

Influencia del Mecanismo de Conducción sobre la Sensibilidad de la Fase γ -Bi₂MoO₆ frente a Estímulos Químicos Gaseosos

C. M.C. Vera y R. Aragón

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850,
1063 Capital Federal, Argentina y
CINSO-CONICET- CITEFA, Lasalle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina
email: cvera@fi.uba.ar

Los óxidos binarios de molibdeno y bismuto encuentran una amplia aplicación como catalizadores de oxidación selectiva en síntesis orgánica. Medidas de resistividad eléctrica, en aire, con excitación alterna de 50 mV rms, a una frecuencia de 10 Hz, hasta 800 °C, revelan que la resistividad de la fase γ -Bi₂MoO₆ se caracteriza por dos regímenes de conducción diferentes. Entre temperatura ambiente y 450 °C, la conductividad está controlada por la componente de borde de grano con una energía de activación efectiva de 0.3 eV, por encima de esta temperatura, la componente intracristalina se vuelve dominante, la resistividad se reduce al rango de 4M Ω cm a 1.7k Ω cm y la energía de activación es de 1.1 eV, consistentemente con la aparición de fenómenos de conductividad iónica de oxígeno. En el régimen inferior la sensibilidad de la conductividad a la presencia de especies gaseosas es débil y carente de selectividad, debido a su dependencia de estados superficiales localizados, análogamente a otros semiconductores. Por encima de 450 °C en cambio, la conductividad iónica media fenómenos de respuesta altamente selectivos a la presencia de etanol ($\Delta R/R$ de 71% a 1400 ppm en N₂ y 37% a 1000 ppm en N₂), con total inmunidad a la presencia de especies reductoras como CO.

Binary molybdenum-bismuth oxides are widely employed as selective oxidation catalysts. Electrical resistivity measurements, in air, with 50 mV rms, 10 Hz excitation, up to 800 °C reveal two different conduction regimes in γ -Bi₂MoO₆. Between room temperature and 450 °C, conductivity is controlled by grain boundary phenomena, with an effective activation energy of 0.3 eV, above this limit, the intracrystalline component is dominant, resistivity decreases from 4M Ω cm to 1.7k Ω cm and the activation energy increases to 1.1 eV, consistently with the onset of oxygen ionic conductivity. In the lower temperature regime, conductive sensitivity to gaseous species is weak and non selective, due to its dependence on localized surface states, similarly to other semiconductors. Above 450 °C instead, ionic conductivity mediates response phenomena highly selective to the presence of ethanol ($\Delta R/R$ de 71% at 1400 ppm in N₂ and 37% at 1000 ppm in N₂), completely immune to the presence of other reducing species, such as CO.

I. INTRODUCCIÓN

La resistividad eléctrica de ciertos óxidos semiconductores (SnO₂, ZnO) es sensible a la presencia de adsorbatos y constituye un principio de detección ampliamente difundido en dispositivos comerciales. Sin embargo su sensibilidad queda circunscripta a cambios asociados con estados superficiales.

Los óxidos binarios de molibdeno y bismuto integran un importante grupo de catalizadores para reacciones de oxidación selectiva, cuya estructura de defectos puntuales permite una alta difusividad intracristalina de oxígeno por encima de 400 °C^[1].

La resistividad cambia debido a modificaciones de la concentración de defectos puntuales intracristalinos, en presencia de atmósferas reductoras^{[2],[3],[4]}. Consecuentemente, la significativa reducción en la contribución de la conductividad por borde de grano es promisorio para su aplicación en sensores conductimétricos de atmósferas reductoras, con mayor potencial selectivo. Sus propiedades de conducción iónica son comparables a las de cerámicos estabilizados de ZrO₂, con la

ventaja significativa sobre éstos, de una menor temperatura operativa.

Se caracterizó eléctricamente la fase γ -Bi₂MoO₆ con el objeto de establecer su régimen de conducción eléctrica, en función de la temperatura, para describir el funcionamiento y el mecanismo de detección en este compuesto, como sensor conductimétrico de atmósferas reductoras.

II. EXPERIMENTAL

Se sintetizó la fase γ -Bi₂MoO₆ por reacción en fase sólida de los óxidos constituyentes (Bi₂O₃ y MoO₃ grado analítico). La mezcla estequiométrica de los óxidos prensados en forma de pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, se calcinó a 900 °C, en aire, durante 6 horas. La difracción de rayos X confirmó la identidad de la fase buscada.

Para las medidas eléctricas se depositaron, en ambas caras, electrodos de oro de 100 nm de espesor, por magnetron sputtering, consistentes con una constante geométrica de 1.53 cm⁻¹.

