidrocarburos" y 017/11-"Sensores de Gases construidos con nanomateriales", a la ANPCyT por el subsidio PICT 2013 N°1587 y al Banco Galicia por otorgarles

el premio FOCA 2013. PIP CONICET — 11220090100355/10 (finalizado en Marzo de 2015) (N,E,W. de R).

Referencias

[1] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423-2435.
 [2] A. Boudghene Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433-455.
 [3] S.C. Singhal, Review "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications", *Solid State Ionics* 152-153 (2003) 405-410.
 [4] J. W. Fergus, "Oxide anode materials for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics* 177 (2006) 1529-1541.
 [5] Ch. Chatzichristodoulou, P.T. Blennow, M. Søgaard, P.V. Hendriksen, M.B. Mogensen, Chapter 12 "Ceria and its use in Solid Oxide Cells and Oxygen Membranes" in "Catalysis by Ceria and Related Materials 2nd. Ed.", A. Trovarelli (Ed.), (2013), 623.
 [6] M.G. Zimicz, "Síntesis y caracterización de óxidos mixtos apropiados para su uso como ánodos de celdas de combustible de óxido sólido", Tesis de Doctorado de la UBA, Área Ingeniería, directora: Dra. S.A. Larrondo, co-director: Dr. D.G. Lamas, 2012.
 [7] M.G. Zimicz, S.A. Larrondo, R.J. Prado, D.G. Lamas, "Time resolved in situ XANES study of the redox properties of Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ mixed oxides", *Int. J. Hydrogen Energy*, 19 (2012) 14881.
 [8] M.G. Zimicz, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, "Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ Nanocatalyst: Influence of synthesis conditions in the reducibility and catalytic activity", *Catal. Comm.* 15(1) (2011) 68.
 [9] M.G. Zimicz, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, "Effect of synthesis conditions on Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ nanopowders properties", *Mater. Res. Bull.* 46 (6) (2011) 850-857.
 [10] M.G. Zimicz, P. Núñez J.C. Ruiz-Morales, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, "Electro-catalytic performance of 60%NiO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ cermets as anodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells", *J. Power Sourc.*, 238 (2013) 87-94.
 [11] L.B. Fraigi, D. G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Química Analítica (España)* 18 Suppl. 1 (1999) 71-75.
 [12] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, "Microsensores de Estado Sólido para Monitoreo de Medio Ambiente". CYTED, Proj.IX.2, Ed.Control S.R.L., Bs.As. (1999), pag. 57-72.
 [13] L.B. Fraigi. Tesis Doctoral (Ingeniería), "FI-UBA (2006).
 [14] N.E. Walsøe de Reca, *Anales Academia Nac. de Ciencias Exact. Físicas y Naturales-ANCEFYn*, 59 (2007) 59-93.
 [15] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 311.
 [16] L.B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, *Mater. Lett.* 47 (2001) 262.
 [17] M.F. Bianchetti, I. Bracko, S.D. Skapin, N.E. Walsøe de Reca, *Sensors & Transd.J.* 137, 2 (2012) 155-164.
 [18] M. Cabezas, D.G. Lamas, E. Cabanillas, N.E. Walsøe de Reca, "Método para construir un sensor de gas con SnO₂ nanoestructurado (dopado con Al₂O₃) para sensor CO (gas)", Patente R.A. P20130101356, Dec.2013, en trámite.
 [19] M. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas construido con SnO₂ puro nanocristalino para sensor H₂", Patente. R.A. P 20130100781, en trámite.
 [20] M. Bianchetti, M.E. Fernández, R. Juárez, N.E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas construido con SnO₂ nanoestructurado (dopado con In₂O₃) para sensor VOCs", Patente R.A. P20130101426, en trámite.
 [21] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf.Sci.* 86 (1979) 335-340.
 [22] Yu. A. Dobrovolskii, G. V. Kalinnikov, *Élektrokhiimiya*, 28, 10 (1992) 1567-1575.
 [23] Y. Shimidzu, M. Egashira, *MRS Bulletin*, 26, 4 (1999) 18.
 [24] N. E. Walsøe de Reca, M. F. Bianchetti, C. L. Arrieta "Microstructural study of nanocrystalline pure and doped tin dioxide to be used for resistive gas sensors", *Sensors and Actuators, B (chemical)*, Ed. Elsevier Sci, Amsterdam (2014), Vol. 190, ISSN:0925-4005,
 [25] G. E. Lascalea, Tesis doctoral (C&T de Materiales), Inst. "Jorge Sabato", CNEA-UNSAM (2008).
 [26] M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca. "Método novedoso para sintetizar óxidos metálicos nanoestructurados", Patente R.A. P20130100781, en trámite.
 [27] L.T. Alaniz, C.L. Arrieta, M. F. Bianchetti, C. A. Gillari, J. F. Giménez, H. A. Lacomí, D. F. Valerio and N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas con dispositivo de calentamiento y método de sensado", Patente R. A. P-070105987, otorgada en Diciembre 28, 2013.