

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ PARA ELECTRODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE.

Carlos Vásquez y Silvia Ponce^a, Abel Gutarra^b
Laboratorio de Películas Delgadas - Facultad de Ciencias.

RESUMEN

Se prepararon óxidos mixtos de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0-0.5$) por el método de citratos. La caracterización se realizó estructuralmente por difracción de rayos X (XRD) y elementalmente por acoplamiento inductivo de plasma (ICP). La relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ del óxido se determinó por yodometría. El área específica de la muestra en polvo se determinó por BET. Las propiedades de transporte electrónico para diferentes niveles de sustitución de La se hicieron a diferentes temperaturas entre 300-700 K. Los resultados de la caracterización nos demuestran que nuestra técnica de fabricación produce óxidos del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ con propiedades favorables para ser utilizados como cátodos en celdas de combustible.

ABSTRACT

Mixed oxides of the series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0-0.5$) were prepared by citrate process. Structural characterization and chemical composition were made by XRD and ICP techniques respectively. In order to find $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ relation, iodometry technique was used. For the determination of specific surface area, a standard BET equipment has been employed. Electrical conductivity in the temperature range of 300-700 K gives thermal activation energies, according to polaron model. Experimental results shown that citrate method for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, was able to control the degree of substitution x on the oxide, giving up a very appropriate material to be applied as a cathode in fuel cells.

INTRODUCCIÓN

CELDA DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible (fuel cells) son dispositivos que transforman directamente la energía de una reacción química, en energía eléctrica, sin combustión. Por este motivo, se pronostica que los próximos años se difundirán mundialmente como medio alternativo para la generación de energía limpia.

Una celda de combustible está conformada por dos electrodos (ánodo y cátodo) y el electrolito, todos en fase sólida. El ánodo está en contacto con el aire, y el cátodo con el combustible, idealmente hidrógeno.

En la figura 1, se indican las reacciones que tienen lugar en cada electrodo. Los iones $\text{O}^=$ formados en el cátodo gracias a su propiedad catalítica, se difunden por el electrolito (generalmente constituido de ZrO_2 con Itrio) hasta el ánodo, donde reaccionan con el hidrógeno del combustible para formar agua.

La carga electrónica viaja por un conductor externo generando potencia eléctrica consumible.

Los requisitos que debe cumplir el cátodo de una celda de combustible son [1, 2]:

1. Actividad catalítica para reducción de oxígeno.
2. Conductor mixto, es decir iónico y electrónico.
3. Estabilidad térmica y química.
4. Alta porosidad.

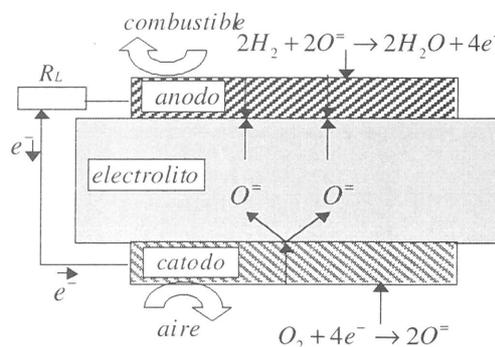


Fig.1 Esquema de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Se ha reportado [3], que los óxidos mixtos, con estructura perovskita (ABO_3), preparados bajo ciertas condiciones, pueden reunir éstas cuatro características simultáneamente.

En este primer trabajo, nos proponemos fabricar el material del cátodo y caracterizarlo. El objetivo final es construir la celda completa.

Estructura Cristalina Ideal de la Perovskita ABO_3 ,

La estructura perovskita ideal se muestra en la fig. 2. Su estabilidad permite realizar sustituciones de los cationes **A**, ó **B**, sin alterar notablemente su estructura. Es frecuente obtener distorsiones de la celda unitaria cúbica, hasta celdas ortorrómbicas o romboédricas.

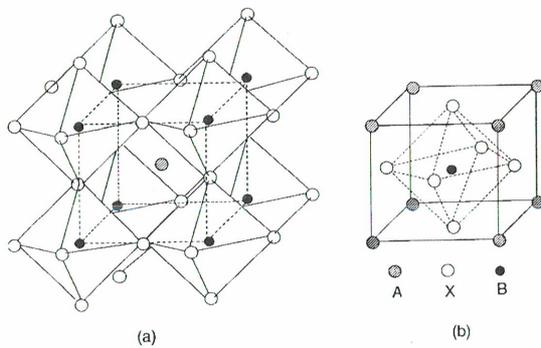


Fig. 2 (a) Estructura ideal de la perovskita ABO_3 (b) celda unitaria cúbica con B en coordinación octaédrica.

