



ik4 research alliance

Ikerlan S.Coop  
Pº J.M. Arizmendiarieta, 2  
20500 ARRASATE - MONDRAGÓN  
GIPUZKOA  
Fernando Martínez  
943 71 24 00 - fmartinez@ikerlan.es



Maier Technology Centre-MTC  
Polígono Industrial Arabieta  
Apartado 51  
48300 GERNIKA - BIZKAIA  
Mario Ordóñez  
94 625 92 65 - marord@mtc.maier.es



ik4 research alliance  
Fundación Cidetec  
Parque Tecnológico de Miramón  
Paseo Miramón, 196  
20009 Donostia - GIPIZKOA  
Estibalitz Ochoteco  
943 30 90 22 - eochoteco@cidetec.es



Inasmets  
Mikelegi Pasealekua, 2  
Parque Tecnológico / Teknologia Parkea  
20009 Donostia - GIPIZKOA  
Fernando Seco  
943 00 37 04 - fernando.seco@inasmets.es



Grupo de Investigación  
en Metalurgia Física  
UPV/EHU  
Facultad de Ciencia y Tecnología  
Bº Sarriena s/n  
48940 LEIOA (BIZKAIA)  
Jose Mº San Juan  
94 601 24 78 - wmpsanuj@lg.ehu.es



Grupo de Magnetismo y  
Materiales Magnéticos  
UPV/EHU  
Facultad de Ciencia y Tecnología  
Bº Sarriena s/n  
48940 LEIOA (BIZKAIA)  
Jon Gutiérrez  
94 601 25 53 - jon@we.lc.ehu.es



Laboratorio de Química  
Macromolecular  
UPV/EHU  
Facultad de Ciencia y Tecnología  
Bº Sarriena s/n  
48940 LEIOA (BIZKAIA)  
Jose Luis Vilas  
94 601 59 67 - gfpvivi@lg.ehu.es



Robotiker-Tecnalia  
Parque Tecnológico, Edif. 202  
48170 Zamudio - BIZKAIA  
Mercedes Ferros  
94 600 22 66 - mferros@robotiker.es



Mondragón Goi Eskola  
Politeknikoa (MGEPE)  
Loramendi 4, Aptdo. 23  
20500 Mondragón - GIPIZKOA  
Jon Aurrekoetxea  
943 79 47 00 -  
jaurrekoetxea@eps.mondragon.edu



