

# LOS ÓXIDOS NO-ESTEQUIOMÉTRICOS: ESOS MATERIALES CON INTERESANTES Y NUEVAS PROPIEDADES <sup>1</sup>

**Palabras clave:** Óxidos no-estequiométricos; Óxidos con magnetorresistencia colosal; Superconductores de alta temperatura crítica; Celdas combustibles de óxido sólido.  
**Key words:** Non stoichiometric oxides; Colossal magnetoresistance oxides; High temperature superconductors; Solid oxide fuel cell.

En tiempos en que el progreso tecnológico se asocia a las biociencias, a la nanotecnología y a las TICs, a veces nos olvidamos que los materiales inorgánicos –que pueden ser nanométricos o no- exhiben una multitud de propiedades novedosas que también son la base de importantes tecnologías



## Alberto Caneiro

Profesor Emérito Instituto Balseiro – YPF Tecnología (Y-TEC)

alberto.caneiro@ib.edu.ar  
albertocaneiro@gmail.com

<sup>1</sup> Editor asignado: **Miguel A. Blesa**

### ■ LOS ÓXIDOS NO-ESTEQUIOMÉTRICOS: ESOS MATERIALES CON INTERESANTES Y NUEVAS PROPIEDADES

Cuando recibí la carta de invitación para publicar en “Reseñas” agradecí y sentí que se me daba la oportunidad de mirar hacia atrás, recordar, dar un testimonio y analizar hechos o hitos que de alguna manera definieron o moldearon mi trayectoria profesional.

Esta escritura será distinta a la de papers científicos y, seguramente, una de las últimas oportunidades de escribir una publicación.

Esto es particularmente importante ya que, si bien actualmente desarrollo una intensa actividad pro-

fesional, soy consciente de estar en la última etapa de mi carrera.

Las razones por las cuales elegí una carrera científica son varias, pero también en mi caso particular se presentaron hechos fortuitos que determinaron que la misma sea la que trataré de describir.

Nací en San Juan en 1950, hijo de un padre inmigrante español y de una madre hija de españoles. Pertenesco a la última generación de hijos de inmigrantes europeos.

Mi padre llegó solo en 1925 a Argentina con 18 años y se dedicó al comercio. En la Argentina de su época y la de mi adolescencia era evidente el ascenso social para

aquellos que podían acceder a la Universidad y obtener un título de grado.

Para mis padres su máxima prioridad fue que sus hijos accedieran a la mejor educación.

He tenido el privilegio de haber recibido en todos los niveles educación pública y gratuita. Asistí a la escuela primaria “Domingo Faustino Sarmiento” de la ciudad de San Juan, y hoy recuerdo con nostalgia que a la escuela pública concurrían alumnos de todos los niveles sociales.

Para la escuela secundaria la elección fue la Escuela Industrial Domingo Faustino Sarmiento, de-

pendiente de la Universidad Nacional de Cuyo.

Luego de los dos años básicos de la Escuela Industrial elegí la orientación Técnico Mecánico Electricista y allí creo que se manifestó en plenitud mi vocación por la Ciencia o la Ingeniería, no bien diferenciadas para mí a esa edad.

La educación recibida en la Escuela Industrial fue notable. Matemáticas, Geometría Descriptiva y Termodinámica fueron los cursos que más me cautivaron. La conversión de calor en trabajo, el segundo principio de la termodinámica y distintos ciclos de máquinas térmicas eran conceptos que manejaba con solvencia gracias a la educación brindada por un profesor excepcional como fue el Ingeniero Maradona.

Para la etapa Universitaria decidí estudiar Ingeniería Mecánica Electricista en la Universidad Nacional de Córdoba ya que entendía que el plan de estudio de esa Facultad estaba más orientado a Ingeniería Mecánica que el de Ingeniería Electromecánica de la Universidad Nacional de Cuyo.

Durante primero y segundo año cursé y rendí las materias básicas. El tercer año comenzaban las materias de la especialidad. Allí me di cuenta de que la carrera de Ingeniería Mecánica tal como estaba estructurada no respondía a mi inquietud por conocer los fundamentos físicos, sino que la misma estaba más enfocada a la descripción de procesos y procedimientos.

Sentía más afinidad por la formación que recibían los estudiantes del IMAF (Instituto de Matemática Astronomía y Física) pero ya cursando cuarto año pensé que era como comenzar de nuevo.

Un hecho absolutamente fortuito ocurrió en Julio de 1972 cuando por azar conocí en Córdoba al Dr. Luis Masperi, en ese entonces vicedirector del Instituto Balseiro (IB). Le comenté mi inquietud por la física y me sugirió que enviara mis antecedentes al IB, que serían analizados por el "Consejo de Estudios" (actual Consejo Académico) y que en caso de ser evaluados positivamente, existía la posibilidad de que el Instituto me admitiera "sin beca" ya que las 15 de CNEA habían sido otorgadas.

El Consejo de Estudios consideró que podía ser alumno no becado del IB y con el apoyo económico de mis padres me trasladé a Bariloche. Sin embargo, apenas llegado a Bariloche, Arturo López Dávalos (<https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-2-no-2-2014/>) me llevó a su oficina y me dio tres ejercicios a resolver, equivalentes a los exámenes habituales de ingreso al IB. Los resolví y el 1 de agosto de 1972 comencé a estudiar física en el Instituto Balseiro. Un par de meses después, dos alumnos regulares renunciaron al IB dejando sus becas e inmediatamente cambié mi estatus al de alumno becado.

Comienzo difícil en el IB ya que los cursos de Mecánica y Matemáticas estaban orientados a la resolución de problemas, hábitos que yo no había adquirido en mi formación previa. A mitad de cuatrimestre pude entrar en ritmo, resolver problemas y disfrutar del conocimiento que recibía. Mi profesor de Mecánica, Arturo López Dávalos, contrastaba en lo formal con lo que yo conocía, ya que vestía de manera totalmente informal y tenía un trato directo con sus alumnos. Cuánta física se pude aprender en el IB con profesores excepcionales en materias teóricas y en experimentales!!!

Mi trabajo final de carrera, denominado "Trabajo especial," estuvo dirigido por el Dr. Tomás Buch (<https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-8-no-3-2020/>) y correspondió a un estudio de carbones para teléfonos de ENTEL, dentro del programa de Investigación Aplicada dirigido por el Dr. Conrado Varotto (<https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-7-no-3-2019/>).

### ■ COMIENZO DE MIS ACTIVIDADES DE INVESTIGACIÓN, EL CABY LA CNEA DE LOS 70.

El entorno en el cual uno ha desarrollado sus actividades de investigación está estrechamente ligado al origen y la historia del lugar de trabajo.

El comienzo de las actividades de investigación del Centro Atómico Bariloche sobre fines de los 50 se organizó en torno a Divisiones las cuales realizaban fundamentalmente investigación básica. A partir de pequeños grupos de investigación, varios de ellos asistidos por expertos extranjeros se fueron consolidando Divisiones como la de Metales, Bajas Temperaturas, Neutrones y Reactores, Resonancias Magnéticas, Partículas y Campos y Teoría del Sólido.

Se puede decir que en todas ellas hubo un trabajo de pioneros que permitió consolidar grupos y líneas de investigación partiendo de cero. Las actividades de investigación que se fueron desarrollando tuvieron un fuerte impacto nacional e internacional que dieron prestigio a la Institución. Este espíritu pionero quedó arraigado en los investigadores del CAB-IB y tuvo mucho que ver con las actividades que me a mí tocaron realizar también desde cero en la propuesta de tesis que recibí en 1976.

Me recibí en diciembre de 1975 y a sugerencia de Luis Masperi solicité una beca a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) para el Centro Atómico Bariloche (CAB). Sin embargo, por los difíciles momentos que atravesaba el país, en CNEA no se tomaban decisiones y la beca solicitada recién se me otorgó en mayo de 1976.

Sobre la segunda mitad de la década del 70, la CNEA toma un gran impulso con el relanzamiento del Plan Nuclear Argentino y la decisión de construir la tercera central nuclear, Atucha 2 sumada a la construcción en ejecución en esos momentos de la Central Nuclear Embalse. El Plan Nuclear Argentino en estrecha colaboración con la República Federal Alemana preveía la construcción de cuatro centrales nucleares de uranio natural. Esa decisión llevó a construir la Planta Industrial de Agua pesada (PIAP) e instalaciones necesarias para tener el control del ciclo del combustible nuclear. Paralelamente la CNEA con INVAP desarrollan la tecnología de enriquecimiento de uranio mediante difusión gaseosa en Pilcaniyeu.

La gran actividad nuclear en CNEA y el alto presupuesto para poder ejecutarla tuvieron un alto impacto en la Investigación Básica ya que permitieron consolidar líneas de investigación, adquisición de equipamiento y construcción de grandes facilidades experimentales como fue el acelerador TANDAR en el Centro Atómico Constituyentes y el reactor de investigaciones RA6 en el Centro Atómico Bariloche.

En ese contexto prosperó en 1976 una propuesta del Dr. José Pablo Abriata de desarrollar un laboratorio de termodinámica de óxidos de interés nuclear, la cual tomé conocimiento y me pareció sumamente atractiva.

Sobre fines de 1976 me incorporé al incipiente grupo de termodinámica integrado por José Luis Spino y Abriata. José Luis Spino se había recibido un par de años antes que yo y compartimos con mucho entusiasmo los primeros años del proyecto de construir desde cero un laboratorio de termodinámica de alta temperatura de óxidos. Las propiedades termodinámicas de alta temperatura de los óxidos de interés nuclear fue un tema relevante en la década del 60 y 70 con una intensa actividad de investigación en Laboratorios Nacionales, Centros de Investigación y Universidades, en EE.UU., Alemania, Francia, Inglaterra, entre otros.

