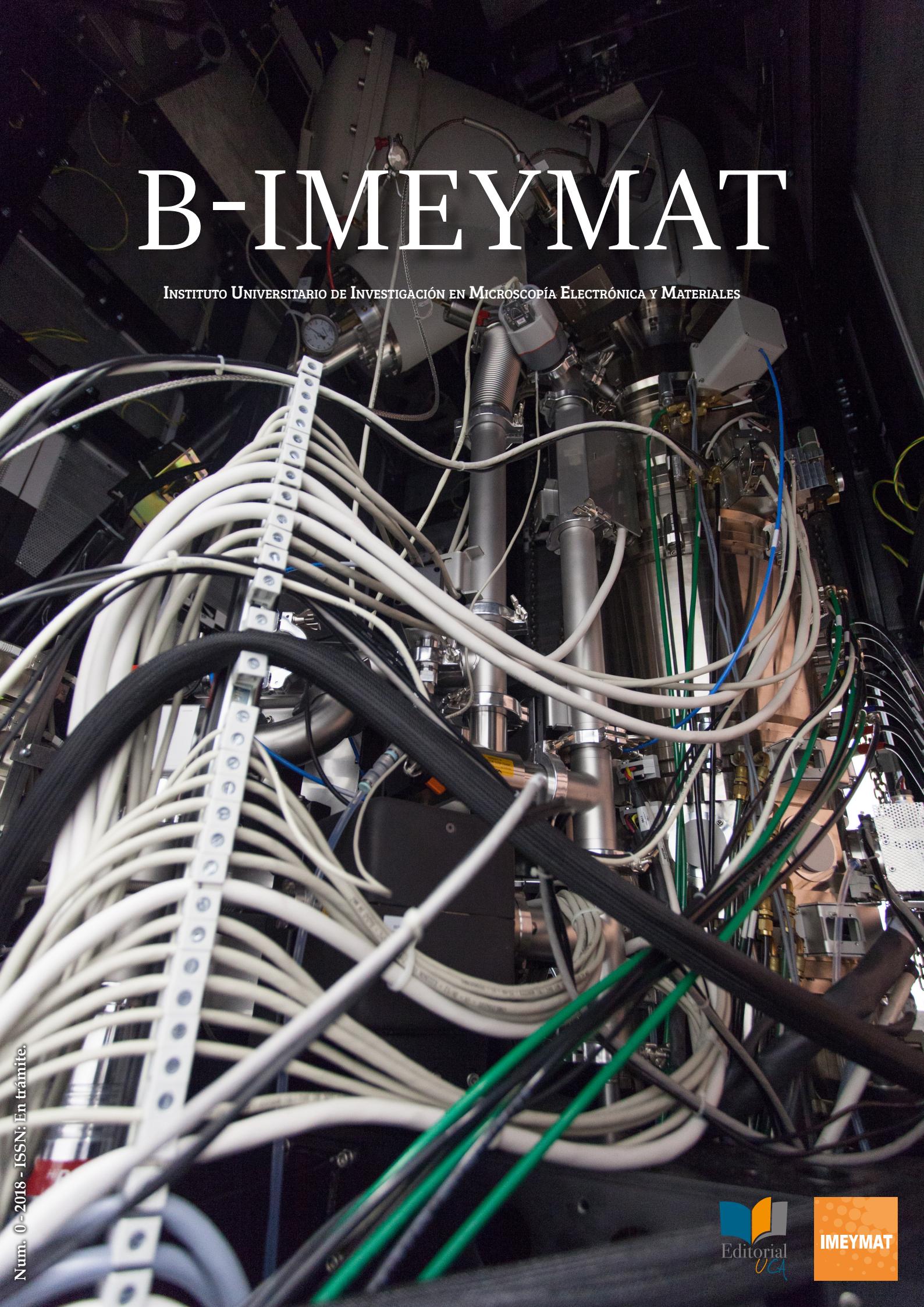


# B-IMEYMAT

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y MATERIALES



# IMEYMAT

Nuevos materiales para construir el futuro.



## *Acerca de este boletín...*

B-IMEYMAT es una revista en formato electrónico y abierto elaborada por el Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT) de la Universidad de Cádiz. Esta revista nace con el objetivo de hacer visibles los trabajos de investigación científica llevados a cabo en el Instituto, así como los acontecimientos más relevantes ocurridos en el ejercicio, de esta manera pretendemos acercar la actividad científica que desarrollamos a la sociedad.

El IMEYMAT es un Instituto Universitario joven pero también pionero en Andalucía, creado en 2014 por iniciativa de la Universidad de Cádiz para apoyar y dar impulso a sus actividades de investigación, de transferencia tecnológica y de creación de empresas de base tecnológica, además de la educación y la formación especializada, en el campo de los materiales y sus aplicaciones. A pesar de su reciente creación cuenta con una trayectoria de más de 15 años de trabajo como Unidad Científica que lo ha convertido en un Centro de Excelencia con reconocimiento internacional. La actividad del Instituto es especializada e interdisciplinar, se usan y desarrollan procedimientos de microscopía electrónica y rutinas para la interpretación de los resultados de estos experimentos, a la vez que se

aplican otras técnicas complementarias; se analizan varios tipos de materiales con múltiples aplicaciones, y se recibe formación a la vez que se imparte enseñanza sobre éstos; e intervienen de forma sinérgica expertos de ramas de la Química y la Física del Estado Sólido, y de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. De esta manera el Instituto sirve a sus decenas de miembros como plataforma para identificar nuevas oportunidades de cooperación y financiación, fomentando la realización de proyectos I+D+i colaborativos. Gracias a ello la Universidad de Cádiz es una institución de referencia en Microscopía Electrónica por el valor de sus facilidades instrumentales; la capacidad, experiencia, y productividad de alto impacto de sus científicos; y su red de contactos activos y fluidos con grupos líderes en la aplicación de estas técnicas a nivel mundial.

En este primer número del Boletín del Instituto Universitario en Microscopía Electrónica y Materiales, B-IMEYMAT, se realiza un recorrido por los principales acontecimientos producidos en los últimos meses, las líneas de investigación más actuales y datos bibliométricos sobre nuestra producción académica.



Los sólidos esconden gran riqueza y complejidad no perceptibles para los sentidos humanos. La materia se organiza a diversas escalas, muchas veces de manera ordenada, a miles e incluso a millones de aumentos. La tecnología de los materiales pone en valor sus propiedades, conociéndolas en profundidad mediante su observación, y controlándolas para conseguir una funcionalidad, a través de la manipulación de estructura y composición a las distintas escalas. Para esta finalidad científica, las versátiles técnicas de microscopía electrónica permiten visualizar y estudiar la disposición de los átomos a varios niveles de profundidad, incluso debajo del nanómetro.

El IMEYMAT es una red sinérgica de la UCA constituida por científicos y técnicos, que mutualizan espacios de investigación y recursos económicos. Es una agregación de expertos de campos de la química, la física, y la ciencia e ingeniería de materiales, que se constituyó hace más de 15 años, y en 2014 pudo lograr el estatus de Instituto Universitario de Investigación gracias a su excelencia e internacionalización. En este cuatrienio, el Instituto ha gozado de una organización y unos presupuestos que le permitió consolidarse y crecer, a través del fomento de las colaboraciones internas, y la puesta en marcha de programas propios de realización de proyectos, de adquisición y reparación de equipamiento, y de incorporación de talento. Este aprendizaje cooperativo también ha llevado a que la captación de fondos externos (proyectos y contratos) haya sido más efectiva y cuantiosa año tras año.

Todo este despliegue ha ido siguiendo las consignas de nuestro Plan Director, consensuado para el trienio 2017-2019, y de los Contratos Programas que se firman anualmente con los responsables de investigación y transferencia de la Universidad de Cádiz. El IMEYMAT también se responsabiliza de la difusión de sus actividades, y adquirió el compromiso de lanzar un primer número de una revista electrónica propia durante 2018. Esperamos que puedan apreciar en este boletín que se inaugura, nuestro empeño y sensibilidad por el desarrollo de los materiales.

Prof. Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez

Director del IMEYMAT



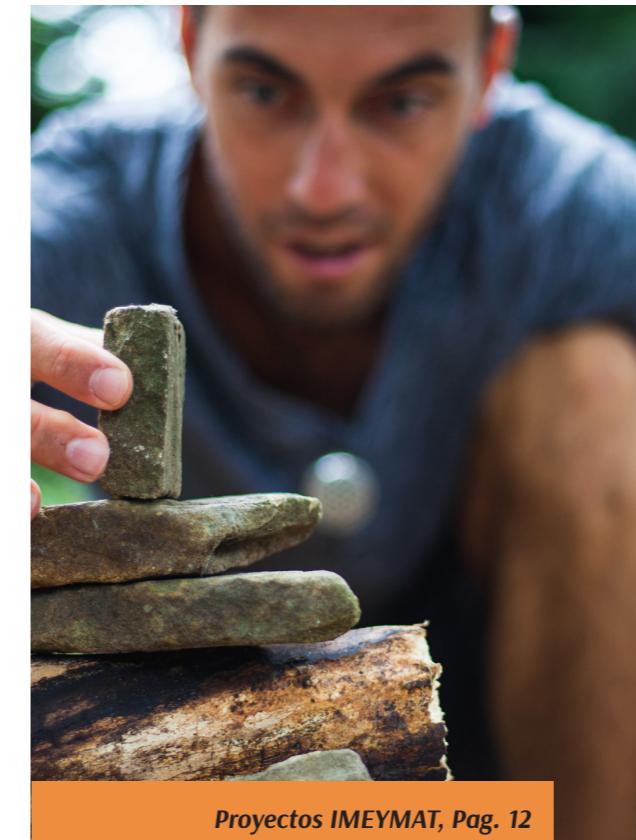
**Nuestro Instituto, Pag. 7**



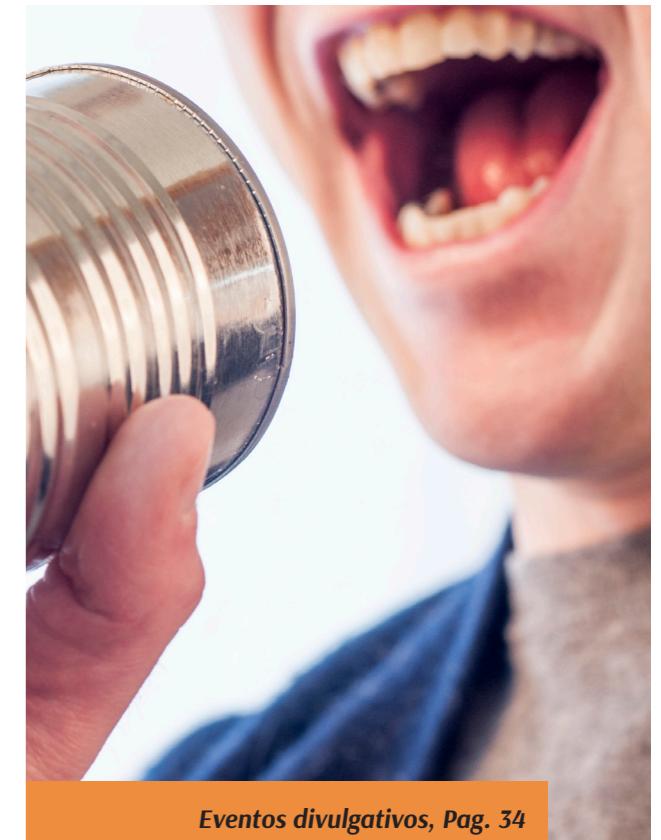
**Institutos de Investigación, Pag. 6.**



**El IMEYMAT en Cifras, pag. 10.**



**Proyectos IMEYMAT, Pag. 12**



**Eventos divulgativos, Pag. 34**

**ISSN y Depósito Legal:** En trámite (Servicio de Publicaciones UCA)

**Editor:** Francisco M. Morales Sánchez (Dirección del IMEYMAT)

**Diseño y Composición:** Manuel Figueroa Recio y Elena Sánchez Garrido (Gestión del IMEYMAT)

**Fotografía de la cubierta:** Pedro Mateos Pérez (Gabinete de Comunicación y Marketing UCA)



## *La apuesta de la Universidad de Cádiz por los Institutos de Investigación*

En los últimos años, la Universidad de Cádiz ha fomentado la generación de Institutos Universitarios de Investigación para integrar su excelencia investigadora en diversos campos, así como la infraestructura científica especializada. Para ello, se han realizado los trámites para canalizar el potencial investigador a través de la creación de estos Institutos, y se ha conseguido que la UCA sea la institución con más Agentes del Conocimiento de este tipo aprobados por la Junta de Andalucía. Este es el resultado de una política de calidad basada en la innovación, el compromiso con el entorno, y el desarrollo social y económico. Para integrar la excelencia investigadora de nuestra Universidad así como la infraestructura científica especializada. Para ello se han creado Institutos, los cuales están vinculados con el potencial investigador de nuestra Institución. La UCA ha definido una política de calidad basada en la innovación, el compromiso con el entorno y el desarrollo social y económico.

En Julio de 2014 se fundó oficialmente el Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), fruto de una trayectoria de más de 15 años como unidad científica con reconocimiento internacional como Centro de Excelencia en el estudio de los materiales.

Esta iniciativa apoyada desde la Universidad de Cádiz fue una de las precursoras para la posterior vertebración de la Investigación en Institutos de Investigación. El II Plan Estratégico de la Universidad de Cádiz (2015-2020) propone diversas actuaciones orientadas al fomento y el impulso de la actividad investigadora. De esta manera se pretende dar apoyo al personal investigador de la Universidad de Cádiz, a través de los Institutos y de los grupos de Investigación, y de líneas de financiación de la investigación así como contrataciones y programas de atracción de talento.

Nuestra Universidad también ha apoyado la creación de otros Institutos Universitarios de Investigación de diversas áreas científicas, contando en 2018 con los siguientes:

- Instituto de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT).
- Instituto de Investigación en Lingüística Aplicada (ILA).
- Instituto de Investigaciones Vitivinícolas y Agroalimentarias (IVAGRO).
- Instituto de Investigaciones Marinas (INMAR).
- Instituto de Investigación para el Desarrollo Social Sostenible (INDESS).
- Instituto de Investigación en Biomoléculas (INBIO).
- Instituto de Investigación en Ciencias Biomédicas de Cádiz (INIBICA).

Además, actualmente se encuentran en fase de desarrollo la creación del Instituto de Historia y Arqueología Marítimas (INHARMAR), la del Instituto de Investigación en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas para la Industria Digital (ERICA) y la del Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería Energética y Sostenible.

Todo ello pone de relieve el firme compromiso de la Universidad de Cádiz con la actividad investigadora y la transferencia del conocimiento con el fin de fortalecer a nuestros investigadores y sus agregaciones sinérgicas, consolidando las infraestructuras y servicios y un mayor apoyo hacia la consecución de proyectos nacionales e internacionales de excelencia.

## *La Microscopía Electrónica como eje para mutualizar recursos en el campo de los Materiales*



El IMEYMAT dinamiza las actividades de casi un centenar de investigadores y técnicos, usuarios de equipamiento valorado en más de 26 M €, gestionando directamente gran parte de este instrumental avanzado. Las líneas de investigación de nuestro Instituto se centran en la fabricación, experimentación y análisis de materiales con múltiples aplicaciones, entre otras en:

- La generación de nanofluidos para transferencia de calor o refrigerantes.
- Tecnología fotovoltaica y de fotocatálisis que aprovechan las propiedades de nanoestructuras.
- Métodos de última generación de catálisis medioambiental para depuración de contaminantes atmosféricos o en efluentes y en catálisis para la producción limpia de energía.
- La realización de electrodos y biosensores a partir de nanopartículas.
- Ingeniería electrónica de diamante sintético, de nanotubos de carbono, de láminas delgadas de semiconductores, o mediante la nano-mecanización de materiales con haces de iones.
- Síntesis de biomateriales con aerogeles de sílice y en saneamiento de agua con geles hidrofóbicos.

