

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 2

Nº 2

MARZO-ABRIL 2018

ISSN 2530-6405

MADRID



Imagen de Portada:

Micrografías de SEM de la sección transversal de espumas de titanio con 80% porosidad. **"Sinterización de espumas de titanio en un horno solar parabólico".** *A. Romero, G.P. Rodriguez, A. Conde, J.J. de Damborenea, I. García, M.A. Arenas*

Editor

Rodrigo Moreno. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.

Secretaría

Anna Muesmann. SOCIEMAT. Madrid. España.

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente: Juan José de Damborenea González Vicepresidente: Rodrigo Moreno Botella Secretaria: Gloria Patricia Rodríguez Donoso **Tesorera:** Anna Mª Muesmann Torres **Presidente Saliente:** Paloma Fernández Sánchez Vocales: Mª Victoria Biezma Moraleda Jose Ygnacio Pastor Caño Mª Teresa Pérez Prado José Luis Plaza Canga-Argüelles Daniel Sola Martínez

URL: http://sociemat.es Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com Tel.: 618 170 493 Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT Entidad inscrita en el Rº Nacional de Asociaciones del Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428



REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

 VOLUMEN 2
 Nº 2
 MARZO-ABRIL 2018
 MADRID
 ISSN 2530-6405

ÍNDICE

Sinterización de espumas de titanio en un horno solar parabólico A. Romero; G.P. Rodriguez; A. Conde; J.J. de Damborenea; I. García; M.A. Arenas	18
Estudio reológico de suspensiones de carboximetilcelulosa en presencia de nanomateriales A. Díaz-Alejo; A. Cerpa; M. L. Rodríguez; J. L. Valverde	22
Deposición electroforética de óxido de manganeso/óxido de grafeno en electrodo de grafito E. Fernández; J. A. Argüello; R. Moreno; A. Cerpa; J. C. Fariñas	26
Thin films: scientific state of the art trends M. Gaitán; E. Barrera	30

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 2 Nº 2 MARZO-ABRIL 2018 MADRID

ISSN 2530-6405

Editorial

Ha pasado apenas un año desde que tomara posesión la nueva Junta de Gobierno de SOCIEMAT. Durante este año se han abordado diversos trabajos y se ha tratado de mejorar algunos aspectos organizativos y de difusión. Por una parte, se ha procedido a la modernización de la página web de nuestra Sociedad, para adaptarla a una estética más actual y simplificar los accesos. Por otra parte, se han reorganizado las distintas ofertas de difusión y de reconocimiento mediante la ordenación y la implantación de premios que esperamos puedan constituir un aliciente para los socios, especialmente de cara a la integración de los más jóvenes en las actividades de SOCIEMAT. También se han organizado seminarios, como el celebrado en el CENIM-CSIC de la mano de la empresa Zwick Ibérica y la celebración del día internacional de la ciencia celebrado en la sede del Instituto de Cerámica y Vidrio y en la que se presentaron los trabajos que optaron al premio SOCIEMAT a la mejor Tesis de Máster, cuyo ganador fue Manuel Alonso Orts. En dicho acto se impartieron sendas conferencias invitadas por parte de D. José A. Peces Aguado, examinador de la OEPM, y la Profª Dra. Alicia Durán, del ICV-CSIC. Asimismo, se sigue consolidando nuestra revista Material-ES como máximo órgano de difusión de las actividades que realizamos los que trabajamos en el área de ciencia y tecnología de materiales en España. En ese sentido, seguimos animándoos a participar más activamente en la revista con el envío de nuevos trabajos que permitan dar a conocer la actividad de vuestros grupos, centros o empresas. Ahora aparece el segundo nº de 2018 y esperamos recibir nuevas contribuciones para poder mantener la revista, que constituye un medio inigualable para ordenar y difundir el trabajo de nuestro colegas más jóvenes, sin excluir a los veteranos. Actualmente, seguimos tratando de complementar las propuestas y ofertas de formación e intercambio de ideas e información y pretendemos introducir nuevas secciones en la revista que nos permitan conocer mejor el potencial científico y humano que tenemos en el sector. Desde ya os animamos a participar activamente y a hacer las propuestas que consideréis necesarias para enriquecer ese potencial.

SINTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE TITANIO EN UN HORNO SOLAR PARABÓLICO

A. Romero¹, <u>G.P. Rodriguez¹</u>, A. Conde², J.J. de Damborenea², I. García², M.A. Arenas²

¹E.T.S Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha (ETSII-UCLM) Avda. Camilo José Cela 4, 13071 Ciudad Real, <u>gloria.rodriguez@uclm.es</u> ²Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid

Resumen: En el sector de los biomateriales ha habido un gran avance en el desarrollo de materiales porosos para utilizarse en la reconstrucción y regeneración ósea. En el presente estudio se ha utilizado la energía solar concentrada (ESC) en la sinterización de espumas de titanio de 60, 70 y 80% de porosidad fabricadas mediante la técnica pulvimetalúrgica del espaciador. La sinterización se ha llevado a cabo en un horno solar parabólico de 2 kW del laboratorio PROMES-CNRS (Odeillo, Francia). Se han obtenido espumas completamente sinterizadas, con la porosidad prefijada y con una distribución de la porosidad adecuada para su utilización en aplicaciones biomédicas de implantes óseos. Además, gracias al efector fotoactivador del uso de la ESC los tiempos de tratamiento se han reducido considerablemente con respecto a la sinterización convencional (30 minutos vs 10 horas) y el tratamiento se ha podido llevar a cabo en atmósfera inerte de argón.

Palabras clave: Titanio, Espumas, Energía solar concentrada, Pulvimetalurgia, Sinterización.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos biomateriales para su aplicación en la ingeniería de tejidos y regeneración ósea. Los materiales metálicos biocompatibles son buenos candidatos para este tipo de aplicaciones debido a su alta tenacidad, ductilidad y capacidad de soportar cargas. De entre ellos, es conocido que el titanio cumple con los requerimientos necesarios para este tipo de aplicaciones, gracias a su buena biocompatibilidad y a su capacidad de soportar cargas de compresión, sin embargo, su principal desventaja es su elevada rigidez, ya que un módulo de elasticidad elevado (~105 GPa) respecto al del hueso humano (~10-40 GPa) puede originar problemas de reabsorción ósea debido a un efecto de apantallamiento de tensiones. La fabricación de materiales porosos, tales como espumas, permite mejorar la biocompatibilidad mecánica, disminuyendo el módulo de elasticidad del titanio acercándolo al del hueso, así como facilitar la osteointegración (crecimiento del hueso a través del material). Entre los requerimientos concretos que se exigen a una espuma de titanio para que pueda utilizarse como material biocompatible están que presente una resistencia a la compresión mayor de 150 MPa, una porosidad de al menos 20% en volumen y que el tamaño de poro sea superior a 100 µm [1].