Los óxidos de uranio y óxidos mixtos son los combustibles de los reactores nucleares que operan a alta temperatura y soportan fuertes gradientes de temperatura. El conocimiento de sus propiedades termodinámicas es esencial para predecir, entre otras cosas, su interacción con la vaina (*cladding*) que los contiene y su comportamiento ante accidentes por pérdida de refrigerante (LOCA, *Loss of Coolant Accident*). El estudio de las propiedades termodinámicas de los óxidos de interés nuclear era un viejo anhelo de CNEA que, por diversas razones, nunca llegó a materializarse. Los óxidos de interés nuclear, como por ejemplo el  $\text{UO}_{2+x}$ , son no-estequiométricos lo que significa que a alta temperatura pueden variar su contenido de oxígeno manteniendo su fase (estructura cristalina). La variación del contenido de oxígeno va acompañada por la formación de defectos en la estructura (intersticiales de oxígeno, vacancias de oxígeno, asociaciones de defectos, etc.), la consecuente variación del estado de oxidación formal del U y por consiguiente de sus propiedades. Para controlar la estequiometría de oxígeno a alta temperatura es necesario controlar en una atmósfera gaseosa la presión parcial de

oxígeno ( $p\text{O}_2$ ). El control de la  $p\text{O}_2$  fue la primera tarea que se me encomendó como becario. Abriata, mi director de Tesis, era consciente que si no controlábamos la  $p\text{O}_2$  nada podríamos hacer en esta temática. Sin duda, el control de la  $p\text{O}_2$  y por consiguiente del potencial químico de oxígeno " $m\text{O}_2$ " conjuntamente con la temperatura son las variables esenciales que permiten controlar la composición de los óxidos no-estequiométricos. Si se determina la  $p\text{O}_2$  de equilibrio y el contenido de oxígeno se obtiene valiosa información termodinámica, con la cual se puede acceder a los diagramas de fase y a la estructura de defectos. Esta actividad de investigación en óxidos de interés nuclear, pionera en Argentina, y las facilidades que luego se implementaron, abrieron la puerta a posteriori para el estudio en Bariloche de otras familias de óxidos no-estequiométricos.

El grupo de termodinámica comenzó de cero sin infraestructura experimental. El acceso a literatura nos permitió identificar técnicas importantes las cuales debíamos implementar en Bariloche. Una de ellas, fue la termogravimetría en atmósfera de oxígeno controlada. Para ello se requería una termobalanza y un sistema de mezcla de gases que permitiese variar la  $p\text{O}_2$  varios órdenes de magnitud. Identificamos un laboratorio francés en Grenoble, referente en electroquímica del sólido, donde se habían desarrollado bombas y sensores electroquímicos de oxígeno.

#### ■ PRIMERA ESTADÍA DE LARGA DURACIÓN EN EL EXTRANJERO

Tres años después de obtener mi beca de CNEA, gracias a una beca del Gobierno Francés, pude realizar entre 1979 y 1980 una estadía de 10 meses en el *Laboratoire d'Énergetique et Electrochimie du*

*Solide* de Grenoble (LEESG). Este laboratorio era el único en Francia dedicado a la electroquímica de sólidos.

Mi *advisor* en Grenoble fue Jacques Fouletier, un joven y brillante investigador con una amplia experiencia en sensores electroquímicos de oxígeno. La estadía de 10 meses fue muy fructífera ya que demostramos que el conjunto bomba-sensor electroquímico de oxígeno, permitía controlar la actividad de oxígeno en gases en 27 órdenes de magnitud con una altísima precisión. Como producto de esa estadía, de un intenso trabajo y estimulante ambiente laboral y, de la generosidad de Jacques Fouletier, se publicaron dos *papers* en ese periodo y otras dos publicaciones posteriores. Lo más importante era que había aprendido, que sabía cómo construir bombas y sensores electroquímicos, y que íbamos a disponer en Bariloche de una técnica única.

## ■ REGRESO A ARGENTINA Y LA TESIS DOCTORAL

A mi regreso a Bariloche en marzo de 1980, ya había arribado al CAB la electrobalanza Cahn 1000, adquirida para construir una termobalanza. La electrobalanza Cahn 1000 era en su momento la mejor balanza que existía en el mercado, con una sensibilidad de 1  $\mu\text{g}$  y la posibilidad de trabajar con muestras de hasta 100 g. Su costo en ese momento fue de U\$S 25000.

Durante 1980 comencé a construir una termobalanza con el apoyo del Ing. Pedro Bavdaz y la ayuda de técnicos de los talleres de tornería y vidrio del Centro Atómico Bariloche.

La termobalanza fue diseñada con un horno simétrico, de modo tal que la muestra y la referencia estuviesen en similares condiciones de

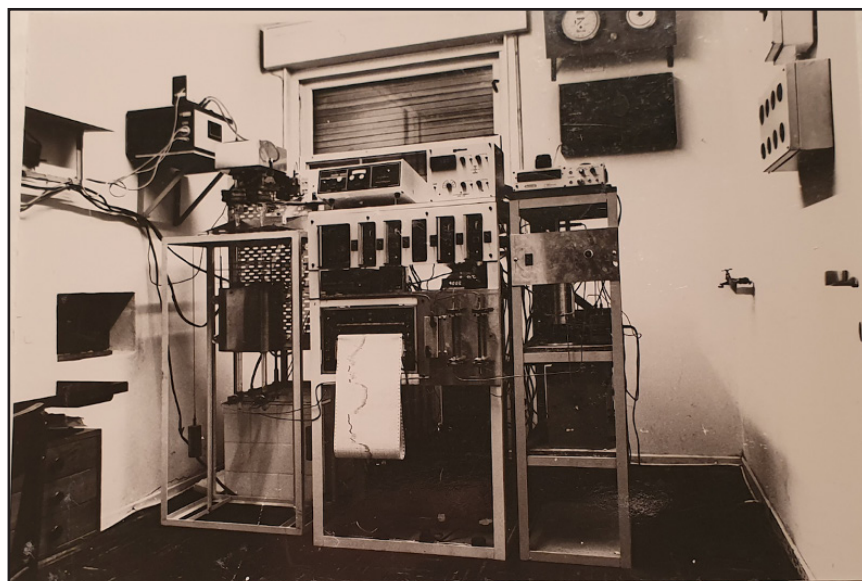
temperatura y atmósfera. Esto permitía compensar *buoyancy* (empuje de Arquímedes) y efectos de arrastres de flujo, los cuales podían producir efectos de masa aparente de hasta dos órdenes de magnitud mayores que la sensibilidad de la electrobalanza. Asimismo, se termostatóizó el cabezal de la balanza y la sala de medición con lo cual se logró un *drift* menor a 10  $\mu\text{g}$  durante semanas para una muestra de 1 g a 1000 °C.

Durante una visita de Jacques Fouletier a Bariloche en julio de 1981 realizamos las primeras mediciones con la termobalanza en el sistema Uranio-Oxígeno, en la región cercana a  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Las mediciones se realizaban a temperatura constante (isotermas) y se buscaba el equilibrio con atmósferas de oxígeno de  $\text{pO}_2$  controlada. Utilizando 1 gramo de muestra podíamos detectar variaciones en la relación O/U dentro de  $\pm 10^{-4}$ .

Así se pudo resolver un pequeño loop de histéresis a 900 °C en el sistema U-O lo que nos motivó a publicar un *paper* en *Review of Scientific Instruments* (Caneiro y col. 1982).

El loop de histéresis sugería la presencia de dos fases en un rango de composición muy estrecho cercano a  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Las dos fases involucradas se encontraron bajando la temperatura lo que permitió resolver el diagrama de fases del sistema U-O en el rango  $2,61 < \text{O/U} < 2,67$  y completar mi trabajo de tesis doctoral, la cual fue defendida en octubre de 1983.

La primera publicación que escribimos sobre el U-O, una *letter* en el *Journal of Nuclear Materials*, recibió un elogioso *comment* de un prestigioso investigador hindú M.S. Chandrasekharaiah (Caneiro y col. 1983). Esto indicaba que teníamos un sistema termogravimétrico úni-



**Figura 1:** Antigua foto (1983) de termobalanza. Se observa el horno simétrico y los dos tubos de cuarzo que alojan la muestra y una referencia. En el borde superior izquierdo se observa un baño termostático conectado al cabezal de la electrobalanza. En el centro se ve un rack con un programador de temperatura, controladores y un graficador con registro de papel. En el rack de la derecha están alojados el sensor y la bomba electroquímica de oxígeno.

co de alta resolución para realizar detallados estudios de diagramas de fases y controlar el contenido de oxígeno en óxidos que presentaran no-estequiometría de oxígeno.

Nuestra *letter* del *Journal of Nuclear Materials* fue el primer trabajo publicado en CNEA sobre propiedades termodinámicas de óxidos de interés nuclear a alta temperatura.

Mi tesis comenzó en 1976 y terminó en 1983, lo cual hoy es considerado un periodo de tiempo demasiado prolongado. Como becario del CONICET hoy no hubiese podido haber sobrevivido. Sin embargo, en esa época estaba todavía latente el espíritu de los pioneros, quienes construyeron desde cero prestigiosos laboratorios. Los equipos en general se desarrollaban y armaban en el CAB con un importante apoyo de personal técnico y talleres mecánicos, de electrónica y de vidrio. Un gran Director del CAB-IB, el Dr. Arturo López Dávalos una vez me dijo: *“Lo más importante son los recursos humanos, luego los laboratorios y por último los edificios”*

En los años posteriores a mi tesis se descubrieron nuevos materiales y nuevas propiedades en óxidos no-estequiométricos tales como la superconductividad de alta temperatura crítica (HTc), la magnetorresistencia colosal en perovskitas (manganitas) y la conductividad mixta para electrodos de celdas combustibles de óxido sólido (SOFC). La termobalanza con control de la presión parcial de oxígeno fue la técnica clave que nos permitió incursionar en el estudio de estas nuevas familias con nuevas propiedades.

Sin embargo, la termobalanza era la única técnica que disponíamos para abordar estos sistemas. No había en el Centro Atómico Bariloche un difractor automático y la

experiencia en difracción de polvos era muy limitada, existiendo solo un difractor no automático en el que los difractogramas quedaban registrados en papel. La información estructural que era necesaria para acompañar a las mediciones termodinámicas no se podía obtener. En particular, para el estudio de óxidos no-estequiométricos se necesitaba la difracción de polvos a alta temperatura y atmósfera de oxígeno controlada. Así como para mí fue casi una obsesión desarrollar una termobalanza única en su tipo, ya que mi tesis dependía de ella, también entendí que si queríamos que el Centro Atómico Bariloche-Instituto Balseiro (CAB-IB) fuese competitivo en Ciencia de Materiales debíamos incorporar otras técnicas experimentales. Estas técnicas debían estar abiertas a todos los usuarios y no estar monopolizadas por un solo grupo o laboratorio.

¡La caracterización de los materiales es esencial para entender sus propiedades! ¡Conocer el grado de organización en sus distintas escalas es lo que permite correlacionar y entender sus propiedades!

