



Caracterización eléctrica de disoluciones sólidas (Cr,V,Ti)O₂ con estructura rutilo

S. SORLÍ, M. LLUSAR, J. CALBO, P. BENET, J. A. BADENES, M. A. TENA, G. MONRÓS

Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos. Dpto. Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón.

En este estudio se han sintetizado disoluciones sólidas (Cr,V,Ti)O₂ con composiciones ricas en TiO₂. Las muestras, crudas y después de cada calcinación, se han caracterizado a temperatura ambiente por difracción de rayos X, espectroscopia UV-V y microscopía electrónica para confirmar la estabilidad de estas disoluciones sólidas con estructura rutilo a altas temperaturas (1400 °C). Se han prensado pastillas con las muestras calcinadas a 1400 °C y con ellas se han realizado medidas cualitativas del coeficiente de Seebeck y de impedancia compleja. En estos materiales, el comportamiento eléctrico corresponde a semiconducción eléctrica extrínseca tipo-p. La conductividad eléctrica de los mismos es superior a la obtenida en disoluciones sólidas V-TiO₂ y aumenta con la cantidad de dopantes introducida en la matriz de TiO₂.

Palabras clave: Conductividad, Rutilo, Vanadio, Cromo.

Electrical characterization of (Cr,V,Ti)O₂ solid solutions with rutile-type structure

In this work (Cr,V,Ti)O₂ solid solutions with rich-TiO₂ compositions have been synthesized. Green samples and samples after each calcination have been characterized by X-Ray diffraction at room temperature, UV-V spectroscopy and electronic microscopy, in order to confirm the stability of these solid solutions with rutile-type structure at high temperatures (1400°C). With the calcined samples at 1400°C pellets were pressed and Seebeck coefficient and complex impedance spectroscopy measurements were done. In these materials, the electrical behaviour corresponds to an extrinsic p-type semiconduction. The electrical conductivity is higher than that obtained in V-TiO₂ solid solutions and it is enhanced with the amount of dopants in the TiO₂ matrix.

Keywords: Conductivity, Rutile, Vanadium, Chrome.

1. INTRODUCCIÓN

La introducción de cationes dopantes con electrones desapareados en el TiO₂ con estructura rutilo por formación de disoluciones sólidas modifica las propiedades del dióxido de titanio, obteniéndose materiales de interés tecnológico como catalizadores o pigmentos cerámicos [1-3]. Existen artículos dedicados a la caracterización eléctrica y/o magnética de este tipo de disoluciones sólidas, en las que se introducen cationes de elementos de transición compensando cargas con Nb(V), Sb(V) o Ta(V) [4-7]. La introducción de V(V), aunque disminuye la temperatura de formación de las disoluciones sólidas, presenta una mayor complejidad debido a la reducción parcial del catión [8, 9]. En un estudio realizado con Cr(III) [9], considerando dicha reducción se ha logrado la formación de disoluciones sólidas Cr_xTi_{1-2x-y}V_{x+y}O₂ (x: Cr³⁺, V⁵⁺; 0 < x < 0.15; y: V⁴⁺; 0.08 < y < 0.10) con estructura rutilo estables entre 900 y 1200 °C. En estas composiciones se debe considerar la reducción parcial del V⁵⁺ para evitar la presencia de Cr₂O₃ como fase cristalina residual junto a la fase rutilo. En estas composiciones, "x" es la cantidad de iones Cr³⁺ y V⁵⁺ e "y" es la cantidad de V⁴⁺ incorporado a la estructura rutilo. Estas variables composicionales se interrelacionaron en la preparación de las muestras. Teniendo en cuenta la reducción del vanadio y la formación de disoluciones sólidas Ti_{1-z}V_zO₂ (0 < z < 0.10) con estructura rutilo, se mantuvo constante la relación Ti⁴⁺/V⁴⁺ cerca del límite de formación de las disoluciones sólidas V⁴⁺-TiO₂ (Ti_{0.91}V_{0.09}O₂ → Ti⁴⁺ / V⁴⁺ = (1-2x-y) / (y) = 0.91 / 0.09 → y = 0.09 - 0.18x → Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂) [8].

