

PREMIO REPSOL YPF 2001

PROYECTO: Celdas de combustible de óxido sólido para generación de energía eléctrica, operables a temperaturas intermedias por oxidación directa de hidrocarburos.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN:

Departamento de Investigaciones en Sólidos - Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA)

Dirección postal: S.J.B. de Lasalle 4397, (1603) Villa Martelli, Pcia. de Bs. As.

TEL.: 4709-0031 int. 1145 / 1240 / 1158

FAX: 4709-3210

INVESTIGADORES RESPONSABLES:

Dr. Diego G. Lamas (E-mail: dlamas@citefa.gov.ar)

Dra. Noemí E. Walsøe de Reca (E-mail: walsoc@citefa.gov.ar)

AUTORIZACIÓN DEL INSTITUTO:

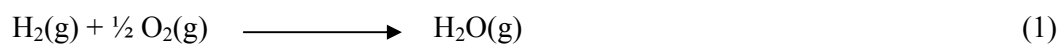
Cnl (R) Ing. Oscar GOMEZ SEGURA
Gerente General de CITEFA

1. Título de la propuesta: *Celdas de combustible de óxido sólido para generación de energía eléctrica, operables a temperaturas intermedias por oxidación directa de hidrocarburos*

2. Problema técnico que se pretende resolver

El objetivo de este proyecto es la obtención de celdas de combustible de óxido sólido que puedan ser operadas a temperaturas de 500-600°C (en lugar de 800-1000°C, como se requiere usualmente para este tipo de celdas) empleando gas natural como combustible. Si bien el gas natural esta compuesto básicamente por metano (CH₄), también están presentes otros hidrocarburos y es necesario estudiar su efecto, especialmente los problemas de degradación que pueden causar por formación de grafito en los electrodos. Para ello se proponen distintos tipos de celdas con ánodos basados en materiales cerámicos nanoestructurados de dióxido de cerio y electrolitos de dióxido de circonio dopado con óxido de itrio. También se estudiará la interconexión de celdas para lograr tensiones eléctricas mayores.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía resultante de una reacción química en energía eléctrica. En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha es simplemente la de formación de agua a partir de H₂(g) y O₂(g):



Para ello, separando ambos gases, se emplea un electrolito sólido (conductor iónico) que puede conducir por iones O²⁻ o H⁺. Este electrolito permite el transporte de los iones de un lado al otro de la celda para producir la reacción entre ambos gases. Existen además celdas basadas en electrolitos que conducen por otras especies, como OH⁻ o CO₃²⁻. En el caso de las celdas de combustible de óxido sólido que se proponen en este proyecto se emplean conductores iónicos por anión O²⁻. Es importante destacar que esta forma de generación de energía eléctrica prácticamente no causa contaminación y ofrece una excelente eficiencia en comparación con otros dispositivos, ya que no tiene las limitaciones termodinámicas de las máquinas térmicas.

Si bien la posibilidad de obtener energía eléctrica empleando celdas de combustible fue propuesta ya en 1839 por William Grove, las mismas dejaron de ser una curiosidad científica

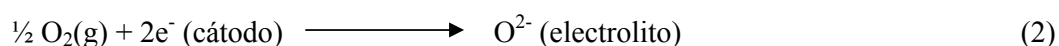
recién en los años '60 cuando el programa espacial de los Estados Unidos las empleó para dar energía eléctrica, calor y agua en las misiones Apollo. Se cree que en el futuro podrían ser utilizadas en viviendas, automóviles, computadoras portátiles, etc. Este tema tiene un creciente interés en la comunidad científica y en diversas empresas que trabajan en generación de energía eléctrica, ya que en los últimos años se han logrado importantes avances [1-4]. Desde un punto de vista teórico, las celdas de combustible son atrayentes pues se podrían alcanzar altas eficiencias (energía eléctrica obtenida comparada con la entalpía de la reacción química entre los gases), del orden del 95%, en comparación con el límite de las máquinas térmicas $(T_2 - T_1)/T_2$, que permite llegar sólo al 30%. En la práctica no se ha podido obtener celdas con tan altas eficiencias, alcanzándose un 65% en la actualidad. Esto se debe principalmente a la caída de potencial en el ánodo, por lo que es necesario encontrar nuevos materiales que permitan favorecer la reacción entre iones O^{2-} y el combustible.