La estabilidad de la estructura es fundamental porque como se verá luego, la sustitución de La^{3+} (catión A) con Sr^{2+} , permite controlar la conductividad electrónica. Por otro lado, la variación del catión B ha demostrado ser más efectiva para la actividad catalítica que la elección de diferentes lantánidos. Nitadori et al. [4] encontraron que la actividad de los óxidos tipo perovskita no sustituidos es determinada mayoritariamente por el componente B, entre los más activos están el Mn y Co.

Conductividad Electrónica

Se ha establecido que la conductividad electrónica en varios óxidos de metales de transición tipo *nd*, se puede explicar adecuadamente mediante el modelo de polarones [5,6,7,8,9]. En éstos sólidos, el electrón atrae los cationes, y repele a los aniones, produciendo una distorsión en la red, que disminuye drásticamente su movilidad. Este "auto-atrapamiento" del portador se

conoce como polarón.

Existe abundante evidencia experimental de polarones en óxidos de metales de transición. El modelo general aceptado, establece que la movilidad *m* del portador se puede expresar como, [10]

$$\mu = \frac{z}{4\pi} \frac{ea^2}{\hbar} \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} * \begin{cases} 1, & b > 1 \\ \pi^{3/2} b, & b \leq 1 \end{cases}$$

$$b = \frac{J^2}{\hbar\omega_o \sqrt{E_a k_B T}} \quad (1)$$

donde,

E_a , es la energía de activación del polarón.

$z = 2$ ó 3 para una red cúbica o hexagonal.

J , es la integral de intercambio.

$\hbar\omega_o$, energía de fonón.

ω_D , frecuencia asociada a la temperatura de Debye.

Considerando que la conductividad es proporcional a la movilidad, la expresión anterior puede simplificarse a [10]:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2)$$

De la ecuación (2) podemos encontrar la energía de activación E_a por medio de un gráfico de Arrhenius $\ln(\sigma T)$ vs. $1000/T$.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Preparación del Óxido $La_{1-x}Sr_xMnO_{3 \pm \delta}$

La serie de perovskitas de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3 \pm \delta}$ se prepararon por el método de citratos. A partir de disoluciones concentradas de los nitratos de los metales ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ y del ácido cítrico monohidratado (Merck, p.a.), de manera que el número de los equivalentes gramo de los metales sea igual al número de equivalentes gramo del ácido cítrico. Todas las disoluciones fueron mezcladas en un reactor de vidrio y congeladas en N_2 líquido, luego

transferidas a un liofilizador, donde la disolución resultante fue tratada a 233 K y 10 Torr por 24 h. El precursor obtenido fue secado en aire a 373 K durante 12 h, dando lugar a la formación de un material esponjoso el cual fue molido y calcinado en aire a 973 K por 5h [11-13].

Espectroscopía Atómica de Emisión por Acoplamiento Inductivo de Plasma (ICP-AES).

El análisis elemental para conocer el contenido de La, Mn y Sr se llevó a cabo por ICP-AES, utilizando un instrumento Optima 3300 DV Perkin Elmer. Las muestras de 100 mg se diluyeron en $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ en proporción de 4:1:1 y se disgregaron en un horno de microondas a 600 W durante 40 minutos.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica proporciona información sobre los grupos funcionales o de moléculas adsorbidas en el sólido. Los espectros FT-IR se obtuvieron con un espectrofotómetro NICOLET 510. Se prepararon pastillas de los productos calcinados a diferentes temperaturas diluyéndolas en KBr (0.3 % en peso).

Difracción de Rayos X (XRD)

Con esta técnica identificamos las fases cristalinas presentes y los cambios estructurales producidos por la adición de Sr. Los difractogramas se obtuvieron para muestras calcinadas con diferentes grado de sustitución de La ($x=0.1-0.5$). Las medidas se hicieron en un difractómetro Philips X-Pert con filtro de níquel y radiación $\text{K}\alpha$ de cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica consiste en reducir un sólido por medio de un gas que se va calentando de acuerdo a un perfil de temperatura programado. El consumo de hidrógeno por parte del sólido indica la cantidad de oxígeno eliminado y por lo tanto, el grado de reducción alcanzado. Se utilizó un equipo Micromeritics TPD/TPR. Se colocaron 100 mg de muestra en un microreactor de cuarzo donde se realizó el pre-tratamiento haciendo pasar un flujo de aire ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) elevando la temperatura desde la ambiente

hasta los 973 K a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta la temperatura ambiente en la misma atmósfera. A continuación, se pasó una mezcla de 10% H_2/Ar ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a través de la muestra mientras se calentaba a una velocidad constante de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, con el fin de determinar la temperatura de reducción.