La apuesta de CNEA y del CAB por la formación de RR.HH. me permitió continuar con mi formación en el extranjero como lo comentaré en las otras tres estadías de larga duración que realicé en Europa. Durante las mismas no solo conocí otros centros de investigación y tuve la posibilidad de interactuar con prestigiosos investigadores, sino también pude traer al país nuevas ideas, técnicas y sistemas de estudios para ser implementados en Bariloche.

## ■ SEGUNDA ESTADÍA DE LARGA DURACIÓN EN EL EXTRANJERO

La difracción en muestras a alta temperatura en atmósfera controlada fue la segunda meta que me propuse

como desarrollo experimental. Sin duda a la información termodinámica que se obtenía con la balanza había que complementarla con la información de la estructura cristalina. Con esta motivación realicé una estadía postdoctoral en el *Kernforschungszentrum Karlsruhe* (KFK) entre febrero de 1984 y abril de 1985. La misma estuvo enmarcada en el convenio Argentino-Alemania sobre el cual se relanzó el plan nuclear y la construcción de Atucha 2.

En el KFK trabajé en la utilización del método sol-gel para encapsular residuos radioactivos simulados. Sin embargo, no fue posible trabajar y adquirir experiencia en difracción de rayos-X a alta temperatura. A pesar de ello, hubo una enseñanza muy valiosa de esta estadía en el *Institut für Material und Festkörperforschung* (IMF) del KFK y fue que no solo la difracción de rayos-X era fundamental para el estudio de materiales, sino también la microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis elemental (EDS, WDS).

## ■ REGRESO A ARGENTINA Y LA MICROSCOPIA SEM

Si bien el incipiente laboratorio de termodinámica nació para estudiar óxidos de interés nuclear, esta actividad temática lamentablemente no pudo ser consolidada. Se hubiesen requerido decisiones institucionales y un fuerte apoyo para generar un proyecto ambicioso que aglutine investigadores y estudiantes en esta temática.

Por lo tanto, a mi regreso a Argentina y con solo la termobalanza como única técnica experimental realicé mediciones en el sistema binario W-O y mediciones de densidad en la transformación martensítica de Cu-Zn-Al, lo cual dio lugar a publicaciones.

La tarea en la que creí que podía aportar al CAB-IB fue la de trabajar para implementar facilidades de caracterización de materiales como es el caso de la microscopía de barrido y el análisis elemental.

En el CAB había un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips 300 adquirido a comienzos de los 70, pero no había ningún SEM y en el Departamento de Física Aplicada ya existía la inquietud de adquirir uno.

Me dediqué a la tarea de definir el SEM para Bariloche con la ayuda del Dr. M.S. Chandrasekaran, investigador de CNEA en el CAB-IB.

En 1986 se realizó la licitación y se adjudicó a Philips el SEM Philips 515 con espectrómetros EDS y WDS. En su momento, fue el SEM mejor equipado del país, no solo en cuanto a hardware sino también a software.

### ■ TERCERA ESTADÍA DE LARGA DURACIÓN EN EL EXTRANJERO

Hacia fines de 1986 recibí una invitación para realizar una estadía en el *Laboratoire d'Ionique et Electrochimie du Solide* de Grenoble (LIESG), que era el mismo LEESG en el cual yo comencé mi tesis doctoral. En el LIESG trabajé en el método sol-gel para sintetizar NASICON (*Na Super Ionic CONductor*), compuesto propuesto por H. Y-P Hong que era el mejor conductor iónico por Na<sup>+</sup> con conductividad tridimensional. La finalidad era la de obtener muestras de alta densidad y desarrollar sensores de Na en sangre. Durante la estadía de 18 meses fui docente (*Maitre de Conference* de la *Université Joseph Fourier*) e investigador invitado del CNRS (*poste rouge* para investigadores extranjeros).

Durante esta estadía se reportó el descubrimiento de superconductividad de alta temperatura (HTc) en  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$  por J. G. Bednorz y K. A. Müller, lo cual generó una intensa actividad de investigación en todo el mundo. y en particular en Bariloche. Estos óxidos pudieron ser rápidamente sintetizados en Bariloche y confirmar la presencia de superconductividad.

Sin embargo, estos nuevos materiales plantearon nuevos desafíos: eran óxidos, era necesario contar con técnicas de síntesis y de caracterización de materiales y, fundamentalmente, su microestructura jugaba un papel esencial. Era necesario disponer de muestras de alta calidad y bien caracterizadas. Si bien en el CAB-IB había experiencia en síntesis de cerámicos y en medición de propiedades superconductoras, no estaban aún disponibles técnicas de caracterización de rutina tales como SEM y XRD.

### ■ REGRESO A ARGENTINA, ¡LA SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA! ¡¡¡UN CAMBIO DE PARADIGMA!!!

La actividad en superconductores de alta temperatura crítica, un verdadero "hot topic", tomó un gran impulso en el CAB.

Para ello fue muy importante contar con las capacidades necesarias para sintetizar óxidos multicomponentes y además tener las técnicas para detectar la presencia de superconductividad. Esto pudo hacerse mediante la cooperación horizontal de distintos laboratorios del CAB, tales como los de Bajas Temperaturas, de Física Aplicada y Resonancias Magnéticas. La irrupción de los HTc mostró que estos materiales planteaban nuevos desafíos. Ya no se buscaban materiales ideales para estudiar

sus propiedades, sino que ahora las propiedades interesantes aparecían en cerámicos multicomponentes, que tenían defectos, bordes grano y por consiguiente su microestructura jugaba un papel esencial en sus propiedades físicas

Por otro lado, los laboratorios del CAB tenían alta experiencia en distintas técnicas, pero entre ellos no había gran interacción. Los HTc mostraron que era necesaria la cooperación horizontal donde cada uno aportara en su campo de experiencia. ¡¡¡Apareció en el CAB-IB un proyecto aglutinante!!!

La CNEA de alto presupuesto ya había dejado de existir en este período y era difícil encarar nuevos proyectos que necesitaban financiamiento. Sin embargo, los HTc y los resultados que se obtenían en Bariloche generaron el apoyo directo del Presidente Raúl Alfonsín desde la Presidencia de la Nación creándose el Programa de Superconductividad, el cual contó con un significativo financiamiento durante varios años.

Mi tarea principal a mi regreso de Grenoble, a mediados de 1988, fue dedicarme a implementar facilidades de caracterización tales como poner operativo el SEM Philips 515 adquirido a fines de 1986 y a organizar un sistema de servicios abierto a todos los usuarios del CAB y externos. Mediante el apoyo del Dr. Francisco de la Cruz (<https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-1-no-1-2013/>) quien lideraba el programa de superconductividad del CAB, se comenzaron las gestiones para poner operativo un difractor Philips PW 1700. Para ello, se adquirieron dos nuevos goniómetros, uno para difracción de polvos a temperatura ambiente y otro para instalar una cámara de alta temperatura. Con este equipo,

por primera vez en Bariloche, se pudieron coleccionar difractogramas para ser refinados mediante el método Rietveld, se pudieron estudiar transiciones de fase en temperatura y atmósfera controlada y se pudieron caracterizar películas delgadas y multiredes. El Philips 515 y el XRD PW 1700 formaron parte de una sección de caracterización de materiales que años después se transformó en una División y actualmente es el Departamento de Caracterización de Materiales del CAB. Este vital equipamiento dio soporte a varias líneas de investigación del CAB-IB y también a usuarios externos. Para formar personal y usuarios, en su comienzo se realizaron cursos dados por investigadores visitantes, el Dr. Francois Louchet y Jacques Garden del *Institut National Polytechnique de Grenoble* (INPG) para microscopía electrónica y el Prof. Oscar Piro (<https://aargentnapcias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-4-no-2-2016/>) de la Universidad Nacional de la Plata para difracción de rayos-X.

Los superconductores de alta temperatura (HTc) son cupratos que pueden variar su contenido de oxígeno, el cual va acompañado por un cambio del estado de oxidación formal del Cu y, consecuentemente, en la concentración de portadores electrónicos. Este cambio de la no-estequiometría de oxígeno modifica sus propiedades superconductoras. El primer sistema que decidimos estudiar fue el compuesto  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ , donde  $\delta < 0$  corresponde a la formación de vacancias de oxígeno y  $\delta > 0$ , a intersticiales. En la literatura se indicaban distintos valores para el contenido de oxígeno para este compuesto y resultaba muy difícil correlacionar el contenido de oxígeno con la respuesta superconductoras. La primera publicación de nuestro laboratorio sobre este compuesto mostró, mediante medicio-

nes termogravimétricas a 1173 K, que las variaciones del contenido de oxígeno estaban relacionadas con la formación de una fase metaestable minoritaria con estructura perovskita de composición  $\text{La}_{6.75}\text{Sr}_{1.25}\text{Cu}_8\text{O}_{20-\epsilon}$  cuya concentración dependía del método de síntesis.

Este artículo y otro posterior mostraron la complejidad de estos óxidos multicomponentes, con presencia de fases secundarias inducidas en el proceso de síntesis y densificación, y la dificultad de poder correlacionar el contenido de oxígeno con las propiedades físicas.

Mediante una colaboración con el LIESG de Grenoble también abordé otro tipo de materiales como las perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  con  $x = 0,19, 0,3$  y  $0,5$ . Estas perovskitas son los materiales de cátodo de las celdas combustibles de alta temperatura (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) y el objetivo era analizar la estructura de defectos en función de la concentración de Sr y correlacionarla con la respuesta como material de electrodo. Las mediciones termodinámicas permitieron cuantificar y mostrar que el aumento en la concentración de Sr genera vacancias de oxígeno que aumentan la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. El trabajo Hammouche y col. 1991 fue el primero que mostró conductividad mixta en  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  mi primer trabajo en materiales para *Fuel Cells* y mi primero desde Argentina en colaboración con laboratorios extranjeros. El artículo publicado en el *J. Electrochem. Soc.* tuvo un alto impacto, recibiendo más de 200 citas.