Un tema importante que debe tenerse en cuenta para la preparación de las celdas es la elección del combustible. Si bien el hidrógeno es considerado “el combustible del futuro”, aún es costoso y no está resuelto el problema tecnológico de su almacenamiento masivo. En el futuro inmediato una mejor elección sería el gas natural, especialmente en nuestro país, ya que Argentina cuenta con importantes reservas (principalmente en la Patagonia). Las celdas de combustible de óxido sólido (“Solid-Oxide Fuel Cells”, SOFC) elegidas para este proyecto tienen la ventaja de que pueden ser operadas con hidrocarburos en forma directa, mientras que las celdas de baja temperatura requieren el empleo de $H_2(g)$ de alta pureza y por ello se necesita una etapa de producción de $H_2(g)$ a partir de los hidrocarburos, eliminando $CO(g)$, lo que provoca un aumento de costo y complejidad, como así también una reducción de la eficiencia de las celdas. Sin embargo, las SOFC operables con gas natural que se conocen actualmente tienen problemas de degradación que aún no han sido resueltos [2].

Básicamente, los procesos que tienen lugar en las SOFC son la reducción de $O_2(g)$ a O^{2-} en el cátodo, el transporte de iones O^{2-} a través del electrolito sólido y la reacción de estos iones con el combustible en el ánodo. Los electrones liberados en esta última reacción circulan nuevamente hacia el cátodo a través de un circuito externo. A su vez, la reacción en el ánodo libera calor y produce agua, que pueden ser aprovechados. En este tipo de celdas se suelen emplear electrolitos sólidos de dióxido de circonio, o “circonia”, estabilizado en fase cúbica con óxido de itrio (“Yttria Stabilized Zirconia”, YSZ), típicamente con una

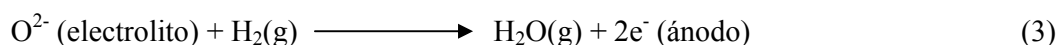
composición de ZrO_2 - 8 a 10 %molar Y_2O_3 . Debido a la menor valencia del itrio (3+) comparado con el circonio (4+), se generan vacancias de oxígeno en la red cristalina, lo que permite el movimiento de iones O^{2-} . Estos materiales presentan una alta conductividad iónica para temperaturas de 800-1000°C y tienen una excelente estabilidad química, por lo que son ampliamente utilizados en las SOFC. Sin embargo, es deseable obtener materiales que puedan tener una temperatura de trabajo menor, como se explicará más adelante.

Los materiales para cátodo han sido también extensamente estudiados. Los mismos deben favorecer la reacción de reducción del oxígeno:



y por lo tanto deben tener alta conductividad electrónica, de modo de proveer los electrones necesarios en la reacción (2). Dado que esta reacción se produce en los puntos de contacto triple gas/cátodo/electrolito, el cátodo debe ser poroso para permitir el acceso del gas a la interfaz cátodo/electrolito. Además es importante que el cátodo tenga una mínima reactividad con el electrolito y que su expansión térmica a alta temperatura sea compatible con la de los demás componentes de la celda. Si bien se han propuesto distintos materiales, existe acuerdo en que el más adecuado es $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, que tiene también gran importancia por sus propiedades magnéticas.

A diferencia de lo que ocurre en los casos del electrolito y el cátodo, no se han encontrado materiales para ánodo adecuados. En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible:



y por lo tanto debe tener, como el cátodo, alta conductividad electrónica y porosidad. Además, debe ser químicamente estable en la atmósfera reductora del combustible. Por otra parte, como se mencionó anteriormente, es deseable que puedan ser empleados con otros combustibles más económicos que el $\text{H}_2(\text{g})$, especialmente gas natural. Se han estudiado materiales compuestos de níquel y circonia (el níquel no tiene una expansión térmica adecuada y se sinteriza a las temperaturas de operación típicas de las SOFC, por lo que debe ser empleado en materiales compuestos), pero estos ánodos no son adecuados cuando se usan

hidrocarburos como combustible, ya que el níquel causa la formación de carbón (grafito), degradando a las celdas.

Recientemente, se ha reportado que el empleo de cerámicos basados en CeO_2 (dióxido de cerio o “ceria”) como materiales para ánodo permite lograr una mayor eficiencia [5]. Estos materiales tienen conducción mixta (iónica, por movimiento de iones O^{2-} , y electrónica), lo que favorece la reacción entre el combustible y los iones O^{2-} , ya que éstos pueden atravesar la interfaz electrolito/ánodo y por lo tanto la reacción (3) se produce en toda la superficie del ánodo. Por esta razón, los materiales de conducción mixta son tema de intensa investigación.