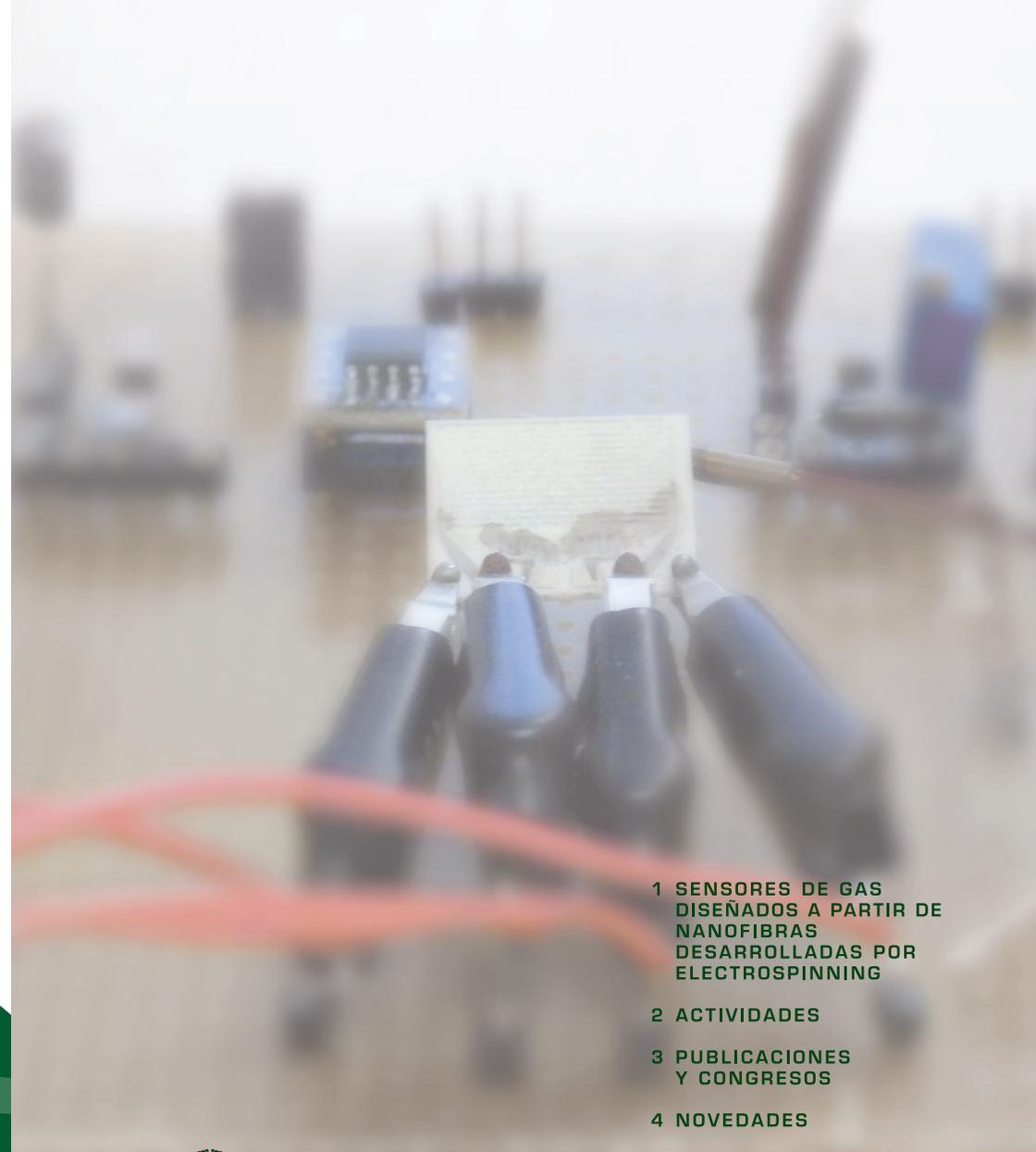
# Adimendun

## M A T E R I A L A K

ABRIL 2010



Boletín externo ACTIMAT nº 27



1 **SENSORES DE GAS  
DISEÑADOS A PARTIR DE  
NANOFIBRAS  
DESARROLLADAS POR  
ELECTROSPINNING**

2 **ACTIVIDADES**

3 **PUBLICACIONES  
Y CONGRESOS**

4 **NOVEDADES**

Depósito Legal:  
BI-3410-09  
© Actimat

Para solicitar información  
acerca de estos artículos y  
publicaciones, contactar con

**JOSÉ RAMÓN DIOS**  
GAIKER-ik4  
CENTRO TECNOLÓGICO

Parque Tecnológico, Edificio 202  
48170 Zamudio BIZKAIA SPAIN  
Tel.: 34 94 600 23 23  
Fax: 34 94 600 23 24  
e-mail: dios@gaiker.es  
http://www.actimat.es



■ ■ ■ **SENSORES DE GAS DISEÑADOS A PARTIR DE NANOFIBRAS DESARROLLADAS POR ELECTROSPINNING**  
INASMET TECNALIA

**1. INTRODUCCION A LOS SENSORES DE GAS.**

Una de las familias de sensores más empleadas en la monitorización y detección de gases es la que se conoce con el nombre en inglés de "solid-state gas sensors" o sensores de gas del estado-sólido. Este tipo de sensores deben su popularidad a su gran sensibilidad, su integridad estructural, su bajo coste y su sencillez de fabricación y de uso.

Los dos principios básicos en los que se fundamenta el principio de funcionamiento de este tipo de sensor consisten en:

- la *adsorción* de las moléculas de gas en la superficie del material activo que permite la detección del gas y que se origina por quimisorción del mismo en la superficie, y
- el *sistema de transducción* de la señal, que se diseña en base al cambio de resistencia del material ocasionado por el proceso de adsorción.

Entre los materiales activos que se utilizan para el desarrollo de esta familia de sensores se encuentran todos aquellos óxidos cerámicos de uno o más metales de transición (Sn, Al, Ti, V, etc.). Los primeros intentos de desarrollar sensores basados en materiales semiconductores de forma industrial se realizaron en 1968. Esta iniciativa partió de N. Taguchi para su uso en la detección de gases hidrocarbonatos derivados de los procesos de combustión. Actualmente podemos encontrar un gran número de empresas que comercializan sensores de gas con esta tecnología, como por ejemplo International Sensor Technology (IST), Figaro, CityTech, Applied-Sensors o New Cosmos para condiciones de operación cercanos a la temperatura ambiente.

Existe hoy en día una gran diversidad de aplicaciones en las que se emplean este tipo de sensores de gas de estado sólido; entre las que podemos encontrar sistemas de alarma de gases tóxicos o inflamables o sistemas para el control de la calidad del aire. De entre estas aplicaciones y de entre los diversos gases que monitorizan este tipo de sensores destacaremos por su impacto la *monitorización de amoníaco y óxidos nitrosos (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>)* y viene estimulado por instituciones como la Unión Europea y su interés en controlar las emisiones de gases contaminantes susceptibles de afectar a la salud pública.

La aparición de vapores de gas amoníaco (NH<sub>3</sub>) se debe a causas tan diversas como:

- *fugas que se producen en sistemas de refrigeración*<sup>1</sup> cuyo funcionamiento se basa en la absorción de amoníaco gas y agua (NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O);
- *procesos de combustión* de algunos tipos de calefactores domésticos,
- *sistemas de combustión diesel* o
- *la industria química*.

Al mismo tiempo, este gas se ha considerado de especial interés en la detección de vida en otros planetas. Por ejemplo en Marte se ha detectado gas amoníaco (NH<sub>3</sub>) en su atmósfera y podría ser un indicador de la presencia de vida.

Si nos centramos en los efectos nocivos que produce este gas en el ser humano, los límites de detección olfativa al amoníaco gas (NH<sub>3</sub>) se establece en 55 ppm. Si comparamos este valor con los tiempos máximos de exposición, que es de 8 horas para niveles de 25 ppm, y de 10 minutos para niveles de 35 ppm<sup>2</sup>, vemos que es necesario disponer de sensores de alta sensibilidad que nos permitan detectar estos pequeños valores de amoníaco.

Al analizar las necesidades del mercado en el campo de los sensores de amoníaco gas se ha detectado un nicho de mercado potencial que es el desarrollo de sensores de gas con alta sensibilidad para sistemas de combustión que sean capaces de trabajar a alta temperatura. Estos procesos de combustión que se producen a presión atmosférica y alta temperatura generan gas amoníaco (NH<sub>3</sub>) debido a la reducción de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). En la tabla 1 podemos ver algunos ejemplos de sensores de amoníaco en aplicaciones industriales y sus requerimientos.

Dos casos prácticos para los que INASMET-Tecnalia está generando el conocimiento necesario en el campo de los sensores de gas para alta temperatura basados en nanofibras cerámicas son:

- En automoción, los motores diesel modernos operan a altas relaciones aire-carburante que ocasiona en un exceso de oxígeno en el gas de combustión y como resultado se producen

grandes concentraciones de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) que no debe llegar al sistema de aire de ventilación del habitáculo.

- Como resultado de la combustión de combustibles fósiles en plantas de generación de energía eléctrica, en calderas de calefacción/agua caliente, etc.