El objetivo de este trabajo es el estudio de la estabilidad de disoluciones sólidas (Cr,V,Ti)O₂ en composiciones Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂ después de ser calcinadas a altas temperaturas y la caracterización eléctrica de estas disoluciones sólidas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de composición Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂ (0.0 ≤ x ≤ 0.10) mediante el método cerámico, a partir de TiO₂ anatasa (Panreac), V₂O₅ (Fluka) y Cr₂O₃ (Merck) de calidad analítica. Se mezclaron y homogeneizaron las cantidades estequiométricas de los óxidos iniciales en acetona con un molino planetario durante 10 minutos, eliminándose la acetona residual por evaporación. Las muestras secas se introdujeron en crisoles refractarios y se calcinaron a temperaturas de 500, 700, 900, 1000, 1200, 1300 y 1400 °C. El tiempo de retención a cada temperatura fue de 12 horas. Después de cada calcinación y cuando las muestras estaban a temperatura ambiente, se molturaron, se apartó una porción de cada una para su caracterización y se sometieron a la calcinación a la temperatura superior. Por tanto, el ciclo térmico al que se sometió por ejemplo a las muestras calcinadas a 1000 °C fue: 500 °C/12h, 700 °C/12h, 900 °C/12h y 1000 °C/12h.

Se estudio la evolución de las fases cristalinas con la temperatura, realizando un difractograma a temperatura ambiente de los materiales resultantes de cada calcinación, con un difractor de rayos X Siemens D5000 con radiación CuKα. En algunas muestras se determinaron los parámetros reticulares a partir del refinamiento estructural por el método de Rietveld [10] con los datos obtenidos en el intervalo [10-100] ° 2θ, con un paso de 0.02 ° y un tiempo de conteo por paso de 9 segundos. En estas condiciones, los errores obtenidos en el refinamiento para los parámetros reticulares eran menores de 0,0005.

Se obtuvieron espectros de absorción UV-V en el intervalo de longitud de onda 390 - 1500 nm (reflectancia difusa) de las muestras crudas y calcinadas utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer. Para estudiar la posible estabilidad de los materiales en el seno de un vidrio y con ello plantear las posibilidades de dichos materiales como

pigmentos cerámicos, se prepararon piezas de pasta blanca esmaltada y se obtuvieron los espectros de absorción UV-V de estas piezas esmaltadas, en el mismo intervalo de longitud de onda que para las muestras en polvo. El esmalte se preparó con la adición del 5 % en peso de las muestras calcinadas a una frita transparente comercial (PbO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃) y el agua necesaria para obtener una densidad aproximada de 1,6 g/cc. Esta mezcla se molituró y homogeneizó en un molino planetario de bolas durante 15 minutos, se pasó por un tamiz de 60 μm y se extendió sobre el soporte cerámico dejando una capa uniforme de 0,6 mm de espesor. Las piezas esmaltadas se calcinaron a 1000 °C, temperatura a la que funde la frita generando el vidriado, manteniendo esa temperatura máxima durante 5 minutos en un ciclo de 60 minutos (de pieza fría a pieza fría).

La microestructura de las muestras calcinadas y su composición se obtuvo por microscopía electrónica de barrido y microanálisis con un microscopio electrónico LEO 440. Las muestras, previamente, fueron sombreadas con carbón.