- La fabricación aditiva, integrando materiales como el graeno en matrices poliméricas para la impresión 3D.

En los últimos meses nuestro Instituto ha aumentado su número de miembros, se ha producido un total de 15 incorporaciones entre investigadores con una carrera consolidada, jóvenes doctores y estudiantes de doctorado que comienzan su carrera investigadora en nuestra Universidad. Además, han sido seleccionados 3 candidatos propuestos por el IMEYMAT en los programas Juan de la Cierva en sus modalidades “Formación” e “Incorporación” que próximamente se incorporarán como miembros a nuestro centro.

Durante el 2018, han sido 8 las Tesis Doctorales defendidas y/o dirigidas por miembros de nuestro Instituto, 3 de ellas con Mención Internacional. También colaboramos en la organización de 9 conferencias de investigadores de reconocido prestigio de centros nacionales e internacionales con el fin de fomentar la formación del más alto nivel, la colaboración académica de excelencia, y hemos realizado la primera edición de las Jornadas Científicas MATMIC UPDATE, el primer número de la Revista Electrónica B-IMEYMAT y se han lanzado nuevas fichas y vídeos promocionales del Instituto en español e inglés, en coordinación con el gabinete de comunicación y marketing de la UCA.

Fruto del trabajo diario y el esfuerzo continuo de nues-



*“La visibilidad internacional del IMEYMAT como ente único es importante para aumentar las oportunidades estratégicas del Instituto desde el punto científico-tecnológico y para la captación de recursos competitivos.”*

- Dirección de Evaluación y Acreditación (DEVA).

ge 2017)” formando parte del Comité Organizador. En el ámbito nacional, Adrián Barroso ejerció como Presidente del Comité Organizador en el “XIV Simposio de Investigadores Jóvenes de la Real Sociedad Española de Química-Merck”.

La coordinación del Máster Interuniversitario en Química de la Universidad de Cádiz también recae en uno de nuestros miembros, Miguel Ángel Cauqui, desde 2013 hasta la actualidad, además de ser miembro del Comité Científico de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) desde 2017. En cuanto Comités Directivos Internacionales, Daniel Araújo es miembro del “International Steering Committee” de los Congresos “EXMATEC: Expert Evaluation and Control and Compound Semiconductor Materials and Technologies” y del “International Steering Committee” de los Congresos “BIAMS: Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors”.

En relación a los Comités Evaluadores, nuestra compañera Susana Trasobares forma parte desde 2011 del Comité de Expertos en procesos de evaluación de la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva (ANEP). Además, David Zorrilla y José Manuel Gatica son revisores externos para la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de Argentina (desde 2011 y 2013, respectivamente). En el ámbito europeo, Hilario Vidal ejerce como evaluador externo de solicitudes de Proyectos de Investigación para la Czech Science Foundation desde 2013 hasta la actualidad y Francisco M. Morales ejerce desde 2017 en el panel de evaluadores del Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD). Asimismo, varios de nuestros investigadores pertenecen a consejos editoriales de revistas científicas internacionales, y han sido revisores de artículos de publicaciones de gran prestigio..

tos investigadores, el IMEYMAT ha obtenido numerosas distinciones científicas recibidas por los propios investigadores o agrupaciones de investigadores del centro. Una prueba de ello es la obtención por parte de 3 grupos de investigación del IMEYMAT (35 miembros pertenecían a estos grupos en ese momento) de un “Contrato Postdoctoral asociado a Grupos de Alto Nivel Productivo” del Plan Propio de Investigación y Transferencia 2016-2017 de la Universidad de Cádiz. Estos contratos fueron asignados en 2017 a una selección de los 4 grupos más competitivos de la UCA, en función de su contribución destacada al posi-

cionamiento de la Universidad en los rankings de investigación en 2016. La evaluación fue realizada por una comisión externa gestionada por la Dirección de Evaluación y Acreditación (DEVA) de la Agencia Andaluza del Conocimiento de la Junta de Andalucía.

Nuestros investigadores también participan en la organización de Cursos Internacionales como “European Summer Workshop: Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials TEM-UCA” (celebrado anualmente desde 2000 hasta la actualidad); “Summer School on Catalyst Design

and Industrial Catalytic Processes” (03-07/07/2017) o “Catalysis, Refining and Petrochemicals” (Aula Universitaria del Estrecho, CEPSA y UCA, Noviembre 2017).

También destacan las contribuciones en Simposios internacionales como en el Ciclo de Simposios “Diamond for Electronic Devices” en el Congreso “European Materials Research Society (E-MRS)” de nuestro compañero Daniel Araújo o la participación de José Manuel Gatica en el Congreso “3rd International Congress Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage (TechnoHerita-

Para lograr un mayor desarrollo y difusión de las investigaciones científicas, como agregación formamos parte de diferentes consorcio de cooperación, algunas de ellos son: la Sociedad Española de Materiales (SOCIEMAT), la Federación Europea de Sociedades de Materiales (FEMS), la Confederación Sociedades Científicas de España (COSCE), la Federación Europea de Corrosión (EFC), la Sociedad Española de Microscopía (SME), la Sociedad Europea de Microscopía (EMS), y la Red Europea de Centros de Investigación de Materiales (ENMat).

# EL IMEYMAT EN CIFRAS

PERÍODO 2013 - 2017

465

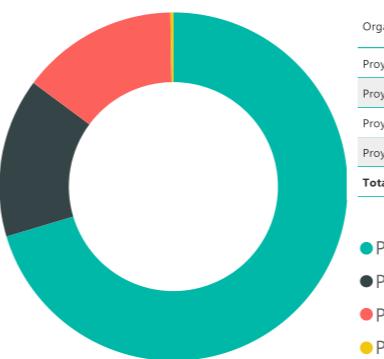
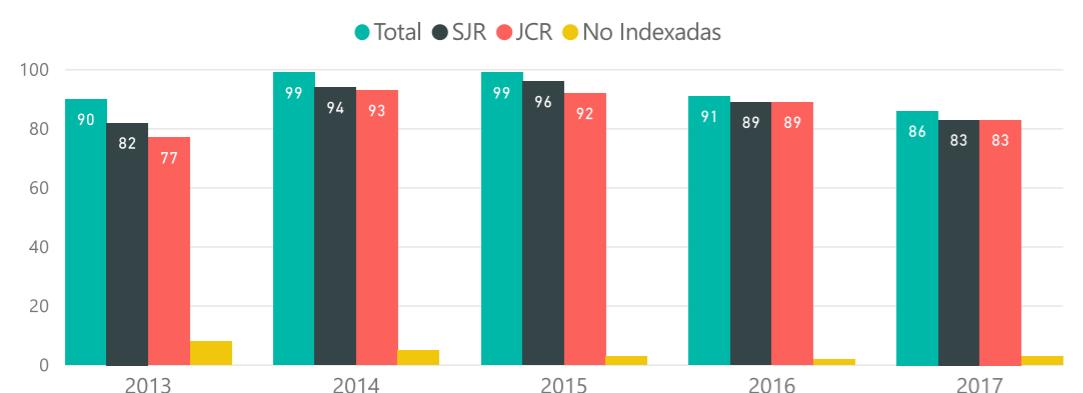
PUBLICACIONES

48

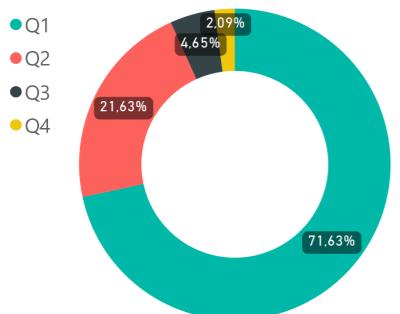
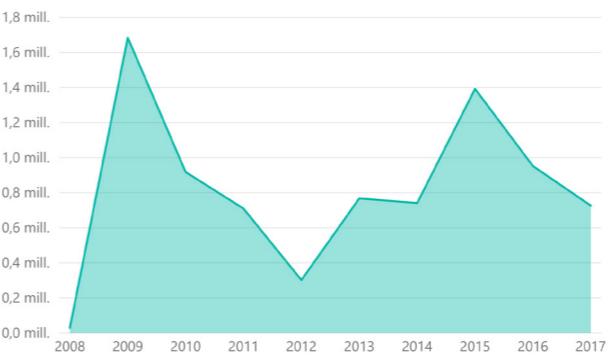
PROYECTOS  
ACTIVOS

18,4M€

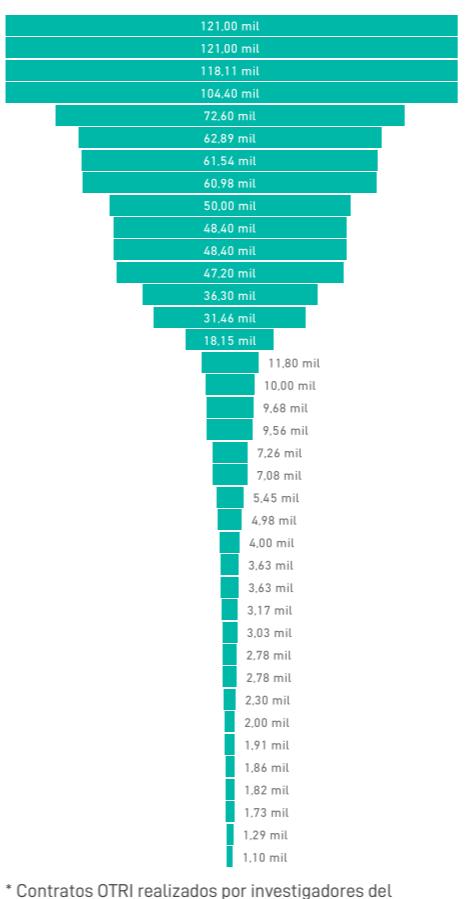
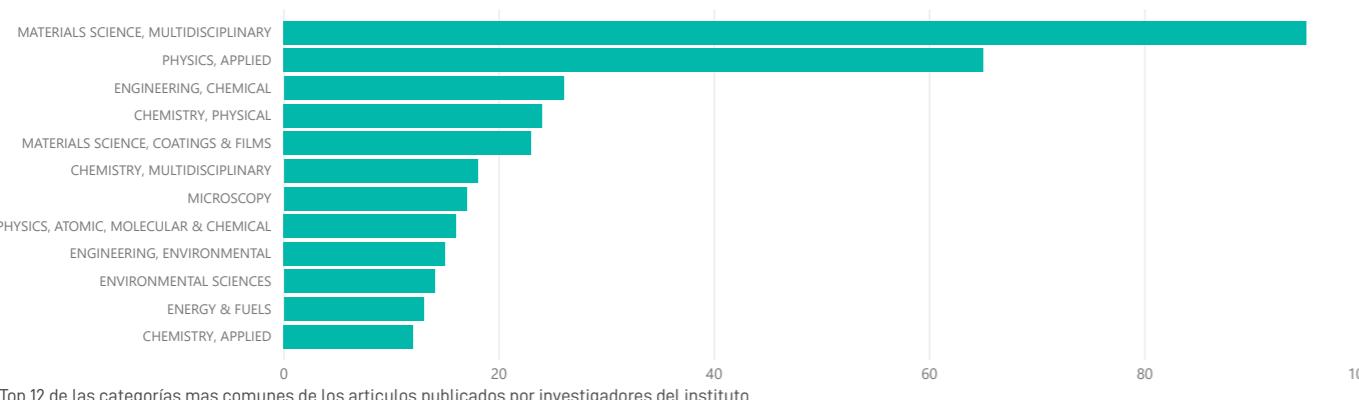
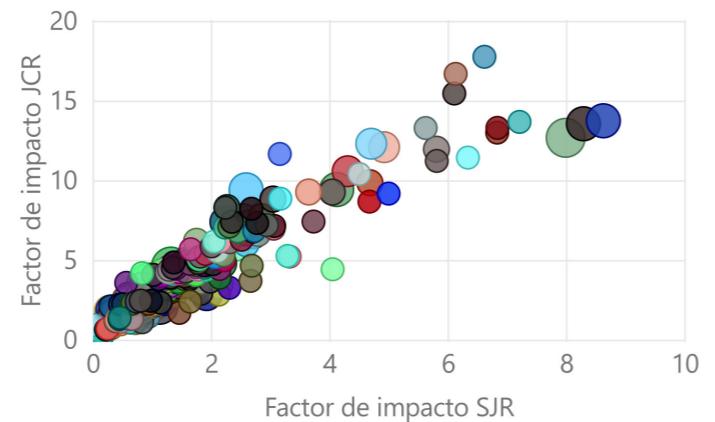
FINANCIACIÓN



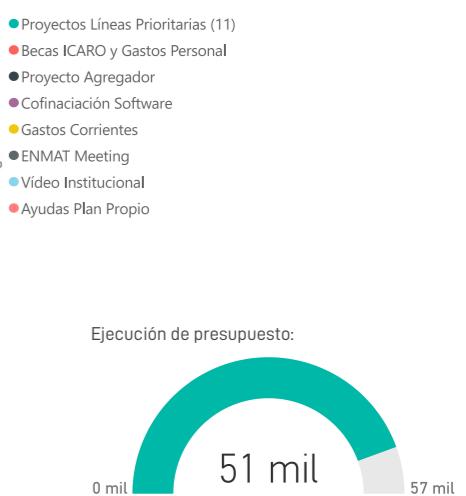
\* Financiación total obtenida de proyectos organizados por organismos financiadores.



\* Publicaciones organizadas por cuartiles por factor de impacto JCR.