Actualmente, el problema tecnológico a resolver es la obtención de materiales para ánodo que permitan el empleo de gas natural como combustible en forma directa (es decir, sin introducir una etapa previa de conversión a hidrógeno), con alta eficiencia y sin provocar la degradación de la celda por formación de grafito en la superficie. Hasta el presente no se ha logrado obtener celdas que cumplan todos estos requisitos. Otro tema de interés tecnológico es la posibilidad de reducir las temperaturas de operación de las celdas. Esto es deseable para evitar problemas de degradación por choque térmico, reacciones en las interfaces electrolito/electrodo, problemas de estabilidad química de los materiales en atmósfera reductora u oxidante, etc., lo que permitiría además tener menos restricciones para la elección de los materiales utilizados y reducir los costos. Para lograr esto, se estudian nuevos materiales para electrolito y electrodos.

Para resolver estos problemas y obtener celdas de combustible de alta eficiencia operables con gas natural a temperaturas intermedias, en este proyecto se hacen **dos propuestas originales**:

- El empleo de nuevos materiales para ánodo basados en CeO_2 (puro o dopado) **nanoestructurado**. Las partículas nanométricas tienen muy alta área específica y, por lo tanto, se espera que tengan una mayor reactividad con el combustible, aún para temperaturas de trabajo moderadas. De esta manera, se podría mejorar significativamente la eficiencia de las celdas. Para la síntesis de estos materiales se utilizarán métodos químicos por vía húmeda de gelificación-combustión desarrollados previamente en nuestro laboratorio. De ser necesario, se probarán también materiales compuestos

metal/cerámico (el cerámico será CeO_2 nanoestructurado) para mejorar la conductividad electrónica en el ánodo.

- Empleo de electrolitos de circonia tetragonal dopada con itria (“Yttria-doped Tetragonal Zirconia Polycrystals”, Y-TZP) para reducir la temperatura de trabajo de las celdas. Estos materiales son conductores iónicos por vacancias de oxígeno como los electrolitos de YSZ, pero tienen una temperatura de trabajo mucho menor ($300\text{-}600^\circ\text{C}$). La fase tetragonal de la circonia se retiene en forma metaestable en materiales cerámicos nanoestructurados (la fase termodinámicamente estable es la monoclinica, de pobres propiedades eléctricas y mecánicas) y, por lo tanto, es necesario estudiar los problemas de degradación que pueden presentarse. Se ha reportado que los cerámicos de Y-TZP se degradan por transformación a la fase estable monoclinica en atmósfera húmeda a temperaturas de $150\text{-}300^\circ\text{C}$, por lo que este problema puede ser importante. Sin embargo, el mismo podría resolverse probando distintas composiciones, dopantes, temperaturas de operación, etc. Esto será estudiado en detalle durante este proyecto. Los resultados obtenidos empleando electrolitos de Y-TZP se compararán con los correspondientes a electrolitos convencionales de YSZ.

Se propone, por lo tanto, el estudio de dos tipos de celdas:

- 1) Celdas tubulares con $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ como cátodo, YSZ como electrolito y materiales nanoestructurados de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ o $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ como ánodo. El electrolito y el ánodo se depositarán por tecnología de película gruesa sobre tubos de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$.
- 2) Celdas similares a las anteriores, pero empleando Y-TZP como electrolito.

Se espera que ambos tipos de celdas tengan mayor eficiencia que las SOFC conocidas hasta el presente y que las segundas tengan una alta eficiencia a temperaturas de trabajo menores, pero deberá estudiarse el tiempo de vida de estas celdas por los problemas de degradación que pueden presentarse a causa del empleo de Y-TZP. Para alcanzar mayores tensiones eléctricas se interconectarán diversas celdas con $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$.

Referencias:

- [1] “The future of fuel cells”, *Scientific American* **281** (1) (1999) 56-75 (Special Report).

- [2] B.C.H. Steele, "Running on natural gas", *Nature* **400** (1999) 619-621.
- [3] R.F. Service, "Bringing fuel cells down to earth", *Science* **285** (1999) 682-685.
- [4] S.C. Singhal, "Science and technology of solid-oxide fuel cells", *MRS Bulletin* **25** (2000) 16-21.
- [5] E. Perry Murray, T. Sai y S.A. Barnett, "A direct-methane fuel cell with ceria-based anode", *Nature* **400** (1999) 649-651.