Para las medidas eléctricas, se prensaron pastillas con las muestras calcinadas a 1400 °C (0.8 cm de diámetro y alrededor de 4 mm de espesor) y estas pastillas se sinterizaron a 1400 °C/12 h. Se pintaron las dos caras de las mismas con pasta de plata de alta conductividad y se calcinaron a 300 °C/2h, para eliminar el disolvente orgánico. Se establecieron gradientes térmicos, sometiendo a diferentes temperaturas cada una de las caras de las pastillas, y obteniendo ΔV en las pastillas con un multimetro Keithley 2000 se realizaron medidas cualitativas del coeficiente de Seebeck [11]. Se realizaron medidas de impedancia compleja de las pastillas con un analizador de frecuencias HP-4192A en el intervalo 10 – 10⁷ Hz, utilizando un portamuestras para alta temperatura acoplado a un horno eléctrico y a un controlador de temperatura, idéntico al utilizado y descrito por L. M. Navarro en su Tesis Doctoral [12]. Las medidas se realizaron entre 30 y 200 °C, a intervalos de 25 °C, una hora después del cambio de temperatura del horno para asegurar que las muestras hubieran alcanzado el equilibrio térmico. Una vez adquiridos los datos, se representó la proyección en los ejes “x” e “y” de las componentes real e imaginaria del vector impedancia (Z' y Z'') y se procedió al ajuste de los mismos a un circuito equivalente [13]. En la mayoría de los casos, la célula electroquímica se ajusta a una red de resistencias y condensadores, el denominado “circuito equivalente”. La combinación de una resistencia y una capacitancia en paralelo (elemento RC) en la representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real da lugar a un semicírculo. Para circuitos más complejos, cada elemento RC da lugar a un semicírculo en el espectro de impedancia compleja. Mediante un programa informático se ajustaron los datos a semicírculos contiguos. A partir de la primera intersección con el eje real se determinó la resistencia de interior de grano y a partir de la segunda intersección la suma de la resistencia de interior de grano y la de frontera de grano.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas obtenidos para las muestras calcinadas entre 700 y 1400 °C, ambas inclusive, indican que las muestras presentan rutilo como fase cristalina única. La presencia de vanadio mineraliza la transición de anatasa a rutilo [14]. La estabilidad de la fase rutilo a alta temperatura puede observarse en la Figura 1 en la que se muestra el difractograma de la composición Cr_{0.10}Ti_{0.728}V_{0.172}O₂ calcinada a 1400 °C.

De acuerdo con la ley de Vegard, en las muestras preparadas se observa una disminución lineal de los parámetros de celda unidad de la estructura rutilo con la composición. La Figura 2 muestra la disminución del parámetro “c” de la estructura rutilo conforme aumenta

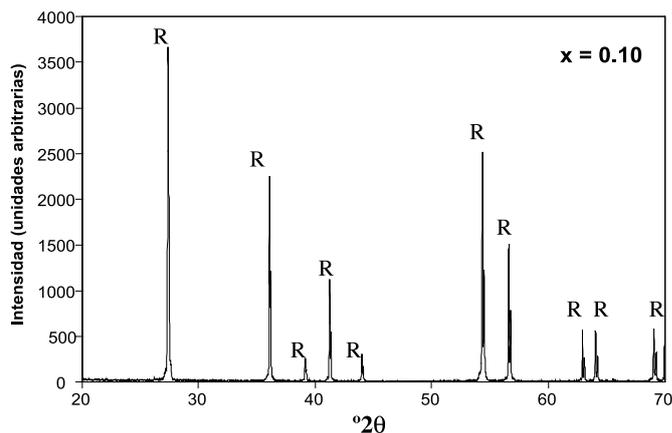


Fig. 1: Difractograma de rayos X de la muestra Cr_{0.10}Ti_{0.728}V_{0.172}O₂ calcinada a 1400 °C.