**2. SENSORES DE AMONIACO GAS (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>).**

Existe una gran variedad de sensores para la detección de amoníaco gas que actualmente están en desarrollo o que se encuentran disponibles en el mercado. Podemos encontrar sensores piezoeléctricos, catalíticos, electroquímicos, ópticos o de estado sólido. En la tabla 2 se recogen algunos de estos tipos de sensores junto con sus parámetros más significativos.

Las limitaciones que presentan algunas de estas familias de sensores, como en el caso de los polímeros conductores, vienen dadas por las reacciones reversibles que van disminuyendo paulatinamente su sensibilidad o por la dificultad de su fabricación como es el caso de los sensores ópticos. Esto hace que los sensores de estado sólido se presentan como los mejores y más robustos candidatos para el desarrollo de un sensor de amoníaco.

Entre los diversos óxidos de metales que son sensibles al amoníaco encontramos óxido como el estannico (SnO<sub>2</sub>), de titanio (TiO<sub>2</sub>), de zinc (ZnO), férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de wolframio (WO<sub>3</sub>), de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La selección del óxido de wolframio como elemento activo del sensor que se va a desarrollar se ha realizado en base a su alta sensibilidad y su gran rango de temperaturas de operación.

**3. FABRICACION DEL MATERIAL ACTIVO.**

Partiendo del óxido de wolframio como material sensible para el desarrollo del sensor de gas, hay que seleccionar la tecnología a partir de la cual desarrollarlo. En nuestro caso, fue el desarrollo de nanofibras mediante electrospinning a partir de disoluciones sol-gel precursoras la tecnología elegida. Esta tecnología nos permite obtener fibras de tamaños nanométricos donde su elevada relación superficie/volumen los propone como candidatas excepcionales para incrementar la sensibilidad del sensor.

**i. Introducción a la Tecnología de Electrospinning.**

La tecnología de *electrospinning* debido a su versatilidad, sencillez y bajo coste se propone como la candidata ideal para la fabricación comercial de materiales nanoestructurados inteligentes. Dicha tecnología permite fabricar nanofibras de una gran variedad de materiales (poliméricos, cerámicos, compuestos y metálicos), con la funcionalidad añadida de poder introducir todo tipo de nanocargas.

La tecnología de *electrospinning*, fue desarrollado por Formahls en 1934<sup>3</sup>, permite fabricar nanofibras

APLICACIÓN	LÍMITE INFERIOR DE DETECCIÓN	TIEMPO DE RESPUESTA	TEMPERATURA DE OPERACIÓN
<b>Automoción</b>			
Control de la calidad del aire en el habitáculo del pasajero.	53 ppm	~ 1 segundo	0-40°C
Proceso de combustión a la salida del motor.	1 ppm	~ 1 minuto	Hasta 300°C
<b>Industria Química</b>			
Detección de fugas en conducciones o tanques de productos químicos.	20 ppm	Minutos	Hasta 500°C
<b>Industria Agroalimentaria</b>			
Análisis del estado de los alientos	50 ppb	~ 1 minuto	20-40°C
Niveles deseables en establos y granjas	1 ppm	~ 1 minuto	10-40°C
<b>Medio Ambiente</b>			
Monitorización de la calidad del aire	1 ppb	Minutos	0-40°C

Tabla 1.- Tiempo y límites requeridos para los sensores de amoníaco (NH<sub>3</sub>) en función del campo de aplicación.

MATERIAL ACTIVO	LÍMITE INFERIOR DE DETECCIÓN	TIEMPO DE RESPUESTA	TEMPERATURA DE OPERACIÓN
<b>Oxidos metálicos</b>			
Óxido de wolframio (WO <sub>3</sub> )	1 ppm	~ 3 minutos	400°C
Óxido de indio estaño (ITO)	100 ppm	~ 0.5 minutos	50-120°C
<b>Polímeros conductores</b>			
Polianilina (PANI)	1 ppm	~ 3 minutos	Máx. 150°C
Polipirrol	100 ppm	~ 1,5 minutos	25°C
<b>Ópticos</b>			
Colorimétricos	1 ppt	~ 5 minutos	25°C
Espectroscopia de absorción	1 ppb	~ 5 minutos	25°C

Tabla 2.- Comparación entre diferentes tipos de materiales activos para la detección de gas amoníaco (NH<sub>3</sub>).

con diámetros comprendidos entre 30-50 nm y varias micras. El proceso de *electrospinning* se produce cuando se aplica una elevada diferencia de potencial entre una aguja dosificadora y un colector. Este proceso se realiza partiendo del material fundido o en disolución a temperatura ambiente. En los últimos años, este último proceso se ha impuesto debido a sus numerosas ventajas. Cuando se parte de una disolución, el disolvente se evapora durante el tiempo de vuelo de las nanofibras que se depositan ya secas sobre el colector. Si bien es un proceso sencillo, su complejidad radica en el elevado número de parámetros que afectan a la morfología y tamaño de las nanofibras depositadas tanto del proceso como de la preparación de la solución. Las nanofibras obtenidas mediante *electrospinning* poseen una elevada relación superficie/masa (más de 100

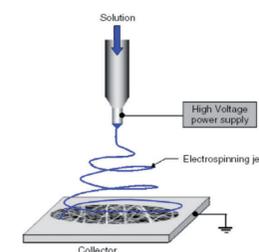


Figura 3.- Esquema del proceso de Electrospinning.



veces superior a la de las fibras convencionales) junto con unas propiedades mecánicas mejores. La posibilidad de introducción de nanocargas para añadir funcionalidades permite también su introducción para mejorar las propiedades ya existentes.