Son muchos los métodos descritos en la literatura que se pueden utilizar para la producción de espumas de titanio [2]. De entre ellos, la utilización del método pulvimetalúrgico del espaciador permite obtener tras la etapa de sinterización materiales con propiedades similares a las del hueso con una porosidad bien distribuida, abierta e interconectada. En estudios previos realizados por los autores en titanio y sus aleaciones, se ha comprobado que el uso ESC permite una importante reducción de los tiempos de tratamiento, un abaratamiento de los costes de procesado y en muchas ocasiones la mejora de las propiedades mecánicas en la realización de tratamientos superficiales de nitruración, en procesos de sinterización y en soldaduras [3-5]. En base a estos buenos resultados, y con la intención de seguir promoviendo el uso de energías renovables como instrumento para el procesado y mejora de los materiales, en el presente trabajo se ha empleado la ESC en la sinterización de espumas de titanio fabricadas mediante la técnica pulvimetalúrgica del espaciador.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han fabricado espumas mediante la técnica del espaciador (Figura 1). Se partió de polvo de Ti c.p. de morfología irregular y de tamaño de partícula inferior a 53 μ m (Figura 2). Debido a su gran facilidad para ser eliminado mediante disolución en agua, como espaciador se ha empleado NaCl con un tamaño de partícula inferior a 600 μ m. Para favorecer el proceso de mezclado se ha utilizado como ligante una disolución de alcohol polivinílico (PVA). Se diseñaron espumas de tres porosidades distintas, utilizando diferentes proporciones de NaCl (60, 70 y 80% vol.). Las mezclas se fabricaron cuidadosamente de forma mecánica, tras añadir las proporciones mostradas en la Tabla 1.

Tras obtener las mezclas, a continuación, se fabricaron piezas de 16 mm de diámetro y 5 mm de espesor utilizando una compactadora uniaxial y una presión de compactación de 300 MPa. Una vez obtenidas las piezas

en verde, el ligante fue eliminado térmicamente en una mufla Carbolite CWF 11/5, programando un ciclo de calentamiento a 100 °C durante 2 horas seguido de un calentamiento a 400 °C durante 2 horas más. A continuación el NaCl se eliminó en agua a 80 °C durante 18 horas utilizando un baño de arena. Por último, las muestras se sinterizaron en un horno solar parabólico de eje vertical de 1.5 m de diámetro y 2 kW potencia situado en el laboratorio PROMES-CNRS (Odeillo, Francia), introduciéndolas en una cámara de reacción transparente a la radiación solar que se situó en la zona focal del horno, tal y como se muestra en la Figura 3. Con el fin de evitar la oxidación de las muestras, las sinterizaciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón.



Figura 1. Esquema del proceso de fabricación de las espumas.



Figura 2. Polvo de titanio.

Durante los ensayos se registró la temperatura mediante un termopar tipo K colocado en la parte posterior de la probeta. La velocidad de calentamiento se reguló con una persiana que permite lograr el perfil de calentamiento deseado. Con el fin de homogeneizar la temperatura en la muestra y disminuir los gradientes térmicos entre caras, el ciclo térmico empleado consistió en el uso de diferentes mesetas de calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima de sinterización (950 °C). El tiempo total del ciclo fue de aproximadamente 30 minutos. En la Figura 4 se presenta como ejemplo uno de los registros adquiridos tras la sinterización de una de las espumas.

Tabla	1. Mezclas	s fabricadas
		1001100000

Porosidad (% vol.)	Titanio (g)	NaCl (g)
60	1,809	1,327
70	1,357	1,548
80	0,905	1,769



Figura 3. Detalle del montaje experimental durante uno de los ensayos.



Figura 4. Registro de temperatura durante sinterización.

La caracterización de las espumas sinterizadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y analizando la porosidad de las muestras. Las medidas de densidad se tomaron siguiendo el método de Arquímedes sumergiendo las probetas en agua destilada, y la porosidad total e interconectada se calculó a partir de estas medidas en base a la Norma ASTM C 373-88.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la compactación y la sucesiva eliminación del ligante y la sal, las espumas de titanio se sinterizaron con éxito utilizando energía solar concentrada. Una vez sinterizadas, las espumas presentaron una buena integridad geométrica, con los bordes bien delimitados y

una porosidad homogéneamente distribuida por toda la superficie (Figura 5).



Figura 5. Espuma sinterizada de 60% de porosidad.

En la Tabla 2 se presentan los valores de porosidad logrados en las diferentes espumas, los cuales aunque muy próximos son algo inferiores a los valores con los que fueron diseñadas inicialmente. Se puede observar que hay una mayor desviación en los valores correspondientes a las muestras con el 80 % de porosidad, lo que puede deberse a la pérdida de material durante su manipulación en las distintas etapas de procesado ocasionada por la menor resistencia de éstas. Los valores de porosidad interconectada obtenidos cubren el objetivo planificado, siendo de entre ~55 y 75%, por lo que son valores muy superiores a 20% que es el mínimo requerido para tener propiedades mecánicas adecuadas y favorecer la osteointegración [1].

Tabla 2. Porosidad de las muestras sinterizadas

%Vol.	Porosidad total	Porosidad interconectada
NaCl	(%)	(%)
60	57,08	55,99
70	69,08	68,72
80	75,38	74,62

Con el fin de evaluar el tamaño y tipo de porosidad obtenida las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido. En las micrografías recogidas en la Figura 6 (a-c) se aprecia un aumento de la porosidad de las espumas, inicialmente diseñadas con porosidades de 60, 70 y 80% de porosidad. En todos los casos la porosidad generada es muy homogénea y consiste en poros de aspecto poligonal repartidos homogéneamente en la superficie de la muestra. Además, los poros están mayoritariamente interconectados entre sí, creando una porosidad mayoritariamente abierta, tal y como se puede observar en la Figura 6 (d) en la que se muestra con más detalle la porosidad superficial.

Del análisis a lo largo del espesor de la probeta en la superficie de corte, se ha podido observar que independientemente del grado de porosidad obtenido, todas las probetas están perfectamente sinterizadas y constituyen espumas sólidas y muy porosas tal y que como se puede ver en la Figura 7 (a-c) para las espumas con diferentes porosidades. El tamaño de los macroporos varía entre 100 y 600 μ m, que se corresponde con el tamaño de los cristales de NaCl incluidos inicialmente, por lo que durante el procesado de las espumas no se ha producido la aglomeración o reducción de los cristales de NaCl, lográndose tamaños

muy superiores a $100 \ \mu m$ que es el mínimo requerido para favorecer la vascularización que promueve la osteointegración.



Figura 6. Micrografías de SEM de las muestras sinterizadas (**a**) 60% porosidad, (**b**) 70% porosidad y (**c**) 80% porosidad. (**d**) Detalle de la porosidad superficial.







(h`



(c)

Figura 7. Micrografías de SEM de la sección transversal de las muestras sinterizadas (a) 60% porosidad, (b) 70% porosidad y (c) 80% porosidad.