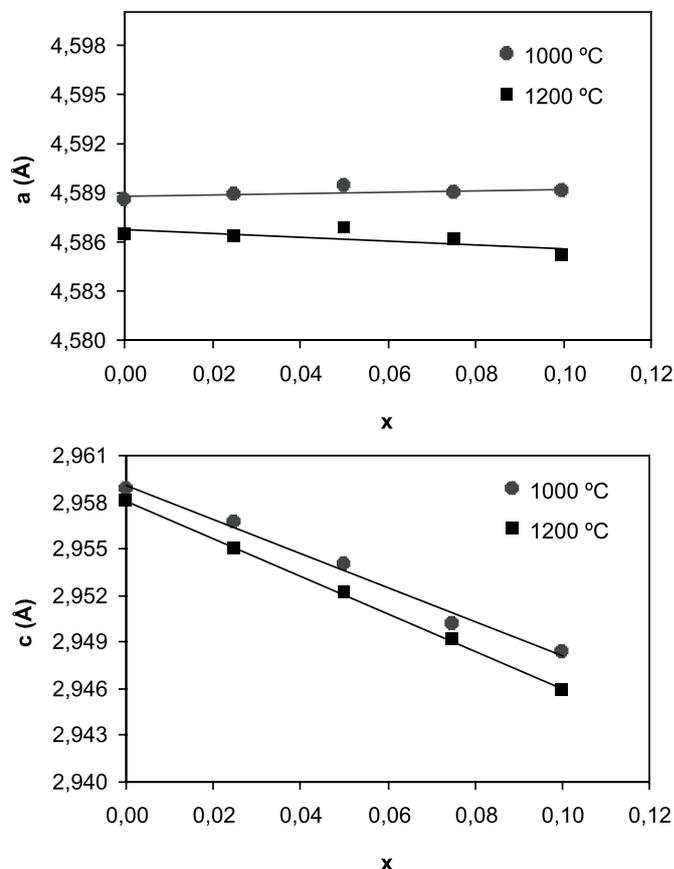


Fig. 2: Parámetros de celda unidad de las muestras Cr_xTi_{1-2x-y}V_{x+y}O₂ calcinadas a 1000 °C y 1200 °C.

la concentración de Cr³⁺ y V⁵⁺ a 1000 °C y a 1200 °C. La disminución lineal de estos parámetros con la composición confirma la formación de disoluciones sólidas con estructura rutilo por sustitución de titanio por cromo y vanadio (radio medio de estos iones inferior al radio del Ti⁴⁺). La contracción del parámetro “c” es mucho más acusada que la del parámetro “a”. La disminución de “c”, se relaciona con la configuración electrónica del Cr³⁺ (d³) en coordinación octaédrica (t_{2g}³e_g⁰) con los orbitales dirigidos entre los ligandos semillenos y con los orbitales dirigidos hacia los ligandos vacíos, lo que permite la contracción en la dirección del eje z (contracción del parámetro “c”).

Las muestras presentan coloración negra y los espectros UV-V (Figura 3) de las muestras calcinadas muestran un aumento de la absorbancia en todo el intervalo de longitudes de onda registrado. Esta absorción de la luz visible es característica de sólidos con bandas gap menores de 1,7 eV [15]. La amplia absorbancia coincide con la disminución del parámetro "c", observada al formarse las disoluciones sólidas. Comparando los espectros UV-V de disoluciones sólidas (V,Ti)O₂ con los de (Cr,V,Ti)O₂ se observa que en el primer caso se mantiene la elevada absorbancia en el seno de vidriados, pero en la muestra Cr_{0.10}Ti_{0.728}V_{0.172}O₂ existe una pérdida de absorbancia entre 600 y 1500 nm, que indica la inestabilidad de la coloración negra de las disoluciones sólidas (Cr,V,Ti)O₂ en vidriados. Por tanto, aunque las muestras en polvo de composición Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂ (0.0 ≤ x ≤ 0.10) presentan una coloración negra intensa, la pérdida de la misma en vidriados hace que estos materiales pierdan su interés como pigmentos cerámicos.

La caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis muestra partículas redondeadas de composición homogénea en las muestras calcinadas a alta temperatura, indicando que las disoluciones sólidas formadas se mantienen estables después de la calcinación a 1400 °C. En la Figura 4 se presenta la microestructura de las muestras de composición Cr_{0.05}Ti_{0.819}V_{0.049}O₂ y Cr_{0.10}Ti_{0.728}V_{0.172}O₂.