#### ■ CUARTA ESTADÍA DE LARGA DURACIÓN EN EL EXTRANJERO

En 1990 recibí una invitación de la Profesora María Vallet Regi y del Profesor José María González Cal-

bet para realizar una estadía en la Universidad Complutense de Madrid dentro del programa de estadías sabáticas de dicha Universidad. En setiembre de 1990 viajé a Madrid por 18 meses siendo ésta mi cuarta estadía de larga duración en el extranjero. María Vallet Regi (Marita) tenía gran experiencia en síntesis de perovskitas y estructuras relacionadas (fases de Ruddlesden-Popper) y José María González Calbet (José), en microscopía electrónica. Marita y José querían que yo les ayudara a implementar facilidades termogravimétricas para controlar la estequiometría de oxígeno en óxidos de metales de transición y, a su vez, darme la oportunidad de aprender microscopía TEM aplicada al estudio de óxidos. La Universidad Complutense de Madrid tenía un moderno centro de microscopía electrónica con varios microscopios electrónicos y un excelente laboratorio de preparación de muestras. Entre estos microscopios se contaba con dos TEM para materiales, uno de ellos un Jeol 2000 FX y el otro, un Jeol 4000 EX de alta resolución (1.7 Å). En el Laboratorio de Magnetismo Aplicado "Salvador Velayos," de reciente formación y producto de un acuerdo entre la Universidad Complutense de Madrid y RENFE, donde José y Marita eran miembros, colaboré implementando dos sistemas termogravimétricos para preparar muestras con contenido de oxígeno controlado. El objetivo de Marita y José era controlar la estequiometría de oxígeno en niquelatos del tipo  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  para estudiar cómo se acomodaban los defectos de oxígeno (vacancias e intersticiales) en la estructura dando lugar a distintos tipos de superestructuras ordenadas. Las superestructuras que se obtienen por ordenamiento de vacancias o intersticiales de oxígeno dan lugar a reflexiones de superestructura en los diagramas de difracción de electrones, lo cual no es posible o

difícilmente observable mediante difracción de rayos-X. Colaboré con el trabajo de tesis de doctorado de María José Sayagues asistiendo con la preparación de muestras con contenido de oxígeno controlado que luego analizábamos con TEM mediante SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) y HRTEM (*High Resolution Electron Microscopy*). El grupo de José y Marita era muy activo e hicieron que mi estadía muy agradable y altamente productiva. La misma me permitió no solo trabajar utilizando microscopía TEM de última generación, sino también entender la valiosa y relevante información que se puede obtener con esta técnica en estudios microestructurales de óxidos no-estequiométricos.

## ■ REGRESO A ARGENTINA, LOS HTc

Cuando regresé al CAB-IB a principios de 1992 era consciente que de ahora en más debía desarrollar mis actividades en el CAB-IB y aportar toda la experiencia recogida. ¡¡¡Sin saberlo, lo mejor de mi carrera profesional estaba por comenzar!!!

El CAB y CNEA me habían estimulado y permitido realizar cuatro estadías de larga duración en el extranjero conservando mi posición en CNEA, en total algo más de 5 años, las cuales fueron esenciales para mi desarrollo profesional.

En este regreso retomé las actividades de investigación en óxidos superconductores de alta temperatura crítica (HTc).

El ambiente de trabajo en el CAB-IB en HTc era muy estimulante con seminarios periódicos y workshops. Una gran parte del equipamiento adquirido estuvo abierto pudiendo ser utilizado por todos los investigadores y estudiantes que participaban en el programa. Así por ejemplo pue-

de mencionarse el SEM Philips 515, susceptómetros ac, el XRD PW1700 operativo en 1994 y el susceptómetro dc SQUID adquirido en 1994. Esta infraestructura fundamental, funcionando de manera abierta nos permitió, en nuestro grupo, cubrir lo que entendíamos eran las tres etapas esenciales en las investigaciones en materiales: síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de interés. A mi entender esto representó un cambio de paradigma donde se mostró que era de beneficio para todos compartir equipamientos y experiencia.

Con la incorporación de Fernando Prado como becario CNEA a mi grupo comenzamos a estudiar el superconductor  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . Descubierta por Y. Tokura en 1989, a diferencia de los primeros HTc dopados con huecos, estaba dopado con electrones y luego de sintetizado en aire no mostraba superconductividad, siendo necesario un tratamiento térmico con Ar a 900 °C para inducir superconductividad. Este tratamiento, llamado "*reduction step*," se suponía que removía oxígeno de la estructura, aumentando la concentración de portadores necesarios para inducir superconductividad. Otra vez aparecía la no-estequiometría de oxígeno, haciendo del  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  un buen candidato para estudiar con nuestra termobalanza.

La infraestructura en 1992 era todavía algo rudimentaria en nuestro laboratorio y se reducía a la termobalanza, al SEM Philips 515 y algunos hornos bastante primitivos. Todavía no contábamos con el difractor automático Philips PW 1700 ni con el SQUID. La síntesis de materiales es crucial en todo tipo de compuestos, pero particularmente para los HTc. La calidad de los materiales obtenidos tiene una influencia crucial en sus propiedades.

La presencia de bordes de grano y defectos puntuales en la estructura pueden generar grandes variaciones en sus propiedades superconductoras ( $T_c$ , corrientes críticas) ya que la "longitud de coherencia", parámetro que caracteriza esta propiedad, tiene valores de algunos Angstrom (Å) para los HTc. Por lo tanto, si hay defectos en estas distancias, la superconductividad se ve afectada.

Nuestro primer objetivo en el compuesto  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  fue sintetizar muestras con un estricto control de la estequiometría catiónica.

El control preciso de la estequiometría catiónica en  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1\pm\delta}\text{O}_y$  con variaciones de  $\delta$  de 0,01 nos permitió mostrar la existencia de un muy pequeño rango,  $\delta$  0,01, de no-estequiometría de Cu en el cual se suprimía la superconductividad por la presencia de defectos de Cu (vacancias) en los planos Cu-O. La búsqueda de un rango de no-estequiometría catiónica había sido previamente abordada en la literatura para este compuesto sin éxito.

Para el control del contenido de oxígeno se realizaban mediciones termogravimétricas a alta temperatura y  $p\text{O}_2$  controlada. Luego, en un horno especialmente construido para ello, se realizaban recocidos a T y  $p\text{O}_2$  controladas y *quenching* en  $\text{N}_2$  líquido. De esta manera disponíamos de un sistema único para preparar muestras con contenido de oxígeno controlado.

El "*reduction step*" fue estudiado por mis dos alumnos de doctorado, Fernando Prado y por Adriana Serquis, quien ingresó al laboratorio como becaria en 1994.

Las mediciones termodinámicas a la temperatura del "*reduc-*



tion step," 900 °C, nos permitieron detectar la presencia de trazas de óxido de cobre, CuO, en nuestras muestras. Otra vez trazas o impurezas tenían un papel fundamental en la inducción de superconductividad. Algo sorprendente y no esperado fue que la superconductividad no estaba presente en muestras con CuO como fase secundaria y sí en muestras en las que se reducía el CuO a Cu<sub>2</sub>O.

Sobre este compuesto Fernando y Adriana realizaron un trabajo minucioso sistemático y remarcable que dio lugar a ocho *papers*, entre 1994 y 2001, en revistas como *Solid State Communications*, *Physica C*, *Physical Review B* y *Journal of Thermal Analysis*. Ningún revisor cuestionó nuestra hipótesis sobre el papel que nosotros atribuíamos al CuO/Cu<sub>2</sub>O y nuestra interpretación. Sin embargo, el impacto de estos trabajos medido en cantidad de citas no fue alto. Nuestra conclusión es que habíamos llegado demasiado tarde. Este compuesto "enigmático" ya no estaba de moda, aparecían nuevos materiales superconductores y la superconductividad de alta temperatura ya no era un "hot topic". De cualquier manera, la enseñanza fue muy importante ya que aprendimos sobre nuevas rutas de síntesis, sobre la necesidad de una caracterización rigurosa y de cómo fases espurias minoritarias pueden afectar de manera drástica la superconductividad.

Fernando Prado completó su trabajo de tesis doctoral incluyendo como segunda parte de la misma el estudio del compuesto GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Gd123), isoestructural con el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Y123). Las mediciones de Fernando, utilizando una cámara de rayos X de alta temperatura, fueron las primeras publicadas en Argentina.

Adriana por su parte finalizó su tesis doctoral con el estudio del

compuesto superconductor Hg<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. Para ello contamos con la fundamental colaboración del experto número 1 en ese momento en neutrones, el Dr. James Jorgensen del *Argonne National Laboratory* (ANL Chicago). Se pudieron medir las muestras de Adriana con difracción de neutrones (NPD) y entender el efecto del dopado con Re en la estabilidad termodinámica de los compuestos Hg<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>, su efecto en las propiedades superconductoras y en el exceso de oxígeno (δ).

Fernando y Adriana fueron mis primeros y únicos doctorandos en la temática de los superconductores de alta temperatura crítica. Durante el periodo en que el laboratorio se dedicó al estudio de materiales superconductores, no solo se afianzó la infraestructura experimental, sino que se establecieron valiosas colaboraciones con laboratorios del Centro Atómico Bariloche como Bajas Temperatura y Resonancias Magnéticas y laboratorios extranjeros como *Argonne National Laboratory*, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona y Universidad Complutense de Madrid.

Fernando hizo una estadía postdoctoral en el *Texas Materials Institute* de la Universidad de Texas en Austin con el Prof. A. Manthiram y Adriana, en *Los Alamos National Laboratory* (LANL) con el Dr. L. Civale. A su regreso a Argentina, ambos se reincorporaron al laboratorio aportando nuevas líneas de trabajo y una muy valiosa experiencia.

### ■ LOS MATERIALES MAGNÉTICOS, LA MAGNETORESISTENCIA COLOSAL. ¡OTRO PROYECTO AGLUTINANTE!

En 1994 S. Jien y col. reportaron en *Science* 264 (1994) 413 una variación de miles por cientos en la

magnetorresistencia de películas delgadas de La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> denominándose a este fenómeno "Colossal Magnetoresistance" (CMR). Esta temática se convirtió en un "Hot topic", ya que su valor superaba a la conocida "Giant Magnetoresistance" y despertaba gran interés para el desarrollo de nuevos dispositivos tales como las nuevas memorias no volátiles RRAM (*Resistive Random Access Memory*).