Las muestras se alojaron en una celda cerámica ad hoc, con una configuración de pseudo cuatro puntas, con conductores de platino, y una termocupla colocada sobre la muestra. La celda fue operada en un horno a temperatura controlada. (Figura 1).

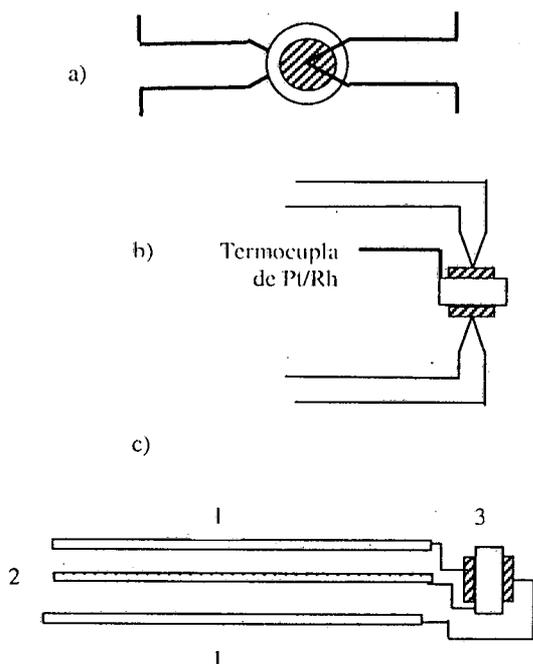


Fig. 1. Esquema de la celda utilizada para las medidas de conductividad eléctrica entre 250 °C y 800 °C a) vista superior; b) vista lateral; c) 1: conductores de platino aislados por un tubo de alúmina; 2: termocupla de Pt/Rh; 3: pastilla de γ -Bi₂MoO₆ con electrodos de Au en ambas caras

Se registró la relación corriente-potencial en corriente continua y se realizaron medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura (desde 800 °C hasta 250°C con una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 100 °C/h) tanto en corriente continua (a un potencial constante de 50 mV) como en alterna (a frecuencia constante de 10 Hz y 50 mV rms de excitación). Las medidas en CC se realizaron por amperometría potencioestática en diversas atmósferas de O₂ y N₂ (10%, 21% y 90% de O₂) a un caudal de 100 cm³/min, regulados por controladores de flujo másico.

Las determinaciones en CA se registraron en un amplificador Lock-in EG&G Signal Recovery Model DSP 7265, con un convertor I/V en serie con una impedancia de entrada de 10¹³ Ω.

III. RESULTADOS

La relación corriente-potencial en CC. (Fig. 2) define el límite de comportamiento óhmico del sistema en 50 mV y justifica el voltaje de

excitación empleado en las medidas a potencial constante.

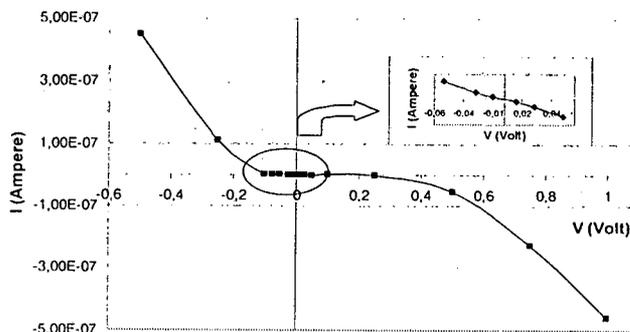


Fig. 2. Relación corriente-potencial de la fase γ -Bi₂MoO₆ en CC a 500 °C.

La conductividad responde a activación térmica, según la relación:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-Ea/RT} \quad (1)$$

La dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura en CC bajo distintas atmósferas de N₂ y O₂ (10%, 21 % y 90% de O₂) y en corriente alterna en aire (Fig. 3) revela diferencia en las curvas en CC y CA, visible por inhibición de la conducción iónica en CC, que redonda en fenómenos de polarización de electrodo.