Los espectros de impedancia compleja de los materiales prensados muestran dos arcos a T < 373 K. El primero asociado con el interior de grano y el segundo atribuido a la presencia de frontera de grano o porosidad [16]. A temperaturas más altas, se observa un tercer arco relacionado con los contactos del material con el electrodo. La respuesta eléctrica del interior de grano consiste en un circuito RC. En la Tabla I se presenta la conductividad en el interior de grano obtenida a 300 K y la energía de activación en el interior de grano calculada a partir de la pendiente en la representación de Arrhenius. La Figura 5 muestra la representación de Arrhenius (σ en función de 1/T). La conductividad eléctrica aumenta con la cantidad de cromo y vanadio en las disoluciones sólidas preparadas. Los resultados corresponden a un comportamiento semiconductor típico.

Se han obtenido valores positivos del coeficiente de Seebeck, lo que indica que estos materiales son semiconductores tipo p y los principales transportadores de carga son huecos.

TABLA I. CONDUCTIVIDAD DE INTERIOR DE GRANO A 300 K Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE INTERIOR DE GRANO EN MUESTRAS Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂.

x	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	E _a (eV)
0.00	3.5 · 10 ⁻⁷	0.38
0.05	6.0 · 10 ⁻⁵	0.34
0.10	1.8 · 10 ⁻⁴	0.32

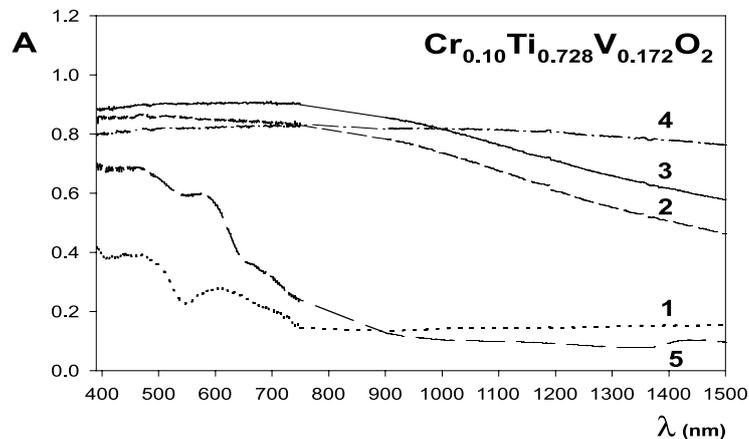
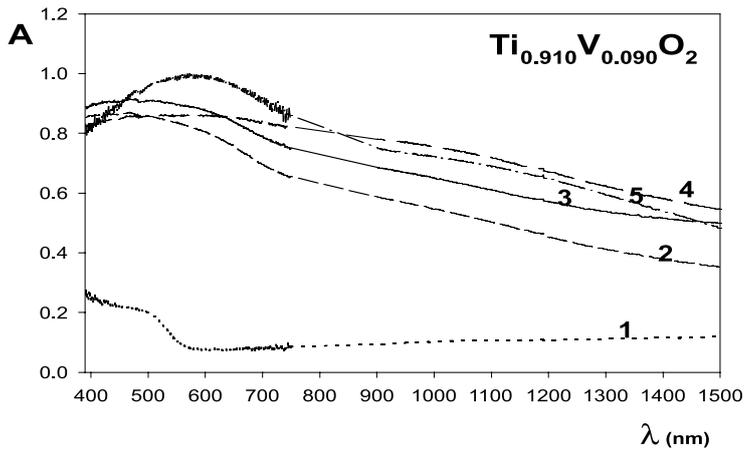


Fig. 3: Espectros UV-V de la muestra Cr_{0.10}Ti_{0.728}V_{0.172}O₂: (1) cruda, (2) calcinada a 700 °C, (3) calcinada a 1000 °C, (4) calcinada a 1400 °C y (5) en el seno de un vidriado transparente.