Analizando con más detalle uno de los macroporos (Figura 8) se puede observar que en su interior presenta una gran cantidad de microporos de tamaños comprendidos entre 1 y 10 µm. Poros de estos tamaños mejoran las estructuras ya que crean condiciones hipóxicas e inducen la formación osteocondral antes de la osteogénesis y su sucesiva osteointegración [6].



Figura 8. Detalle de macroporo y microporos internos.

4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado la viabilidad del uso de la energía solar concentrada en la sinterización de espumas de titanio procesadas mediante la técnica pulvimetalúrgica del espaciador.

obtenido Se han espumas completamente sinterizadas, en un tiempo muy inferior al necesario con sinterización convencional (30 minutos vs 10 horas) y sin la necesidad de emplear vacío, siendo efectivo el proceso en atmósfera inerte de argón.

Las espumas obtenidas presentan la porosidad prefijada y su distribución (macroporos y microporos) es adecuada para su utilización en aplicaciones biomédicas de implantes óseos.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por SFERA II project -Transnational Access activities (EU 7th Framework Programme Grant Agreement n° 312643).

6. REFERENCIAS

[1]. Arifvianto B., Zhou J., Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review, Materials 7 (2014) 3588-3622.

[2]. Banhart J., Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science 46 (2001) 559-632

[3] Rodríguez G.P, Herranz G., Romero A., Solar gas nitriding of Ti6Al4V alloy, Journal of applied surface science 283 (2013) 445-452.

[4] Romero A., García I., Arenas M.A., López V., Vázquez A., Ti6Al4V titanium alloy welded using concentrated solar energy, Journal of Materials Processing Technology 223 (2015) 284-291.

[5] García I., Gracia-Escosa E., Bayod. M., Conde A., Arenas M.A., Damborenea J., Romero A., Rodríguez G., Sustainable production of titanium foams for biomedical applications by Concentrated Solar Energy sintering, Materials Letters 185 (2016) 420-423.

[6] Chen Y.J., Feng B., Zhu Y.P., Weng J., Wang J.X., Lu X., Fabrication of porous titanium implants with biomechanical compatibility, Materials Letters 63 (30) (2009) 2659–2661.

ESTUDIO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES DE CARBOXIMETILCELULOSA EN PRESENCIA DE NANOMATERIALES

Alberto Díaz-Alejo¹, <u>Arisbel Cerpa¹</u>, María Lourdes Rodríguez¹, José L. Valverde²

¹Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid ²Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla-La Mancha, Av. Camilo José Cela, 1, 13005 Ciudad Real, Cdad. Real

arisbel.cerpa@universidadeuropea.es

Resumen

En el presente trabajo se ha realizado un estudio del comportamiento reológico de suspensiones acuosas de Carboximetilcelulosa (CMC) con diferentes nanomateriales: Nanosílica (NS), Nanoarcilla (NC) y Óxido de Grafeno Expandido (EGO). Los ensayos se realizaron en un rango de concentraciones comprendido entre 0,005-0,2%, en peso de sólidos y temperatura ambiente (25°C). Además, se realizaron ensayos oscilatorios para estudiar las propiedades viscoelásticas de las suspensiones acuosas de CMC en presencia de los diferentes nanomateriales utilizados. Los resultados obtenidos permiten concluir que las dispersiones acuosas de CMC en presencia de Nanosílica, Nanoarcilla y Óxido de Grafeno Expandido muestran un comportamiento *pseudoplástico* para todas las concentraciones estudiadas. El modelo reológico que más se ajusta es el modelo de *Ostwald de Waele* o Ley de Potencia. Los ensayos oscilatorios mostraron que la componente viscosa predominaba sobre la elástica,

Palabras clave: Carboximetilcelulosa, Nanosílica, Nanoarcilla, Óxido de Grafeno Expandido, Reología.

1. INTRODUCCIÓN

La carboximetilcelulosa (CMC) es un compuesto orgánico derivado de la celulosa formado por grupos carboximetil enlazados a algunos grupos hidroxilo, presentes en polímeros de la glucopiranosa. Es uno de los compuestos más importantes derivados de la celulosa, cuyas propiedades la hacen ideal para una amplia variedad de aplicaciones industriales [1]. Cabe destacar su carácter higroscópico, la alta viscosidad de las disoluciones diluidas de las que puede formar parte, su inocuidad y su excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo. Se podría decir que presenta propiedades similares a la celulosa, aunque difiere de ésta en que la CMC es soluble en agua y en disoluciones de azúcares como la sacarosa y la fructosa. [2]

En cuanto a sus aplicaciones, la CMC se emplea como producto espesante y estabilizante, producto de relleno y emulsificante, y en la formulación de fibra dietética. Dentro de sus aplicaciones más novedosas, destaca el uso de sus disoluciones en forma de geles en cirugías de corazón, torácicas y de córnea.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento reológico de suspensiones acuosas de CMC dopadas con diferentes nanomateriales: nanosilica (NS), nanoarcilla (NC) y óxido de grafeno expandido (EGO) con vista a posibles aplicaciones como, por ejemplo, la de ser usados como fluidos en reductores de velocidad de vías públicas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

La nanosilica, compuesto inorgánico a base de sílice con un tamaño de partícula comprendido entre 10-20 µm fue suministrada por Sigma-Aldrich. La nanoarcilla, nanomaterial descrito como silicato hidratado, con un tamaño de partícula ≤ 25 µm fue suministrada por la misma compañía. El EGO corresponde al óxido de grafeno expandido térmicamente fue sintetizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, según el procedimiento de síntesis descrito en un estudio previo [3].

Para la preparación de las suspensiones acuosas de CMC dopadas con nanomateriales se emplearon 40 ml de agua, 4% de CMC, similar a estudios anteriores [4] y diferentes concentraciones (0,005%, 0,05%, 0,1% y 0,2% en peso) de los nanomateriales objeto de estudio. El conjunto se mantuvo en agitación (placa agitadora) durante 1 hora a 600 rpm y durante otra hora más en el interior de un baño de ultrasonidos. La estabilidad de las suspensiones preparadas en este estudio se analizó con un turbidímetro (Turbiscan) cuyo cabezal de detección estaba compuesto por una fuente de luz infrarroja de

pulsos ($\lambda = 880$ nm) y dos detectores: uno de transmisión y otro dispersivo con el que se determinaba la concentración indirecta de sólidos de la suspensión introducida en una probeta normalizada. De este modo se determinaba el índice de estabilidad de la suspensión (TSI), que es un término estadístico que recoge las variaciones de las señales de transmisión y dispersión de la luz a través de las suspensiones medidas. Valores elevados de TSI indicarían una mala estabilidad de la dispersión de nanopartículas en una suspensión dada.

La caracterización reológica de las suspensiones estudiadas se realizó con los reómetros Haake RheoStress 6000 y Anton Paar MCR, no apreciándose diferencia significativa en la medida de los parámetros determinados, al utilizar ambos equipos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el estudio de la estabilidad de las suspensiones preparadas, se prepararon tres suspensiones acuosas al 4% de CMC con 0,1% en peso de cada uno de los nanomateriales considerados.