Determinación del Número de Oxidación Promedio (N.O.P.) del Mn(III,IV).

El N.O.P. del Mn (III, IV) fue determinado por Yodometría. Esta técnica analítica ha sido utilizada en óxidos mixtos de Co, y Ni. [14]. La Yodometría consiste en la valoración de la cantidad equivalente de yodo que libera una sustancia oxidante, la cual se titula con tiosulfato de sodio normalizado. Se pesó 20 mg de LaMnO_3 y se disolvió en 25 mL de HCl 1N, en presencia de 2 mL de acetilacetona y se adicionó 25 mL de KI 0.16N. La disolución fue total y se tituló con tiosulfato de sodio 0.01N utilizando almidón como indicador. En nuestro caso, si la representación del óxido es:

la $\text{Mn}_y^{4+}\text{Mn}_z^{3+}\text{O}_{3\pm\delta}$, el Número de Oxidación Promedio estará dado por:

$$\text{N.O.P.} = \left[\frac{4y + 3z}{y + z} \right]$$
 Como la cantidad total de manganeso $y + z$ se puede determinar por ICP, entonces es posible calcular la cantidad de Mn^{4+} (y) en las muestras.

Conductividad Eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron fijando el óxido sobre sustratos de alúmina con contactos de oro, ver fig.3(a). En la cara reversa, fig.3(b) los sustratos tienen una resistencia que permite calentar las muestras hasta 400°C según un perfil de temperatura programado.

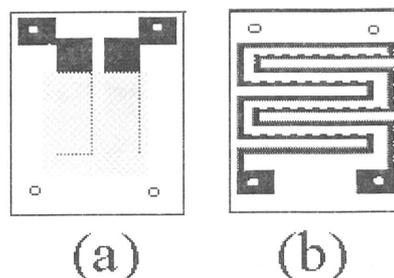


Fig. 3 Sustrato con electrodos de oro (a) y calentador de resistencia en la cara reversa (b).

Los cambios de conductividad se miden con una PC integrada a un sistema que se ha detallado en un trabajo anterior [15]. Para lograr buena adherencia al sustrato, los óxidos fueron preparados a partir de la aplicación de una pasta viscosa que contenía 10 mg de muestra pulverizada en α -Terpinol y etil-celulosa [15] y se sinterizaron a 973 K por 30 min.

Determinación del Área Específica B.E.T.

La superficie específica de los catalizadores se obtuvo por el método BET, a partir de las isothermas de adsorción realizadas a la temperatura del nitrógeno líquido en un equipo marca Micromeritics modelo ASAP-2000, tomando 0.162 nm^2 como valor para el área de la sección transversal de la molécula de N_2 adsorbida a 77 K. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 623 K por 20 h.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Determinación de la Composición Química Elemental (ICP-AES)

El análisis químico elemental del La, Mn y Sr de los óxidos mixtos preparados por el método de citratos se muestra en la Tabla 1. La composición química hallada experimentalmente, coincide con las proporciones molares calculadas a partir de los precursores.

Tabla 1 Análisis químico elemental de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

x	La	Sr	Mn
0.0	1.01	0.00	1.00
0.1	0.90	0.10	1.00
0.2	0.83	0.20	1.00
0.3	0.71	0.31	1.00
0.4	0.62	0.41	1.00
0.5	0.52	0.51	1.00

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros IR de los precursores, permitieron determinar la evolución de las especies componentes, que con el incremento de la temperatura de calcinación, desaparecen, dando paso a la formación de la estructura perovskita. En la fig.4, se observan bandas

asignadas a la vibración de tensión N-O del ion nitrato (1385cm^{-1}) [16, 17]; a 1615cm^{-1} la vibración de flexión en el plano H-O-H del agua molecular retenida en la estructura del precursor; bandas a 1565 y 1440 cm^{-1} que pueden atribuirse a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica O-C-O del grupo carboxilato, respectivamente [17].