## FINANCIACIÓN INTERNA DEL INSTITUTO



**“EN LA INVESTIGACIÓN ES INCLUSO MÁS IMPORTANTE EL PROCESO QUE EL LOGRO MISMO”**

- Emilio Muñoz

# PLAN PROPIO: PROYECTOS IMEYMAT

\* Convocatoria 2017

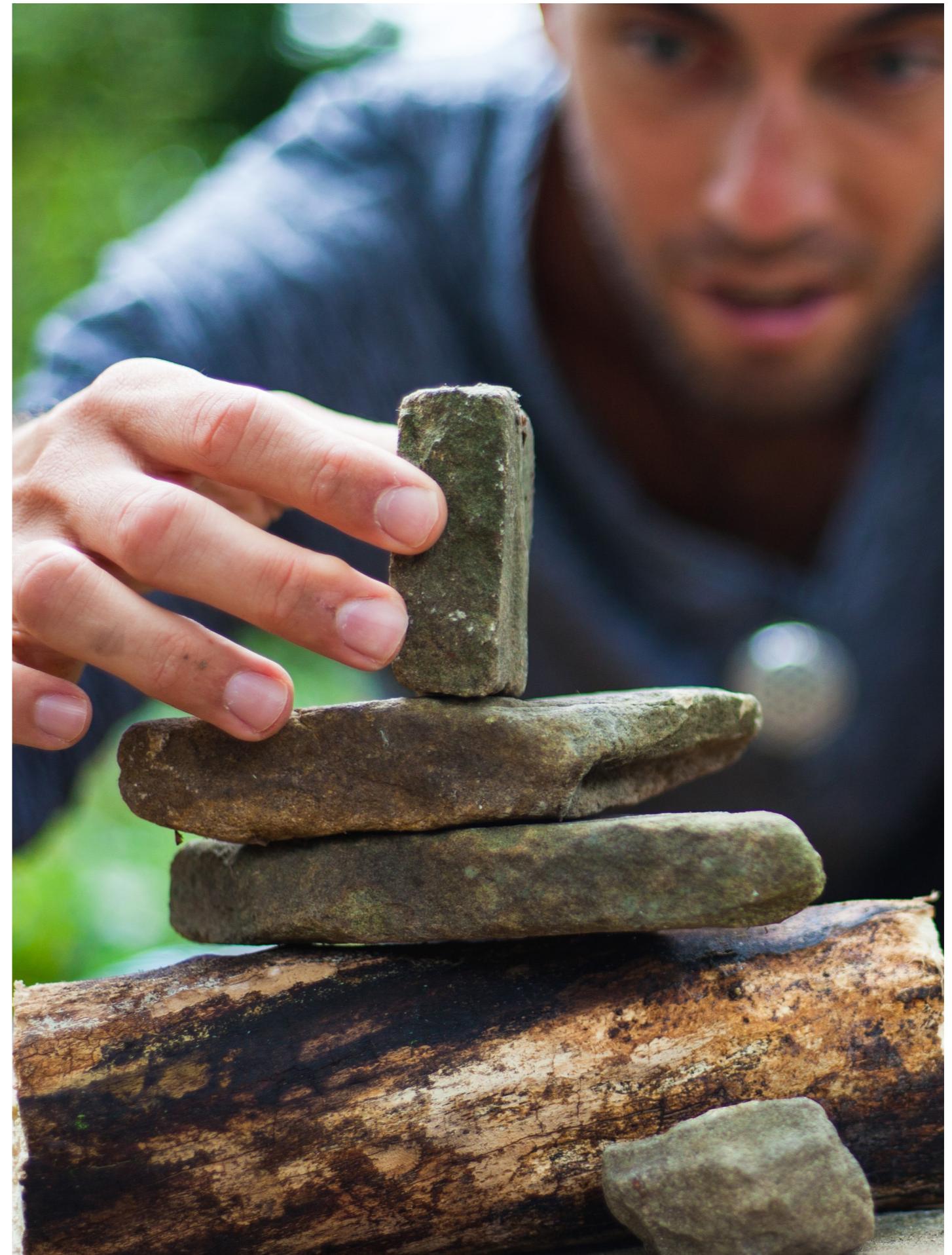
Desde 2017, el Instituto dedica fondos a desarrollar una convocatoria propia de propuestas de investigación, denominadas “Proyectos IMEYMAT”. Para 2017, 2018 y 2019 se está cumpliendo el compromiso de incrementar de forma consecutiva los fondos asignados a proyectos propia y el número de proyectos dotados con financiación interna del IMEYMAT. En la primera edición de 2017 se financiaron 12 proyectos por un montante total de unos 28 k€; y en 2018 se otorgaron 13 proyectos por valor de 30,5 k€. Aunque esta convocatoria es competitiva a nivel interno, los fondos dedicados al desarrollo de las propuestas no se contabilizan en las estadísticas del total de fondos externos captados por los Miembros del IMEYMAT.

En primer lugar, para ir desarrollando la actuación del Plan Director 2017-2019 denominada “Disponer financiación propia para asignar a líneas de investigación prioritarias por parte de la dirección del Instituto”, tanto en 2017 como en 2018, se financiaron 11 proyectos de este tipo (líneas prioritarias), habiéndose ajustado sus importes a la disponibilidad presupuestaria. La cuota de reparto se realizó por áreas temáticas, considerándose un balance entre sus números de miembros, sus artículos de impacto, y su liquidez financiera en la anualidad. Cada equipo de investigación elige su línea prioritaria estratégica y al líder del proyecto de manera motivada. De esta forma se cumple

también con la actuación prevista de incorporar la productividad investigadora entre los criterios de reparto y distribución del presupuesto propio del Instituto.

Por otro lado, para desarrollar la actuación denominada “Realizar convocatorias propias de proyectos para iniciar nuevas líneas de investigación agregadoras de nuestras actividades”, se financiaron 1 proyecto de este tipo (agregador) en 2017, y 2 en 2018. Cada proyecto agregador implica al menos a tres equipos de investigación del IMEYMAT de distintas áreas de conocimiento, y debe generar sinergias entre ellos, fomentando la multidisciplinariedad, el uso de varias técnicas y el compromiso en la coautoría de artículos. Los proyectos agregadores tienen una inversión más alta que los proyectos de líneas prioritarias, y su creación constituye una plataforma para asesorar, poner en contacto líneas o grupos de investigación afines y potenciar la colaboración y su eficacia en la obtención de proyectos autonómicos, nacionales y europeos o contratos con empresas.

A continuación se exponen descripciones breves de los resultados de 10 Proyectos IMEYMAT 2017. En la Memoria de Actividades 2017 se presentaron además con más detalle una recopilación de las propuestas de los 12 proyectos de convocatorias internas, y sus memorias de ejecución.



## SÍNTESIS DE NANOCUBOS DE CERIA RECUBIERTOS CON CAPAS SUPERFICIALES NANOESTRUCTURADAS Y HOMOGÉNEAS DE ESPESOR NANOMÉTRICO DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS CON INTERÉS EN CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL Y PRODUCCIÓN DE ENERGÍA.

Barroso-Bogeat, A., Blanco-Montilla, G., Daza-Raposo, I., Mena-Rodríguez, M., Nuñez-Perez, B., Pintado-Caña, JM.

Equipo de investigación Química de Sólidos y Catálisis, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

A día de hoy, puede afirmarse sin ningún género de dudas que la catálisis constituye una de las ramas más importantes de la tecnología, como aplicación directa de los avances efectuados en el ámbito de la ciencia fundamental y la investigación básica. En este sentido, es difícil encontrar algún proceso industrial de elevado interés para nuestra vida cotidiana en el que no se encuentre involucrado, de una u otra forma, un catalizador. Además, se ha estimado que más del 90% de los nuevos procesos industriales son catalíticos.

Pero la importancia de la catálisis no se limita única y exclusivamente al campo de la industria, sino que también desempeña un papel primordial en la reducción de la contaminación y la protección del medioambiente. Así, basta citar como ejemplos los convertidores catalíticos incorporados

en los vehículos de combustión interna para lograr la conversión de contaminantes como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no quemados u hollín en otros productos mucho menos nocivos para el medioambiente y la salud humana. Asimismo, en los últimos años la catálisis también está adquiriendo cada vez más protagonismo en la producción de energía, tal y como atestigua el desarrollo de nuevos catalizadores para su incorporación en dispositivos como las pilas de combustible.

Desde hace varias décadas, uno de los materiales más extensamente empleados en el campo de la catálisis heterogénea, bien como catalizador o como soporte de catalizadores, es el dióxido de cerio o ceria ( $\text{CeO}_2$ ), debido fundamentalmente a sus excelentes propiedades de almacenamiento y liberación de oxígeno bajo diferentes condiciones de

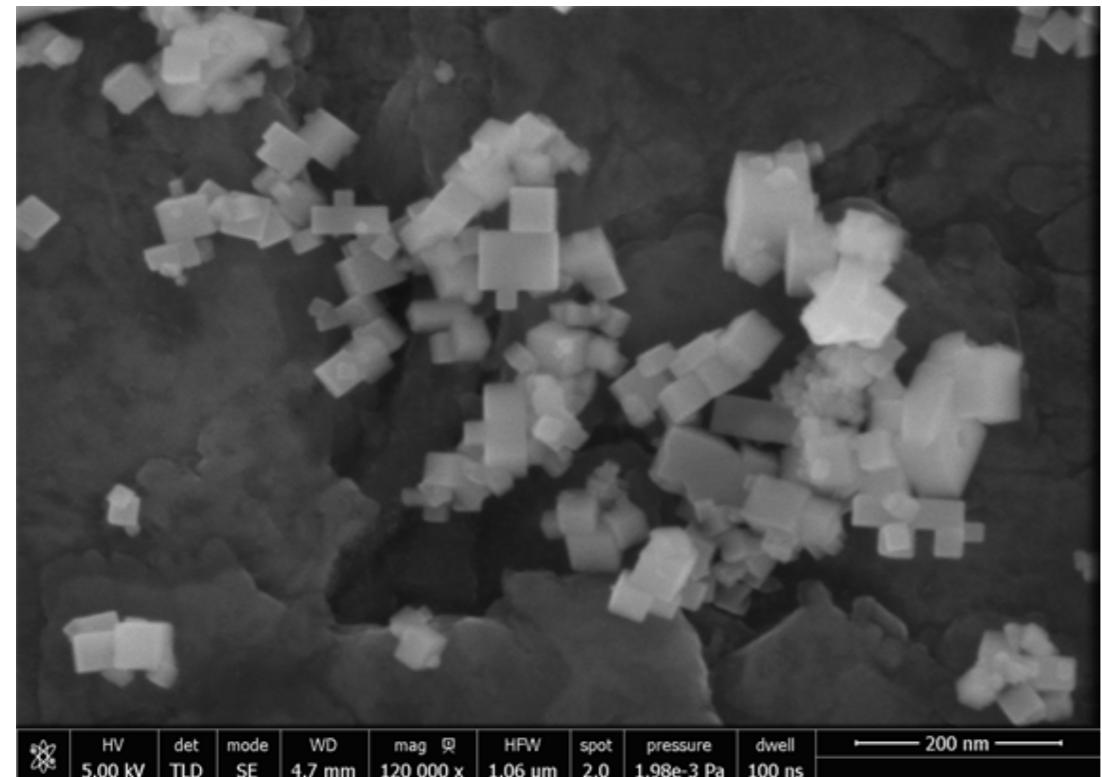


Figura 1. Nanocubos de ceria sintetizados mediante método hidrotermal.

*“es urgente el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores en las que se reduzca y optimice su contenido total en elementos de tierras raras”*

operación. Además, estas propiedades pueden ser incluso mejoradas mediante la incorporación selectiva de otros elementos de transición y pertenecientes a las denominadas “tierras raras” (grupo de elementos que incluye a los lantánidos más ítrio y escandio). Sin embargo, el precio del cerio y el resto de tierras raras se ha disparado en los últimos años debido, por un lado, a su limitada disponibilidad y, por otro, a la creciente demanda mundial como consecuencia de sus numerosas aplicaciones tecnológicas, no restringidas únicamente al campo de la catálisis heterogénea. Esta situación hace urgente el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores en las que se reduzca y optimice su contenido total en elementos de tierras raras, al tiempo que se mantengan e incluso mejoren sus propiedades catalíticas. Para lograr este ambicioso objetivo, se han propuesto varias estrategias, destacando especialmente entre ellas el control preciso de la morfología de la ceria nanocrystalina y su do-

pado con otros elementos de tierras raras, tal y como ya se ha indicado.

Este proyecto se propuso como objetivo combinar las dos estrategias mencionadas a través de la preparación de catalizadores novedosos basados en nanocubos de ceria recubiertos con capas superficiales de espesor nanométrico de varios elementos lantánidos, en concreto lantano, praseodimio, samario, gadolinio y terbio. De este modo, considerando que el proceso catalítico es un fenómeno eminentemente superficial, se ha conseguido, por un lado, maximizar la relación superficie-volumen, y por consiguiente el número de centros activos, al emplear nanocubos de ceria con un tamaño de arista de 50 nm, y, por otro, minimizar la cantidad de lantánidos incorporada al depositar éstos como fases superficiales de reducido espesor. Además de estas evidentes ventajas, los materiales preparados también podrían exhibir propiedades catalíticas mejoradas en comparación con catalizadores masivos de composiciones similares.

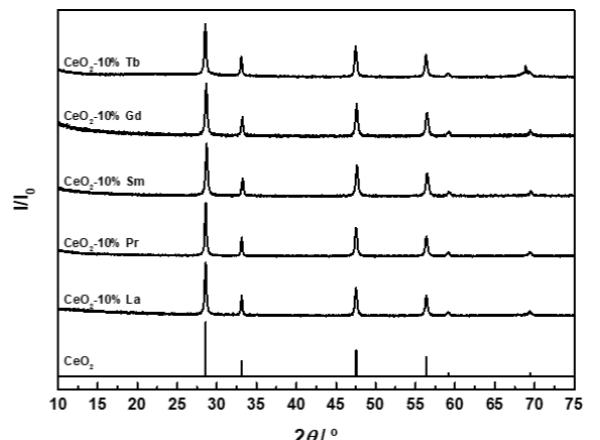


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X de polvo para nanocubos de ceria recubiertos de capas nanométricas de diferentes óxidos lantánidos.

Tras el desarrollo de un procedimiento sintético apropiado para la preparación de los nanomateriales, éstos fueron caracterizados en términos de sus propiedades físico-químicas. Los resultados derivados de esta caracterización confirmaron la consecución del objetivo sintético perseguido, esto es, la deposición de una capa superficial de espesor nanométrico de los distintos lantánidos sobre nanocubos de ceria del tamaño deseado. Asimismo, también se comprobó que los materiales resultantes exhiben propiedades de gran interés en catálisis, como una reducibilidad mejorada a bajas temperaturas en comparación con los propios nanocubos de ceria utilizados como soporte. Por último, en vista de estas propiedades, los nanomateriales preparados son susceptibles de ser investigados en proyectos posteriores como catalizadores o soportes de catalizador en algunas reacciones de interés en catálisis medioambiental y producción de energía, tales como la metanación y la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$ .



El Dr. Adrián Barroso se licenció en Química en 2010 por la Universidad de Extremadura, concluyó el Máster de Contaminación Ambiental en 2012 en esta misma Universidad, donde en 2015 recibió su doctorado en Ciencia y Tecnología Química con la calificación de sobresaliente “cum laude”, siendo galardonado además con el Premio Extraordinario de Doctorado y el Premio a la Investigación 2016 de la Real Academia de Doctores de España en el área de Ciencias Experimentales y Tecnológicas.

## DESARROLLO DE NANOFUIDOS DE CARBONO CON APLICACIÓN EN PROCESOS INDUSTRIALES DE TRANSFERENCIA DE CALOR MEDIANTE ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS “ECO-FRIENDLY”.

de-los-Santos-Martínez. DM, Aguilar-Sánchez. T, Alcántara-Puerto. R, Navas-Pineda. J.

Equipo de investigación Simulación, Caracterización y Evolución de Materiales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

La sociedad actual demanda, con interés creciente, métodos de producción “eco-friendly”, es decir, metodologías para la producción de materiales respetuosos con el medioambiente y de manera sostenible, manteniendo un equilibrio entre el medio ambiente, la sociedad y lo económico. Para producir un menor impacto medioambiental, en muchos campos se está optando por el empleo de nanomateriales basados en carbono o silicio que son químicamente estables y compatibles con el medio ambiente. Desde el punto de vista económico, para producir al menor coste posible, se está optando por reciclar o utilizar como materia prima diversos materiales de desecho. Y desde el punto de vista social, se pretende que produzca una mejora o solucione problemas detectados en los sistemas de producción tradicionales.

siste en la síntesis de nanopartículas de carbono y desarrollo de nanofuidos para tratar de solventar dos importantes problemas encontrados en fluidos convencionales. Por un lado, mejorar las propiedades térmicas permitiendo una mejor transferencia de calor, y, por otro lado, mediante el desarrollo de síntesis eco-friendly podemos reducir el impacto medioambiental durante la preparación de los nanofuidos, así como aprovechar residuos orgánicos de escaso o nulo valor para finalmente obtener un producto de alto valor añadido. Para ello, se han desarrollado distintas estrategias de síntesis usando como fuente de carbono materiales de desecho de la industria agroalimentaria como ejemplo, cáscaras de naranja o ajo.