**ii. Preparación de nanofibras de WO<sub>3</sub> a partir de precursores sol-gel.**

El material activo seleccionado para el desarrollo del sensor es el WO<sub>3</sub> cuya síntesis se desarrolla a partir de una reacción de sol-gel. Este proceso consiste en la formación inicial de un **sol** (dispersión coloidal de partículas o cluster de átomos sólidos en un medio líquido con tamaño de estas partículas de entre 10 Å y 10000Å) y un segundo proceso de **gel** (red tridimensional que se forma entre las estructuras sólidas, clusters o partículas, y que contiene fase líquida en su interior). Para dicho proceso se emplearon reactivos precursores suministrados por la empresa Sigma-Aldrich donde el Polivinil Acetato (PVAc) es el aglutinante a emplear. Este polímero nos permite la preparación de disoluciones con una viscosidad y polaridad apropiadas para el proceso de electrospinning mediante la adición de DMF como disolvente.

**iii. Tratamiento térmico de las nanofibras.**

Si bien el óxido de wolframio se forma a partir de la hidrólisis y posterior condensación del organometálico de wolframio a temperatura ambiente, la formación de la fase cristalográfica deseada requiere un posterior tratamiento térmico para su formación. La temperatura de tratamiento máxima a la que se somete el material precursor es de gran importancia para determinar la fase cristalográfica en la que se encuentra el óxido de wolframio finalmente y, por tanto, influirá en la sensibilidad del sensor final, debido a que no todas las fases cristalográficas presentan la misma sensibilidad al amoníaco gas. Se realizan tratamientos térmicos entre 400 y 600°C para la obtención de nanofibras de WO<sub>3</sub> sinterizadas como las que aparecen en la figura 4.

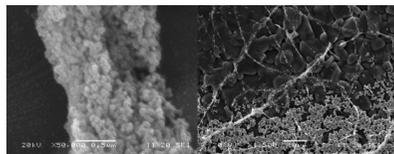


Figura 4.- Nanofibra sinterizada (izquierda). Disposición de las nanofibras sobre el electrodo (derecha).

**4. DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL SENSOR.**

**i. Diseño del sensor.**

El sensor de NH<sub>3</sub> se fundamenta en la capacidad de absorción que muestra el VWO<sub>3</sub> a temperaturas desde ambiente hasta 400°C frente a las moléculas de amoníaco que se quedan atrapadas en la superficie de las nanofibras y que origina un cambio en su resistividad y, como consecuencia, en la resisten-

cia total del sensor que se mide a partir de un electrodo interdigitado.

El diseño del sensor, ver figura 5, está compuesto de una capa sensible al NH<sub>3</sub> gas de nanofibras de WO<sub>3</sub> sobre un sustrato de alumina en el que se han depositado unas pistas de Pt que conforman el electrodo y que permite medir la variación de resistencia del conjunto material/electrodo. Esta variación de resistencia depende tanto del diseño del electrodo como de la resistividad del material y dicha variación sigue la ecuación:

$$R = \rho \cdot l (t, w)$$

Este sustrato de alumina presenta dos elementos adicionales de gran importancia para la fiabilidad y sensibilidad del sensor que son un termopar de Pt que permite identificar la temperatura a la que se está realizando la medida y un sistema calefactor que permite que el conjunto del sistema esté a una temperatura constante evitando ruido en la señal eléctrica monitorizar, minimizando los efectos de este ruido de base en la sensibilidad del sensor.

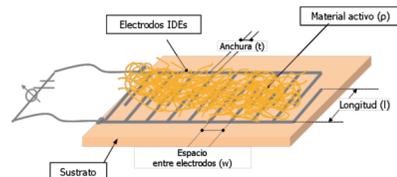


Figura 5.- Esquema del diseño del sensor de NH<sub>3</sub> gas desarrollado.

En resumen, el sensor se compone de tres partes principales:

- La *malla de nanofibras* de óxido de wolframio (WO<sub>3</sub>) que constituye la parte sensible del sensor.
- El *electrodo IDE* que constituye el soporte de la malla y el medio de lectura de su resistencia propia. El sistema calefactor del electrodo será utilizado para calentar la malla sensible hasta 400°C y su resistencia RTD para la medida de la temperatura del conjunto.
- El *sistema electrónico de tratamiento de señal* analógico y digital que realiza la medida y el acondicionamiento de la señal. Permite también la regulación de la temperatura del sensor mediante el control del sistema calefactor y la resistencia RTD del electrodo.

El aspecto que presentan las nanofibras de WO<sub>3</sub> una vez procesadas térmicamente sobre el electrodo de trabajo se muestra en la figura 6. El material final presenta un color tenuemente verdoso que lo diferencia del WO<sub>3</sub> que, generalmente, presenta un cierto tono marrón.

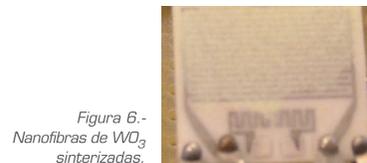


Figura 6.- Nanofibras de WO<sub>3</sub> sinterizadas.

**ii. Caracterización funcional del sensor.**

La caracterización funcional del sensor se inicia con una caracterización del electrodo sobre el que se van a depositar las nanofibras para determinar la potencia consumida durante el calentamiento. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7 y muestran un elevado consumo en relación a la tendencia del mercado de fabricar sensores que puedan ser alimentados de forma remota. Estos resultados nos animan a seguir con el proceso de miniaturización del conjunto del sensor como ya se comentaba en la tarea 9, en este caso por razones de disponibilidad de sistemas de encapsulamiento.

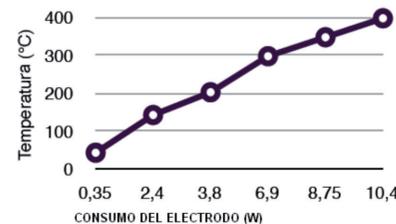


Figura 7.- Caracterización de la potencia consumida por el electrodo durante su calentamiento hasta 400°C.

Las nanofibras de WO<sub>3</sub> depositadas sobre el electrodo fueron caracterizadas en el dispositivo que se muestra en la figura 8. Dicha caracterización funcional consistió en la monitorización de la temperatura y la resistencia en el tiempo. Se han realizado estos mismos ensayos sobre un sensor comercial de la empresa Figaro para poder comparar el sensor desarrollado con lo que actualmente se encuentra en el mercado.