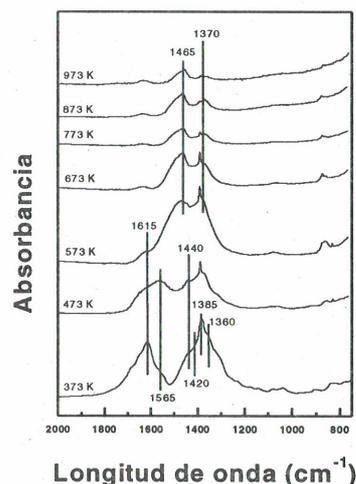


Fig. 4 Espectros FT-IR del óxido mixto de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ calcinado a diferentes temperaturas.

De acuerdo a estos espectros, se puede afirmar que la descomposición del precursor, hasta la formación de la estructura perovskita, se alcanza alrededor de los 973 K.

Difracción de Rayos X (XRD)

En la fig.5, se aprecian los difractogramas de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ a diferentes niveles de sustitución del La, calcinados a 973°C . Según la base de datos JCPDS, corresponde a la estructura perovskita romboédrica [18].

Para apreciar en detalle los efectos de la sustitución de La sobre el parámetro de red, en la Fig. 6 se ha ampliado uno de los picos de difracción. Se observa un ligero corrimiento inicial del ángulo de difracción 2θ hacia menores valores, especialmente para $0.0 \leq x \leq 0.2$, luego, el corrimiento es en sentido opuesto para $x > 0.2$. Este comportamiento se observa también para los demás picos en diferentes proporciones. Considerando la ley de Bragg, el corrimiento en el ángulo de difracción a mayores valores, implica una disminución de las distancias interplanares, que a su vez están relacionadas a los parámetros de red.

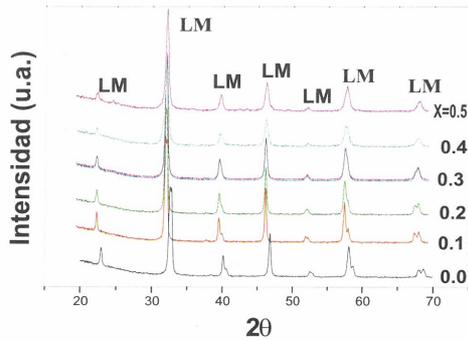


Fig. 5 Difractogramas de los óxidos mixtos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ calcinados a 973 K. LM, indica fase perovskita romboédrica. además picos en diferentes proporciones.

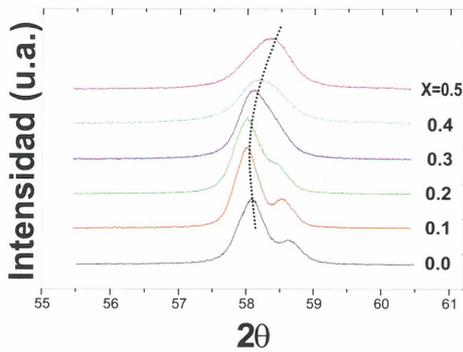


Fig. 6 Pico de difracción expandido. Resaltamos con línea punteada el efecto de corrimiento con el grado de sustitución de La.

Reducción de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ a Temperatura Programada (TPR).

Los perfiles de reducción a temperatura programada muestran que la reducción ocurre en dos zonas de diferente energía térmica (fig. 7): entre 500-800 K y 900-1200 K. La primera etapa corresponde a la reducción de oxígenos ligados al $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. La segunda etapa muestra la reducción de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Para nuestros objetivos es importante interpretar el pequeño pico visible a menor temperatura (≈ 600 K), visible aún sin sustitución ($x=0$) y que permanece con las diferentes concentraciones de Sr. Este pico es asignado al oxígeno en exceso no estequiométrico ($\text{O}_{3+\delta}$), que se encontraría en las muestras debido a la técnica de fabricación. La reacción de reducción con el H es [19]:

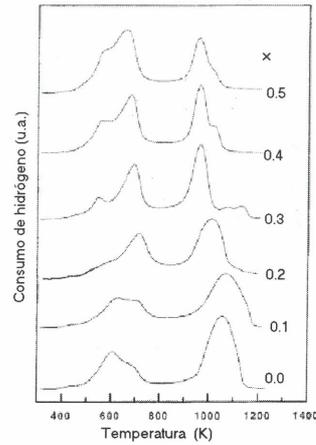
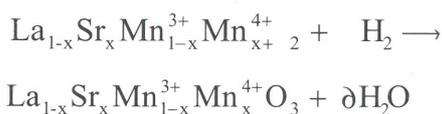


Fig. 7 Reducción del óxido mixto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ a temperatura programada.

Determinación de la Proporción de Mn^{4+} en Función de la Sustitución de La.