En Bariloche, el Dr. Blas Alascio (<https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/resenas-tomo-2-no-2-2014/>), a semejanza de lo realizado por el Dr. F. de la Cruz con el programa de superconductividad, fue el gran impulsor de las actividades de investigación en materiales con CMR. Blas convocó a investigadores y laboratorios para que se sumen a esta nueva actividad. Gran parte de la infraestructura para estudiar estas nuevas propiedades ya estaba en el CAB gracias al Programa de Superconductividad y solo fue necesario adquirir criostatos para medir propiedades de transporte eléctrico en presencia de campo magnético. Nuestro laboratorio, convocado por Blas, se sumó a la nueva actividad y se formó un interesante, dinámico y estimulante grupo de trabajo integrado por investigadores de los laboratorios de Resonancias Magnéticas, de Bajas Temperaturas, de Teoría de Sólidos y el nuestro. Por nuestro laboratorio participaron Fernando Prado, Rodolfo Sánchez, Dario Niebieskikwiat y Liliana Morales. Otra vez aparecían nuevas propiedades en óxidos con estructura perovskita y la posibilidad de modificar la CMR mediante cambios en la no-estequiometría de oxígeno. El mecanismo de conducción en estos óxidos magnéticos es el de "doble intercambio" (DE) donde un electrón del ion Mn<sup>3+</sup>(e<sub>g</sub>) con su spin salta (*hopping*) al Mn<sup>4+</sup> y esta probabilidad de salto es máxima

cuando los momentos magnéticos del  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  están alineados (estado ferromagnético). La variación del contenido de oxígeno en estos óxidos produce variaciones en la concentración de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  con la consecuente modificación de sus propiedades magnéticas.

El primer sistema estudiado fue la perovskita de  $CaMnO_{3-\delta}$ ; mediante mediciones termogravimétricas y posteriores tratamientos térmicos, podíamos preparar muestras con contenido de oxígeno controlado,  $0 < \delta < 0,34$ , con lo cual inducíamos la presencia de  $Mn^{4+}$  necesaria para activar el mecanismo de conducción electrónica por doble intercambio. Se pudo discutir la respuesta magnética y de transporte eléctrico en  $CaMnO_{3-\delta}$  mediante modelos asumiendo la presencia de *clusters* ferromagnéticos. Colaboraciones con el Dr. M. Abbate del LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Síncrotrón, Campinas) y el Dr. G. Zampieri del laboratorio de Colisiones del CAB permitieron estudiar mediante XAS y XPS la estructura electrónica de estos compuestos no-estequiométricos.

Otro compuesto muy estudiado en el laboratorio fue el  $LaMnO_{3+\delta}$  óxido también no-estequiométrico que muestra exceso de oxígeno. El exceso nominal de oxígeno produce  $Mn^{4+}$ , modificando la estructura magnética y las propiedades de transporte eléctrico.

En este compuesto, mediante termogravimetría y XRD a alta temperatura, se determinó la evolución de la estructura del  $LaMnO_{3+\delta}$  en función del contenido de oxígeno "3+ $\delta$ " y su correlación con las propiedades magnéticas. Los estudios de la no-estequiometría de oxígeno y la evolución estructural del  $LaMnO_{3+\delta}$  obtenidos en Bariloche generó el interés de colegas expertos en espec-

troscopia Raman y NMR, como C. Rettori, J.A. Sanjurjo, E. Granado del "Instituto de Física Gleb Wataghin" de la Universidad de Campinas, Brasil, S. Oseroff de *San Diego State University*, R. De Renzi, G. Allodi, M. Castelli Guidi del *Dipartimento di Fisica della Università di Parma*, y se establecieron colaboraciones para estudiar este sistema con sus técnicas experimentales, lo que luego dio lugar a artículos de gran impacto.

Dario Niewieskikwiat, estudiante de doctorado bajo la dirección de Rodolfo Sánchez y mi co-dirección, realizó un intenso, fructífero y excepcional trabajo de tesis doctoral estudiando el fenómeno de separación de fases magnéticas en manganitas ( $Pr_{0.65}Ca_{0.35-x}Sr_xMnO_3$ ,  $Pr_{0.5}Ca_{0.2}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ ,  $Pr_{0.5-x}Ca_{0.2+x}Sr_{0.3}MnO_3$ ,  $Pr_{0.5}Ca_{0.2}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ ).

Durante el periodo de su tesis doctoral K-I. Kobayashi y col reportaron en 1998 magnetorresistencia (MR) a temperatura ambiente en la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$ , lo cual despertó un gran interés en este compuesto.

Dario realizó un notable trabajo estudiando el fenómeno de Magnetorresistencia de Bajo Campo (*Low Field MagnetoResistance*) en  $Sr_2FeMoO_6$  el cual se presenta en materiales cerámicos policristalinos y magnéticos. Los granos del material son magnéticos a temperatura ambiente, pero sus magnetizaciones no se encuentran alineadas. Un pequeño campo magnético hace que los momentos magnéticos de los granos queden paralelos y los electrones de conducción puedan saltar de grano a grano por efecto túnel. La principal contribución al estudio de la LFMR en  $Sr_2FeMoO_6$  fue modificar el contenido de oxígeno en los bordes de grano mediante oxidación con-

trolada, aumentando de esa manera la barrera túnel y la LFMR. El trabajo Niewieskikwiat y col. 2001 demostró de manera contundente el efecto de la barrera túnel en la LFMR y dio por tierra con otras hipótesis de la literatura.

Liliana Morales otra alumna de doctorado en CMR bajo mi dirección y la co-dirección de Rodolfo Sánchez realizó un minucioso estudio sobre perovskitas de  $LaMnO_{3+\delta}$  dopadas con Sn y con Cr. El estudio de la perovskita dopada con Sn,  $LaMn_{1-x}Sn_xO_{3+\delta}$  estuvo motivado por un *paper* del *Physical Review B* (PRB) donde se reportaba el descubrimiento de un nuevo compuesto  $(La_{0.7}Sn_{0.3})_2Mn_2O_7$  con estructura pirocloro que exhibía CMR. Este *paper* fue el primero de una serie de cuatro trabajos publicados donde los autores afirmaban la presencia de esta nueva fase con CMR.

Liliana realizó un cuidadoso estudio con XRD donde demostró que el nuevo compuesto  $(La_{0.7}Sn_{0.3})_2Mn_2O_7$  no existía y que los autores no habían interpretado correctamente los difractogramas de rayos X, ya que no habían tenido en cuenta reflexiones débiles que en realidad indicaban la presencia de un material multifásico. Esto motivó un *comment* nuestro en el PRB donde el editor no les dio a los autores del *paper* comentado derecho a réplica. Liliana mostró todo lo contrario, que el Sn solo sustituía al Mn en la estructura perovskita  $LaMn_{1-x}Sn_xO_{3+\delta}$  en el sitio B con una pequeña solubilidad  $x < 0,10$  y que esta sustitución lejos de mejorar, deprimía la CMR.

Liliana también estudio con mucho detalle la perovskita  $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$  ya que el  $Cr^{3+}$  es un ion isoelectrónico con el  $Mn^{4+}$  y por lo tanto era interesante analizar la posibilidad de doble intercambio entre iones diferentes, como  $Mn^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ .

Para el estudio estructural del  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$  contamos con la inestimable y generosa ayuda de Juan Rodríguez Carvajal quien nos abrió a la posibilidad de realizar difracción de neutrones (NPD) en el *Laboratoire Léon Brillouin*. En estos compuestos con Cr y Mn, NPD es la técnica adecuada para refinar parámetros estructurales de iones ( $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ) con solo 1 electrón de diferencia, lo cual es imposible con XRD.

La evidencia de doble intercambio entre  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  fue sustentada sobre de información experimental y soportada por un modelo elaborado por Blas Alascio y Roberto Allub sobre la estructura electrónica que incluía doble intercambio ( $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{O}$ - $\text{Cr}^{3+}$ ).

#### ■ EL REGRESO A LAS PROPIEDADES DE ALTA TEMPERATURA: MATERIALES PARA CELDAS COMBUSTIBLES DE ALTA TEMPERATURA

Durante la estadía postdoctoral de Fernando Prado (1997-2000) en el *Texas Materials Institute* de la Universidad de Texas en Austin se estableció con Fernando y su *advisor*, el Prof. A. Manthiram, una cooperación muy fructífera en la temática de conductores mixtos para aplicaciones como membranas de separación de oxígeno. Los conductores mixtos (MIEC: *Mixed Ionic Electronic Conductor*) son óxidos que a alta temperatura exhiben conductividad electrónica (tipo p) y conductividad iónica (por la presencia de vacancias de oxígeno). Los óxidos MIEC también tienen otra aplicación muy importante y es como materiales de electrodo en celdas combustibles (FC) de alta temperatura, las ya mencionadas SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Fernando desde Texas nos advirtió que la temática en FC se estaba

convirtiendo en un *hot-topic* y también nos indicó los nuevos materiales más promisorios para SOFC.

Si bien descubiertas hace más de 180 años, las FC aún tienen aplicaciones restringidas ya que son dispositivos todavía costosos. Las investigaciones en FC tuvieron en los años 70 una alta actividad por la crisis del petróleo y también a comienzos del presente siglo, por el tema ambiental. De todos los tipos de celdas combustibles disponibles, las de alta temperatura (SOFC) son las que tienen la máxima eficiencia y las que atrajeron nuestro interés por tener óxidos como materiales. Las celdas SOFC operan a  $T > 900$  °C, lo que hace que los materiales para estas celdas deban cumplir con varios requisitos. Los electrolitos deben ser estables en atmósferas oxidantes y reductoras, los electrodos deben mostrar una alta actividad catalítica para la reducción de oxígeno en el cátodo y la oxidación de hidrocarburos en el ánodo y los materiales deben ser compatibles desde el punto de vista químico (no mostrar reactividad entre componentes) y térmico (coeficientes de expansión térmica similares). El desafío a comienzo de los 2000 fue bajar la temperatura de operación de las SOFC en unos 200 °C para trabajar en el rango 550 – 700 °C. De esta manera, se sustituyen costosos materiales de interconexión y se hacen más lentos los mecanismos de degradación (crecimiento de grano de los electrodos y reactividad entre materiales) que afectan la vida útil de las SOFC. Sin embargo, otros materiales como los electrolitos y electrodos deben ser reemplazados ya que los tradicionales electrolitos de YSZ ( $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ ) muestran baja conductividad iónica en el rango 550 – 700 °C, los cátodos de  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_3$  presentan altas polarizaciones y además se buscan ánodos que permitan la oxidación

de distintos tipos de hidrocarburos.

Esta temática nos pareció muy atractiva ya que varios componentes de las SOFC son óxidos no-estequiométricos donde los defectos de oxígeno juegan un papel fundamental.

Regresábamos al estudio de las propiedades de alta temperatura de los materiales, donde si bien teníamos algo de equipamiento, los estudios que pensábamos encarar demandaban nuevas técnicas experimentales. ¡¡¡Ahora el desafío de generar una temática aglutinante era nuestro!!!.