Se destaca, sin embargo, que los sensores comerciales sólo miden a temperatura ambiente mientras que el desarrollado por INASMET-Tecnalia presenta un rango de funcionamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C y en la actualidad no existe ningún sensor comercial que mida a estas temperaturas.

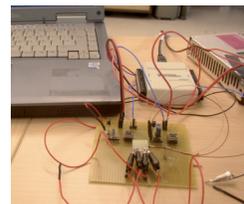


Figura 8.- Sistema de adquisición de señales del sensor de NH<sub>3</sub> desarrollado en base a nanofibras de WO<sub>3</sub>.

Los ensayos en atmósfera de aire del sensor para evaluar la variación de la resistencia con la temperatura mostraron las propiedades termocrómicas del material. Este cambio se produce entorno a los 300°C un cambio de coloración de blanco con cierta tendencia a verde a un anaranjado intenso que se puede ver en la figura 9.

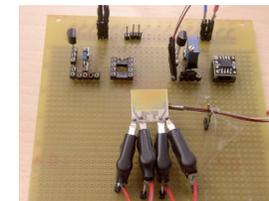
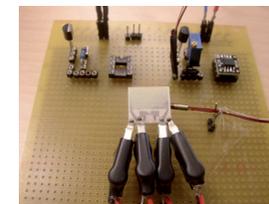


Figura 9.- (A) WO<sub>3</sub> a temperatura ambiente (color blanco verdoso) y (B) a 300°C (anaranjado).

Finalmente, se monitorizó la variación de la resistencia frente al tiempo en el sensor comercial (figura 10) y en el desarrollado por electrospinning (figura 11) en presencia de una concentración constante de NH<sub>3</sub> para evaluar el tiempo de respuesta y recuperación de ambos sensores. En la figura 10 se observa que el sensor comercial requiere un tiempo de recuperación de 109 segundos, mientras que en el caso del sensor desarrollado por electrospinning, en base a nanofibras de WO<sub>3</sub>, la recuperación es unas 100 veces más rápida, produciéndose en tan solo 14 segundos. Esto permite concluir que el uso de nanofibras en lugar de capas delgadas (sensores comerciales) permite incrementar el tiempo de respuesta de los sensores de gas resistivos. Además, este hecho nos hace pensar que su capacidad de detección será también mucho mayor por lo que esperamos que con el sensor desarrollado por electrospinning se puedan detectar contenidos de amoníaco inferiores a 100 ppm. ■

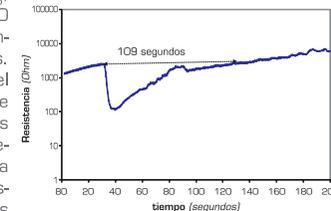


Figura 10.- Variación de la resistencia del sensor comercial de la casa Figaro.

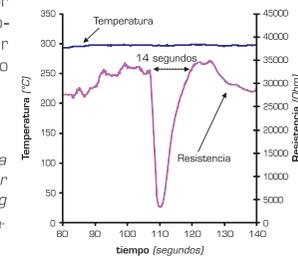


Figura 11.- Variación de la resistencia del sensor desarrollado por electrospinning en base a nanofibras de WO<sub>3</sub>.

**Referencias**

[1] The International Institute of Ammonia Refrigeration, 2007. <http://www.iiar.org>.  
 [2] Christie, S., Scorsone, E., Persaud, K., y Kvasnik, F. "Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline". *Sens. and Actuators B: Chemical* 65, páginas 163-165, 2000.  
 [3] C.S. Kong, T.H. Lee, S.H. Lee and H.S. Kim. *J. Mater. Sci.* 2008, 42, 8106.  
 [4] H.W. Song, G.H. Pan, S.W. Li, Z.X. Liu, X. Bai, T. Wang, S.Z. Lu and H.F. Zhao. *J. Lumin.* 2007, 124, 39.  
 [5] A. Formahls, *US Patent* 1,975,504

### ■ ■ ■ OBTENCIÓN DE COMPOUNDS CONDUCTORES

GAIKER - IK4

Los polímeros conductores se descubrieron en la década de los 70 y desde entonces han despertado gran interés y un rápido crecimiento en la electrónica de termoplásticos. Sin embargo, estos materiales presentan la desventaja de ser infusibles e insolubles lo que limita, en parte, sus aplicaciones. Por ello, en GAIKER-IK4 se está desarrollando una Tesis Doctoral titulada "Síntesis de nuevos polímeros conductores" con el fin de modificar dichos polímeros incorporando determinados grupos funcionales en ciertas posiciones para hacerlo más fundible y más soluble sin que afecte de forma notable a sus propiedades conductoras.

De forma paralela, en los últimos años GAIKER-IK4 está trabajando en el estudio de la procesabilidad de estos polímeros conductores. Para ello, se ha sintetizado diferentes tipos de polímeros conductores como la polianilina (PANI), el polipirrol (PPy)...y se han optimizado las condiciones de síntesis (temperatura y tiempo de reacción, relación entre el monómero y el agente oxidante, entre otros) con el fin de obtener el valor de conductividad más elevado. Una vez sintetizados dichos materiales, se han caracterizado por diferentes técnicas químicas (espectroscopía infrarroja, análisis elemental, resonancia magnética nuclear...) con el fin de comprobar su estructura. Se ha estudiado también su estabilidad térmica mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TG) dado que estos parámetros son fundamentales para su posterior procesado.