En la fig. 8 se muestran la proporción del ión Mn^{4+} determinado a partir de N.O.P., según se explicó en 2.7. En la tabla 2, indicamos la composición química de las muestras fabricadas deducidas a partir de las medidas anteriores.

Tabla 2. Proporción de Mn^{4+} y composición de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

x	Mn^{4+}	Composición
0.0	0.16	$\text{La}_{1.01}\text{Mn}_{0.84}^{3+}\text{Mn}_{0.16}^{4+}\text{O}_{3.10}$
0.1	0.18	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Mn}_{0.82}^{3+}\text{Mn}_{0.18}^{4+}\text{O}_{3.04}$
0.2	0.19	$\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.20}\text{Mn}_{0.81}^{3+}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{O}_{3.04}$
0.3	0.21	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.31}\text{Mn}_{0.79}^{3+}\text{Mn}_{0.21}^{4+}\text{O}_{2.99}$
0.4	0.29	$\text{La}_{0.62}\text{Sr}_{0.41}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{O}_{2.98}$
0.5	0.31	$\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.51}\text{Mn}_{0.69}^{3+}\text{Mn}_{0.31}^{4+}\text{O}_{2.94}$

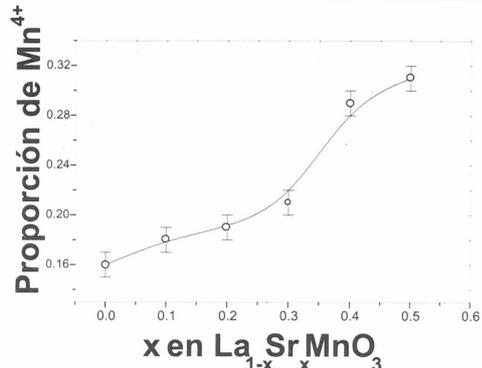


Fig. 8 Proporción de Mn^{4+} en función del grado de sustitución X.

Conductividad Electrónica

La variación de la resistencia del óxido respecto a la temperatura, para diferentes grados de sustitución se aprecia en la fig. 9.

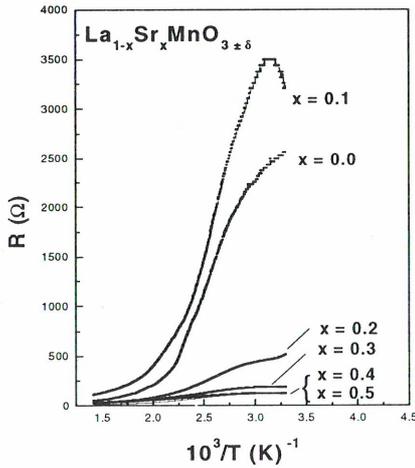


Fig. 9 Resistencia de los óxidos mixtos de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}$ en función de la temperatura y el grado de sustitución x .

Todas las muestras tienen un coeficiente de resistencia negativo ($dR/dT < 0$). Sin embargo, se nota claramente que el aumento de Sr aumenta el carácter metálico del compuesto. Para $x > 0.3$, $(dR/dT) \sim 0$. Se aprecia un comportamiento aparentemente anómalo en los niveles iniciales de sustitución $0.0 \leq x \leq 0.1$ el óxido aumenta su resistencia y luego de crece.

De acuerdo a la ecuación (1), el gráfico de $Ln(\sigma T)$ vs. $10^3/(k_B T)$ nos proporciona la energía de activación E_a de polarón. Nuestro sistema mide en forma $R(T)$ de la muestra que cubre los electrodos. Por lo tanto, la conductividad puede escribirse como:

$$\sigma(T) = C/R(T) \tag{3}$$

donde C es un factor geométrico adimensional, asumiendo que el óxido es isotrópico y uniforme. Según lo dicho, podemos obtener la energía de activación a partir del gráfico: $Ln[T/R(T)]$ vs. $10^3/(k_B T)$ los resultados, ajustados por regresión lineal desde 400-700 K, se muestran en la fig.10.

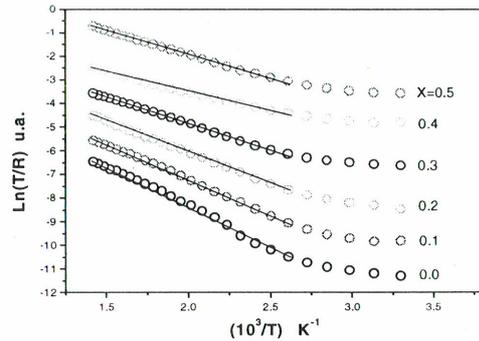


Fig.10 Gráfico de Arrhenius de los óxidos mixtos $La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}$ ($x=0.0-0.5$).