En la Figura 1 se muestra una comparativa de la estabilidad de las tres suspensiones preparadas. Las dispersiones de CMC con un contenido másico de NS del 0,1 % en peso de sólidos no eran suficientemente estables, alcanzándose un valor del índice de estabilidad (TSI) del 32% tras 48 h en reposo. Las suspensiones de NC y EGO presentaban una mayor estabilidad (TSI de 8 y 1,5% en peso de sólidos tras 48 h), siendo la segunda mucho más estable. Este comportamiento se relaciona con la mayor polaridad de estos dos materiales que facilita su dispersión en agua [4]. Por su parte, tanto el óxido de grafeno como sus derivados, entre los que se encuentra el EGO, presentan un gran número de grupos funcionales que facilitan aún más su interacción con este disolvente [5].



Figura 1. Estabilidad a 25 °C de las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso dopadas con 0,1% en peso de NS, NC y EGO en función del tiempo.

Una vez completado el estudio de estabilidad de suspensiones, se procedió a realizar el estudio del comportamiento reológico de las mismas. Se obtuvieron las curvas de flujo y las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad para cada una de las suspensiones de CMC dopadas con los diferentes nanomateriales.

Inicialmente, se analizó la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso sin presencia de nanomateriales. En la Figura 2 se muestra el esfuerzo de cizalla vs gradiente de velocidad (*curva de flujo*) obtenida, la cual se corresponde con la curva característica de un fluido *pseudoplástico*. En la Figura 3 se muestra la curva de viscosidad del fluido en función del gradiente de velocidad. Como es de esperar para un fluido pseudoplástico, el valor de la viscosidad disminuye a medida que aumenta el gradiente de velocidad.



Figura 2. Curva de flujo a 25 °C para la suspensión de CMC al 4% en peso.



Figura 3. Curva de viscosidad vs gradiente de velocidad a 25 °C para la suspensión de CMC al 4% en peso.

En la Tabla 1 se presentan los valores promedio de viscosidad obtenidos de la figura 3, a gradientes de velocidad de $500 \text{ s}^{-1} \text{ y} 1000 \text{ s}^{-1}$ para la CMC con agua destilada, como referencia de partida.

Tabla 1. Valores de la viscosidad promedio a 25 °C para la suspensión de CMC al 4% en peso.

Gradiente de velocidad	$\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$
Viscosidad	180 mPa∙s	155 mPa∙s

En las Figuras 4 y 5 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de flujo y las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad, respectivamente, para cada una de las suspensiones de CMC en presencia de NC a diferentes concentraciones (0,005, 0,05, 0,1 y 0,2 % en peso). Se puede apreciar que el fluido mantiene el comportamiento reológico *pseudoplástico*. Los mismos resultados se obtuvieron para los otros dos materiales estudiados, NS y EGO.



Figura 4. Curva de viscosidad vs gradiente de velocidad a 25 °C para suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso en presencia de 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

Como era de esperar, en la Figura 5 se puede apreciar que la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad.



Figura 5. Curva de viscosidad vs gradiente de velocidad a 25 °C para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en presencia de 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

En la Tabla 2 se muestran los valores de viscosidad para todas las suspensiones estudiadas a gradientes de velocidad de 500 y 1000 s^{-1} . Puede apreciarse que la viscosidad de las suspensiones aumenta de manera proporcional con la concentración de nanomaterial.

Tabla 2. Viscosidad de las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso, en presencia de 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de cada nanomaterial (NM) para gradientes de velocidad de 500 y 1000 s⁻¹ y 25 °C.

Conc. NM	Viscosidad (mPa.s)					
(% en	l	NS	N	C	EC	07
peso)	γ =500	$\gamma = 1000$	$\gamma = 500$	$\gamma = 1000$	$\gamma = 500$	$\gamma = 1000$
	s^{-1}	s ⁻¹	s ⁻¹	s ⁻¹	s^{-1}	s^{-1}
0,005	119	109	125	117	110	103
0,05	117	109	132	120	137	126
0,1	142	131	128	120	137	125
0,2	142	130	138	126	136	126

El comportamiento *pseudoplástico* se rige por el modelo de *Ostwald de Waele*, que también se conoce como *Ley de Potencia*. La relación entre el esfuerzo cortante (τ) y el gradiente de velocidad (γ) se describe a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau = k \cdot (\gamma)^n \quad (1)$$

siendo:

- n = índice de flujo (adimensional)
- $\mathbf{k} =$ indice de consistencia del fluido (Pa· s^n)

El parámetro **n** indica cuánto se aleja o se acerca el fluido del comportamiento newtoniano, mientras que el parámetro **k** constituye una medida del grado de viscosidad del material. En la Tabla 3 se muestran los valores de **k**, **n** y del coeficiente de determinación, r^2 , para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso y diferentes concentraciones de cada uno de los nanomateriales estudiados, según la ecuación de ajuste:

$$Ln(\tau) = Ln(k) + n Ln(\gamma) \quad (2)$$

El criterio establece que, al ser n<1, el fluido presenta un comportamiento pseudoplástico.

El valor del índice de flujo \mathbf{n} obtenido, en todos los casos, es inferior a la unidad, lo que confirma el comportamiento pseudoplástico de los fluidos estudiados.

Finalmente, se realizaron, con los sistemas considerados, ensayos reológicos oscilatorios y de frecuencia. Con este tipo de ensayos se pueden evaluar los módulos elástico (G') y viscoso (G''). En las Figuras 6 y 7 se puede apreciar, tomando como ejemplo las

suspensiones de NC, que predomina la componente viscosa sobre la elástica (G'' > G'). Para el resto de nanomateriales (NS y EGO) se cumple la misma condición. Por otra parte, se puede observar que el contenido de nanomaterial en la suspensión sólo afecta a la componente elástica y no a la viscosa. Estos resultados coinciden con los realizados por otros autores [6].

Tabla 3. Parámetros reológicos del modelo Ostwald de Waele en función de la concentración de nanomaterial en la suspensión (25 °C) para las distintas suspensiones preparadas.

Conc. NM (% en peso)	Muestra	k	+/- error	n	+/- error	r^2
	NS	0,25	0,0034	0,87	0,002	0,999
0.005	NC	0,23	0,0073	0,89	0,004	0,998
	EGO	0,20	0,0047	0,89	0,003	0,999
	NS	0,22	0,0076	0,89	0,005	0,990
0.05	NC	0,25	0,0065	0,89	0,008	0,994
	EGO	0,27	0,0049	0,89	0,002	0,999
	NS	0,20	0,0034	0,88	0,002	0,998
0.1	NC	0,24	0,0070	0,81	0,003	0,990
	EGO	0,28	0,0048	0,87	0,002	0,990
	NS	0,29	0,0056	0,88	0,002	0,999
0.2	NC	0,27	0,0051	0,88	0,002	0,999
	EGO	0,26	0,0052	0,89	0,002	0,999



Figura 6. Valores de los módulos G' y G'' vs esfuerzo de cizalla para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso con 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

4. CONCLUSIONES

1. Las suspensiones acuosas de CMC y nanomateriales (NS, NC y EGO) presentan, para todas las concentraciones estudiadas, el comportamiento reológico de un fluido *pseudoplástico*, y su viscosidad disminuye a medida que aumenta el gradiente de deformación.