De forma simultánea, se ha determinado la conductividad eléctrica de estos materiales vírgenes antes de ser procesados. Para ello, se han realizado *pressed pellets* y se ha medido la conductividad aplicando el método de Van der Pauw o método de 4 puntas. Como estos materiales por sí solos no son procesables, se han mezclado con materiales fácilmente procesables tales como el PE, PP, PA, PLA... con el fin de conseguir un *compound* conductor y procesable. Hay que tener en cuenta que es necesario establecer un compromiso entre conductividad y procesabilidad ya que cuanto mayor sea la cantidad de material procesable, el *compound* resultante será menos conductor.

La procesabilidad de estos materiales se ha realizado en una miniextrusora de doble husillo (HAAKE MINILAB) con el fin de utilizar la mínima cantidad de *compound*. El equipo utilizado para hacer los *compounds* se muestra a continuación:



Figura 1. Miniextrusora utilizada para obtener hilos conductores.

Se trabajó a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de fusión del material procesable y se optimizó los diferentes parámetros de procesado (temperatura, tiempo de mezcla, velocidad de los husillos) así como la relación entre el material conductor y el polímero procesable. Se puede concluir que cuanto mayor sea la cantidad de polímero conductor, el *compound* resultante es más viscoso pero más conductor. Estas mismas mezclas se han procesado también por inyección (BATTENFELD, BA750CD) optimizando

de igual manera sus parámetros. En la Figura 2 se muestra una foto del equipo utilizado.



Figura 2. Inyectora utilizada para obtener probetas conductoras.

El aspecto de algunos de los *compounds* conductores obtenidos en forma de hilo con la miniextrusora y en forma de probeta con la inyectora se muestra en la Figura 3. A continuación, se midió la conductividad del hilo y de la probeta resultante. Se observó que la conductividad disminuye varios órdenes de magnitud tras su procesado por extrusión o por inyección, es decir, si la misma mezcla se procesa por compresión, el valor de conductividad aumenta considerablemente. A modo de ejemplo, un polímero conductor vírgen prensado presenta valores de conductividad del orden de 1 S/cm y al meterlo en el minilab o en la inyectora con un material fácilmente procesable, su conductividad disminuye hasta  $10^{-5}$  S/cm. Este valor, de momento, se ha conseguido aumentar hasta  $10^{-2}$  S/cm optimizando los parámetros comentados anteriormente. Por tanto, el método de procesado afecta de forma notable sobre las propiedades conductoras del *compound* resultante. ■



Figura 2. Aspecto de los *compounds* conductores obtenidos tras el procesado por extrusión y por inyección.

### ■ ■ ■ PELÍCULAS ELECTROCRÓMICAS SOBRE ELECTRODOS FLEXIBLES DE NANOTUBOS DE CARBONO

CIDETEC-IK4. DEPARTAMENTO DE NUEVOS MATERIALES.

Entre los materiales inteligentes que CIDETEC-IK4 desarrolla en el marco del proyecto ACTIMAT se encuentran los materiales electrocrómicos. Las áreas de aplicación de materiales cuyo color/transparencia/reflectancia puede variarse de forma controlada mediante la aplicación de un potencial eléctrico abarcan desde ventanas o puertas inteligentes a espejos anti reflectantes, gafas de sol, papel electrónico y un largo etcétera. Es inmenso el esfuerzo que se está haciendo a nivel mundial por mejorar las propiedades electrocrómicas (contraste, eficiencia de coloración, tiempo de conmutación) así como la estabilidad química y mecánica de distintos tipos de materiales electrocrómicos. Entre las estrategias de mejora se encuentra la nanoestructuración del material electroactivo como una vía para obtener películas porosas y con gran área superficial que facilite la entrada y salida de iones a la película para compensar su carga durante la reacción electroquímica. En este sentido, CIDETEC-IK4 ha hecho recientemente una interesante aportación a este campo que ha consistido en la síntesis electroquímica del material electrocrómico sobre electrodos ópticamente transparentes de nanotubos de carbono de pared única (SWCNTs). [1, 2] La red de SWCNTs actúa como el esqueleto conductor sobre el que se electrodeposita el material electrocrómico que termina formando un recubrimiento superficial sobre los nanotubos. A diferencia de materiales depositados sobre electrodos transparentes convencionales no nanoestructurados como el ITO, los composites sobre SWCNTs poseen una morfología mucho más abierta y porosa (Figura 1), lo que nos ha permitido bajar un orden de magnitud en el tiempo de conmutación de películas de un polímero orgánico como el polietilendioxitiófono (PEDOT), llegando a los 100 ms, así como aumentar considerablemente su eficiencia de coloración.

Aparte de la mejora en las propiedades intrínsecas del material electrocrómico, las películas de los *composites* se benefician de la elevada conductividad y resistencia química, mecánica y a la flexión de los SWCNTs. De esta forma hemos observado que el contraste y tiempo de respuesta de películas de PEDOT sobre



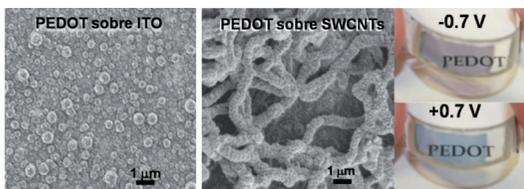
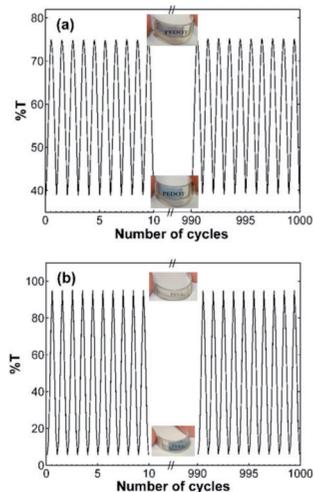


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de películas de PEDOT sobre electrodos transparentes de ITO y de SWCNTs. Fotografías de PEDOT neutro y oxidado sobre SWCNTs.

redes de SWCNT impresas sobre plásticos como el polietileno tereftalato (PET) no se ven afectados al ser flexionados repetidamente ni tampoco tras ser sometidos a miles de ciclos de conmutación entre sus estados de oxidación con distinta coloración (figura 2a).