3. Significado económico del proyecto

Las celdas de combustible de óxido sólido operables a temperaturas intermedias con gas natural en forma directa que se proponen en este proyecto podrían tener un importante mercado para generación de energía eléctrica para requerimientos de media o baja potencia (1-10 kW). Estas aplicaciones incluyen, por ejemplo, energía domiciliaria, motorización vehicular, funciones auxiliares en automóviles o dispositivos de pequeñas dimensiones, electrificación rural, etc. La aplicación de estas celdas para energía domiciliaria parece particularmente prometedora, dado que nuestro país cuenta con abundantes reservas de gas natural y la eficiencia de las SOFC es muy superior al de las máquinas térmicas. Además, los mismos dispositivos permitirían calefaccionar la vivienda.

Las principales ventajas que tienen las celdas propuestas son: bajo costo de preparación (se pueden preparar adecuadamente por tecnología de película gruesa), combustible económico (gas natural), diseño sencillo (se evita una etapa extra de conversión de hidrocarburos en hidrógeno), temperatura de operación relativamente baja y mínima contaminación ambiental.

4. Metodología de trabajo

Investigación básica:

- Se estudiarán las propiedades eléctricas de conductores mixtos de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (obtenidos por métodos de gelificación-combustión desarrollados en nuestro laboratorio) en función de la presión parcial de oxígeno (para conocer el comportamiento en atmósfera reductora), de la temperatura de trabajo y del tamaño de cristalita del material. Se analizarán distintas composiciones de cada uno de estos sistemas.

- Se estudiarán la obtención y propiedades de materiales para cátodo de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ para emplear en la construcción de celdas tubulares.
- Se estudiará la obtención y propiedades de materiales para interconectar celdas basados en $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$.
- Se investigarán los problemas de degradación de los materiales cerámicos de Y-TZP en atmósfera y temperatura similar a las que se presentan en las celdas por difracción de rayos X a alta temperatura y se analizarán posibles soluciones (distintas composiciones, dopantes, etc.).

Construcción y caracterización de las celdas de combustible:

- Se comenzará analizando celdas tubulares que empleen cátodos de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, electrolitos de YSZ y se probarán diversos materiales nanoestructurados como ánodo: CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ o $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Estas celdas se prepararán con tubos cerámicos de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ y se depositarán películas gruesas del electrolito y del ánodo. Para la caracterización de las celdas se evaluarán tensión, potencia y eficiencia a distintas temperaturas de operación empleando hidrógeno, metano puro o gas natural como combustible. Además se analizarán los problemas de degradación del ánodo que pueden ocurrir en presencia de otros hidrocarburos por formación de grafito. Esto es muy importante, ya que el gas natural no sólo contiene metano (que es el componente principal y está en una proporción de 80-95 %) sino que además están presentes otros hidrocarburos como etano, propano, butano, etc. Por otra parte, se realizarán medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica en distintas atmósferas de hidrocarburos para analizar los procesos físicos involucrados. También se estudiarán ánodos de materiales compuestos metal/cerámico, con CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ o $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, como cerámico, y se estudiará la influencia de la conductividad electrónica en la eficiencia de las celdas.
- Se estudiarán celdas similares a las anteriores pero empleando películas gruesas de Y-TZP como electrolito. La caracterización de las celdas se realizará con las técnicas mencionadas anteriormente. Se estudiarán los problemas de degradación que pueden

presentarse en función de la temperatura de trabajo y del hidrocarburo empleado como combustible.

5. Recursos disponibles (en cuanto a recursos humanos, equipamiento y eventual financiación)

Recursos humanos:

Los integrantes del grupo de trabajo para el presente proyecto son miembros del Departamento de Investigaciones en Sólidos (DEINSO) de CITEFA, que constituye también el Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO) de CONICET:

- An. Comp. Mario F. Bianchetti (investigador)
- Ing. María Emilia Fernández de Rapp (investigadora)
- Lic. Ricardo E. Juárez (investigador)
- Dr. Diego G. Lamas (investigador, responsable del proyecto)
- Lic. Gustavo E. Lascalea (tesista de doctorado)
- Dra. Noemí E. Walsøe de Reca (investigadora, responsable del proyecto y Jefe del DEINSO-PRINSO)

Equipamiento:

El DEINSO-PRINSO cuenta con equipamiento adecuado para la síntesis de materiales (laboratorio de química y material necesario), caracterización estructural (difractómetro de rayos X, microscopio óptico, microdurómetro, etc.) y caracterización eléctrica (espectroscopía de impedancia electroquímica, medidas de resistividad, curvas I-V, etc.). Además se tiene acceso a otras facilidades existentes en CITEFA (microscopio electrónico de barrido, taller mecánico, etc) y a distintos laboratorios de la Comisión Nacional de Energía Atómica (mediciones de área específica, microscopio electrónico de transmisión, etc.).