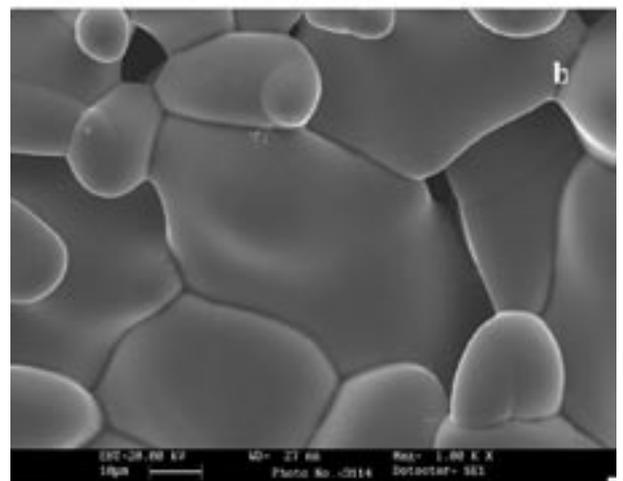
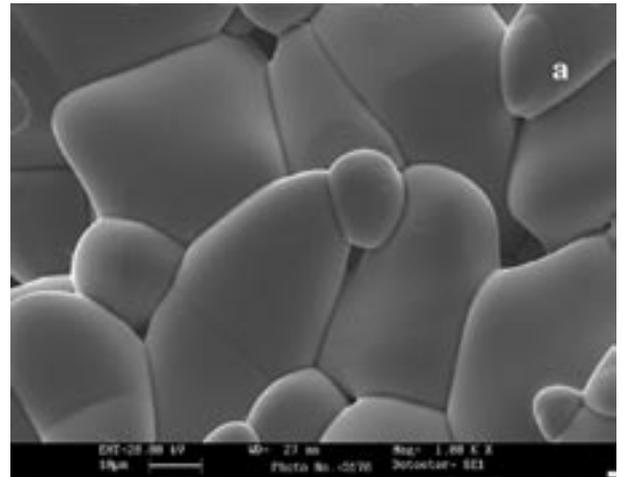


Fig. 4: Fotomicrografías de las muestras Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂ calcinadas a 1400 °C. (a) x = 0.05 y (b) x = 0.10.

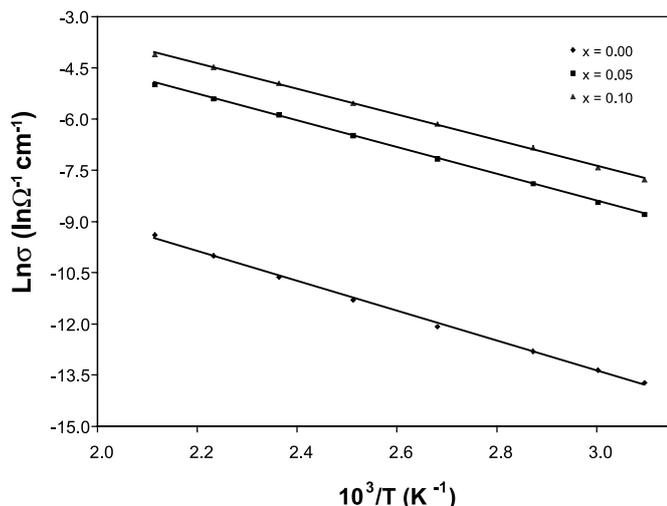


Fig. 5: Variación de la conductividad del interior de grano con la temperatura en pastillas preparadas con las muestras Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂ con x = 0.0, x = 0.05 y x = 0.10.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica indican que las disoluciones sólidas (Cr,V,Ti)O₂ con estructura rutilo [Cr_xTi_{0.91-1.82x}V_{0.09+0.82x}O₂ (0.0 ≤ x ≤ 0.10)] son estables después de la calcinación a altas temperaturas (1400 °C). Las muestras calcinadas a altas temperaturas son de color negro, con lo que sus espectros UV-V presentan amplias absorciones, aunque la coloración negra de estos materiales no es estable en el seno de vidriados.