Figura 2. Estudios de estabilidad de la respuesta electrocrómica de películas de PEDOT (a) y  $WO_3$  (b) sobre electrodos de SWCNTs.



La misma metodología se ha aplicado a la electrosíntesis de uno de los materiales electrocrómicos más estudiados por su elevadísimo contraste (o modulación de la transmisión), el óxido de tungsteno ( $WO_3$ ) con resultados igualmente satisfactorios sobre electrodos flexibles (Figura 3). En este caso, se han conseguido tiempos de conmutación sin precedentes (entorno a 1 s) para contrastes > 95% en el visible, que además se mantienen inalterables tras miles de transiciones entre el estado transparente y absorbente del  $WO_3$  (Figura 2 b). Por su parte, el doblado de la película a ángulos > 150° solo conlleva un leve aumento del tiempo de conmutación para un mismo contraste. La buena adherencia y gran estabilidad aportada al  $WO_3$  amorfo por los SWCNTs es muy importante (películas comparables de  $WO_3$  sobre ITO se disuelven gradualmente) ya que habitualmente

se requiere someterle a cristalización a altas temperaturas para aumentar su estabilidad al ciclado electroquímico, con la consiguiente limitación en cuanto a posibles soportes plásticos (flexibles) compatibles.

En vista de los prometedores resultados obtenidos con dos tipos muy diferentes de materiales electrocrómicos (un polímero orgánico y un óxido inorgánico) y del interés suscitado en la comunidad científica [3, 4], CIDETECH4 seguirá activo en este campo dentro del proyecto ACTIMAT aplicando esta tecnología a la mejora de las prestaciones de otros materiales electrocrómicos. Especial hincapié se hará en el intento de escalado a grandes áreas de cara al desarrollo de dispositivos como ventanas, pantallas o espejos. ■

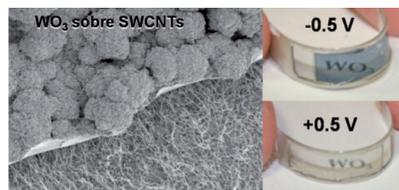


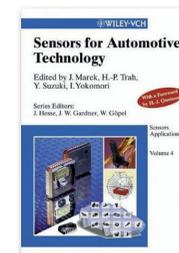
Figura 3. Imagen de microscopía electrónica y fotografías de película de  $WO_3$  en su estado coloreado y transparente sobre electrodos de SWCNTs.

#### Referencias

- [1] "Flexible optically transparent single-walled carbon nanotube electrodes for UV-Vis Absorption Spectroelectrochemistry"; A. Heras, A. Colina, J. López-Palacios, A. Kaskela, A.G. Nasibulin, V. Ruiz, E. I. Kauppinen; *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 442-445.
- [2] "Single-walled carbon nanotube electrodes for in situ optical and Raman spectroelectrochemistry"; V. Ruiz, A. Colina, A. Heras, J. López-Palacios, E. I. Kauppinen; *International Symposium on Nanochemistry and Spectroelectrochemistry*, Xiamen (China), Agosto 2009.
- [3] "Ultrafast and High-Contrast Electrochromism on Bendable Transparent Carbon Nanotube Electrodes"; R. Malavé Osuna, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. I. Kauppinen, V. Ruiz; *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 1367-1371.
- [4] "Ultrafast and High-Contrast Electrochromism on Bendable Transparent Carbon Nanotube Electrodes"; R. Malavé Osuna, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. I. Kauppinen, V. Ruiz; *International Workshop on Molecular Materials*, Sanxenxo, Mayo 2010.

## PUBLICACIONES ■ ■ ■

• "Sensors for Automotive Technology", Marek, Jiri/Trah, Hans-Peter/Suzuki, Yasutoshi/ Yokomori, Iwao (eds.). An international team of experts from the leading companies in this field gives a detailed picture of existing as well as future applications. They discuss in detail current technologies, design and construction concepts, market considerations and commercial developments. Topics covered include vehicle safety, fuel consumption, air conditioning, emergency control, traffic control systems, and electronic guidance using radar and video. Para más información: <http://wiley-vch.de>



• "Sensors and Transducers", by Ian Sinclair. 'There is a vast amount of information contained in the book, very well presented and explained, and with many diagrams and tables to help your understanding. It more than adequately meets its specified goal of proving useful to anyone who encounters sensors and transducers, whether from the point of view of specification, design, servicing or education.' Electronics Australia. Para más información: <http://www.amazon.com>



## CONGRESOS ■ ■ ■

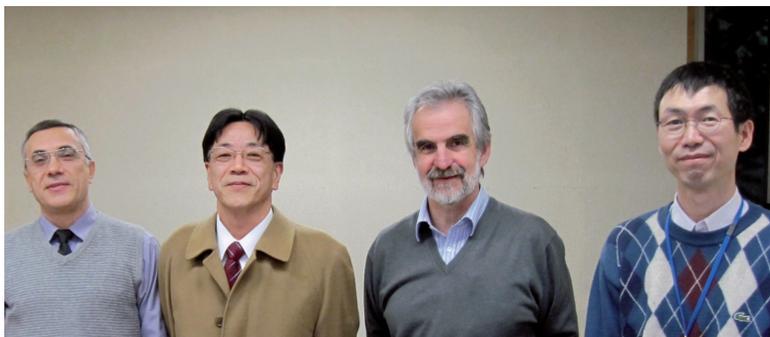
- 5 - 6 Mayo de 2010: **First International Conference: Smart Polymer Systems 2010** (Atlanta). Más información: <http://www.ismithers.net/conference-details.php?id=XSPPS10>
- 12 - 14 Mayo de 2010: **ACMA 2010: International Symposium on Aircraft Materials** (Marrakech). Más información: <http://www.enit.fr/ACMA2010/index.html>
- 13 - 15 Junio de 2010: **5th Forum on New Materials** (Italia). Más información: <http://www.cimtec-congress.org/2010/>
- 14 - 16 Junio de 2010: **ACTUATOR 2010: 12th International Conference on New Actuators & 6th International Exhibition on Smart Actuator and Drive Systems** (Alemania). Más información: [http://www.actuator.de/templ\\_act\\_en.php?mainnav=8&subnav=0&editor\\_content=true&menu=welcome](http://www.actuator.de/templ_act_en.php?mainnav=8&subnav=0&editor_content=true&menu=welcome)
- 16 -18 Junio de 2010: **International Conference on Intelligent Textiles** (Korea). Más información: [http://www.icit2007.org/data/ICIT2010\\_Circular.pdf](http://www.icit2007.org/data/ICIT2010_Circular.pdf)
- 20 - 24 Junio de 2010: **Special Workshop on Shape Memory Alloys** (Turquía). Más información: <http://home.ku.edu.tr/~sma/>
- 28 Junio - 2 Julio de 2010: **Coatings Science International 2010** (Holanda). Más información: [http://www.coatings-science.com/history/2010/COSI\\_Program\\_2010.pdf](http://www.coatings-science.com/history/2010/COSI_Program_2010.pdf)