A partir de las pendientes de la fig.10, graficamos la variación de energía de activación de polarón en función del grado de sustitución de La, ver fig. 11.

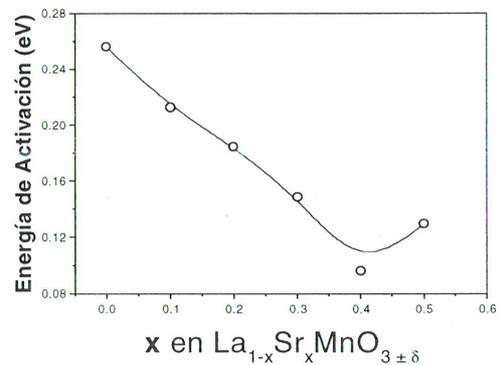


Fig. 11 Energía de activación para la conductividad electrónica de polarón a diferentes grados de sustitución.

Determinación del Área Específica B.E.T.

En la tabla 3 se indica el área específica de los óxidos de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}$ con diferentes grados de sustitución. Se obtiene un mínimo de área específica para $x = 0.2$ y después aumenta hasta $10.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

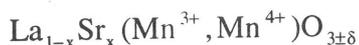
Tabla 3. Área específica de los catalizadores de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}$ ($x=0.0-0.5$)

Área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
x	$La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}$
0,0	8.8
0,1	5.3
0,2	5.0
0,3	8.4
0,4	10.4
0,5	10.0

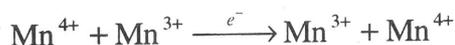
DISCUSIÓN

Teóricamente, se espera que la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} en LaMnO_3 , tenga las siguientes consecuencias:

T1. Un desbalance de carga en la red, que se compensa por la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} . Esquemáticamente:



T2. Aumento de la conductividad electrónica debido a la transferencia de carga entre los pares ($\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$). El mecanismo de transporte es del tipo polarón:



T3. Expansión de la red debido a la diferencia de radios iónicos entre el Sr^{2+} y el La^{3+} :

$$r(\text{Sr}^{2+}) = 1.44\text{nm} > r(\text{La}^{3+}) = 1.36\text{nm}$$

T4. Contracción de la red debido a la diferencia de radios iónicos entre Mn^{4+} y Mn^{3+} :

$$r(\text{Mn}^{4+}) = 0.053\text{nm} > r(\text{Mn}^{3+}) = 0.0645\text{nm}$$

De la Fig. 8 queda claro que la sustitución de La por Sr produce la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} , como se espera de T1.

Las energías de activación obtenidas a partir del gráfico de Arrhenius (fig. 11) indican en primer lugar, que el modelo de polarones reproduce bien las curvas de conductividad, especialmente para temperaturas mayores a 100°C , donde se aprecia buena linealidad. En segundo lugar, obtenemos que la energía de activación disminuye con el grado de sustitución de La, hasta un mínimo, para $x \sim 0.4$ donde aparentemente se incrementa. Algunos autores reportan que para $x \sim 0.5$ ocurre un cambio de fase a estructura cúbica [20].

El corrimiento de los picos de difracción debido a la incorporación de Sr, puede explicarse por los efectos opuestos mencionados en T3 y T4. En los primeros grados de sustitución prima el efecto de expansión por el mayor radio de Sr^{2+} , de acuerdo

con T3; para mayores grados de sustitución ocurre una contracción debido al incremento de Mn^{4+} , de acuerdo con T4. El efecto de expansión-contracción, se aprecia en los diferentes planos cristalográficos debido a que en la estructura romboédrica la distancia interplanar tiene la forma:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{f(h, k, l, \alpha)}{a^2}$$

donde f es una función de los índices de miller h, k, l y α, a , son parámetros de red. Al aumentar el ángulo de difracción, disminuyen algunas distancias interplanares y viceversa.

El aumento de resistencia para los niveles iniciales de sustitución $0.0 \leq x \leq 0.1$ (ver fig.9), también podría explicarse por la expansión inicial del parámetro de red. Esta distancia es determinante para el mecanismo de conductividad del polaron (hopping conductivity). Al aumentar la distancia intermetálica disminuye la conductividad. A mayor grado de sustitución, $x > 0.1$, decrece el parámetro de red y la resistencia disminuye notablemente. Sin embargo, la energía de activación, en este intervalo decrece continuamente. Por el momento no tenemos una explicación para este resultado.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que el método de liofilización es una técnica apropiada para la obtención de los óxidos mixtos de estructura perovskita: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Los resultados del análisis elemental indican que la composición química puede ser controlada a partir de la composición molar de los precursores.