Financiación:

- Se han recibido aproximadamente \$4000,00 de CITEFA para el proyecto “Síntesis y propiedades de materiales cerámicos basados en ZrO_2 y CeO_2 para su empleo en celdas de

combustible de alta temperatura” (inicio: 01/09/2000, finalización: 01/09/2001). En dicho proyecto se pusieron a punto los métodos de síntesis de los materiales que se aplicarían en las celdas y actualmente se estudian sus propiedades eléctricas en aire. Se gestionarán fondos para el presente proyecto.

- También se ha recibido un Subsidio en Apoyo de Proyectos por \$7000,00 de la Fundación Antorchas para el mismo proyecto. Con estos fondos, además de la síntesis de los materiales para las celdas, se pondrán a punto los equipos para mediciones eléctricas en distintas atmósferas, lo que será de gran utilidad para la caracterización de las celdas. Se gestionarán fondos para este proyecto.
- CITEFA, CONICET y la Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM) contribuyen con los sueldos de los integrantes de nuestro grupo de trabajo y una beca de investigación.

Los fondos del Premio REPSOL YPF 2001 serían un muy importante apoyo para poder realizar el presente proyecto, ya que permitiría la compra de los reactivos químicos necesarios para la síntesis de los materiales, hornos, termocuplas, controladores de temperatura, materiales para preparación de las celdas, accesorios para medidas eléctricas a alta frecuencia y alta impedancia, material de consumo en general, etc. Al momento de esta presentación, nuestro grupo no dispone de los recursos económicos necesarios para desarrollar un trabajo de esta envergadura.

6. Antecedentes del Grupo en el Tema

Nuestro grupo investiga desde 1994 la obtención y propiedades de **materiales nanoestructurados**. Los materiales nanoestructurados son sólidos que tienen una alta densidad de defectos (bordes de grano, defectos puntuales, dislocaciones, etc.), de modo que la distancia entre defectos vecinos es cercana a las distancias interatómicas. Debido a este alto grado de desorden, los mismos presentan nuevas propiedades (eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc.). También se ha encontrado la retención de fases que no son termodinámicamente estables, las cuales en muchos casos tienen mejores propiedades que las estables. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de la fase tetragonal de la circonia (ZrO_2), como ya se mencionó. Por otra parte, una característica muy importante de los polvos cerámicos nanocristalinos es que pueden ser sinterizados a temperaturas menores que los polvos microcristalinos o de partículas más grandes.

Los materiales más estudiados por nuestro grupo hasta el presente son materiales cerámicos nanoestructurados para sensores de gases basados en ZrO_2 y SnO_2 . Se estudiaron métodos químicos de síntesis de polvos nanocristalinos por gelificación-combustión, a partir de los cuales se prepararon cerámicos de grano submicrométrico o bien películas gruesas nanoestructuradas. Nuestro grupo investiga también los mecanismos de retención de fases metaestables en materiales nanoestructurados. Por ejemplo, se han estudiado las distintas formas de la fase tetragonal en polvos nanocristalinos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y se logró retener dicha fase en cerámicos de ZrO_2 estabilizados con CaO . Además, se investigan las propiedades eléctricas de estos materiales y los mecanismos de sensado. Uno de los resultados más importantes de estos trabajos fue la obtención de un nuevo sensor de CO(g) basado en las propiedades de la interfaz $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (óxido de conducción iónica/óxido semiconductor).

Desde Agosto de 2000, aprovechando la experiencia anterior, se estudian métodos de síntesis y propiedades estructurales y eléctricas de conductores mixtos de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ como materiales para ánodo de SOFC. Se ha logrado la síntesis de polvos nanocristalinos de estos materiales con tamaños de cristalita de 4-15 nm y se prepararon cerámicos a partir de los mismos por sinterizado convencional.