De este modo, el objetivo del proyecto es obtener nanopartículas de carbono usando métodos de síntesis eco-friendly,

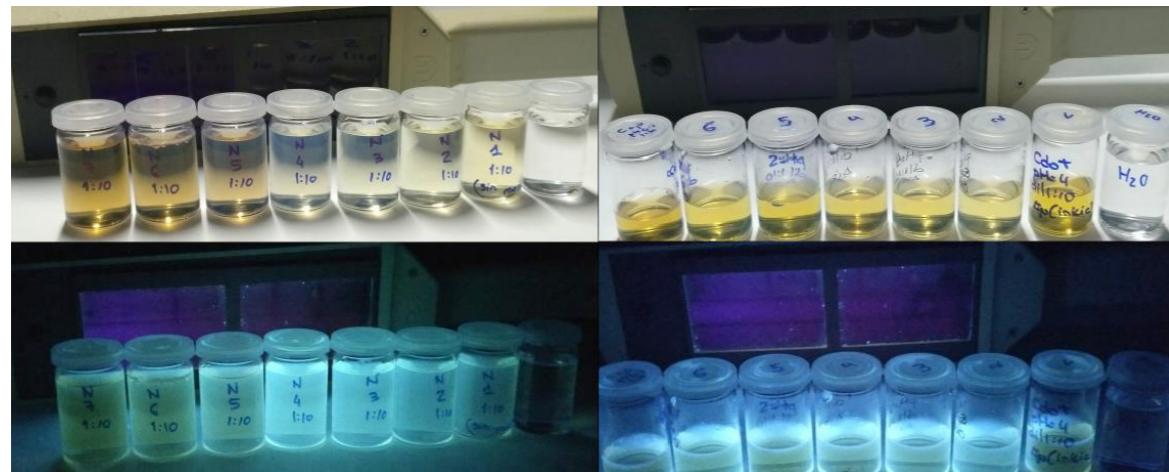


Figura 1. Fotografías de emisión de fluorescencia bajo radiación UV (365 nm) de los nanofuidos de C-dot obtenidos empleando como precursor: (A) cáscaras de naranja y (B) ajo.

Desde hace tiempo se conoce que la dispersión de determinadas partículas sólidas en un fluido puede mejorar sus propiedades térmicas tanto en los procesos de captación como en el de transporte. Los nanofuidos, coloides formados por una dispersión de nanopartículas en un fluido, han irrumpido con fuerza como sistemas ventajosos en todos aquellos procesos que requieran un transporte de calor, tanto en refrigeración como en los de transmisión energética entre puntos.

En este sentido, el presente proyecto de investigación con-

estudiar la estabilidad y mejorar las propiedades térmicas para su potencial aplicación como fluidos de transferencia de calor en sistemas solares térmicos o de refrigeración.

Los resultados obtenidos indican que se ha conseguido sintetizar y optimizar con éxito el método de green síntesis para la obtención de nanopartículas de carbono a partir de cáscaras de naranja y ajo. Las medidas de la distribución de tamaños de partículas de los nanofuidos muestran que se han conseguido partículas de carbono de tamaño inferior a los 10 nm (C-dot). Este pequeño tamaño de nanopartícu-

“los resultados indican un aumento del 8% en la conductividad térmica con respecto al agua”

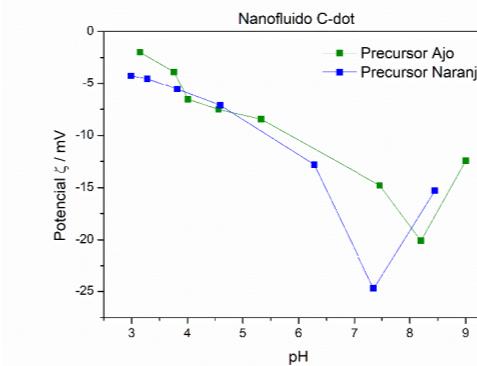


Figura 2. Evolución del potencial z con el pH.

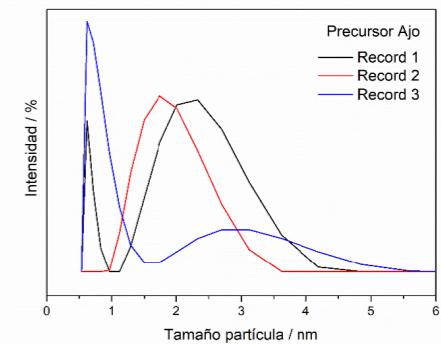


Figura 3. Distribución del tamaño de partículas del nanofluido de C-dot a pH=8.

las les permite mantenerse en suspensión y pasar a través de bombas, válvulas y demás elementos de los circuitos sin que se produzcan sedimentación, abrasiones y efectos semejantes. Además, se ha realizado un estudio de la estabilidad de los fluidos en función del pH observándose una mayor estabilidad en los nanofuidos con valores de pH próximos al neutro, lo que reduciría el deterioro de tuberías en su potencial aplicación. Por otra parte, se ha observado que las nanopartículas de C-dot producen fluorescencia bajo iluminación UV, propiedad de gran interés ya que aumenta la captación de radiación. Finalmente, se ha evaluado las propiedades térmicas de los nanofuidos preparados. Los

resultados indican un aumento del 8% en la conductividad térmica con respecto al agua (fluido base) por efecto de las nanopartículas de carbono.

Los resultados obtenidos en este proyecto sugieren que la producción de nanopartículas de carbono mediante síntesis eco-friendly usando como materia prima residuos agroalimentarios tienen una gran potencialidad como refrigerantes o en sistemas de transmisión de calor a baja temperatura.



La Dra. Deseada María de los Santos Martínez es Licenciada en Química por la Universidad de Cádiz. En 2011 se integra en el Grupo de Investigación FQM-166 “Simulación, Caracterización y Evolución de Materiales” (SCEM). En el seno de este grupo, realiza la Tesis Doctoral que lleva por título “Dopado de nanopartículas semiconductoras de banda ancha: caracterización estructural y evaluación fotoelectroquímica” obteniendo la máxima calificación, Sobresaliente Cum Laude por unanimidad (Diciembre 2014). Actualmente, es Profesora Ayudante Doctor.

## ESTUDIO TEÓRICO DE UN NANOFUIDO BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO.

*“la técnica de simulación de Dinámica Molecular que hemos utilizado, constituye una poderosa herramienta para el estudio de sistemas complejos de la materia.”*

Sánchez-Marquez. J, Carrillo-Berdugo. I, Zorrilla-Cuenca. D.

Equipo de investigación Simulación, Caracterización y Evolución de Materiales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Investigaciones recientes sobre los procesos de transferencia de calor han puesto de manifiesto que la dispersión de estructuras nanométricas en fluidos convencionales mejoran extraordinariamente sus propiedades para el transporte de calor. Los nanofluidos, que es el nombre que reciben estas suspensiones coloidales, constituyen una nueva generación de fluidos de transferencia de calor con aplicación en diversas áreas, aunque destacan especialmente por su aplicación en sistemas de producción energética en centrales solares de concentración.

En este proyecto se ha realizado un estudio teórico de nanofluidos basados en nanotubos de carbono y con este fin se ha desarrollado un modelo para la simulación de la estructura microscópica y del comportamiento de los nanofluidos, que ha contribuido a una mejor comprensión del origen de sus propiedades desde el punto de vista de las interacciones entre sus componentes.

La finalidad última de este proyecto ha sido crear un modelo realista y práctico de nanofluidos empleados en el transporte de energía térmica, que permita dar respaldo teórico a los trabajos experimentales realizados por otros investigadores del Instituto. La aportación principal es el diseño y puesta a punto de un modelo teórico predictivo-interpretativo que permita la simulación de sistemas nanoestructu-

ra-fluido base formado por nanopartículas de carbono con diferentes estructuras (empleando cantidades masivas de átomos) que permita predecir las propiedades térmicas del nanofluido cambiando las condiciones de simulación (P, V, T, ...), así como su estructura microscópica. Este estudio teórico de sistemas nanofluidos estaría incardinado dentro de las líneas del IMEYMAT, donde el estudio de nanofluidos es una de sus líneas prioritarias, con proyectos vigentes.

Desde el punto de vista teórico, la técnica de simulación de Dinámica Molecular, que hemos utilizado, constituye una poderosa herramienta para el estudio de sistemas complejos de la materia. La evolución temporal del sistema de partículas, que interactúan mediante ciertos potenciales de interacción, se calcula por integración numérica de las ecuaciones de movimiento clásicas. De esta manera, la Dinámica Molecular puede ser empleada para el cálculo de propiedades termofísicas y especialmente de transporte de nanofluidos. Recientes trabajos con sistemas nanofluidos de Pt-agua, Cu-Ar, Cu-agua han calculado su conductividad térmica a pesar de ser uno de los coeficientes de transporte de más difícil cálculo. Por otra parte, se pueden deducir otras características del sistema, como por ejemplo, la ralentización del movimiento Browniano de las nanopartículas a través del nanofluido. Dado que, en general, la dinámica molecular se puede considerar un puente de unión

entre el trabajo experimental y el teórico resulta apropiado su empleo en este proyecto, pudiéndose complementar los datos experimentales con los resultados de los modelos teóricos.

La primera tarea que se realizó en el proyecto fue la obtención de los potenciales de interacción atómica. Para esto se realizó un estudio mecano-cuántico que permitió obtener los parámetros de los potenciales. La metodología de cálculo que se utilizó para esta tarea fue “Density Functional Theory” y el software utilizado para realizar los cálculos fue el programa comercial Gaussian09.

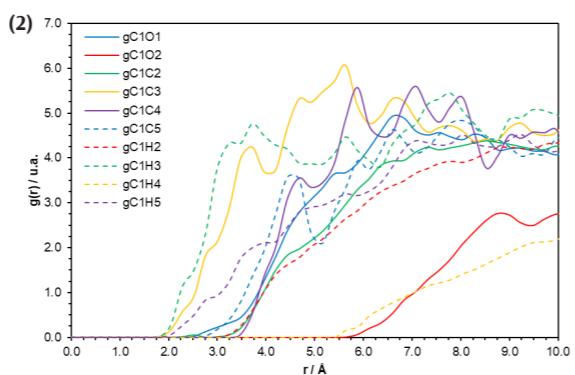
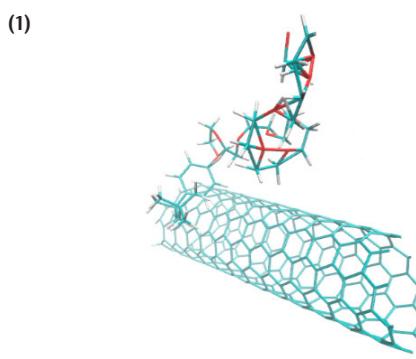
La segunda tarea del proyecto consistió en la optimización de parámetros de los potenciales de interacción atómica. Esto se realizó para alcanzar un nivel de error aceptable en las simulaciones. Se emplearon datos experimentales representativos de los sistemas a estudiar para optimizar los parámetros de los potenciales que previamente se obtuvieron del estudio mecano-cuántico. El software empleado para realizar las simulaciones de dinámica molecular fue el código LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Este potente software (<http://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html>) es un código de dinámica molecular clásica que permite modelar conjuntos de partículas en estado líquido, sólido o gaseoso. También puede simular sistemas atómicos, poliméricos, biológicos, metálicos o granulares, usando una gran variedad de campos de fuerza y condiciones de contorno. LAMMPS permite modelar sistemas que pueden variar ampliamente en el número de partículas (desde unas pocas hasta millones o miles de millones).

La tercera tarea que se realizó fue la validación del modelo, es decir se realizaron simulaciones controladas para reproducir valores experimentales bien conocidos para poder establecer el grado de error cometido en las simulaciones.

Se emplearon simulaciones de prueba tan parecidas como se pudo a los sistemas que se pretendían estudiar posteriormente. Para esto se realizaron baterías de simulaciones de prueba relevantes para el estudio y se comprobó que el error cometido en las simulaciones era lo suficientemente bajo como para poder sacar conclusiones acertadas en sistemas similares a los de prueba.

La última tarea fue la obtención de datos, resultados y conclusiones para lo que se realizaron simulaciones de gran precisión controlando las condiciones de presión, volumen y temperatura. A los datos obtenidos de las simulaciones se les realizó un tratamiento matemático estadístico del que se obtuvieron las propiedades simuladas de los sistemas bajo estudio.

El objetivo del proyecto ha sido alcanzado en su totalidad puesto que el modelo que se pretendía desarrollar ha sido construido y probado. En lo que respecta a su aportación a beneficiar a otras líneas prioritarias del Instituto, es evidente que el desarrollo de una metodología de cálculo capaz de dar soporte teórico (desde el campo de la mecánica estadística) al resto de las investigaciones del Instituto, con perfiles mucho más experimentales, tiene un potencial altísimo. Esto es cierto, siempre y cuando la metodología de cálculo propuesta sea lo suficientemente general como para poderse adaptar a los “sistemas” estudiados por el resto de los grupos del instituto. Obviamente no todos los casos podrán ser tratados, pero pensamos que una gran parte sí, ya que la metodología propuesta puede generalizarse considerablemente empleando campos de fuerza estandarizados (por ejemplo OPLS, CHARMM, AMBER, DREIDING, ...) y mejorando posteriormente los parámetros de los potenciales con datos experimentales representativos del sistema bajo estudio como se ha realizado en este proyecto, y como se ha podido comprobar esta combinación conduce a resultados satisfactorios.



**Figura 1.** Imagen de las interacciones entre el surfactante y el nanomaterial. **Figura 2.** Las funciones de distribución radial indican que es mucho más probable encontrar al grupo 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo del Triton X-100 (gC1C3, gC1C4, gC1C5, gC1H3 y gC1H5) orientado hacia la pared de carbono, mientras que su cadena oxicarbonada (gC1O1, gC1O2, gC1C2, gC1H2 y gC1H4) permanece en el fluido base, en consonancia con la imagen 3D. Esta disposición es coherente con un mecanismo de encapsulación y adsorción hemicelar del nanotubo con el surfactante, lo que favorece su interacción con el fluido base.



Las principales líneas a las que el Dr. Jesús Sánchez Márquez se dedica actualmente se centran en la simulación por dinámica molecular de sistemas de grandes dimensiones (por ejemplo, nanofluidos), en el desarrollo de nuevos modelos teóricos de reactividad dentro del marco del DFT conceptual, en la definición de nuevos descriptores de reactividad (por ejemplo, nuevos índices de reactividad) y la aplicación de estos nuevos descriptores a sistemas de interés (por ejemplo, moléculas biológicas).

## OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS SONOGEL-POLÍMERO CONDUCTOR-CARBONO COMO MATERIAL DE ELECTRODO EN ELECTROANÁLISIS.

Cubillana-Aguilera. L, Bellido-Milla. D, Hernández-Artiga. MP, Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros. JL, Palacios-Santander. JM. Equipo de investigación Instrumentación y Ciencias Ambientales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El objetivo principal de este proyecto consiste en la optimización de los parámetros de síntesis y la caracterización, electroquímica y superficial, de materiales Sonogel-Carbono (SNGC) basados en polímeros conductores (CPs), con idea de utilizar dichos materiales para la construcción de dispositivos sensores electroquímicos que puedan ser empleados en electroanálisis.

Hasta ahora, los sensores modificados con polímeros conductores, eran sensores sobre los que se depositaba, bien de forma electroquímica, o bien de forma química, una fina película sobre la superficie. Aunque estos procedimientos están bien estudiados y son bastante reproducibles, el problema que se plantea es la necesidad de, una vez que el dispositivo era usado y se produce la degradación de la película depositada, retirar la capa de polímero y volver a depositar una nueva. En el caso de los materiales desarrollados con la ayuda de este proyecto, el polímero se encuentra formando parte de la estructura del sensor, con lo que no es necesario este paso de retirada y nueva deposición, sino que basta con un pulido mecánico suave de la superficie de los electrodos para obtener un nuevo sensor con las mismas características y con buena reproducibilidad.

Los materiales iniciales SNGC con base de CPs se obtienen en este caso, principalmente, gracias a un nuevo procedimiento de fabricación, basado en el empleo de ultrasonidos de alta energía (la patente ha sido solicitada recientemente por el grupo de investigación FQM-249 de la Junta de Andalucía). La particularidad que presentan estos nuevos materiales es que el proceso de síntesis permite obtener, en una única y corta etapa, materiales Sonogel con CPs como base

estructural de los mismos, además de aumentar considerablemente la conductividad del nuevo material con respecto al material base SNGC (de 46% a 91%). Más aún, la fácil renovación mecánica y/o electroquímica de la superficie de los dispositivos sensores electroquímicos fabricados con estos materiales permiten considerar a este tipo de electrodos como un candidato muy serio para sustituir a los electrodos basados en películas de CPs, que se emplean actualmente en electroanálisis para la determinación de analitos de interés biológico, agroalimentario y/o medioambiental.