En el 2000 con Fernando de regreso al país comenzamos los estudios de materiales para SOFC. Elegimos materiales de cátodo, ya que en los cátodos donde se produce la reducción de oxígeno, es donde las celdas SOFC presentan la mayor pérdida de eficiencia.

Empezamos por lo más sencillo y lo que más sabíamos hacer que era el estudio de los diagramas de fase de óxidos no-estequiométricos.

Elegimos el  $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta'}$  compuesto con estructura perovskita descubierto por Y. Teraoka y col. (*Chem. Letters* 14 (1985) 1743), por ser el mejor conductor mixto reportado (mayor conductividad iónica y muy alta conductividad electrónica).

Para materiales de cátodo se buscan conductores mixtos ya que en estos materiales se aumenta la zona donde se produce la reacción de electrodo (, haciéndola más rápida y eficiente.

Nicolás Grunbaum fue mi primer alumno de doctorado en la temática SOFC con la co-dirección de Fernando. Con ayuda de nuestra vieja termobalanza, Nicolás hizo un detallado estudio del diagrama de fa-

ses del  $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  confirmando en el trabajo Grunbaum y col. 2004 que por debajo de 800 °C hay una transición de fase a un compuesto ordenado  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  con muy baja conductividad iónica. Por lo tanto, el mejor conductor mixto que existía no puede usarse como material de cátodo por debajo de 800 °C. Asimismo, se mostró mediante mediciones termodinámicas que la temperatura de orden se puede disminuir al sustituir parcialmente el La por Sr y la transición se anula para  $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  lo que nos permitió definir este compuesto para ser estudiado como material de cátodo.

Si bien teníamos definido el material de cátodo, no disponíamos de las técnicas necesarias para estudiar la reacción de electrodo. Para ello necesitábamos aprender e incorporar la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Esta técnica, como cualquier espectroscopía, permite separar distintas contribuciones en función de su respuesta en frecuencia. En EIS, en una celda simétrica, se aplica una tensión con frecuencia variable y se mide el desfase de la corriente. La reacción de reducción de oxígeno en el cátodo de la FC tiene varios pasos y lo que se busca es encontrar cuál de ellos es el más lento y, por lo tanto, limita la velocidad de esta reacción (etapa limitante).

Para implementar la EIS contamos nuevamente con la inestimable colaboración de Jacques Fouletier y Laurent Dessemond del *Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces* (L.E.P.M.I.) de Grenoble. Nicolás hizo una estadía en Grenoble y a su regreso construimos el equipo para hacer EIS a alta temperatura en atmósfera de oxígeno controlada. El control de la  $p\text{O}_2$  también es esencial para estudiar la reacción

de electrodo y el conjunto bomba-sensor electroquímico de oxígeno nos permitió obtener muy valiosa información sobre esta reacción. El trabajo Gunbaum y col. 2006 fue el primer estudio realizado en Argentina sobre la reacción de electrodo en materiales para SOFC.

Este estudio y otro posterior, Grunbaum y col. 2009, permitieron identificar las etapas limitantes de la reacción de electrodo. Todos los *papers* de la tesis de Nicolás tuvieron un alto número de citas, tanto los del diagrama de fases como los de EIS sobre los mecanismos de reacción.

Liliana Mogni comenzó su tesis en 2004 bajo mi dirección y la co-dirección de Fernando Prado. El tema de tesis fue el estudio de una nueva familia de óxidos con conductividad mixta, de composición  $\text{Sr}_3(\text{Fe},\text{M})_2\text{O}_{6+\delta}$  (M: Fe, Co, Ni), pertenecientes a las fases de Ruddlesden-Popper cuya estructura está relacionada con la perovskita.

Liliana hizo un notable trabajo estudiando las propiedades termodinámicas de alta temperatura, los mecanismos de conducción electrónica, la reacción de electrodo y la estructura de defectos de estos compuestos.

Liliana obtuvo datos muy precisos del potencial químico de oxígeno,  $\mu\text{O}_2$ , en función de temperatura y contenido de oxígeno y de los mismos pudo determinar las dos contribuciones al  $\mu\text{O}_2$ , que son la entalpía molar parcial de oxígeno  $h\text{O}_2$  y la entropía molar parcial  $s\text{O}_2$ . Estas propiedades molares parciales le permitieron a Liliana inferir sobre los sitios cristalográficos donde se encontraban las vacancias de oxígeno esenciales para la conductividad iónica y sobre la localización/deslocalización de los portadores de car-

ga, lo que dio lugar a la publicación Mogni y col. 2006.

Gracias a una cooperación con Gabriel Cuello del ILL (*Institut Laue Langevin*) se pudieron hacer experimentos de NPD (*Neutron Power Diffraction*), corroborar los sitios cristalográficos en los compuestos  $\text{Sr}_3(\text{Fe},\text{M})_2\text{O}_{6+\delta}$  (M: Fe, Co, Ni) donde estaban las vacancias de oxígeno y analizar la expansión térmica. Esto permitió, entre otras cosas, determinar el mecanismo de conducción iónica en estos nuevos materiales.

Las investigaciones en SOFC en el grupo se intensificaron con el regreso al país de Adriana Serquis de su postdoc en Los Alamos. Adriana se incorporó a la temática y asumió la dirección de tesis de Laura Baque la cual estaba enfocada en el efecto de la nanoestructuración en la reacción de electrodo del compuesto  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ . Laura utilizó distintos métodos de síntesis basados en el método sol-gel para obtener nanomateriales y encontró que es posible reducir considerablemente la denominada resistencia de área específica (ASR, *Area Specific Resistance*) de los cátodos. Los valores de ASR publicados en Baque y col. 2008 fueron los más bajos de la literatura y eran dos órdenes de magnitud menores que los que se obtenían con materiales estructurados en la escala de los micrones (microestructurados).

El rol de la nanoestructuración nos enfrentó a la necesidad de mejorar nuestra infraestructura en microscopía electrónica, incorporando un microscopio SEM de alta resolución con cañón de electrones de emisión de campo (FESEM, *Field Emission SEM*). Nuestro SEM Philips 515 permitía imágenes de alta calidad en la escala micrométrica, pero no nanométrica. Las propiedades de los electrodos de SOFC dependen de su

organización en la escala nanométrica y la microscopía electrónica en sus dos variantes, SEM y TEM, es la herramienta adecuada para ver esta organización.

Con la colaboración de 8 laboratorios, 6 del Centro Atómico Bariloche y 2 de la Universidad Nacional del Comahue, mediante el PME 2006 se obtuvo un subsidio de U\$S 600.000. A principios de 2010 el FESEM marca FEI modelo NanoSem 230 estaba operativo en el Centro Atómico Bariloche, como servicio abierto, siendo el primer FESEM de Argentina. Esto significó un avance muy importante en el estudio de los electrodos nanoestructurados ya que ahora los “podíamos ver” y así correlacionar sus propiedades con su grado de organización. Los FESEM permiten resoluciones alcanzables de 1 nm y, además, ser operados a bajos voltajes (1 kV) con resoluciones entre 2 y 3 nm.

También surgió el interés de estudiar mediante TEM las interfases electrodo/electrolito a escala atómica. Si bien en el CAB se disponía de un TEM de alta resolución, el Philips CM200 UT, el problema común en TEM es el de la preparación de las muestras. Necesitábamos lamelas (muestras delgadas) donde pudiéramos observar interfases electrodo/electrolito. Estas lamelas incluían una parte densa con fuerte cohesión (electrolito) y una parte porosa de débil cohesión (electrodo). Por ello, la única técnica disponible para obtener lamelas de materiales de estas características es la microscopía FIB-SEM, esto es un microscopio SEM con un cañón de iones focalizados (FIB). Lamentablemente en Argentina no había ningún equipamiento de este tipo. Analía Soldati estableció colaboraciones con dos laboratorios alemanes, uno del *Helmholtz-Zentrum Potsdam* con la Dra. A. Schreiber y otro de *Saarland Univer-*

*sity* con el Dr. Flavio Soldera. Ambos laboratorios prepararon muestras en regiones que nosotros previamente les indicábamos con SEM, las cuales Analía Soldati y Horacio Troiani observaron en Bariloche con TEM.

El primer trabajo de nuestro laboratorio con TEM en muestras preparadas por FIB-SEM fue el estudio de la interfase electrodo/electrolito ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.95}$ ) donde mediante difracción de electrones (ED) y microscopía TEM de alta resolución (HRTEM) se pudieron observar por primera vez interfases semicoherentes electrodo/electrolito (Montenegro-Hernández y col. 2011). Esto corroboraba el excelente comportamiento de este electrodo en electrolitos CGO ( $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.95}$ ). Ese artículo publicado en el *Int. J. Hydrogen Energy* fue el primero o uno de los primeros publicados desde Argentina utilizando FIB-SEM.

En la literatura aparecían nuevas propuestas de materiales para cátodos de FC. Los niquelatos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  indicaban ser atractivos ya que tenían coeficientes de expansión térmica (TEC) similares a los de los electrolitos de YSZ ( $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ ). Otra vez estaba presente la no-estequiometría de oxígeno, pero a diferencia de los compuestos  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  donde los defectos de oxígeno son vacancias, en estos niquelatos los defectos de oxígeno son principalmente intersticiales.

Alejandra Montenegro Hernández hizo su tesis doctoral bajo mi dirección estudiando la no-estequiometría de oxígeno y la reacción de electrodo de estos niquelatos  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln: La, Pr, Nd). Al realizar mediciones de EIS lo primero que observamos fue que no se estabilizaba la impedancia aumentando la misma en el tiempo. Lo que sospechábamos es que estos niquelatos

reaccionaban con los electrolitos de YSZ y CGO y que esta reacción ocurría en las interfases electrodo/electrolito, en regiones nanométricas, lo cual no las hacía detectables mediante XRD. El primer trabajo de Alejandra sobre reactividad (Montenegro-Hernández y col. 2011), recibió más de 150 citas. Anja Schreiber y Flavio Soldera prepararon en Alemania mediante FIB-SEM lamelas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) sobre electrolitos de YSZ y CGO las cuales fueron estudiadas en Bariloche mediante TEM (Philips CM 200 UT y TECNAI F20). El estudio de las interfases electrodo/electrolito reveló mediante imágenes de campo claro, difracción de electrones y STEM HAADF zonas de reacción con la formación de fases aislantes, amorfas, las cuales eran las responsables del aumento de la impedancia en EIS. Esto descartaba de uso del  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) con electrolitos YSZ y CGO y cuestionaba decenas de trabajos de literatura.