Los resultados más importantes obtenidos por nuestro grupo son los siguientes:

- Se propuso un nuevo método de síntesis de polvos nanocristalinos por gelificación-combustión empleando ácido cítrico como combustible.
- Se reportó por primera vez la preparación de cerámicos de ZrO_2 tetragonal estabilizados con CaO .
- Se estudió la retención de la fase tetragonal del ZrO_2 y las formas que presenta esta fase en polvos nanocristalinos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ homogéneos en composición y se analizó la influencia del tamaño de cristalita.
- Se reportó por primera vez la síntesis de polvos nanocristalinos de SnO_2 por combustión.
- Se investigaron las propiedades eléctricas de los materiales anteriores y de la interfaz $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (óxido de conducción iónica/óxido semiconductor) y se propuso un nuevo sensor de gases para CO(g) .

- Se logró la síntesis de polvos nanocristalinos de $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ con tamaños de cristalita de 4.5 nm, que es uno de los valores más bajos reportados en la literatura.

Las publicaciones más importantes de nuestro grupo en los temas mencionados son las siguientes:

- R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, “Síntesis y caracterización de electrolitos sólidos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ”, *Anales AFA* **6** (1994) 307-310.
- R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, “A synthesis method of tetragonal stabilized zirconia”, *Anales de la Asociación Química Argentina* **84** (1996) 303-308.
- D.G. Lamas, G.E. Lascalea, A. Bucari, R.E. Juárez y N.E. Walsøe de Reca, “Obtención de materiales cerámicos en base a circonia por gelificación-combustión”, premio al mejor trabajo de investigación aplicada de CITEFA (1997).
- D.G. Lamas, G.E. Lascalea, G. Alejandro, R.E. Juárez y N.E. Walsøe de Reca, “Obtención y caracterización de cerámicos de alúmina-circonia”, *Anales de las JORNADAS SAM '97* (1997) 455-458.
- R.E. Juárez, D.G. Lamas, R. Gastien, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, “Obtención de polvos cerámicos nanocristalinos por gelificación-combustión”, *Anales del “9° Congreso Internacional de Cerámica” y “3° Congreso del MERCOSUR de Cerámica”* (1997) 349-359.
- D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, “Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* **18** (1998) 1217-1221.
- D.G. Lamas, R.E. Juárez, A. Caneiro y N.E. Walsøe de Reca, “Preparation of novel calcia-stabilized TZP ceramics”, *NanoStructured Materials* **10** (1998) 1199-1207.
- D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, “Oxygen ion displacement in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO_2 - 12 mol% Y_2O_3 powders”, *Materials Letters* **41** (1999) 204-208.
- R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, “Synthesis and structural properties of zirconia-based nanocrystalline powders and fine-grained ceramics”, *Defect and Diffusion Forum* **177-178** (1999) 1-26 (Review paper).

- L.B. Fraigi, D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "A novel process to prepare nanocrystalline SnO₂ powders for thick film gas sensors", *Química Analítica* (España) **18** (1999) 71-72.
- D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "X-ray diffraction study of nanocrystalline ZrO₂-Y₂O₃ powders", *Acta Crystallographica Section A* **55**, suplemento dedicado al "XVIIIth International Union of Crystallography Congress and General Assembly" (1999), trabajo P05.OF.002. Editado en disco compacto.
- L.B. Fraigi, D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "Sensor de SnO₂ nanoestructurado de película gruesa para monitoreo de gases", publicado en "Microsensores de estado sólido para monitoreo de medio ambiente" (editado por el Programa CYTED -Ciencia y Tecnología para el Desarrollo- Proyecto IX.2), Editorial Control S.R.L., Buenos Aires (1999) 57-72.
- D.G. Lamas, "Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases", tesis doctoral presentada en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Directora de tesis: Dra. N. E. Walsøe de Reca. Calificación: Sobresaliente. Año: 1999.
- G.E. Lascalea, D.G. Lamas, R.E. Juárez y N.E. Walsøe de Reca, "Obtención, caracterización estructural y propiedades eléctricas de materiales cerámicos de circonia tetragonal", *Memorias del XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica SIBAE 2000*, trabajo MAT043. Editado en disco compacto.
- R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route", *Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 133-138.
- D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders", *Journal of Materials Science* **35** (2000) 5563-5567.
- R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Formas de la fase tetragonal en polvos nanocristalinos homogéneos en composición de ZrO₂-CeO₂ obtenidos por gelificación-combustión", *Actas del "X Congreso Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractario" y "V Congreso de Cerámica del MERCOSUR"* (2000) 43-51.
- L.B. Fraigi, D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders", *Materials Letters* **47** (2001) 262-266.