Figura 7. Valores de los módulos G' y G'' vs frecuencia para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso con 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

2. Los valores de viscosidad de las suspensiones acuosas de CMC en presencia de NS, NC y EGO son menores que los determinados para la CMC sin nanomaterial, y se encuentran comprendidos en un rango de 102-143 mPa.s frente a los 155-180 mPa.s de la CMC sin su presencia, para gradientes de velocidad mayores de 500 s^{-1} .

3. La viscosidad aumenta al aumentar la concentración de sólidos en la suspensión.

4. El ajuste de los datos experimentales al modelo de Ostwald de Waele confirmó el comportamiento pseudoplástico de los suspensiones ensayadas (n<1).

5. Los ensayos en modo oscilatorio mostraron que la componente viscosa predomina sobre la elástica, G">G', y que una variación del porcentaje de nanomaterial en la suspensión sólo afecta a la componente elástica y no a la viscosa.

5. REFERENCIAS

[1] PACHECO, Claudia Barba. Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales. 2002. *Tesis Doctoral.* Universitat Rovira i Virgili.

[2] STEWART, Derek, et al. Sisal fibres and their constituent non-cellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*, 1997, vol. 6, no 1, p. 17-26.

[3] LAVÍN-LÓPEZ, Prado et al. Influence of different improved Hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55, p. 12836–12847.

[4] BENCHABANE, Adel; BEKKOUR, Karim. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 2008, vol. 286, no 10, p. 1173

[5] ZHOU, T., et al. Electrically conductive bacterial cellulose composite membranes produced by the incorporation of graphite nanoplatelets. *Express Polymer Letters*, 2013, vol. 7, no 9

[6] LI, Jianchang, et al. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*, 2014, vol. 2, no 3, p. 137-161.

DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE ÓXIDO DE MANGANESO/ÓXIDO DE GRAFENO EN ELECTRODO DE GRAFITO

Estefanía Fernández¹, Juan A. Argüello¹, Rodrigo Moreno², Arisbel Cerpa¹, Juan Carlos Fariñas²

¹Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid ²Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid

Resumen: En el presente trabajo se realiza el estudio de la deposición electroforética de materiales compuestos de óxido de manganeso con óxido de grafeno sobre electrodos de grafito, con el fin de medir sus propiedades electroquímicas persiguiendo valores altos de conductividad y capacidad específica. La preparación del nanocompuesto utilizado ha sido realizada mediante síntesis hidrotermal en horno microondas. La síntesis se ha llevado a cabo en ausencia y en presencia de líquidos iónicos para determinar posibles variaciones en el tamaño, morfología y fases presentes en la muestra sintetizada. Los materiales escogidos para la preparación de electrodos han sido elegidos debido a sus buenas propiedades finales. El óxido de manganeso presenta una elevada capacidad, pero un bajo valor de conductividad. Sin embargo, esta baja conductividad puede ser compensada mediante la utilización del óxido de grafeno.

Palabras clave: óxido de manganeso, óxido de grafeno, líquidos iónicos, síntesis hidrotermal por microondas, supercondensadores.

1. INTRODUCCIÓN.

Los supercondensadores, son dispositivos de almacenamiento de energía que presentan una elevada densidad de potencia eléctrica, capaces de suministrar gran cantidad de energía en breves períodos de tiempo. Estos sistemas presentan diversas ventajas, entre otras, la de soportar un elevado número de ciclos de carga y descarga manteniendo una elevada capacidad de retención. Cuentan a su vez con tiempos de carga y descarga muy rápidos y tienen una vida útil de entre 15 y 20 años [1]. Los dispositivos se catalogan según el diagrama de Ragone en base a la potencia específica y energía específica que presentan. De dicho diagrama se puede concluir que los supercondensadores pueden llegar a ser un buen complemento a las baterías y pilas de combustible, debido a su elevada potencia específica con respecto a éstas y, por otro lado, se pueden presentar como un buen tándem junto a los condensadores convencionales que presentan mayores potencias específicas que se complementan con la mayor energía específica de los supercondensadores. Estos dispositivos de almacenamiento de energía presentan numerosas aplicaciones de implementación, como pueden ser contadores inteligentes, vehículos eléctricos e híbridos, ascensores o montacargas, acumuladores de energía, fuentes de energía portátiles o como apoyo a las baterías, redes eléctricas o sistemas de energía renovables. Los materiales más relevantes para ser utilizados como electrodos en los supercondensadores debido a su elevado valor de capacidad específica son el MnO2 y RuO₂, siendo este último menos accesible tanto por su elevado precio como por la complejidad de su obtención [2]. Por ello se presenta el óxido de manganeso como material de gran interés para la preparación de electrodos en supercondensadores.

El óxido de manganeso es un material de gran complejidad que puede actuar con diferentes estados de oxidación, desde +2 hasta +7, lo que conlleva que pueda presentar diferentes estructuras cristalinas. Asimismo , el MnO₂ presenta diferentes fases: α , β , γ , δ , ε , λ , hausmanita y bixtita [3].

Por otro lado, cabe destacar el grafeno, material de gran interés actual debido a sus excelentes propiedades de elevada conductividad eléctrica y térmica, alta dureza y gran flexibilidad y ligereza [4, 5]. Los materiales grafénicos presentan multitud de aplicaciones como pueden ser las pantallas flexibles y transparentes, transistores, baterías, condensadores y supercondensadores, etc. La exfoliación del grafito para la obtención del grafeno provoca una disminución de las fuerzas de Van der Waals, lo que contribuye a una más fácil separación de las láminas de grafito al someterlo a ultrasonidos y, por lo tanto, una mejor dispersión.

Los líquidos iónicos constituyen un grupo de sales orgánicas formadas exclusivamente por iones en forma líquida a temperatura ambiente o relativamente baja. Presentan gran interés debido a sus interesantes propiedades como baja o nula volatilidad, punto de fusión menor a 100 °C, alta conductividad iónica, alta estabilidad química y térmica así como baja peligrosidad debido a ser reactivos no inflamables, entre otras [6]. Las aplicaciones más destacadas pueden ser como disolventes en reacciones químicas, como catalizadores, electrolitos en síntesis electroquímicas, lubricantes, fluidos para transferencia de calor en los sistemas que usan energía solar, plastificantes, etc [7].