En el 2000, Philippe Lacorre reporta en el paper “*Designing fast oxide-ion conductors based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* ” (*Nature* 404 (2000) 856) conductividad iónica en el compuesto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOx) comparable a la de YSZ. Nuestro laboratorio estableció una fructífera colaboración con el *Laboratoire des Oxydes et Fluorures* (LOF) de la *Université du Maine* (Le Mans) de Philippe Lacorre ya que Philippe estaba interesado en estudiar la estabilidad termodinámica del LAMOx, propiedad esencial para que este material funcione como electrolito en SOFC. En esta colaboración participó Jesús Vega Castillo, estudiante de doctorado del IB bajo mi dirección. Jesús estudió la estabilidad del compuesto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  y el efecto de sustituciones parciales de Mo por W. Desafortunadamente el LAMOx y las composiciones obtenidas mediante sustituciones parciales de Mo por W mostraron que estos compuestos no

son estables a altas temperaturas en atmósferas reductoras. Sin embargo, se encontraron fases intermedias y fases amorfas obtenidas por reducción parcial del LAMOX con conductividad electrónica tipo p que, adicionado a la posible conductividad iónica, sugieren una potencial aplicación de estos materiales como materiales de ánodo. En vista de ello, estudiamos las estructuras electrónica y local de la fase amorfa  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.67}$  con espectroscopías XANES y EXAFS.

Paola Dager Caballero, mi última alumna de doctorado, estudió las dobles perovskitas  $\text{Sr}_2\text{MgMo}_{0.9}\text{TM}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$  (TM: Mn, Co y Ni) como material de ánodo. El compuesto  $\text{Sr}_2\text{MgMo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$  había sido propuesto como material de ánodo y nuestro objetivo fue estudiar el efecto de sustituciones parciales de Mo por Mn, Co y Ni en la estabilidad, la reacción de electrodo y en las propiedades de transporte eléctrico. Paola hizo un estudio sistemático de la estabilidad termo-

dinámica de estos compuestos, los límites de sustitución de Mo por los metales de transición, las propiedades de transporte eléctrico, la reacción de electrodo y la estructura electrónica utilizando una amplia gama de técnicas experimentales.

Si bien Paola no encontró mejoras apreciables en los materiales dopados funcionando como ánodos, sí encontró una disminución considerable de la ASR en el caso de ser utilizados como cátodo, abriendo la posibilidad de su uso en celdas simétricas (mismo material para cátodo y ánodo).

### ■ LOS ALUMNOS

La formación de RR.HH. a nivel de postgrado es quizás lo más estimulante de nuestra actividad. Ello implica del lado del director, la responsabilidad de formarlos, de encontrar temas atractivos que permitan una buena producción científica lo cual facilite la salida laboral del doctorando. Del

lado del doctorando, poner el máximo esfuerzo y aprovechar una oportunidad única. La interacción doctorando/director es enriquecedora y bi-direccional, el aprendizaje es mutuo.

Las investigaciones de nuestro laboratorio en óxidos no-estequiométricos dieron lugar a 18 tesis doctorales, 12 en SOFC en el ámbito del Instituto Balseiro y a 1 tesis codirigida defendida en la Universidad Nacional del Sur (UNS).

Mi primer alumno de doctorado, Fernando Prado, aceptó en 2008 el desafío de crear un laboratorio de óxidos en la Universidad Nacional del Sur (UNS), una especie de *spin off* del laboratorio de Bariloche. Con Fernando se estableció una fructífera cooperación y un alumno suyo, Cristian Setevich realizó su tesis bajo la dirección de Fernando y mi codirección con actividades experimentales centradas en Bariloche estudiando las perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 1$ ) como materiales de cátodo



**Figura 2:** Integrantes del Departamento de Caracterización de Materiales (2015). Parados: Manuel Corte, Laura Baque, Daniel Wilberger, Juan Basbus, Paula Troyon, Federico Napolitano, Paola Dager, Analia Soldati, Afra Fernández Zuvich, Adriana Serquis, Alejandra Montenegro, Corina Chanquia, Alberto Caneiro, Liliana Mogni. Arrodillado: Walter Furst.

Mis alumnas de doctorado Adriana Serquis y Liliana Mogni continuaron con la formación de RR.HH. dirigiendo en el IB tesis de grado y postgrado.

La búsqueda de nuevos materiales de electrodo para celdas simétricas fue abordada en la tesis de Federico Napolitano bajo la dirección de Adriana. Federico estudió la perovskita  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y$  la cual mostró ser estable tanto en atmósferas reductoras como oxidantes abriendo la posibilidad de ser utilizadas tanto como cátodo y como ánodo.

Juan Basbus, dirigido por Liliana, abordó el estudio de conductores protónicos basados en  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCP), los cuales son potenciales candidatos para FC que operen entre 400 y 600°C.

Liliana Mogni obtuvo una beca Fulbright en 2014 la cual le permitió financiar una estadía en el Labora-

torio del Profesor Scott Barnett de *Northwestern University*. Scott Barnett es uno de los investigadores con más relevancia a nivel internacional en la temática SOFC.

Esta estadía fue clave para desarrollar una fructífera cooperación con el laboratorio de Scott. Desde *Northwestern University* se aportó a la aplicación de nuevas técnicas para el estudio de la reacción de electrodo mediante tomografía FIB-SEM combinada con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y desde Bariloche se aportó con estudios termodinámicos y de microscopía electrónica de alta resolución. Se colaboró en estudios de funcionalización de electrodos de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  con nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  analizando mediante FIB-SEM y EIS el efecto de las nanopartículas sobre los coeficientes de difusión e intercambio. Estos estudios dieron lugar a la tesis doctoral de Julián Ascolani, bajo la dirección de Liliana.

Otra línea de trabajo novedosa en colaboración con *Northwestern University* también estuvo enfocada en la funcionalización de superficies de electrodos de  $\text{Sr}_x(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.63}\text{Ni}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$  en este caso mediante la exclusión de nanopartículas. Estos estudios dieron lugar a otra tesis doctoral, la de Mariano Santaya, también bajo la dirección de Liliana Mogni.

Producto de esta colaboración debe mencionarse el artículo review *A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells* (Zhan Gao y col. 2016), el cual ya ha recibido más de 700 citas.

## ■ DE LA CNEA DE FINES DE LOS 70 A LA ACTUALIDAD

Como ya fue mencionado, la CNEA de fines de los 70 con el ambicioso plan nuclear de 4 centrales nucleares estuvo dotada de ingentes recursos. Si bien con metas nucleares concretas, la investigación básica



**Figura 3:** Estudiantes del Instituto Balseiro e integrantes del Departamento de Caracterización de Materiales con el Profesor Scott Barnett durante su visita a Bariloche en 2016 (sexto parado de izquierda a derecha).

en áreas nucleares y no nucleares se vio favorecida. La investigación aplicada impulsada por el Dr. Conrado Varotto tuvo un gran impulso creándose primero el programa de Investigación Aplicada, luego el Departamento de Investigación Aplicada y en 1976 la empresa INVAP.

En los años 80 hubo una fuerte reducción presupuestaria que afectó y demoró varios proyectos en curso. Sin embargo, un hecho que marcó un antes y después de CNEA ocurrió en 1994 con el decreto 1540/94 el cual produjo el desmembramiento de CNEA en tres unidades, NA-SA (Nucleoeléctrica Argentina S.A.) a cargo de las Centrales Nucleares, la Autoridad Regulatoria Nuclear y lo que en su momento se llamó la CNEA residual. La CNEA perdió recursos humanos con la reducción de personal mediante dos programas de retiros voluntarios y considerable reducción de presupuesto. La CNEA de ser una Secretaria de Estado pasó a descender cada vez más en el organigrama del Estado Argentino, perdiendo peso y protagonismo.

Con el relanzamiento del plan nuclear durante el Gobierno del Presidente Néstor Kirchner, se decidió finalizar Atucha 2 (Hoy Central Nuclear Presidente Néstor Kirchner) y emprender en CNEA dos proyectos nucleares insignia, el reactor de potencia CAREM y el reactor de investigación RA10. Sin embargo, los altibajos sufridos en CNEA durante muchos años afectaron a la Investigación Básica quedando por largos periodos a la deriva sin proyectos aglutinantes. Prácticamente no hubo ingresos de investigadores CNEA y los grupos pudieron sobrevivir gracias a los ingresos de la CIC del CONICET. El personal CONICET en CNEA por tener distinto empleador y no llegar a acuerdos entre las dos Instituciones no gozó de los mismos beneficios que el personal CNEA. Por muchos años no hubo ningún

ingreso de personal de apoyo del CONICET y recién en 2017 se logró que el INN (Instituto de Nanociencia y Nanotecnología) de CNEA sea reconocido como Unidad Ejecutora del CONICET, la cual incluye más de 250 agentes.

### ■ DESAFÍO DE FINAL DE CARRERA: LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EN LA EMPRESA

En 2014 fui invitado por YPF Tecnología (Y-TEC) para integrarme como Investigador CONICET con la función de ayudar en la implementación de un laboratorio de microscopía electrónica.

Y-TEC, creada en 2012 mediante un acuerdo YPF-CONICET, es una empresa de Investigación y Desarrollo para la industria energética. Las técnicas de caracterización de materiales tales como la microscopía electrónica son fundamentales en un gran número de proyectos de I&D y servicios que brinda la empresa.

Y-TEC contaba con solo un microscopio electrónico de barrido convencional (SEM) que permitía caracterizar materiales en la escala micrométrica. Sin embargo, los proyectos de la empresa requerían de microscopía en la escala nano y atómica.

Hacia fines de 2014, a pedido de Y-TEC, especifiqué un microscopio TEM con cañón de emisión de campo, con detectores EDS y modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) y un laboratorio de preparación de muestras. Mi incorporación formal a Y-TEC ocurrió en Agosto de 2016 con la puesta en marcha en el nuevo edificio de Y-TEC en Berisso del microscopio TEM/STEM marca FEI modelo Talos F200X. Este microscopio permite obtener imágenes con resolución atómica en sus dos modos de operación, TEM y STEM, tomografía con

resoluciones de 1 nm y una adquisición rápida de espectros/mapas de elementos por poseer 4 detectores EDS.