La respuesta eléctrica del interior de grano consiste en un circuito paralelo R-C y la conductividad y la energía de activación corresponden a un comportamiento semiconductor típico. Los valores positivos del coeficiente de Seebeck indican que estos materiales son semiconductores tipo p y los huecos son los principales transportadores de carga.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la ayuda económica recibida a través del proyecto MAT2001-3771.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. Ballarini, F. Cavani, D. Ghisletti, R. Catani, U. Cornaro. "Cr/V/Sb Mixed Oxide Catalysts for the Ammoxidation of Propane to Acrylonitrile. Part I: Nature of the V species". *Catalysis Today*. **78** 237-245 (2003).
2. A. Martinelli, M. Ferretti. "Decomposition of (Ti_{2x}Fe_{1-x}Sb_{1-x})O₄ Solid Solutions Below 1673 K". *Mat. Res. Bull.* **37** 1469-1474 (2002).
3. M. A. Tena, A. Mestre, A. García, S. Sorlí, G. Monrós. "Synthesis of Gray Ceramic Pigments with Rutile Structure from Alkoxides". *J Sol-Gel Sci. and Tech.* **26** 813-816 (2003).
4. E. Ramos, M. L. Veiga, F. Fernández, R. Sáez-Puche, C. Pico. "Synthesis, Structural Characterization, and Two-Dimensional Antiferromagnetic Ordering for the Oxides Ti_{1-x}Ni_xSb_{2x}O₆ (1.0 ≥ x ≥ 0.6)". *J. Solid State Chem.* **91** 113-120 (1991).
5. J. M. Belloch, J. Isasi, M. L. López, M. L. Veiga, C. Pico. "Synthesis, Characterization and Semiconducting Properties of Solid Solutions with Rutile Structure". *Mater. Res. Bull.* **29** 861-869 (1994).
6. J. M. Belloch, J. Isasi, M. L. López, M. L. Veiga, C. Pico, S. Fischer, W. Gopel. "Solid Solutions with Rutile Structure: Electronic Behaviour and Ultraviolet Photoelectron Spectrometry Study". *J. Mater. Sci.* **31** 6609-6614 (1996).
7. P. Escribano, F. Fabregat, G. Garcia-Belmonte, E. Cordoncillo, J. Bisquert, M. A. Tena. "Structural and Electrical Conductivity Studies on Rutile Solid Solutions [Fe_xTi_{1-2x}M_xO₂ (M = Nb, Ta)]". *J. Mater. Sci.* **33** 4235-4238 (1998).
8. M. A. Tena, G. Monrós, J. Carda, E. Cordoncillo and P. Escribano. "Stability of V⁴⁺-TiO₂ Rutile Solid Solutions at High Temperature". *British Ceram. Trans.* **94** (1) 10-14 (1995).
9. M. A. Tena, M. Llusar, J. A. Badenes, J. B. Vicent, M. C. Grañana, and G. Monrós. "Synthesis and Structural Characterisation of Solid Solutions Cr_xTi_{1-2xy}V_{xy}O₂ at Atmospheric Pressure". *Br. Ceram. Trans.* **98** (5) 230-233 (1999).
10. J. Rodríguez-Carvajal. "FULLPROF Computer Program, wfp2ks.exe (May2001-LLB-JRC)". Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France (2001).
11. F. Ansoorge, C. Rüssel. "Preparation and Thermoelectricity of TiO₂/V₂O₅ powders". *J. Mat. Sci.* **28** 40-44 (1993).
12. L. M. Navarro. "Técnicas Experimentales de Caracterización", pp. 129-130 en Preparación y evaluación de materiales compuestos cerámicos basados en ZrO₂-Y₂O₃/Al₂O₃ como electrolitos sólidos en pilas de combustible. Tesis Doctoral, Madrid (1994).
13. D. C. Sinclair. "Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **34** (2) 55-65 (1995).
14. M. A. Tena, G. Monrós, J. Carda, P. Escribano, J. Alarcón. "Efecto Mineralizador del V₂O₅ en las Transiciones de Fase de Pigmentos Cerámicos". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **29** (3) 177-179 (1990).
15. A. R. West. "Electronic Properties and Band Theory: Metals, Semiconductors, Inorganic Solids, Colour", pp. 521-523 en *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley and Sons, (1984).
16. M. A. Tena, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Escribano, M. T. Colomer, J. R. Jurado. "Impedance Spectroscopy Studies of Orthorhombic FeNbO₄". *J. Mater. Sci.* **31** 2043-2046 (1996).