### ■ ■ ■ VISITA DE INVESTIGADORES DE LA FCYT A LA UNIVERSIDAD DE OSAKA

Los investigadores del Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos de la Facultad de Ciencia y Tecnología (FCyT), José Manuel Barandiarán (catedrático de Física Aplicada) y Volodymyr Chernenko (investigador Ikerbasque), han visitado recientemente la Graduate School of Engineering de la Universidad de Osaka (Japón), por invitación del Profesor Tomoyuki Kakeshita, y han participado en un seminario especial sobre Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma. En dicho seminario intervinieron también el Profesor Antoni Planes (Universidad de Barcelona) y el Profesor Xuejun JIN (Universidad de Shangai), así como los Profesores Tomoyuki Kakeshita y Takashi Fukuda de la Universidad de Osaka y sus estudiantes de Master y Doctorado. El Dr. Chernenko permanecerá en Osaka hasta mediados de marzo, impartiendo un curso de doctorado sobre transformaciones de fase.

Las Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma se incluyen entre los Materiales Inteligentes (Smart Materials) o Multifuncionales y son objeto de estudio de los citados investigadores de la FCyT dentro del proyecto "ACTIMAT", que pertenece al programa ETORTEK de investigación estratégica financiado por el Departamento de Industria del Gobierno Vasco. Dichos materiales, aparte de interesantísimas propiedades básicas centradas en la transformación martensítica, tienen una importante proyección en la vida cotidiana como elementos sensores, actuadores sin contacto, absorbentes de energía para amortiguación, etc... por lo que son objeto de intensos estudios a nivel mundial.

La visita ha supuesto un contacto importante con el grupo del Profesor Kakeshita, uno de los mayores expertos en transformaciones martensíticas y magnetismo. La colaboración que ha comenzado ahora se concretará, previsiblemente, en un convenio entre la Universidad de Osaka y la UPV/EHU en un futuro próximo.



De Izda a Dcha: Dr. Chernenko (Ikerbasque, FCyT, UPV/EHU), Prof. Kakeshita (Vicedean, Graduate School of Engineering, Osaka University), Prof. Barandiarán (catedrático, FCyT, UPV/EHU), Prof. Fukuda (Associate Professor, Graduate School of Engineering, Osaka University) durante un descanso del Seminario sobre Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma.

### ■ ■ ■ OTRAS NOTICIAS DEL GRUPO

Javier Alonso Masa, doctorando del grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos (dpto. Electricidad y Electrónica) obtuvo el **premio al mejor póster de la sesión A** del prestigioso congreso: **2010 Joint MMM-Intermag Conference** (19-22 de Enero, Washington DC), por el trabajo: *"Collective Magnetic Behaviours in FeAg100-x granular thin films (20 < x < 55)"*.

El premio fue entregado, en nombre del Comité Organizador del congreso, por el Profesor Kevin O'Grady, presidente del mismo.

Asimismo, el trabajo titulado *"Magnetic moment distribution in non stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys"*, presentado por la Dra. Patricia Lázpita del Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos, obtuvo el **premio al mejor póster** en el workshop internacional sobre difracción de monocristales con neutrones polarizados (**Internacional Workshop on Single Crystal Diffraction with Polarized Neutrons** (Flipper 2010)) celebrado en Grenoble (Francia) del 26 al 29 de Enero de 2010.

### ■ ■ ■ NUEVA TESIS DOCTORAL

El pasado 12 de Marzo de 2010 presentó su trabajo de Tesis Javier Zurbitu González, trabajo enfocado en "Desarrollo y caracterización de materiales compuestos reforzados con aleaciones con memoria de forma para la mejora del comportamiento ante impacto", y dirigido por el Dr. Jon Aurrekoetxea del Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Facultad de Ingeniería de Mondragon Unibertsitatea.

En la presente tesis se ha investigado la eficacia del empleo de aleaciones con memoria de forma para la mejora del comportamiento de materiales compuestos ante cargas de impacto. Esta tarea ha sido abordada en dos frentes, la profundización en el conocimiento del comportamiento termomecánico a impacto del NiTi, y el empleo de este conocimiento para la fabricación de un nuevo material compuesto pCBT/FC/NiTi, en el que el refuerzo de NiTi es capaz de aumentar la capacidad de absorber energía ante impacto y mejorar la tolerancia al daño del compuesto. Para ello ha sido necesario el desarrollo de una metodología de caracterización específica para impacto, capaz de obtener propiedades fundamentales de los materiales a velocidades entre los 1 y  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , con una precisión mayor que en el ensayo de impacto-tracción convencional; así como un modelo de carácter fenomenológico que permite predecir el comportamiento mecánico del NiTi a impacto. ■