- D.G. Lamas, R.E. Juárez, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, “Synthesis of compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO_2 - 35 mol% CeO_2 powders by gel-combustion”, aceptado para su publicación en *Journal of Materials Science Letters* (2001).
- D.G. Lamas, L.B. Fraigi, R.E. Juárez y N.E. Walsøe de Reca, “[Solid ionic oxide/semiconductor oxide] interface for gas sensing”, enviado para su publicación en los proceedings de Ibesensor 2000.
- G.E. Lascalea, D.G. Lamas, E. Djurado y N.E. Walsøe de Reca, “Retention of the metastable tetragonal phase in nanocrystalline ZrO_2 - CeO_2 powders”, enviado para su publicación en los proceedings del “22nd RISO International Symposium on Materials Science”, dedicado a “Science of metastable and nanocrystalline alloys” (a realizarse en Roskilde, Dinamarca, del 3 al 7 de Septiembre de 2001).
- D.G. Lamas, R.E. Juárez, M.F. Bianchetti, G.E. Lascalea, L.B. Fraigi y N.E. Walsøe de Reca, “Método de gelificación-combustión para la síntesis de polvos cerámicos nanocristalinos”, enviado para su publicación en los Anales de Jornadas SAM-CONAMET-AAS (a realizarse en Posadas del 12 al 14 de Septiembre de 2001).

7. Cronograma de Actividades

Se tiene previsto comenzar este proyecto a comienzos del año 2002, ya que en Septiembre de 2001 se finalizará con el proyecto “Síntesis y propiedades de materiales cerámicos basados en ZrO_2 y CeO_2 para su empleo en celdas de combustible de alta temperatura” que está en curso y luego se pondrán a punto las técnicas de caracterización eléctrica necesarias (especialmente para poder trabajar con atmósfera controlada y analizar la dependencia las propiedades de los materiales con la presión parcial de oxígeno). El proyecto tendrá una duración aproximada de 2 años.

Año 2002:

- Obtención y propiedades de materiales para cátodo de $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$.
- Preparación de películas gruesas de YSZ (electrolito) y CeO_2 , CeO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 - CeO_2 (ánodo).

- Propiedades eléctricas en función de la presión parcial de oxígeno, de la temperatura y del tamaño de partícula de conductores mixtos de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.
- Preparación de celdas tubulares con YSZ como electrolito con distintos materiales para ánodo y caracterización eléctrica de las mismas. Evaluación de los problemas de degradación que pueden ser provocados por los hidrocarburos presentes en menor concentración en el gas natural (etano, propano, butano, etc.).
- Estudio por espectroscopía de impedancia electroquímica de los procesos físicos involucrados para los distintos hidrocarburos.

Año 2003:

- Preparación de celdas tubulares con Y-TZP como electrolito con distintos materiales para ánodo y caracterización eléctrica de las mismas empleando los materiales para ánodo propuestos y operando con distintos hidrocarburos. Nuevamente se analizarán los procesos físicos involucrados por espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Estudio de problemas de degradación de cerámicos de Y-TZP en las condiciones de operación de las celdas.
- Obtención y propiedades de materiales para interconectar celdas basados en $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$.

8. Empresas a las que se entiende podrá estar destinado el Proyecto

Este proyecto puede destinarse a:

- empresas que trabajen en generación de energía eléctrica, especialmente aquellas que emplean gas natural,
- empresas que fabriquen grupos electrógenos de pequeña y mediana potencia,
- empresas que trabajen en energía para motorización vehicular,
- empresas dedicadas a la electrificación rural,
- empresas relacionadas con dispositivos eléctricos auxiliares (aire acondicionado, bombas para fluidos, ventanas eléctricas, etc.).

En todos los casos debe tratarse de empresas que tengan interés en innovar e invertir en un desarrollo factible y de interés para nuestro país por ser el gas natural el recurso energético más abundante. Debe tenerse en cuenta que nuestro grupo tiene amplia experiencia en la síntesis de materiales nanoestructurados y que la preparación de los materiales de interés para este proyecto ya ha sido puesta a punto en proyectos anteriores.