Ya incorporado a Y-TEC el TEM/STEM, quedaba pendiente la implementación de microscopía SEM en la escala nano teniendo en cuenta la necesidad de Y-TEC e YPF de caracterizar rocas de reservorio de hidrocarburos tipo shale con microestructura en esa escala. En 2017 definimos el nuevo FESEM (*Field Emission SEM*) con capacidad FIB (*Focussed Ion Beam*). En enero de 2018 ya estaba operativo en Y-TEC el FIB-SEM marca FEI modelo Scios 2 el cual cuenta con software específico para generar imágenes de baja magnificación y alta resolución, mapas de minerales, volúmenes 3D y obtención de lamelas para TEM.

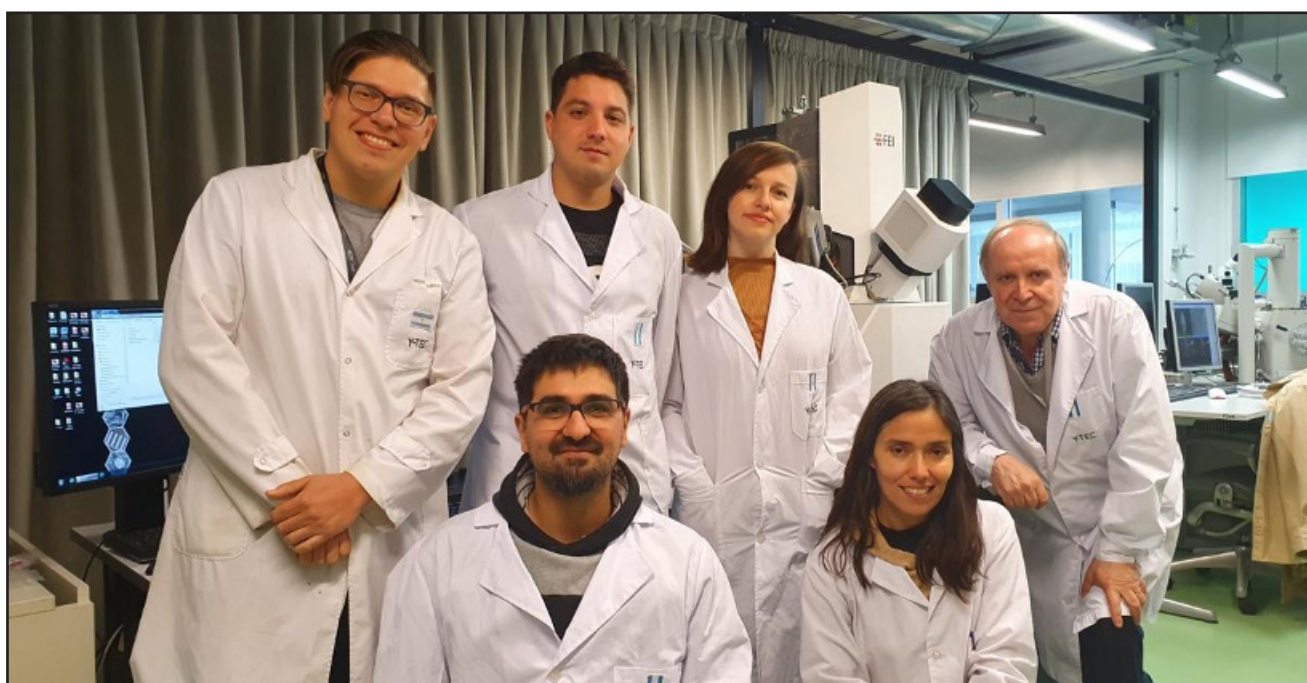
El laboratorio de microscopía electrónica de Y-TEC permite integrar las tres escalas de observación, micro-nano-atómica, y da soporte a una gran cantidad de proyectos I&D y servicios de la empresa tales como: materiales para electrodos de baterías de Li, electrodos para electrolizadores, fertilizantes, análisis de inyectores de combustible, materiales para fotocatalisis, cuantificación de porosidad y minerales en roca de reservorios, propiedades mecánicas de roca mediante nano-indentación, servicios de caracterización de coronas, etc. Se puede considerar a este laboratorio de microscopía electrónica como el más moderno e integrado de Argentina.

La formación de RR.HH. en microscopía electrónica es fundamental y se pudo formar un excelente grupo de trabajo integrado por 2 tecnólogos de Y-TEC, 2 CPA (Cargo de Personal de Apoyo) del CONICET, un técnico de Y-TEC, siendo actualmente mi función la de asesor. La coordinación del grupo por Alejandra Floridia, una profesional





**Figura 4:** Las tres escalas de la microscopía electrónica en Y-TEC; Micro (SEM), Nano (FESEM, FIB-SEM) y Atómica (TEM).



**Figura 5:** Integrantes del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Y-TEC (2022). Parados de izquierda a derecha: Federico Medina, Branko Pagliaricci, Angélica Escobar, Alberto Caneiro. Sentados: Ignacio Jausoro y María Alejandra Florida.

con sólida formación en TEM y SEM, garantiza poder continuar dando apoyo a todos los proyectos de YPF e Y-TEC y asumir los nuevos desafíos de la microscopía electrónica.

#### ■ REFLEXIÓN FINAL

Mi carrera ha estado siempre centrada en desafíos empezando de cero. Esto estuvo marcado por la tarea pionera que tuve que cumplir desde el

inicio de mi beca en CNEA como en varias etapas posteriores. Agradezco a CNEA que depositó tanta confianza y me dio una tarea pionera a semejanza de los primeros alumnos del Instituto Balseiro que construye-

ron laboratorios desde cero y consolidaron líneas de investigación y formación de RR.HH. CNEA avaló y estimuló mis cuatro estadías en el exterior por un periodo total de más de 5 años. CNEA, CONICET y la ANPCyT financiaron equipamiento, otorgaron subsidios y becas que fueron fundamentales en todo lo ya expresado en esta reseña.

Los alumnos son el producto más importante de nuestra actividad. Cuando fui invitado por Y-TEC en 2014 siendo Jefe del Departamento de Caracterización de Materiales del Centro Atómico sentí que podía dejar Bariloche con mucha tranquilidad ya que tenía reemplazo. Adriana Serquis me sucedió en 2016 como Jefa de Departamento. Adriana tenía más que sobrados antecedentes habiendo recibido importantes distinciones como el Premio de la Fundación KONEX en el área de nanotecnología en 2013 y el Premio Nacional L'Oreal Unesco por las Mujeres en la Ciencia en 2014. En Junio de 2021 Adriana fue convocada para dirigir CNEA y dejó su lugar a otra alumna mía, Liliana Mogni. Liliana ha realizado una brillante carrera contribuyendo a la proyección internacional del laboratorio. Liliana es una referente de nivel internacional en SOFC y SOEC (*Solid Oxide Electrolyzer Cell*) habiendo sido la única conferencista latinoamericana invitada en las dos últimas Conferencias de *Solid State Ionics*, en 2019 en Corea y en 2022 en Boston.

Quizás por haber comenzado desde cero, mi énfasis fue puesto en la necesidad de construir infraestructura, generar conocimiento y desarrollar temáticas más que en la parte de transferencia o de protección intelectual. Sin embargo, los más jóvenes como es el caso de Adriana y Liliana, además de su carrera aca-

démica, siempre estuvieron motivadas por transferir conocimientos al sector productivo. El laboratorio recibió dos PICT start up, uno de ellos ya ejecutado para cables superconductores basados en  $MgB_2$  y otro actualmente en ejecución para construcción de mini stacks de celdas SOFC. Muy recientemente la ANPCyT aprobó el financiamiento de un Proyecto Fonarssec para la Transición Energética donde participan el Departamento de Caracterización de Materiales de Bariloche, el INCAPE (Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica) de Santa Fé y ENERFE (Empresa de Energía de Santa Fé) para el desarrollo de un generador basado en celdas SOFC con hidrógeno producido a partir de combustibles tradicionales.

Mi familia fue un apoyo fundamental en toda mi carrera y en tantos viajes. En cada uno de ellos la familia se agrandaba, soltero mi primera vez en Grenoble, casado en Karlsruhe, con una hija y un embarazo nuevamente en Grenoble, y ya con la familia completa con tres hijas en Madrid.

## ■ REFERENCIAS

Baque L., Caneiro A., Moreno M.S., Serquis A. (2008) High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method *Electrochemical Communications* 10 (12) 1905

Caneiro A., P. Bavdaz, J. Fouletier, J.P. Abriata (1982) Adaptation of an electrochemical system for measurement and regulation of oxygen partial pressure to a symmetrical TGA system using a Cahn 1000 electrobalance. *Rev. Sci. Instrum.*, 53 1072.

Caneiro A., Abriata J. P., Garcés J. (1983) On the existence of a

two-phase field in the Uranium-Oxygen system within the composition range  $2.64 < O/U < 2.67$  below 1274 K *Journal of Nuclear Materials* 113, 260

Hammouche A., Caneiro A., Siebert E., Hammou A., Kleitz M. (1991) Electrocatalytic properties and nonstoichiometry of the high temperature air electrode  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  *Journal of the Electrochemical Society* 138 (5), 1212

Gao Z., Mogni L., Miller E. C., Railsback J. G., Barnett S. (2016) A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells *Energy and Environmental Science* 9, 1602.

Grunbaum N., Mogni L., Prado F., Caneiro A., (2004) Phase equilibrium and electrical conductivity of  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$  *Journal of Solid State Chemistry* 177, 2350 .

Grunbaum N., Dessemond L., Fouletier J., Prado F., Caneiro A. (2006) Electron reaction of  $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$  with  $x = 0.1$  and  $0.6$  on  $Ce_{0.1}O_{1.95}$  at  $600 \leq T \leq 800$  °C *Solid State Ionics* 177, 907

Grunbaum N., Dessemond L., Fouletier J., Prado F., Mogni L., Caneiro A. (2009) Rate limiting steps of the porous  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$  electrode material *Solid State Ionics* 180, 1448.

Mogni L., Prado M., Caneiro A. (2006) Defect and electrical conductivity of the Ruddlesden-Popper Phases  $Sr_3FeMO_{6+d}$  ( $M = Co, Ni$ ) *Chemistry of Materials* 18 (17) 4163.

Montenegro-Hernández A., Vega-Castillo J., Mogni L., Caneiro A. (2011) Thermal stability of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln: La, Pr, Nd$ ) and

their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes International Journal of Hydrogen Energy 36 15704.

Niebieskikwiat D., Caneiro A., Sánchez R.D., Fontcuberta J. (2001) Oxygen-induced grain boundary

effects on magnetotransport properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6+\delta}$  Physical Review B 64, 180406 (R).