Se han obtenido ya materiales basados en poli(3,4-etilenodioxitofeno) (PEDOT) y, actualmente, se trabaja en la obtención de otros dos nuevos materiales a base de polianilina (PANI) y politiофeno (PT). Este proyecto busca, en primer lugar, la optimización de los parámetros de síntesis de los materiales, los cuales pueden ser: concentración de silano (metiltrimetoxisilano – MTMOS), concentración de catalizador ácido (disolución de HCl), concentración del CP, concentración de otras especies necesarias para la obtención del CP (dopante, oxidante, etc.), tiempo de insonación, energía suministrada por la sonda de ultrasonidos, y cantidad de fuente de carbono adicionada al material, entre otras posibles variables. La idea principal es que el material final posea las mejores prestaciones, desde el punto de vista de la obtención de dispositivos sensores electroquímicos, para ser utilizado como material de electrodo: buena consistencia mecánica, conductividad, renovabilidad, etc. De este modo, se pretende que, cuando se utilicen en determinaciones de analitos de interés, los parámetros analíticos de calidad: límites de detección y cuantificación, intervalo de respuesta

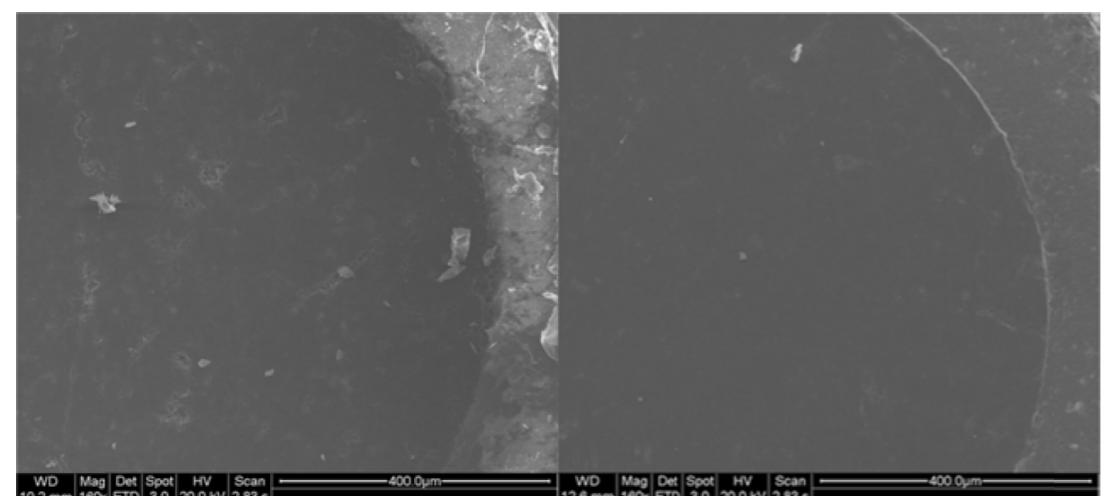


Figura 1. Micrografías SEM para un electrodo sin usar (derecha) y un electrodo usado (izquierda). El material presenta las condiciones óptimas previamente determinadas.

*“la consecución del objetivo proporcionará un conocimiento útil sobre las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de los nuevos materiales de detección y sobre su rendimiento analítico.”*

lineal, sensibilidad, selectividad y repetibilidad, entre otros, sean los mejores posibles.

Para la caracterización de los materiales compuestos y de los dispositivos sensores obtenidos se emplearon diferentes técnicas. Para la caracterización electroquímica se utilizaron: voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En cuanto a la caracterización estructural de los materiales, principalmente de tipo composicional y superficial, se utilizaron técnicas microscópicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), y diversas técnicas espectroscópicas: Raman, EDS, FTIR, etc.

Finalmente, para evaluar los nuevos sensores electroquímicos en términos de los parámetros analíticos de calidad anteriormente mencionados, se empleó un analito modelo, ácido ascórbico o dopamina.

Es de destacar, además, que estos objetivos abordan cuestiones clave en las áreas de materiales compuestos y sensores, y su consecución proporcionará un conocimiento útil sobre las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de los nuevos materiales de detección y sobre su rendimiento analítico.

Actualmente, hemos enviado para su publicación un artículo científico a la revista Sensors & Actuators B: Chemical, donde se describe la síntesis del material desarrollado con el PEDOT y su caracterización electroquímica y estructural, así como la determinación de ácido ascórbico en una muestra real (preparado farmacéutico comercial), y esperamos que en un período más o menos breve, tengamos la respuesta acerca de su viabilidad para publicación o no.

En cuanto a la patente de invención a la que ha dado lugar el material y el proceso seguido en este proyecto, ya ha sido publicada la solicitud de patente (nº solicitud 201601037), se va a dar respuesta en breve al informe sobre el estado de la técnica recibido, que resulta bastante prometedor y favorable, y se va a solicitar el trámite con examen previo (último paso para la concesión de la solicitud, si lo supera).

En cuanto a las colaboraciones desarrolladas en el grupo de investigación durante la ejecución del proyecto, éstas han sido muy provechosas, puesto que nos han permitido desarrollar ideas paralelas al proyecto y han dado lugar a dos publicaciones y al envío de otra más. Concretamente, la co-

laboración con los miembros del grupo de Rumanía (Prof. S. Lupu), ha dado lugar al desarrollo, en paralelo de un nuevo procedimiento de deposición de películas de PEDOT sobre la superficie de electrodos Sonogel-Carbono, basado en métodos de electrodeposición. Esto ha dado lugar a una publicación conjunta en la revista Sensors & Actuators B: Chemical (2018), y al envío de un capítulo de libro relacionado con biosensores electroquímicos de la editorial Elsevier (propuesto para su publicación y ahora en manos del Editor Jefe de la revista, con una primera valoración muy positiva) y, actualmente, se está preparando una nueva publicación con la misma temática para enviar a una revista de alto impacto (Food Control).

Con respecto a la colaboración con el Grupo de Marruecos (Prof. A. Amine), nuestro grupo está colaborando para el empleo de otro tipo de polímeros (polímeros impresos molecularmente), cuyo proceso de síntesis, similar al de los materiales descritos en este proyecto, se pretende publicar en breve en una revista de gran impacto.

Con el grupo de investigación italiano (Prof. R. Seeber) también se ha publicado recientemente un artículo en la revista Talanta acerca del empleo de sensores basados en Sonogel-Carbono, modificados con PEDOT, en una nariz electrónica y se está preparando otro artículo que esperamos se envíe antes de final de año. Actualmente, tenemos a un doctorando, que ha llevado a cabo gran parte del trabajo experimental del proyecto, desarrollando una estancia con este grupo italiano. Está probando y desarrollando nuevas metodologías analíticas para la determinación de analitos de interés farmacéutico y alimentario, haciendo uso de los sensores Sonogel-Carbono PEDOT desarrollados aquí en la UCA. Los resultados que está obteniendo son prometedores y darán lugar a, al menos, una comunicación en un congreso internacional que se desarrollará en los próximos meses en la ciudad de Bolonia (Italia), aunque también se prevé la publicación de algún artículo científico al respecto.

En los últimos meses hemos recibido a tres alumnos italianos, que trabajan con el grupo del Prof. Seeber, y que han estado trabajando tanto en el uso de estos sensores electroquímicos como en el diseño de procesos de optimización de nuevos sensores modificados con otros polímeros conductores de interés (PANI – polianilina). Se prevé la recepción de nuevos estudiantes en los próximos meses.



La Dra. Laura Cubillana Aguilera es Licenciada en Química por la Universidad de Cádiz, se doctoró en 2007 en la Universidad de Cádiz con una Tesis Doctoral dedicada al desarrollo de nuevos materiales de electrodos y su aplicación al análisis químico, que obtuvo una calificación de Sobresaliente Cum Laude por unanimidad. Es Profesora Titular de Universidad desde 2017 y Vicedecana de Relaciones Institucionales y Movilidad de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz desde 2015.

## HACIA UN ANÁLISIS 3D CUANTITATIVO Y CON SIGNIFICACIÓN ESTADÍSTICA EN NANOMATERIALES: IMPLEMENTACIÓN DE NUEVAS ESTRATEGIAS DE RECONSTRUCCIÓN Y SEGMENTACIÓN AUTOMATIZADAS.

López-Haro, M., Calvino, JJ., Cauqui, MA., Chen, X., Hungria, AB.

Equipo de investigación Estructura de Química de Nanomateriales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Actualmente la Nanociencia y las Nanotecnologías son consideradas pilares básicos del progreso socioeconómico en el futuro más inmediato. El espectacular desarrollo experimentado por estas disciplinas en las últimas décadas ha puesto a disposición de la comunidad científica herramientas para diseñar y generar materiales con prestaciones mejoradas en multitud de aplicaciones. En gran medida, los diseños innovadores se relacionan con el control tanto de la estructura como de la morfología a los niveles atómico y nanométrico, respectivamente y, en este contexto, debe considerarse que el éxito de las estrategias de síntesis empleadas para incorporar en los materiales los detalles deseados en la estructura o la composición requiere de una confirmación, mediante observación directa, a las escalas de interés.

Para este fin tan relevante, los microscopios electrónicos, tanto en modo transmisión (TEM) como en barrido-transmisión (STEM), que combinan técnicas de imagen y difracción con modos analíticos (p.e. espectroscopía dispersiva de rayos X (X-EDS) y espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS)), han demostrado ser una herramienta esencial, por tratarse de los únicos que pueden proporcionar información tanto estructural (tamaño, morfología y cristalográfica) como química, incluyendo la relativa a estados electrónicos, de cualquier tipo de material, con la resolución espacial y en energía requeridas.

En particular, los avances experimentados más recientemente en elementos de óptica electrónica, tales como los correctores de aberraciones o los monocromadores; en la calidad de las fuentes de electrones o de los sistemas de detección, así como en las metodologías de registro y análisis de la información, han permitido rebasar el límite del angstrom en la resolución espacial de las imágenes y de la décima del eV en la resolución en la escala de energía, en los estudios de tipo espectroscópico. Así, usando microscopios electrónicos de última generación, que incorporan estos avances instrumentales, resultan ya numerosos los problemas abordados en relación con el conocimiento básico y aplicado de multitud de nanomateriales.

Si bien la información obtenida en estos equipos resulta extremadamente valiosa para el desarrollo y conocimiento fundamental de nuevos nanomateriales, es importante recordar que, en los experimentos TEM/STEM convencionales, la información corresponde a proyecciones a

través del material estudiado y, por tanto, tiene carácter bidimensional. Es por esto que, en las últimas décadas se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de técnicas de tomografía electrónica (ET), que permitieran registrar información tridimensional, morfológica, a la escala característica TEM/STEM.

La ET se basa en el registro de una serie de imágenes 2D tomadas a diferentes grados de inclinación en pasos de ángulos discretos, por ejemplo, desde -70° a 70° cada 2°. Tras el registro del conjunto de imágenes 2D (serie tomográfica), éstas son alineadas mediante métodos de correlación cruzada y la estructura 3D es reconstruida a partir de algoritmos

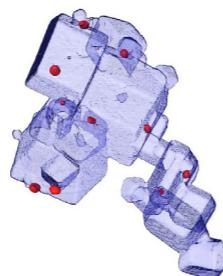


Figura 1. Representación en 3D de partículas de Au (rojo) soportadas en nanocubos de CeO<sub>2</sub> (azul) sometidas a un tratamiento de calcinación de 500°C.

basados en procedimientos numéricos iterativos de álgebra lineal, como es el caso del denominado como SIRT (Simultaneous Iteration Reconstruction Technique), o en retroproyección ponderada de la información contenida en el espacio de Fourier, WBP (Weighted Back Projection). En este punto, es importante mencionar que para que pueda recuperarse de forma fidedigna la información en 3D, la señal que se registre para formar las imágenes de la serie tomográfica debe cumplir el denominado requerimiento de proyección, según el cual la intensidad de la imagen debe variar de forma monótona con alguna propiedad física de la muestra objeto de estudio, tal y como, la densidad, la composición o el espesor. Por tanto, la elección del tipo de imagen va a depender de la naturaleza del material a investigar.

*“este extensivo uso de la técnica ha resultado en un gran avance de la misma, especialmente en lo que respecta al desarrollo de algoritmos de reconstrucción más eficientes”*

Así, el modo de imagen más comúnmente usado con muestras biológicas es el de campo brillante (BF) TEM, debido a que se trata de sistemas por lo general constituidos mayoritariamente por elementos ligeros y amorfos, por tanto, con una débil capacidad para dispersar electrones y ausencia de fenómenos de difracción. Sin embargo, en el caso de materiales inorgánicos, que suelen ser cristalinos e incorporar elementos tanto ligeros como pesados, el modo de imagen que cumple con el requisito anteriormente descrito, es el denominado de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en STEM. En este tipo de imagen, la intensidad aumenta de forma monótona con el espesor de la muestra, y en una buena aproximación, es proporcional al cuadrado del número atómico ( $Z^2$ ) y, por tanto, las imágenes HAADF-STEM no solo cumplen con el requerimiento de proyección, sino que además son sensibles a la composición elemental del material.

Esto, ha provocado que la tomografía HAADF-STEM, desde su primera aplicación en el año 2001, se haya usado ampliamente en la caracterización 3D de nanomateriales. Este extensivo uso de la técnica ha resultado en un gran avance de la misma, especialmente en lo que respecta al desarrollo de algoritmos de reconstrucción más eficientes, en términos de i) corrección de los artefactos provocados por las limitaciones experimentales (elongación, pérdida de resolución en los bordes), ii) disminución del número total de imágenes HAADF-STEM requeridas para una reconstrucción fidedigna del volumen. Así, a principios de la presente década, diferentes grupos de investigación mostraron que los algoritmos de reconstrucción basados en técnicas de Muestreo Comprimido, Compressed Sensing (CS), se adaptaban perfectamente a estas dos premisas. Estos algoritmos asumen que parte de la información contenida en una señal digital, como es el caso de las imágenes, puede ser comprimida, y por tanto para poder recuperar la señal de forma suficiente, o incluso exacta, no tienen que ser muestreados todos los canales de información. En otras palabras, el CS busca reconstruir información desconocida a partir de un conjunto de datos experimentales reducidos.

En el contexto de la catálisis heterogénea, la tomografía HAADF-STEM ha jugado un papel clave, no solo para entender el comportamiento de los catalizadores sino también para poder diseñar nuevos catalizadores con fases más activas. Esta técnica se ha usado sobre todo en el estudio de catalizadores, constituidos por nanopartículas no soportadas o soportadas sobre óxidos ligeros. Sin embargo, su uso en sistemas formados por nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos pesados, como es el caso de los basados en cerio es escaso, a pesar del gran interés de estos materiales en procesos relacionados con protección ambiental y en la producción de H<sub>2</sub>. La complejidad intrínseca de estos materiales, se encuentra seguramente en la base de esta situación. Esta complejidad está claramente relacionada con (i) las bajas cargas metálicas, es decir, una baja densidad superficial de partículas que, además, tienen tamaños muy pequeños (<5nm); (ii) la pequeña diferencia en términos de número atómico, Z, entre la fase metálica y el soporte, que dificulta en gran medida su detección.