Según los resultados de TPR y por Yodometría, antes de la sustitución del lantano las muestras son no estequiométricas con exceso de oxígeno.

El nivel de sustitución de La por Sr fue variado en el rango $x = 0.0 - 0.5$, obteniéndose materiales con áreas efectivas que oscilan entre $5-10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo cual es un buen indicador del nivel de porosidad que podrían obtenerse al fabricar los electrodos con éste material.

El grado de sustitución de La, modifica la

conductividad electrónica. Este parámetro es muy importante para el funcionamiento de la celda. El valor óptimo de conductividad deberá determinarse de un compromiso entre conductividad electrónica e iónica.

Las características físicas y químicas de los óxidos obtenidos, demuestran que serían adecuados para la fabricación de cátodos para celdas de combustible.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, por el financiamiento. A P. Lopez y C. Jacinto por sus valiosas discusiones, a J. Aguilar por la ayuda en medir XRD, y L. Daza por la bibliografía proporcionada. Agradecemos al CSIC y al laboratorio de Películas Delgadas donde se realizó este trabajo.

REFERENCIAS

1. EG&G Services Parsons, INC., Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), October 2000.
2. S. Tanasescu, N.D. Totir, D.I. Marchidan and A. Turcanu., Mater. Res. Bull 32, 915 (1997).
3. N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76 563 (1993).
4. T. Nitadori, T. Ichiki, and M. Misono; Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 621 (1988).
5. A.J. Bosman and H. J. Van Daal, Advances in Physics, 19, N 77, 1 (1970).
6. D. Adler, and J. Feinleib, Physical Review B, 2, N 8, 3112 (1970).
7. V. N. Bogomolov, E. K. Kudinov, D.N. Mirlin, and Yu. A. Firsov, Soviet Physics-Solid State, 9, N 7, 1630 (1968).
8. Nevill Mott, Conduction in Non-Crystalline Materils, Claredon Press. Oxford, 55-69 (1987).
9. N. Tsuda, K. Kasu, A. Fujimori, and K. Siratori, Electronic Conduction in Oxides, Springer, 181, 2000.
10. Gutarra, Electrochromism in titanium dioxide and titanium oxi-fluoride thin films. Ph. D. Thesis. Facultad de Ciencias, UNI, Lima, Perú, (1998).
11. S. Ponce, Catalizadores del tipo Perovskita para la oxidación de CO y Gas Natural, Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Madrid, 1999.
12. L.G. Teguca, J.L.G. Fierro y J.M.D. Tascón, Adv. Catal. 36, 237, (1989).
13. D.L. Anderton y F.R. Sale, Powder Metall. 1 (1979).
14. T. Nitadori, M. Muramatsu, and M. Misono; Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 3831 (1988).
15. F. Huamán, W. Estrada, A. Gutarra, TECNIA, 8, N° 01, 77, Set. (1998).
16. Davydov, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, John Wiley & Sons, England, 1990, Chap. 1.
17. H.M. Zhang, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, Chem. Lett., 665 (1987).
18. JCPDS-Internacional Centre for Diffraction Data 47-0444 (1997).
19. S. Ponce, M. A. Peña. J.L.G. Fierro Applied Catalysis B: Enviromental 631, (1999).
20. D. Kuscer, M. Hrovat et.al. Mater Res. Bull., 35, 2525-2544, (2000).

RESEÑAS BIOGRÁFICAS

BENITES SARAVIA, N. RAÚL

Nació en Lima en 1954. Graduado en la Universidad Nacional de Ingeniería en 1994. Realizó estudios de Maestría con mención en Automática e Instrumentación, graduándose el año 2000 en la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica con el grado de Maestro en Ciencias, con mención en Automática. Actualmente es profesor asociado de la FIEE-UNI, investigador en las áreas de Control y Automatización de Procesos y dedicado al diseño e implementación de proyectos.

FIORENTINI AGUIRRE, ARTURO

Realiza estudios universitarios en la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería en la especialidad de Ing. Física, en la cual desarrollo el curso de Óptica I en Lab. De Óptica en la UNI realizando diversos trabajos en el tema con el asesoramiento del Dr. Anibal Valera.