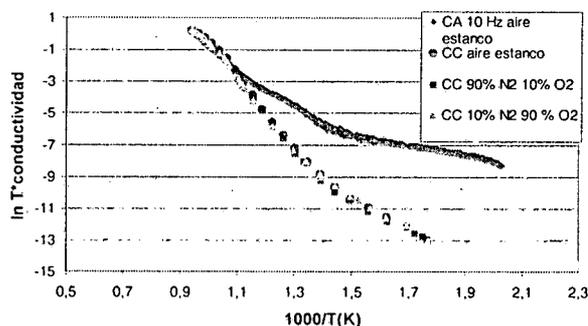


Fig. 3. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura de la fase γ -Bi₂MoO₆ en corriente continua y alterna

Las medidas de conductividad eléctrica indican que la resistividad de la fase γ -Bi₂MoO₆ se caracteriza por dos regímenes de conducción diferentes. Entre temperatura ambiente y 450 °C, la conductividad está controlada por la componente de borde de grano, con una energía de activación efectiva de 0.3

ev, por encima de esta temperatura la componente intracristalina se vuelve dominante, la resistividad se reduce al rango de $9M\Omega\text{cm}$ a $7k\Omega\text{cm}$ y la energía de activación es de 1.1 eV, consistentemente con la aparición de fenómenos de conductividad iónica de oxígeno.

Medidas de impedancia compleja^[5] (Figura 4) permiten discriminar la contribución a la conductividad debida a : procesos en la interfase electrodo-electrolito (arco I), conductividad por borde de grano (arco II) y conductividad iónica (arco III).

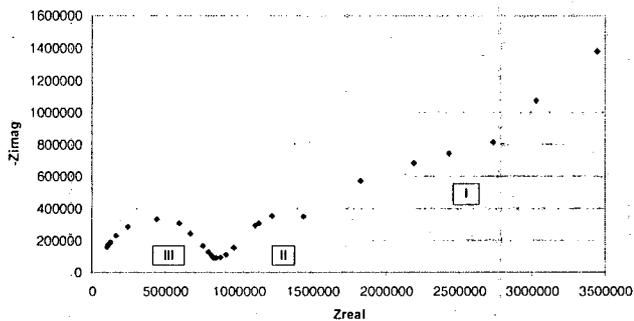


Fig. 4. Espectroscopia de Impedancia de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de medidas de resistividad eléctrica en corriente continua y en presencia de atmósferas reductoras se concluye que en el régimen inferior, la sensibilidad de la conductividad a la presencia de especies gaseosas es débil y carente de selectividad, debido a su dependencia de estados superficiales localizados, en forma análoga a la de otros semiconductores. Por encima de $450\text{ }^\circ\text{C}$ en cambio, la conductividad iónica media fenómenos de respuesta altamente selectiva a la presencia de etanol (Figura 5), ($\Delta R/R$ de 71% a 1400 ppm en N_2 y 37% a 1000 ppm en N_2), con total inmunidad a la presencia de especies a la presencia de especies reductoras como CO.

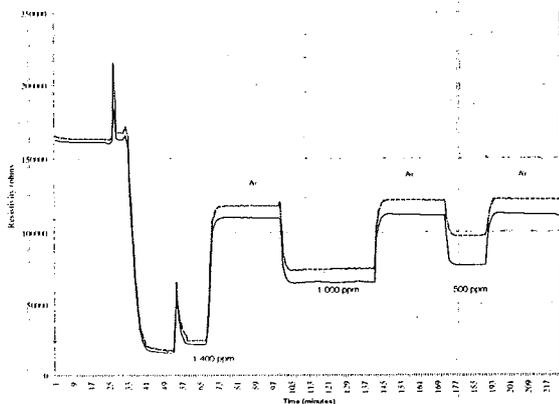


Fig. 5. Resistencia eléctrica de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ en presencia de etanol a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (los picos a 25 y 57 minutos corresponden a transientes de calibración)

IV. CONCLUSIONES

La fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ presenta un cambio gradual en el mecanismo de conducción eléctrica dominante con temperatura. La energía de activación en el régimen de conducción iónica es de 1.1 eV, por debajo de $450\text{ }^\circ\text{C}$, es de 0.3 eV.

La conductividad aumenta sensiblemente en presencia de etanol. La acción reductora de este compuesto consume oxígeno de la red generando mayor número de vacancias de oxígeno, que promueven el aumento de la conductividad.

Referencias

- [1] Ph.A. Batist, C.J. Kapteijns, B.C. Lippens, and G.C.A. Schuit, *Journal of Catalysis*, 7 (1967) 33-49
- [2] W.M. Sears, *Sensors and Actuators*, 19 (1989) 351-370
- [3] W.M. Sears, *Sensors and Actuators B*, 12 (1993) 95-102
- [4] Norma Hykaway, W.M.Sears, R.F.Frindt and S.Roy Morrison, *Sensors and Actuators*, 15 (1988) 105-118
- [5] C.M.C. Vera y R. Aragón, Impedance Study of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ at Low Frequencies, (Trabajo a publicar en *Solid State Ionics*, (2003)).