En el marco del Proyecto Lineas Prioritarias IMEYMAT 2017 nuestro grupo ha desarrollado una metodología para realizar estudios cuantitativos en 3D de catalizadores soportados sobre CeO<sub>2</sub>. Empleando esta metodología, la cual combina filtrado de imágenes basado en las técnicas de Wavelet Transforms y reconstrucciones mediante algoritmos basados en CS, se pudieron segmentar de forma óptima, mediante un procedimiento semi-automatizado, el volumen correspondiente a las nanopartículas metálicas de las del soporte en un catalizador Au/CeO<sub>2</sub>. A partir de los volúmenes segmentados, se estimaron diversas propiedades tanto de la fase metálica (tamaño medio de nanopartícula y dispersión metálica) como del soporte (superficie específica) y del sistema completo (carga metálica, i.e. grAu/grCeO<sub>2</sub>), observándose un ajuste excelente con los valores determinados mediante técnicas macroscópicas (isotermas de fisisorción de N<sub>2</sub>, Fluorescencia de Rayos-X) o distribuciones de tamaño de partícula metálica realizadas mediante microscopía STEM 2D.



El Dr. Miguel López Haro es licenciado en Química por la Universidad de Cádiz. Su tesis doctoral fue galardonada con el premio extraordinario de doctorado de la Universidad de Cádiz y con el premio de mejor tesis doctoral de la Sociedad de Microscopía Española en 2011. Durante el periodo 2011-2012 obtuvo las becas CEA-Eurotalents Cofund Marie Curie y MEC Fulbright. Ha trabajado en el laboratorio LEPMI de la escuela politécnica INP-Grenoble, y en la empresa FEI Company (Eindhoven). Actualmente tiene un contrato Juan de la Cierva en la Universidad de Cádiz.

## CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS, ALTAMENTE DISPERSOS Y RESISTENTES TÉRMICAMENTE BAJO LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO.

Yeste-Sigüenza. MP, Calvino-Gámez. JJ, Cauqui-López. MA, Goma-Jiménez. D, Rodríguez-Fernández. M.  
Equipo de investigación Estructura de Química de Nanomateriales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Bajo la línea de investigación de Catálisis y Energía del IMEYMAT, la investigadora Pilar Yeste ha estudiado métodos de preparación alternativos a los utilizados habitualmente en el laboratorio de Química de Sólidos y Catálisis. El objetivo de este proyecto es mejorar la dispersión de los catalizadores de níquel soportados a través del estudio de otros métodos de preparación diferentes al de impregnación a humedad incipiente, habitualmente utilizado por nuestros investigadores.

El desarrollo de este proyecto comenzó con la síntesis de los catalizadores de níquel depositados sobre óxido de zirconio usando diferentes métodos de preparación. Los métodos empleados han sido los siguientes:

- Impregnación a humedad incipiente  $\text{Ni-ZrO}_2$ : este método

consiste en la adición gota a gota de una disolución de una sal precursora del elemento que se quiere depositar, sobre el óxido soporte, con el posterior secado del disolvente y transformación de la sal precursora en la fase deseada por descomposición, a través de un tratamiento térmico. Es un método sencillo y muy utilizado para la preparación de catalizadores soportados.

- Impregnación asistida por AEDT (ácido etilendiamintoacético): a través de este método se prepara el catalizador mediante una impregnación de aniones complejados dentro de los poros positivamente cargados del óxido soporte. Con esto se pretende aumentar la interacción entre la superficie del soporte y el complejo aniónico.

- Método DP (deposición-precipitación): con este método



Figura 1. Micromeritics. Medida de dispersión de los catalizadores.

*“cabe destacar la mejora obtenida en las dispersiones de níquel al utilizar métodos de preparación diferentes al de impregnación a humedad incipiente”*

el soporte sobre el que se va a depositar el níquel se dispersa en una disolución acuosa que contiene el precursor de dicho metal, nitrato de níquel. La temperatura se mantiene constante durante la etapa de adición de la base, en un valor que favorece la hidrólisis controlada del agente precipitante. Igualmente, una vez alcanzado el pH que se elige como óptimo para la precipitación del precursor, éste se mantiene constante, monitorizando en continuo su valor y adicionando los volúmenes de base necesarios para evitar fluctuaciones.

- Impregnación a humedad incipiente ( $\text{NiCe-ZrO}_2$ ): en este caso el níquel y el cerio se depositan de forma conjunta sobre el óxido de zirconio.
- En la siguiente etapa del proyecto se realizó la caracterización de los catalizadores preparados, realizándose una evaluación de cada uno de ellos a través de técnicas de Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acooplamiento Inductivo (ICP-AES), Difracción de Rayos X (DRX) y adsorción volumétrica de hidrógeno.

En la figura 2, aparecen las isotermas de adsorción de hidrógeno realizadas a 35°C. En función del método de preparación del catalizador varía considerablemente la cantidad de hidrógeno adsorbida (expresada como relación H/Ni). Estas medidas son las que se usan para el cálculo de la dispersión. El catalizador preparado mediante impregnación a humedad incipiente es el que presenta una peor dispersión (0,8%). Sin embargo, en el caso de los catalizadores preparados mediante impregnación asistida por AEDT o por deposición-precipitación la dispersión mejora, siendo de 2,5% y 2,6% respectivamente.

Como resultado de este proyecto cabe destacar la mejora obtenida en las dispersiones de níquel al utilizar métodos de preparación diferentes al de impregnación a humedad incipiente. En concreto con la aplicación de los métodos de impregnación asistida por AEDT y el de deposición-precipitación. Además, se ha observado que al catalizador preparado mediante impregnación a humedad incipiente al añadirle cerio, ha mejorado notablemente la estabilidad del catalizador en la reacción de reformado seco de metano.

Gracias a las investigaciones llevadas a cabo en este proyecto, dentro de la línea de Catálisis y Energía del IMEYMAT, se está estableciendo una estrategia sintética para la preparación de catalizadores de níquel resistentes a la desactivación por formación de carbón. Esta estrategia sintética podrá ser utilizada para optimizar los catalizadores que actualmente se están empleando en el grupo de Química de Sólidos y Catálisis.

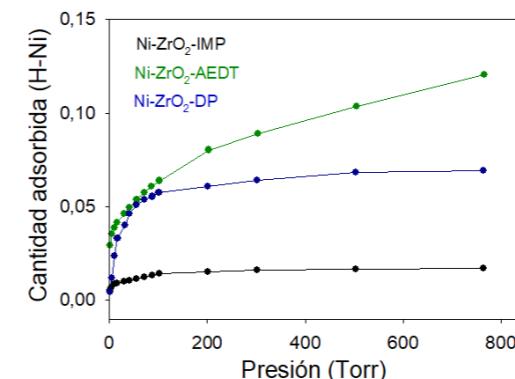


Figura 2. Isotermas de adsorción de hidrógeno realizadas a 35°C



La Dra. Pilar Yeste Sigüenza es Licenciada en Química por la Universidad de Cádiz, Realizó la tesis doctoral estudiando la optimización de los catalizadores en los motores de gasolina para que produzcan menos especies contaminantes, tras esto estuvo trabajando en un proyecto conjunto con la empresa Egmasa para el aprovechamiento del biogás de los vertederos. ha completado su formación con cursos y Congresos en Italia, Inglaterra y Francia. Actualmente es Profesora Sustituta Interina en la Universidad de Cádiz.

## NUEVA APROXIMACIÓN DE SUPERREDES DE SISTEMAS GaAs(Sb)(N) PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS DE ALTA EFICIENCIA: CONTRIBUCIÓN AL CONTROL DE LA DISTRIBUCIÓN DE COMPOSICIONES.

Ben-Fernández, T., Braza-Blanco, V., Fernández-de-los-Reyes, D., González-Robledo, D.

Equipo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El presente proyecto de investigación ha tenido como objetivo el análisis estructural, mediante técnicas convencionales y avanzadas de microscopía electrónica, de nuevos sistemas nanoestructurados a partir de las potenciales aleaciones GaAs(Sb)(N). La relación de estos análisis con las propiedades de estos materiales, permitirá estudiar la viabilidad de su implementación en células solares de alta eficiencia.

A pesar de los momentáneos pero importantes retrocesos en investigación, transferencia e inversión en energías renovables en España, la producción de energía fotovoltaica en Andalucía ha experimentado un incremento del 25% durante la anterior década, llegando además a superar incluso en un 20% a cualquier renovable en los últimos años. De hecho la participación de empresas españolas como agentes destacados en las pujas energéticas de Europa evidencia un nuevo impulso en energía fotovoltaica. Como operación estratégica de crecimiento, estos agentes están aportando avales en las subastas energéticas del gobierno de España para construir plantas con una capacidad total de 23.500 MW. De hecho, incluso ya existen operadores que han puesto en marcha proyectos de plantas fotovoltaicas sin subvenciones públicas. Un ejemplo, entre otros, lo tenemos en la empresa BayWa Renewable Energy que a principios del 2018 ha puesto en marcha la construcción de la

planta de 175 MW denominada Don Rodrigo en Alcalá de Guadaira (Sevilla).

El aumento de la eficiencia de las células solares significa un costo menor para la electricidad que se produce. Si bien en los años 50 esta eficiencia era de sólo del 5%, las previsiones indican que su ritmo de crecimiento ya no es lineal. En este sentido, las células solares (SC) de tercera generación, y más concretamente las llamadas células multiunión (MJSC), se presentan como firmes candidatas para superar los máximos teóricos de eficiencia energética asociadas a celdas simples de banda prohibida. De hecho, desde 1995 mantienen el record de conversión energética del 46%, muy superior al de cualquier otra tecnología fotovoltaica, en particular al 27,6% que se puede alcanzar en células solares de unión simple de silicio. Las MJSCs están fabricadas a partir de capas de materiales semiconductores III-V de diferente ancho de banda prohibida apiladas verticalmente con el fin de absorber de forma colectiva más del 95% del espectro solar incidente. Aunque las celdas multiunión ya existen comercialmente, presentan todavía un gran potencial de desarrollo. Uno de los problemas a abordar para su total aprovechamiento es la falta de materiales y nanoestructuras con las propiedades funcionales y los niveles de bandas energéticas de valencia (BV) y de conducción (BC) requeridos. En ese sentido las aleaciones semiconductoras de GaAsSbN, fabricadas sobre un sustrato GaAs, pueden

*“estas redes podrían incorporarse en celdas solares MJSCs de alta eficiencia con tecnología de concentración”*

ser claramente uno de los materiales más prometedores para aplicaciones fotónicas. Este material se puede crecer sin defectos y tiene una banda prohibida de energía entre la BV y BC más pequeña y además sintonizable independientemente según el contenido de Sb y N, respectivamente. Por lo tanto, es un candidato ideal para el desarrollo de una ingeniería para el control de las bandas y de las tensiones-deformaciones a experimentar por la red reticular de las aleaciones implicadas. Durante la fabricación de aleaciones cuaternarias tan complejas pueden aparecer problemas inherentes del proceso, por ejemplo, defectos estructurales o separación en fases diferentes al de la aleación deseada. En general se requiere un exhaustivo control de la composición con el fin de evitar la formación de acumulaciones de composición o fenómenos de segregación.

Estos problemas pueden superarse al generar superredes de capas alternas con aleaciones ternarias GaAsSb/GaAsN ajustadas reticularmente al sustrato. Estas redes podrían incorporarse en celdas solares MJSCs de alta eficiencia con tecnología de concentración, actuando como subcélulas para la absorción específica del rango de espectro solar de 1,0 o 1,15 eV.

Dentro de la línea de investigación “Ingeniería de aleaciones semiconductoras GaAsSbN para aplicaciones en celdas solares y fotodetectores de alto rendimiento” desarrollado por miembros del grupo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, y en colaboración con investigadores del Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid, se ha cubierto una completa caracterización estructural y de composiciones de superredes de aleaciones de GaAsSb(N)/GaAs(N) con bajos contenidos de N y Sb. Gracias a la puesta en marcha de técnicas básicas y avanzadas de microscopía electrónica se obtuvieron imágenes de alta resolución de la estructura, forma, intercaras o estados de tensión de las heteroestructuras semiconductoras, así como mapas de la distribución de composiciones con alta resolución espacial y energética. Todo ello, junto con simulaciones de posibles perfiles de segregación del Sb a lo largo de la superred, ha permitido correlacionar el comportamiento óptico de estos dispositivos y factores como el contenido de N y/o Sb depositado en las capas o el periodo de esa superred. De hecho se ha contribuido a la estabilización de la segregación y a la formación de aglomeraciones de Sb y/o N, estableciendo una periodicidad y un sistema de capas óptimo. En general la información aportada por los resultados ayudará al desarrollo de nuevas reglas de diseño para mejorar su funcionalidad y así poder acercarnos a la comercialización de este tipo de sistemas de alta eficiencia, lo cual supondrá una revolución en el campo de la fotovoltaica de concentración al hacerlos accesibles no solo en aplicaciones aeroespaciales sino otras muy diversas aplicaciones del sector andaluz.

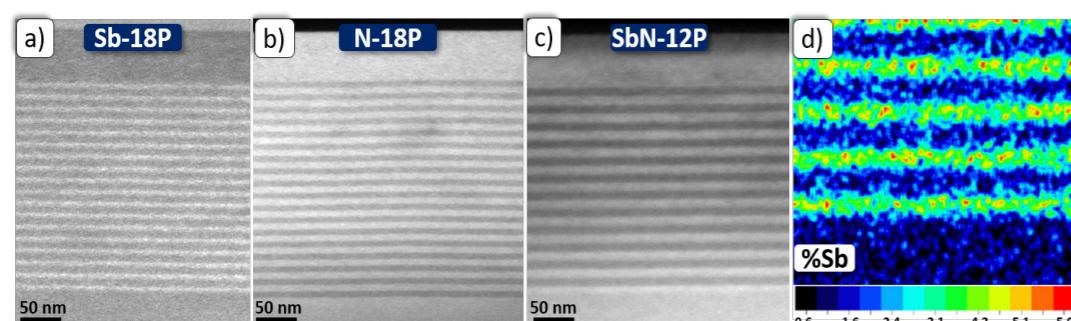


Figura 1. (a-c) Imágenes de microscopía de muestras de superredes de GaAsSb/GaAs o GaAsN/GaAs y GaAsSbN/GaAs con diferentes períodos, indicados en los nombres de la imagen. d) Mapa de la distribución del contenido de Sb obtenido a través de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X en capas GaAsSb/GaAsN.

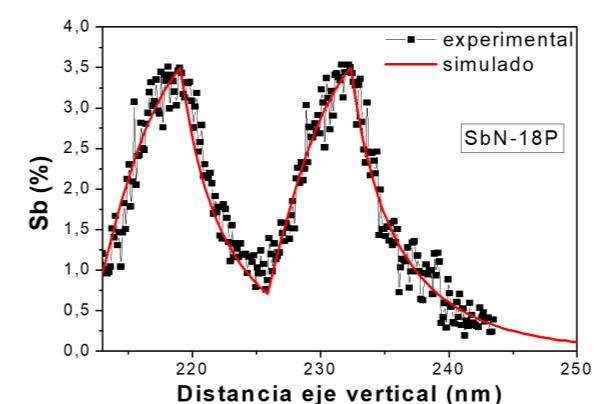


Figura 2. Perfil experimental y simulado de la segregación de Sb a lo largo de capas específicas de la superred.



La Dra. Teresa Ben Fernández es Licenciada en Física por la Universidad de Sevilla, se doctoró en 2006 en la Universidad de Cádiz con una Tesis Doctoral que recibió en 2007 el Premio a la Mejor Tesis en Ciencia de los Materiales que concede la Sociedad Española de Microscopía. Desempeñó la labor de personal técnico en la puesta en marcha y el uso avanzado de la estación Focused Ion Beam (FIB) del Instituto IMEYMAT y en 2011, recibió la beca “José Castillejo” para trabajar con el grupo STEM en el LPS (Francia). Desde 2017 es Profesora Titular de Universidad.

## SÍNTESIS DE NANOCUBOS DE CERIA RECUBIERTOS CON CAPAS SUPERFICIALES NANOESTRUCTURADAS Y HOMOGÉNEAS DE ESPESOR NANOMÉTRICO DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS CON INTERÉS EN CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL Y PRODUCCIÓN DE ENERGÍA.