De cara a la obtención de materiales nanoestructurados, se hace necesario el desarrollo de métodos de síntesis innovadores y eficientes, lo que lleva a la preparación en horno de microondas debido a que el calentamiento es muy homogéneo, se obtiene una mejor cinética, es un proceso muy reproducible y la química se puede considerar como química "verde" debido a que muchas reacciones se pueden dar simplemente utilizando agua como disolvente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Los materiales de partida que se han utilizado para realizar la síntesis han sido permanganato potásico (KMnO₄) (Sigma Aldrich), óxido de grafeno (GO) (NanoInnova Technologies) y, en el caso de la realización de la síntesis con adición de líquidos iónicos (LI), se han utilizado los tres siguientes de la marca comercial Sigma Aldrich: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (C₆H₁₁ClN₂), cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio (C₁₄H₂₇ClN₂) y cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio (C₁₁H₁₃ClN₂). Se usará la nomenclatura: LI Etilo, LI Decilo y LI Bencilo, respectivamente.

Para la realización de la síntesis mediante microondas el equipo empleado es el horno microondas Milestone modelo Ethos 1 (Italia). Primeramente, se procede a la preparación de la suspensión antes del proceso de síntesis. Para la correcta dispersión del óxido de grafeno se utiliza un ultrasonicador Hielscher (Alemania) modelo UP400S, por lo que se aplica ultrasonidos durante 30 minutos a la dispersión de óxido de grafeno (GO) con concentración del 2 g·l⁻¹ en agua desionizada. A continuación, se deja en agitación vigorosa y se procede a la adición de todos los reactivos. La reacción de síntesis es la siguiente:

 $\begin{array}{rll} 4KMnO_4 + xC \ (GO) + H_2O {\rightarrow} \ 4MnO_2 + K_2CO_3 + \\ 2KHCO_3 + xC \end{array}$

Los parámetros del horno han sido: tiempo de subida hasta alcanzar 180 °C, 10 minutos; tiempo de mantenimiento a 180 °C, 30 minutos y tiempo de enfriamiento de 90 minutos. La muestra obtenida tras la síntesis presenta una concentración del 80% en peso de óxido de manganeso y un 20% en peso de óxido de grafeno.

Una vez realizada la síntesis en el microondas se procede a la centrifugación (centrífuga Nuve modelo UN-NF800, Turquía) y los lavados de la suspensión obtenida. Los lavados se llevan a cabo con agua desionizada y alcohol etílico con el objetivo de lograr el sólido lo más puro posible. Posteriormente, se deja secar el mismo en un horno a 60 °C durante 24 horas. Se procede a la molienda del polvo en un mortero de ágata y a continuación se procede a la caracterización y estudio de la estabilidad coloidal de los polvos sintetizados. Los polvos se han caracterizado por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D8 Advance (Alemania). Para la microscopía electrónica de barrido (SEM), el equipo empleado ha sido un microscopio Hitachi S-4700 (Japón). El estudio de estabilidad coloidal de las suspensiones se ha llevado a cabo mediante la medición del potencial zeta por la técnica de microelectroforesis de láser Doppler en el equipo ZetaSizer Nano ZS de la casa Malvern (Reino Unido). Para este estudio las muestras a estudiar se han preparado en agua desionizada a una concentración en

sólido de 5 mg·l⁻¹ usando como electrolito inerte KCl 10⁻² M.

Una vez caracterizadas las muestras, se ha procedido a la preparación de recubrimientos mediante deposición electroforética (EPD) con los diferentes polvos sintetizados. La EPD se realizó utilizando como electrodo lámina comercial de grafito con 0,4 mm de espesor y 1 cm² de área libre para el depósito. Se procede a la preparación de las suspensiones con el 5% en peso de material activo, el cual es dispersado en agua desionizada aplicando 1 minuto de ultrasonidos. Se ajusta el pH a 8,7, pH dentro de la zona de trabajo estable según el estudio de estabilidad coloidal. De este modo se proporciona un depósito más homogéneo sobre la lámina de grafito. Se añade dispersante Duramax D-3005 en concentración 0,5% en peso en base a sólidos y se deja en agitación durante 10 minutos para una mezcla homogénea. A continuación se añade aglomerante B-1000 en concentración 2% en peso en base a sólidos manteniendo agitación vigorosa durante 20 minutos. Finalmente, se procede a la deposición electroforética tras la correcta colocación de los electrodos en el ascensor, con una distancia de separación de 2 cm entre ambos. Se realizan dos series de ensayos, aplicando diferentes intensidades de corriente para un tiempo de deposición constante y variando el tiempo de deposición a una intensidad constante. Los electrodos son sumergidos a una altura de 1 cm y los experimentos se realizan en modo galvanostático para densidades de corriente comprendidas entre 0,1 y 100 mA·cm⁻² y tiempos de deposición entre 1 y 12 minutos con ayuda de una fuente de alimentación Keithley modelo 2611 Ohio (EEUU). La extracción de los electrodos se realiza a velocidad constante de 2 mm·s⁻¹. Seguidamente se dejan secar durante 24 horas a 60 °C. Una vez se tienen los electrodos preparados, se procede a realizar las medidas electroquímicas por el método de tres electrodos con las que se conocerá la capacidad específica (Csp) y resistencia en serie equivalente (ESR). Para ello se ha utilizado un potenciostato Autolab Metrohm conectado a la celda electroquímica. El potenciostato se controla mediante los software FRA para el estudio de impedanciometría y GPES para el estudio de voltametría y cronoamperometría.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos por DRX del polvo de óxido de manganeso con GO se recogen en la Tabla 3.1, tanto para la síntesis sin y con presencia de LI (Etilo, Decilo y Bencilo). Se observa que sin adición de LI la fase obtenida es la fase birnesita, mientras que con adición de LI la fase presente es la fase hausmanita, a excepción de la síntesis con LI Etilo que puede presentar ambas fases.

Tabla 3.1. Fases cristalinas obtenidas por DRX del compuesto de óxido de manganeso con GO sin adición y con adición de LI.

Muestra (MnO ₂ +GO)	Fases presentes	
Sin LI	δ-MnO ₂	
LI Etilo	$Mn_3O_4 + \delta - MnO_2$	

LI Decilo	Mn_3O_4
LI Bencilo	Mn ₃ O ₄

En la Fig. 3.1 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de la síntesis de óxido de manganeso con GO sin y con adición de líquidos iónicos. Se observa una gran diferencia de morfología entre la síntesis sin ó con LI: se obtienen nanoflores formadas por bastones creciendo radialmente de manera ligeramente ordenada cuando la síntesis tiene lugar sin LI (Fig. 3.1a) mientras que cuando se adicionan LI (Fig. 3.1b, Fig. 3.1c, Fig. 3.1d) predominan las formas poliédricas en toda la muestra y los bastones son escasos, lo cual se puede atribuir a la fase hausmanita (Mn_3O_4) y los bastones a la presencia de la fase birnesita (δ -MnO₂). Cuando hay adición de LI Etilo (Fig. 3.1b) se presenta una mezcla de bastones (birnesita) y formas poliédricas (hausmanita).