HUAMANCHUMO DE LA CUBA, LUIS

Nació en Lima el 07 de diciembre de 1966. Economista de la Universidad del Pacífico y Licenciado en Estadística de la Universidad Nacional de Ingeniería. Se inició en el campo de la investigación en el Centro de Investigaciones de la Universidad del Pacífico continuando su exitosa carrera científica en instituciones públicas y privadas. Es especialista en estudios econométricos y psicométricos para predecir el comportamiento del consumidor. Docente de vocación, actualmente es profesor en la Escuela Profesional de Ingeniería Estadística en la UNI y funcionario de la Gerencia del Poder Judicial donde actualmente desarrolla el Sistema de Información Estadístico.

MARAVI PINTO, RONALD DIVIO

Nació en Lima en 1958. Obtuvo el grado de Bachiller en Ingeniería Mecánica y Eléctrica en el año

1983 en la Universidad Nacional de Ingeniería. Realizó estudios de Maestría en la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica – UNI (1999-2001), y es candidato a Magíster en Automática e Instrumentación. Actualmente se encuentra desarrollando un Proyecto de Investigación en Control y Robótica en la FIEE – UNI.

Así mismo se dedica al diseño, asesoría e implementación de proyectos de automatización.

MERCHÁN GORDILLO, FERNANDO SALOMÓN

Nació en Chimbote. Obtuvo los grados de Bachiller en Ciencias con mención en Ingeniería Mecánica y de Maestro en Ciencias con mención en Matemáticas Aplicadas en los años 1982 y 1991, respectivamente en la Universidad Nacional de Ingeniería. Actualmente es profesor de la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la UNI.

MICULICICH EGOAVIL, OSCAR

Estudiante de la Escuela Profesional de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Actualmente lleva el curso de Tópicos de Investigación I en la octavo ciclo de su especialidad en el cual desarrolla los siguientes trabajos:

“Técnicas de elaboración y caracterización de cristales orgánicos”

“Holografía en las películas de gelatina dicromatada”
Ambos trabajos son desarrollados en el Lab. de Óptica de la UNI con asesoría del Dr. Anibal Valera Palacios.

OLIVA CHIRINOS, CHRISTIAN

Estudiante de la Escuela Profesional de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Actualmente lleva el curso de Tópicos de Investigación I en la octavo ciclo de su especialidad en el cual desarrolla los siguientes trabajos:

“Técnicas de elaboración y caracterización de cristales orgánicos”

“Holografía en las películas de gelatinadicromatada”
Ambos trabajos son desarrollados en el Lab. de Óptica de la UNI con asesoría del Dr. Aníbal Valera Palacios.

RODRÍGUEZ BUSTINZA, RICARDO RAÚL

Nació en Tacna en 1967. Obtuvo el título de Ingeniero Electrónico en 1995 en la Universidad Ricardo Palma. Realizó estudios de Maestría en la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad Nacional de Ingeniería (1999-2001) y es candidato a Magister en Automática e Instrumentación. Actualmente es profesor auxiliar de la FIM-UNI, investigador en las áreas de control avanzado e inteligencia artificial.

RODRÍGUEZ LAURA, SANDRO MIGUEL

Nació en Lima, realiza sus estudios universitarios de Física en la Facultad de Ciencias de la

Universidad Nacional de Ingeniería. Hoy es colaborador y pertenece al grupo de investigación del Laboratorio de Fotonica, Óptica y Semiconductores de la UNI, el cual esta a cargo del Dr. Aníbal Valera Palacios; donde elabora su tesis: celdas solares de película delgada en base a óxidos semiconductores Ti_3O_5 .

ROJAS MORENO, ARTURO.

Nació en Lima, Perú, obtuvo los grados de Bachiller en Ciencias en Ingeniería Mecánica y Eléctrica (1972) y M.S. en Ingeniería Electrónica (1979), en la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Perú. También obtuvo el grado de Dipl.-Ing.(f.a.) en Electrotecnia (1975) en la Universidad de Munich, Alemania, y el grado de Ph.D en Ingeniería Eléctrica (1995) en la Universidad Estatal de Utah, USA. Actualmente es profesor de la Sección de Postgrado y Segunda Especialización de la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la UNI.

Esta revista se encuentra a la venta en el Instituto de Investigación.
Pabellón Central 2do piso, Oficina B1-255 Universidad Nacional de Ingeniería.
Av. Túpac Amaru 210, Rímac. Telf. 481-8395