Sales-Lerida. D, Hernández-Saz. J, Rubio-Cintas. MD, Parrón-Vera. MA, Contreras-de-Villar. F, Parrón-Rubio. ME.

Equipo de investigación Materiales y Nanotecnología para la Innovación, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El eco-hormigón es un material de matriz cementosa en la que se pueden incorporar residuos para valorizarlos, de tal manera que al incorporarlos al hormigón tengan la posibilidad de volver a tener una vida útil, evitando depositarlos en vertedero.

En nuestro caso reutilizamos escorias procedentes de aceñas tanto de alto horno (Figura 1) como de arco eléctrico (Figura 2), sustituyéndolo por diferentes partes de cemento. Mediante este procedimiento el impacto medioambiental se ve disminuido, primero por la menor necesidad de fabricación del cemento, y también por reducir los depósitos de estos materiales en el vertedero, que aunque no son tóxicos, son tremadamente básicos, y capaces de generar un medio sin oxígeno no apto para la mayoría de los seres vivos.

Para utilizar estos materiales lo primero que hemos hecho gracias a este proyecto es ver la composición de los mismos, para optimizar convenientemente el material, y comprobar su carácter atóxico. De esta manera y conociendo los componentes de las escorias calculando posteriormente la cantidad de lixiviado que provoca en su puesta en obra, probando que el material obtenido es el óptimo.

Para desarrollar el proyecto y ya que para el estudio de la microscopía electrónica no podíamos introducir como tal el hormigón se calculó el mortero equivalente de los materiales y se realizaron pequeñas pastillas para su estudio. Necesitábamos saber cómo se comportaban los materiales y cuáles eran las transformaciones que en este se provocaban. Es decir, las cantidades tanto de portlandita y tobermorita que se genera en el material que aportan tanto resistencia como durabilidad. Esta caracterización hizo ver algunos de estos comportamientos y cuál era la distribución del mismo en el material tanto al comienzo de la solidificación es decir durante su curado y posteriormente durante el endurecimiento, a una edad mínima de 28 días, siendo a esta fecha la considerada cuando el hormigón ha alcanzado su capacidad máxima (aunque durante su vida útil siga creciendo, pero no en tanta proporción como durante esos 28 días).

Como se comentó al principio, el principal reto que tiene la sociedad hoy en día es la reutilización de residuos y la valorización de los mismos dándole una segunda oportunidad a estos materiales. Es importante destacar que la basicidad de las escorias que es tan perjudicial en un medio acuoso o en el terreno, para el hormigón es tremadamente

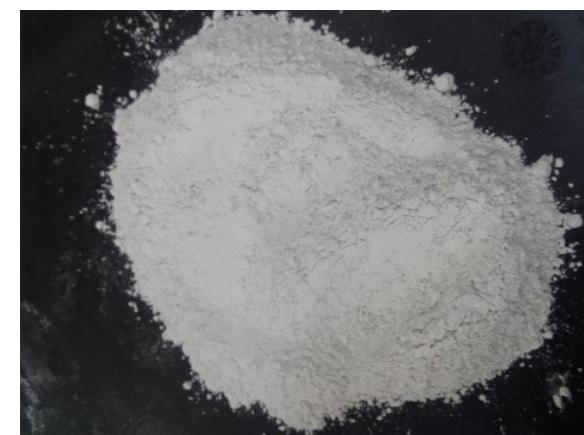


Figura 1. Escoria de alto horno.



Figura 2. Escoria de arco eléctrico.

*“el principal reto que tiene la sociedad hoy en día es la reutilización de residuos y la valorización de los mismos dándole una segunda oportunidad a estos materiales.”*



Figura 3. Diferentes tipos de amasadas sustituyendo alguno de los componentes por distintos porcentajes de escoria.

importante en este ya que evita la existencia de oxígeno, por lo que no penetra a través de los poros y de este modo no llega a la armadura de tal manera que esta no se corroa evitando el deterioro interno la pieza. Al incorporar este residuo al hormigón obtenemos dos ventajas la reutilización del mismo y darle una mayor durabilidad. Por otro lado, como este tipo de escoria no tiene una producción muy elevada no se podría utilizar en todo tipo de estructuras, siendo más indicado para diques de abrigo y aquellas estructuras que estuvieran en contacto con el agua puesto

que alcanza una mayor durabilidad por la hidratación del cemento y la escoria.

De las posibles ventajas que se han obtenido del proyecto, se destacan la determinación de la dosificación óptima para el uso de estos materiales. También se ha visto que, aunque la proporción de sustitución de cemento por escoria no sea muy elevada, con cierto tipo de escorias también se alcanza mayor resistencia.



David L. Sales es Ingeniero Químico y Doctor distinguido con mención europea y premio extraordinario. Visitó los grupos EMAT de la Universiteit Antwerpen, STEM del Oak Ridge National Laboratory y HREM de la University of Cambridge. Actualmente es Profesor Titular de Universidad del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, donde realiza labores docentes en titulaciones de Ingeniería, así como labores de investigación y transferencia en el grupo Materiales y Nanotecnología para la Innovación.

## LÁMINAS DELGADAS MAGNETO-ÓPTICAS.

Domínguez-de-la-Vega. M, Aguinaco-Martín. A, Bakkali. H, Blanco-Oller. E, García-Domínguez. RP, González-Leal. JM, Litrán-Ramos. R, Manuel-Delgado. JM, Márquez-Navarro. EJ, Ramírez-del-Solar. M.  
Equipo de investigación Magnetismo y Óptica Aplicados Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El objetivo del proyecto es el desarrollo de un método de fabricación de láminas delgadas que presenten efecto magneto-óptico Faraday, basado en trabajos previos en los que se obtuvieron materiales masivos magneto-ópticos compuestos por matrices de sílice con nanopartículas (NPs) de maghemita embebidas. La principal dificultad al escalar la fabricación de estos materiales a las láminas delgadas radica en la limitación de la temperatura de tratamiento térmico que imponen los substratos de vidrio sobre los que las láminas se depositan ( $500^{\circ}\text{C}$ ), muy inferior a la que la síntesis de las NPs de maghemita requieren ( $700^{\circ}\text{C}$ ).

El Efecto Magneto-Óptico o rotación Faraday es un fenómeno descubierto en 1845 por Michael Faraday, que resulta de la interacción entre la luz y el campo magnético en un medio material. En concreto, el efecto Faraday provoca una rotación del plano de polarización de la luz proporcional a la componente del campo magnético en la dirección de propagación de la luz. El fenómeno aparece en la mayoría de los materiales dieléctricos transparentes, incluyendo vidrios e incluso líquidos. La relación entre el ángulo de rotación del plano de polarización de la luz ( $\beta$ ) y el campo magnético ( $B$ ) aplicado al material transparente (Fig. 1) es:

$$\beta = V \cdot d \cdot B \quad (1)$$

Siendo  $d$  el espesor del material atravesado por la luz polarizada y  $V$  una constante de proporcionalidad denominada constante de Verdet, característica de cada material.

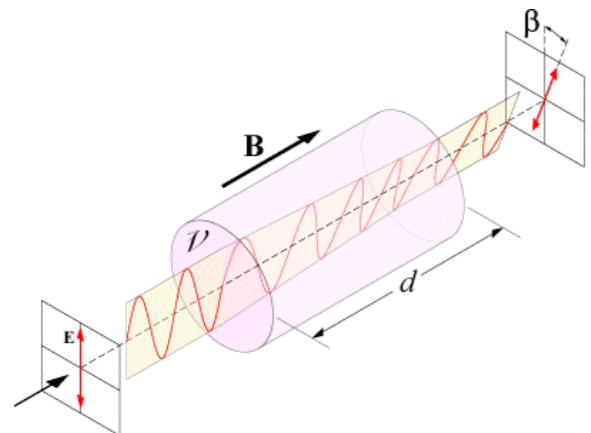


Figura 1. Esquema del Efecto Magneto-Óptico Faraday (MOFE).

La mayoría de los materiales magneto-ópticos existentes en el mercado son vidrios dopados o cristales como el Granate de Galio-Terbio (TGG), que presenta una constante de Verdet de unos  $134 \text{ rad/T}\cdot\text{m}$  a  $632 \text{ nm}$  y un buen comportamiento en las aplicaciones habituales de este tipo de materiales. No obstante, se siguen desarrollando nuevos materiales magneto-ópticos buscando mayores constantes de Verdet. Una de las líneas de investigación más activas en este sentido son los materiales compuestos con una matriz amorfa y transparente que contienen nanopartículas magnéticas em-

bebidas. En este caso, la matriz amorfa aporta la suficiente transparencia para permitir el paso de la luz, mientras que las NPs magnéticas son las que, al orientarse su momento magnético con el campo externo aplicado, interactúan con la luz polarizada, produciendo el efecto Faraday. En principio, la rotación Faraday en este caso no es proporcional al campo sino a la magnetización de las NPs. Sin embargo, al ser las NPs de pequeño tamaño ( $5-15 \text{ nm}$ ), son superparamagnéticas a temperatura ambiente, por lo que presentan coercitividad y remanencia magnéticas prácticamente nulas y una magnetización que varía linealmente con el campo, al menos a campos bajos. Así, para campos aplicados relativamente pequeños ( $<0.3 \text{ T}$ ), se puede considerar que la ecuación (1) sigue siendo válida.

Los materiales masivos compuestos por una matriz de sílice amorfa y NPs de maghemita, obtenidos con anterioridad, presentan constantes de Verdet entre  $1760$  y  $1950 \text{ rad/T}\cdot\text{m}$  a  $780 \text{ nm}$ , es decir, más de un orden de magnitud por encima de las presentadas por los cristales comerciales de TGG, con la ventaja de un coste de fabricación menor. El hecho de que, mediante técnicas sencillas de deposición, como la de inmersión (dip-coating), se puedan preparar láminas delgadas de estos materiales a partir de la vía sol-gel, los hace especialmente atractivos para la integración de los mismos en dispositivos miniaturizados para aplicaciones fotónicas. La imposibilidad de sintetizar las NPs *in situ* por la limitación de la temperatura de tratamiento impuesta por el substrato de vidrio, ha obligado a desarrollar un método de fabricación de láminas delgadas magneto-ópticas basado en el uso de NPs de magnetita previamente sintetizadas por un método clásico de co-precipitación, a partir de sales de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , seguido de un recubrimiento con polietilenimina (PEI) para minimizar su aglomeración. Las NPs de magnetita así obtenidas tienen un tamaño medio de  $5 \text{ nm}$ . Para obtener las láminas magneto-ópticas se preparó un sol de sílice que se utiliza para, mediante recubrimiento por inmersión, obtener una capa de sílice sobre el substrato de vidrio de partida. Tras el secado de esta capa a  $150^{\circ}\text{C}$ , se realizaron varios recubrimientos también por inmersión en una suspensión acuosa ( $5 \text{ mg/ml}$ ) de NPs de magnetita con PEI, que quedaron depositadas sobre la lámina de sílice, como puede observarse en las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de la Fig. 2. Tras cada inmersión en la suspensión de NPs, la lámina se trató a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 10 min para eliminar el agua adsorbida. Se obtuvieron láminas con 2, 4 y 6 inmersiones en la suspensión de NPs, puesto que un mayor número de inmersiones deterioraba la calidad óptica de las láminas. Una vez realizada la deposición de éstas, se procedió a recubrir la lámina con una nueva capa de gel de sílice para sellar su superficie, y se trató finalmente a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 2 h. Los espesores de las láminas se midieron mediante elipsometría, obteniendo valores que oscilan entre  $195$  y  $203 \text{ nm}$  (Tabla I).

Mediante un sistema de medida construido en nuestro laboratorio, se determinó la rotación Faraday en función del campo magnético aplicado de las diversas láminas prepara-

“mediante un sistema de medida construido en nuestro laboratorio, se determinó la rotación Faraday en función del campo magnético aplicado de las diversas láminas preparadas”

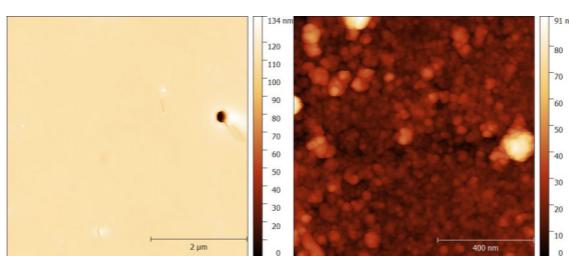


Figura 2. Imágenes de AFM de una lámina delgada de sílice obtenida por recubrimiento por inmersión (izquierda) y de la misma lámina después de haberse recubierto con NPs de magnetita/PEI (derecha).

Tabla I. Espesor de las láminas delgadas fabricadas (obtenido por elipsometría) y constantes de Verdet deducidas de los experimentos de rotación Faraday en función del campo magnético aplicado.

Muestra	Espesor	$V_v \text{ (rad/T}\cdot\text{m)}$
$\text{SiO}_2 + 2 \text{ inmersiones NPs}$	$201 \text{ nm}$	$343,9$
$\text{SiO}_2 + 4 \text{ inmersiones NPs}$	$203 \text{ nm}$	$356,1$
$\text{SiO}_2 + 6 \text{ inmersiones NPs}$	$195 \text{ nm}$	$810,0$

siendo el cociente  $\beta m/B$  la pendiente de la recta de ajuste de la rotación Faraday en función del campo magnético. A modo de ejemplo, en la Fig. 3 se presenta la respuesta magneto-óptica (lineal) de la lámina obtenida con 6 inmersiones en la suspensión de NPs, en el intervalo  $\pm 50 \text{ mT}$ . Como era de esperar la constante de Verdet aumenta al hacerlo el número de inmersiones en la suspensión de NPs, como se observa en la Tabla I, ya que el número de NPs depositadas aumenta con el número de inmersiones realizadas.

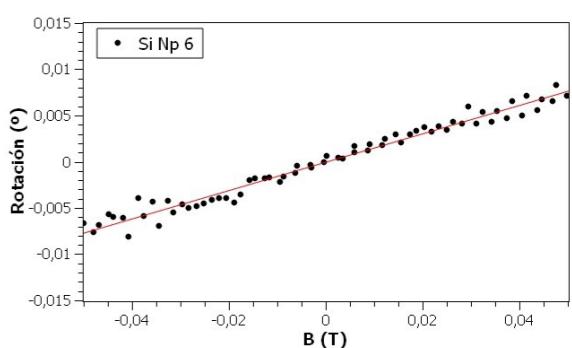


Figura 3. Respuesta magneto-óptica de una lámina delgada de sílice fabricada con 6 inmersiones en la suspensión de NPs de magnetita recubiertas de PEI.

En conclusión, se ha desarrollado un método de fabricación de láminas delgadas magneto-ópticas con estructura de tipo sandwich, empleando la vía sol-gel y la técnica de recubrimiento por inmersión. Estas láminas delgadas se componen de una capa de sílice que se recubre con NPs de magnetita/PEI y se sella con otra lámina de sílice. Se obtienen así láminas delgadas que muestran constantes de Verdet netamente superiores a las mostradas por los cristales comerciales de TGG. De esta manera, el efecto Faraday mejorado que presentan puede emplearse para construir dispositivos sensores del campo magnético y de la corriente eléctrica, así como dispositivos moduladores de la amplitud de la luz, como diodos y circuladores ópticos para sistemas fotónicos.



El Dr. Manuel Domínguez de la Vega se licenció en Química en 1985 por la Universidad de Cádiz. Tras este periodo trabajó en Saginaw/Delco y Tioxide en el departamento de I+D. A finales de 1991 regresó a la Universidad de Cádiz para retomar una Tesis Doctoral que defendió en 1993. En 1995 formó parte de Departamento del Física de la Universidad de Maryland donde se familiarizó con las técnicas y materiales que más usa en la actualidad. En 1997 tomó posesión como Profesor Titular de Universidad en la UCA, donde es responsable del grupo “Magnetismo y Óptica Aplicados”.