Fig. 3.1. Micrografías de SEM del óxido de manganeso/GO sin adición de (a) LI y con adición de (b) LI Etilo, (c) LI Decilo y (d) LI Bencilo.

Se realizó el estudio de estabilidad coloidal de las suspensiones preparadas. En la Tabla 3.2, se muestra una comparativa del estudio de potencial zeta en función del pH realizado para las muestras obtenidas de la síntesis sin adición de líquido iónico y con adición de los diferentes líquidos iónicos LI Etilo, LI Decilo y LI Bencilo, así como el valor de pH del punto isoeléctrico (pH_{pie}). Se observa una significativa variación de este valor dependiendo de que la síntesis se haya realizado en ausencia o en presencia de LI. En ausencia de LI el pH_{pie} presenta un valor de 2.1 y si se realiza con adición de LI el pH_{pie} se desplaza hacia valores menos ácidos, esto es, con adición de LI Etilo, LI Bencilo y LI Decilo, se presenta a valores de pH de 2.7, 2.8 y 3.8 respectivamente. La zona de trabajo más estable se da a partir de pH 7.5; es por ello que se varía el pH para una mejor homogeneidad del depósito sobre los electrodos de grafito preparados mediante EPD.

Tabla 3.2. pH del punto isoeléctrico para las suspensiones de óxido de manganeso con GO sin y con LI.

Muestra (MnO ₂ +GO)	Punto isoeléctrico (pH _{pie})
Sin LI	2.1

LI Etilo	2.7
LI Decilo	3.8
LI Bencilo	2.8

En la Fig. 3.2 se muestra la cinética de EPD del compuesto de óxido de manganeso con GO sin LI. En los procesos de deposición realizados con LI se ha obtenido similar comportamiento. En la Fig. 3.2a se recoge la gráfica referida al estudio de diferencia de masa depositada en función de la intensidad de corriente aplicada para un tiempo de deposición fijado de 1 minuto y en la Fig. 3.2b se reflejan los valores de masa depositada por unidad de área obtenidos a intensidad de corriente fijada a distintos tiempos de deposición. Como se puede observar en los electrodos de la Fig. 3.2a, a medida que aumenta la intensidad de corriente aplicada, aumenta la masa del depósito. Esto se puede deber a que se aumenta el campo eléctrico aplicado en la suspensión, provocando un aumento en la movilidad electroforética de los coloides, lo que hace que una mayor cantidad de partículas lleguen al electrodo de trabajo y se depositen. También se puede observar un punto cumbre seguido de una caída brusca en la gráfica correspondiéndose con una reducción de masa depositada, lo que puede ser debido a que la estabilidad del depósito se ve comprometida por la electrólisis del agua. produciéndose burbujas en el electrodo de trabajo, y a su vez, la presencia de protones puede llegar a provocar una acidificación del medio provocando de este modo la pérdida de estabilidad coloidal. Se observa en la Fig. 3.2b que el depósito se torna menos homogéneo a partir de tiempos de deposición de 5 minutos.

Respecto al estudio de medidas electroquímicas, en todos los experimentos se han presentado comportamientos similares en las gráficas de cargadescarga, espectroscopía de impedancia y voltametría cíclica. A diferencia de los estudios realizados con electrodos de óxido de manganeso con óxido de grafeno sin adición de LI, los estudios que se han realizado con adición de LI (LI Etilo, LI Decilo y LI Bencilo) han ofrecido valores de capacidad específica y resistencia en serie equivalente inferiores. Es por ello, que se ha llegado a la conclusión de que los líquidos iónicos no presentan variaciones en el momento de realizar las mediciones de las propiedades electroquímicas, y tras los estudios realizados se muestra que la capacidad está relacionada con el espesor del depósito del electrodo, así como con la fase cristalina presente en la muestra, ya que se han alcanzado los mejores resultados de capacidad específica con depósitos finos y homogéneos con la fase sintetizada birnesita, obtenida con los polvos sintetizados de óxido de manganeso y óxido de grafeno sin adición de líquidos iónicos.



Fig. 3.2. Cinética de EPD de óxido de manganeso y GO sin LI. Estudio de masa depositada por unidad de área a distinta intensidad de corriente con tiempo de deposición de 1 min (a) y a intensidad fijada a distintos tiempos de deposición (b).

En la Fig. 3.3 se puede observar una gráfica de capacidad específica frente al espesor de depósito, donde se aprecia que la capacidad específica crece exponencialmente a medida que el depósito es más fino.

4. CONCLUSIONES.

La síntesis hidrotermal por microondas junto con la técnica de EPD se presentan como técnicas eficaces para la preparación de nanocompuestos y posterior deposición en electrodos de grafito con material activo de óxido de manganeso con óxido de grafeno.



Fig. 3.3. Gráfica de valores de capacidad específica en relación a la cantidad de depósito de los electrodos.

Los LI utilizados modifican la microestructura, pero no producen modificaciones en los valores de capacidad, ni en la fase cristalina presente.

La capacidad aumenta exponencialmente a medida que el depósito presenta menor espesor y los mejores valores de capacidad se dan para la fase cristalina birnesita (Csp=228,72 F.g⁻¹ con un depósito de 0,1 mg.cm⁻²).

5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO/FEDER MAT 2015-67586-C3-2-R y Universidad Europea de Madrid 2016UEM17.

6. REFERENCIAS.

[1] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, "Simple Capacitors to Supercapacitors -An Overview," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 3, pp. 1196–1217, 2008.

[2] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene Oxide-MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors," ACS Nano vol. 4, no. 5, pp. 2822– 2830, 2010.

[3] Q. Feng *et al.*, "Manganese oxide porous crystals," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 319–333, Jan. 1999.

[4] R. Rodaza, "Grafenos procesables en fase líquida con características optimizadas mediante el control microscópico de su estructura," Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, 2014.

[5] J. A. A. García-Pertusa, "Síntesis de óxido de manganeso con derivados grafénicos para electrodos en supercondensadores," Tesis Docotral. Universidad Europea de Madrid, Madrid 2016.

[6] J. C. Díaz Alvarez, R. Martínez Rey, and R. Barrero Acosta, "Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils," *Ion*, vol. 25, no. 1, pp. 61–87, 2012.

[7] E. Garcia Bernal *et al.*, "Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química," *Jornadas Introd. a la investigación de la UPCT*, vol. 4 pp. 66–68, 2011.

THIN FILMS SCIENTIFIC STATE OF THE ART TRENDS

<u>M. Gaitan¹, E. Barrera¹</u>

¹ PhotonExport, thinfilms@photonexport.com

Abstract: In the following text there are exposed a statistical analysis of the main "*thin films*" research topics from the past four years. After a short introduction, those topics are explained and compared with the statistics of Spain and Portugal publications to recognize the main differences between them. The more extended part is centered on *solar thin films cells*, comparing which are the most studied layers to absorb solar energy.

Key words: thin films, statistic analysis, solar cells, PVD.