## MEJORA DEL SERVICIO DE CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES.

Blanco-Ollero. E, Domínguez-de-la-Vega. M, González-Leal. JM.

Equipo de investigación Magnetismo y Óptica Aplicados Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

La Universidad de Cádiz dispone de infraestructuras y equipamientos con un enorme potencial científico que deben ser aprovechados en beneficio del conjunto de la comunidad universitaria y del entorno social. Estas herramientas e instalaciones forman parte de los Servicios Periféricos de Investigación (SPIs) de nuestra Universidad. A través de este Proyecto Agregador se ha perseguido potenciar y facilitar el uso de los SPIs asociados al IMEYMAT. En este tipo de proyectos deben estar implicados al menos a tres equipos de investigación del Instituto de distintas áreas de conocimiento, y generar sinergias entre ellos, con el fin de fomentar la multidisciplinariedad de los trabajos realizados.

Mediante el proyecto de Mejora del Servicio de Caracterización de Superficies, gestionados por el equipo FQM-335, el IMEYMAT ha querido dar a conocer los servicios disponibles y diseñar un procedimiento que facilite la utilización de éstos por parte de otros investigadores y de potenciales usuarios de nuestro entorno. Para ello, hemos contado con la participación activa de investigadores de todos los grupos de investigación pertenecientes al Insti-

tuto. El proyecto se ha centrado en estudios de elipsometría (ver figuras 1 y 2) y las experiencia acumulada ha ayudado a crear un completo catálogo de SPIs asociados al IMEYMAT. Este catálogo se encuentra disponible en la web del Instituto y en él se pueden consultar los diferentes servicios ofertados, además de otros datos de interés como sus principales características, el personal responsable de cada servicio y las tarifas de cada uno de ellos. En la actualidad, los SPI que el IMEYMAT ofrece están organizados en los siguientes servicios:

Servicio de Técnicas Microscópicas, que cuenta con un equipo electroquímico multifuncional para aplicaciones en el campo de la nanotecnología que permite la caracterización de muestras mediante la obtención del mapa electroquímico de superficies de muestras conductoras y aislantes; un microscopio óptico 3D multimodo que permite la medida de espesores de capas (incluido multicapas), medidas de volumen y área de incrustaciones, poros o cualquier característica superficial, medidas de rugosidades, de texturas, análisis de frecuencias especiales, imágenes 3D en color real de las superficies; un microscopio SEM con

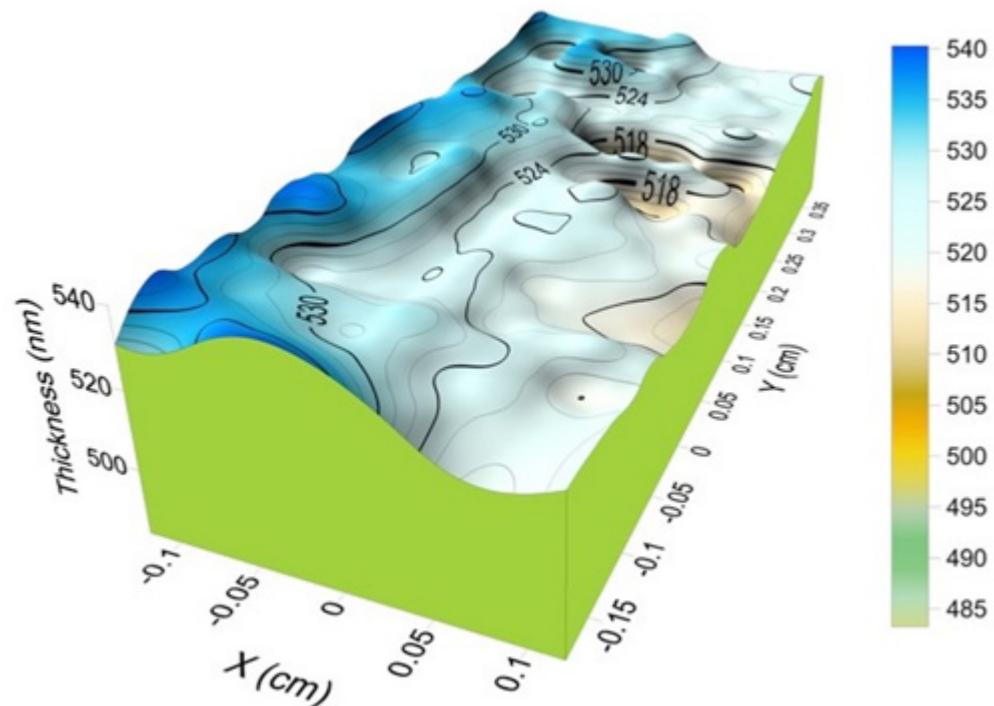


Figura 1. Topografía de una película de GaN crecida sobre sustrato cerámico LTCC realizada por Elipsometría de reflexión. Origen de la muestra: Equipo TEP-120. Esta imagen es parte de un estudio más amplio publicado en la revista *Nature Scientific Reports* en 2018.

*“la implementación de este nuevo procedimiento ha servido para aumentar la visibilidad del IMEYMAT en la comunidad universitaria y en nuestro entorno social”*

cañón de haces de iones focalizados que permiten la preparación de muestras electrón-transparentes, el nano-mecanizado, cortes en el material por ataque iónico, etc.; un microscopio de fuerza atómica que permite la determinación de rugosidad de superficies, determinación de tamaño y forma de estructuras de tamaño nanométrico, y la localización de objetos nanométricos situados sobre una superficie de baja rugosidad.

Servicio de Caracterizaciones Mecánicas y Superficiales, con un perfilómetro mecánico de tipo palpador, para la medida de espesores de capas, rugosidades, texturas y análisis de frecuencias espaciales.

Servicio de Equipamiento Termofísico y Termoquímico, con un medidor de conductividad térmica en materiales para la medida de la conductividad térmica a una tempe-

ratura de medida rápida mediante el método del flujo de calor.

Servicio de Caracterizaciones Magnéticas con un magnetómetro de muestra vibrante, para las medidas de imanación a temperatura ambiente, la determinación de temperaturas de transición magnética; granulometría magnética para estudios de pequeñas partículas metálicas y óxidos magnéticos, medidas de ciclos de histéresis, permeabilidad, etc.

Servicio de Técnicas Espectroscópicas, con un Espectrómetro Raman para el mapeo químico de superficie e imágenes Raman 2D y 3D, identificación de plásticos, caracterización de grafeno y otros alótropos del carbono; un espectrofotómetro UV Vis para el análisis mediante medidas fotométricas, registro de espectros UV/Vis y determinaciones cuantitativas en muestras; un espectrofotómetro UV Vis NIR que permite la realización de espectros de transmisión y reflexión, especular y difusa, de muestras sólidas y líquidas, en el rango de 200-3000 nm de longitud de onda, que además, está equipado con esfera integradora; y por último un Elipsómetro Espectroscópico para la determinación de las constantes ópticas de materiales, tanto masivos, como películas delgadas, realización de medidas de transmittancia, reflectancia y escaterometría.

Los responsables científicos de todos estos servicios son investigadores adscritos a nuestro Instituto. Gracias a las sinergias generadas entre los investigadores pertenecientes a todos los Equipos de Investigación del IMEYMAT, se ha podido establecer un procedimiento general para el uso de los SPIs asociados a este Instituto, en concreto los relacionados con la Caracterización de Superficies.

Con la creación de este procedimiento general tratamos de conseguir un doble objetivo, por una parte, potenciar el uso de los SPIs asociados a nuestro Instituto, y por otra, establecer un procedimiento que facilite el acceso y la utilización de los mismos. La implementación de este nuevo procedimiento ha servido para aumentar la visibilidad del IMEYMAT en la comunidad universitaria y en nuestro entorno social. Además, ha mejorado la calidad de los servicios ofertados y ha ayudado a potenciar el acceso al uso de los servicios de Caracterización de Superficies.

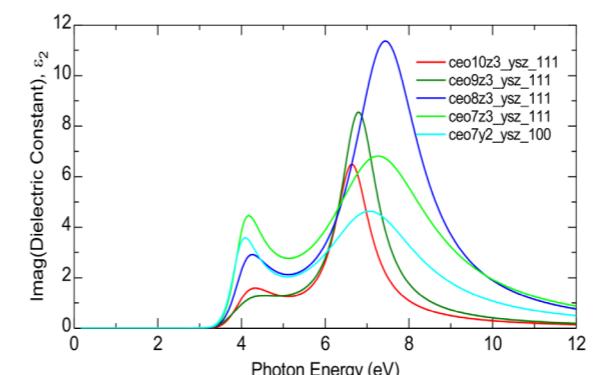


Figura 2. Dispersión de la componente imaginaria de la función dieléctrica de una serie de catalizadores modelo  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ . El desplazamiento hacia el rojo del pico de alta energía está relacionado con la proporción de  $\text{Ce}^{3+}$ . Origen de la muestra: Equipo FQM-334.



El Dr. Eduardo Blanco Ollero se licenció en Química en 1985 por la Universidad de Cádiz, donde también realizó su doctorado, con una Tesis sobre procesado de nuevos materiales, en 1993. En 1997 formó parte del Departamento de Física de UMASS-Boston donde trabajó en la caracterización de las propiedades ópticas no lineales de materiales y en sensores ópticos. Actualmente es responsable de los SPIs de espectrofotometría y elipsometría del IMEYMAT. Desde 2010 es Catedrático en la UCA, donde es director del Departamento de Física de la Materia Condensada.



## Eventos divulgativos en los que el Instituto ha participado durante 2018

### Celebración Jornadas MATMIC Update 2018

Este año se han celebrado las primeras Jornadas MATMIC-Update organizadas por el IMEYMAT y el Programa de Doctorado en Nanociencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de Cádiz. Tuvieron lugar los pasados 21 y 22 de Febrero con el objetivo de exponer la actividad científica más reciente de sus Grupos de Investigación. El evento fue presentado por los doctores Francisco M. Morales, Director del IMEYMAT, y José J. Calvino, Presidente de la Comisión Académica del Programa de Doctorado en Nanociencia y Tecnología de Materiales.

En estas jornadas jóvenes investigadores integrados recientemente en el Instituto mediante programas de excelencia expusieron sus trayectorias así como sus líneas de investigación con el fin de dar a conocer su trabajo y contribuir a abrir nuevas oportunidades de colaboración.

### Ciclo de conferencias:

#### Programa de Doctorado en Nanociencia y Tecnologías de Materiales

El Programa de Doctorado en Nanociencia y Tecnologías de Materiales en colaboración con el IMEYMAT ha organizado durante el curso académico 2017/2018 un ciclo de conferencias en el que han participado investigadores de reconocido prestigio de centros nacionales e internacionales. Estas conferencias han contribuido a enriquecer los conocimientos de investigadores y alumnos del programa de doctorado en los ámbitos de la Nanociencia y de la Ciencia de los Materiales, en el ámbito de la Biotecnología y la Farmacia, o en aspectos tan singulares como la conservación y restauración de monumentos. Algunas temáticas destacadas en este ciclo de conferencias han sido las relacionadas con materiales semiconductores para dispositivos electrónicos y de telecomunicación, sensores, absorbentes y catalizadores, materiales para el acceso a energías limpias, para el tratamiento de emisiones contaminantes, el aumento de eficiencia de las células fotovoltaicas o aplicaciones magnéticas y ópticas.

### Incorporación del Instituto a la Red Española de Nanotecnología (NanoSpain)

Desde el pasado mes de mayo nuestro Instituto forma parte de la Red Española de Nanotecnología (NanoSpain). Esta red, creada hace más de una década, está integrada por más de 3000 investigadores y 374 grupos de investigación de todo el territorio nacional.

Entre sus principales objetivos se encuentra promover el intercambio de conocimiento entre grupos españoles que trabajan en diferentes campos relacionados con la Nanotecnología y la Nanociencia para conseguir fomentar la colaboración entre universidades, instituciones de investigación públicas y privadas, e industria. De esta manera se pretende contribuir en el fomento y la difusión de la investigación y el desarrollo científico en el ámbito de la Nanotecnología. Estas estrategias de cooperación no solo son de carácter nacional, también internacionales especialmente en el entorno de la Unión Europea.

Formar parte de redes de cooperación científicas resulta de vital importancia ya que facilita compartir información y unificar esfuerzos, promoviendo así el avance y el desarrollo científico principalmente en áreas jóvenes o que se encuentran en constante actualización. A través de la cooperación se consigue una mayor difusión y transferencia del conocimiento generado facilitando el aprendizaje, aumentando la capacidad de producción y optimizando las posibilidades de fortalecimiento del área. Además, favorece poner de relieve las tendencias de investigación, focalizar sobre temáticas de interés regional y promover la transferencia de tecnología del sector académico hacia el sector industrial.

### European Summer Workshop: Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials (TEM-UCA)

Durante los días 17 a 21 de Septiembre se ha celebrado la novena edición de la European Summer Workshop: Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials (TEM-UCA) en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz. Este taller organizado por el Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la UCA trata aspectos teóricos y aplicados de las técnicas de Microscopía Electrónica Avanzada en la caracterización de materiales a escala atómica. Cuenta con el patrocinio de instituciones como el IMEYMAT, la Sociedad de Microscopía de España (SME), y empresas como Aname, Thermo Fisher Scientific, Gatan, MultiComp y Protochips, entre otras. Está enfocado a estudiantes de doctorado, investigadores y técnicos interesados en adquirir las habilidades básicas de interpretación y un conocimiento fundamental de las principales técnicas asociadas a la Microscopía Electrónica de Transmisión de Nanomateriales.

En esta edición hemos contado con ponentes invitados de instituciones nacionales e internacionales como Raúl Arenal (Instituto de Nanociencia de Aragón, INA), Hanako Okuno-Vila (CEA Grenoble), Eric Prestat (The University of Manchester) o Daniel Stroppa (Thermo Fisher Scientific). TEM-UCA cuenta con sesiones prácticas en laboratorios en las que los participantes reciben formación sobre diferentes aplicaciones de software en el campo de Microscopía Electrónica de Transmisión. Estas sesiones son impartidas por investigadores pertenecientes a nuestro Instituto como los doctores José Antonio Pérez Omil, Juan José Delgado Jaén, Miguel López Haro, Juan Carlos Hernández Garrido, Susana Trasobares Llorente, Ana Belén Hungría Hernández y José J. Calvino Gámez. En estos laboratorios los principales temas tratados son la microscopía electrónica de alta resolución (HREM), el procesamiento de imágenes y simulaciones de imágenes, el modelado de nanopartículas, la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) y la tomografía de electrones.

### Noche Europea de los Investigadores

Desde el año 2005 se celebra de manera simultánea en más de 250 ciudades europeas La Noche Europea de los Investigadores. Este proyecto es promovido por la Comisión Europea como parte de las Acciones Marie Skłodowska-Curie, dentro del programa Horizonte 2020. Tiene por objetivo acercar la Ciencia y las personas que investigan al público en general, demostrando de una forma práctica y lúdica la relación entre investigación y vida cotidiana. En la última edición, septiembre de 2018, nuestro Instituto organizó los talleres “Las diversas escalas de la materia” en el que se explicó cómo son y cómo funcionan los microscopios electrónicos, y qué tipo de estudios científicos se pueden hacer en los mismos, y “El mundo Nano - Cómo funciona una impresora 3D: fabricando desde cero todo lo que puedas imaginar”. El evento tuvo lugar en la Plaza del Arenal y en el Conjunto Monumental del Alcázar en Jerez de la Frontera, donde se organizaron más de 75 actividades entre talleres, microencuentros, catas y exposiciones, en las que participaron más de 400 investigadores y un centenar de voluntarios. Esta iniciativa va creciendo año tras año, aumentando el número de asistentes, en nuestra ciudad acudieron cerca de 8000 personas que pudieron conocer más de cerca las actividades que se desarrollan en la Universidad de Cádiz y disfrutar una noche con la Ciencia.