1. - INTRODUCTION

Thin film technology includes all material layers with thickness going from few nanometers (usually called a monolayer) to several micrometers. These thin films are obtained by a process called deposition or growth, usually performed in vacuum or high vacuum (up to 10⁻⁸ Torr).



Figure 1. [1] Nanostructures of ZnS in doped ZnS, obtained by physical vapor deposition.

During the 20th century advance in deposition techniques have lead to a high technological development in multiple areas, such as optical coatings, magnetic recording media, semiconductor devices, energy generation and storage... It's been even applied in pharmaceutics and biomedicine via thin-film drug delivery.

The main deposition techniques for thin films are Chemical deposition, Physical deposition (the most known is physical vapor deposition performed in vacuum), growth modes such as layer by layer, "joint islands" and epitaxial (molecular beam epitaxial and pulsed laser deposition). PhotonExport core business is thin films, in particular consumables for Physical Vapor Deposition and Pulsed Laser Deposition (PLD) like sputtering targets and vacuum evaporation materials. It's ISO9001 certified process allows PhotonExport to served custom made needs of high purity materials (up to 5N: 99,999% purity) for High technology or scientific Research and Development applications, to higher quantities for industrial applications needs.

2. - WORLD MAIN TOPICS

From 2014 to 2018 the number of "thin films" scientific publications have raised by almost 75%. More than 140.200 publications related to thin films from the main scientific journals (Nature, Elsevier, Springer, Taylor & Francis, and Wiley) have been examined to deem its main study topics.

In the following figure, it can be observed the main thin film research topics with its respective impact on the number of publications.



Figure 2. A circular graph with the main research topics and its publication percentages. It's a statistical study based on the keywords of the articles

2.1 Material Characterization.

"New material characterization and manufacturing" is the principal research topic representing 44% of the scientific literature analyzed related to "*thin films*". This topic includes changes in thin film properties relative to electronics, optics, magnetism, and mechanics. An essential part of material characterization is related to the study of the deposition angle. Depending on that angle, the deposited layer can achieve distinct properties.

For this analysis, they use physical vapor oblique angle deposition (OAD) techniques to create the different layers. The increasing interest shown by the scientific community in these films has been a direct consequence of their unique morphology, promoting the development of new applications and devices with specific functionalities; such as photonic sensors. This technique emits particles at a certain angle, obtaining porous layers or zig-zag columns. The most common technique is glancing angle deposition (GLAD).

As it can be seen in the following *figure* [2], those are the first stage of growth during an OAD deposition.



Figure 3. [2] Graph that shows the first QAD deposition stages. 1- Individual particles arrive at random locations with a given angle. 2- Deposited particles accumulate in certain regions then they cast shadows over other zones. 3- Taller surface features are more likely to grow, so its shadow zones are larger, forming titled columnar structures

2.2- Solar Cells

The next research topic with high presence is "*solar cells characterization*", representing 17% of all literature analyzed. For those characterizations, they analyze layers or multilayer of different films deposited by PVD sputtering techniques, like perovskite-CIGS (multilayer film made of copper, indium, gallium, and selenide), layers doped with plasmons, and CZTS (multilayer film made of copper, zinc, tin, and sulfur). The two most studied layers are a perovskite-CIGS tandem and plasmon doped layers.

With the 35% of the research articles related to "*solar cells*", perovskite-CIGS tandem configuration research is emerging due to the attractive and viable approach to achieving ultra-high efficiency and cost-effective thin film solar cells. For example, some researchers from Australian National University [3] have developed a tandem configuration with an 18.1% efficiency perovskite layer combined with a 16.5% efficiency CIGS cell, achieving a total efficiency of 23.9%. Optical simulations are predicting perovskite-CIGS tandems with efficiency over 30%. Other researchers are trying to achieve flexible tandem cells using low-temperature

vapor deposition. These cells will be low weight, can be manufactured with a roll-to-roll depositing process and represents a potential way to reduce energy payback time. Even more, this solar cells can be used in new applications due to its mechanical properties.

Doped solar cells with plasmons represent the 20% of all research articles related to "*solar cells*". These cells absorb and convert the light with the assistance of plasmon. Its thickness goes from 2 μ m to a theoretical 100 nm. This cell can be manufactured on cheaper substrates such as glass, plastic, and steel. Plasmonic cells improve the absorption by scattering light with metal nanoparticles excited at their surface plasmon resonance. With this procedure, the sunlight can be trapped and propagated into the absorbing region. Different size, shape and material nanoparticles are key factors determining the scattering and coupling effect. Plasmon resonance peaks always correspond to the best harvesting effect, and it can be modulated by the refractive index of the surrounding material.

2.3 - Electronic Properties

The third research topic is the use of *"electronic and conductivity properties"* to achieve faster and reliable electric devices, with the 16% of the articles. It's important to remark the fact that almost 20% of those studies are about superconductive layers.

3. - SPAIN AND PORTUGAL MAIN TOPICS

Using the same procedure with Spanish and Portuguese publications 600 thin film articles have been analyzed from the same journals and CSIC (Spanish *Consejo Superior de Investivaciones Científicas*) publications to compare the principal topics and research lines with the global average, within the same period. The principal ranking topics remain the same, but there are some differences inside some of the topics, as can be seen in the following figure.



Figure 4. Circular graph with the main Spanish and Portuguese research topics and its publication percentages.

4. – MAIN TOPIC COMPARATION

4.1 - Solar Cells

The differences appear in solar cells main characterization. The principal cell layers studied in Spain and Portugal are CZTS layers, representing the 41% of the total research articles related to "solar cells". Pure-sulphide Cu2ZnSnS4 thin film solar cells are manufactured with low-cost (common elements) and non-toxic materials. The main lines of research are new environmentally friendly ways for manufacturing these layers, more efficient cells and different mechanical properties of the substrate. These layers are in primary research phases, as it can be seen in the NREL graph of Best research cell efficiency [4]. Researchers started studying these layers in 2010. Furthermore, it seems that in Spain and Portugal it's taking more and more strength.

4.2 - Electronic Properties

Another interesting fact is that superconductivity research in the Peninsula does not reach the 2% of all *"electronic and conductivity properties"* articles when in the worldwide publication it represents more than 15% of the articles.

5. - REFERENCES.

[1] Belen Sotillo, Corazón laminado, nanostructures ZnS In doped ZnS, opbtain by physical vapor depositon ZnS / In2S3 powders. Photo courtesy of SOCIEMAT.

[2] Source: "*Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices*", Progress in Materials Science, Volume 76, March 2016, Pages 59-153

[3] "Mechanically-stacked perovskite/CIGS tandem solar cells with efficiency of 23.9% and reduced oxygen sensitivity", Energy Environ. Sci., 2018,11, 394-406

[4] You can find this graph on <u>https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png</u>

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA "MATERIAL-ES"

<u>A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²</u>

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es ²Centro y dirección 2

Resumen: En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

Palabras clave: palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

3. TITULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 *negrita cursiva* y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiaran en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

Figura 1. Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS

Se citaran en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

 Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.