

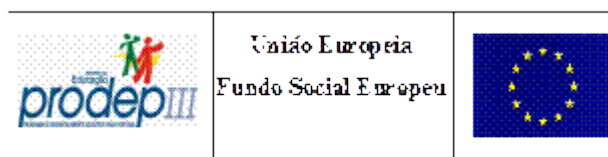


Universidade de  
Aveiro  
2015

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

António Álvaro  
Labrincha Ferreira

**Materiais à base de  $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$  para sensores lambda**







**António Álvaro  
Labrincha Ferreira**

**Materiais à base de  $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$  para sensores  
lambda**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Projecto co-financiado pelo fundo Social Europeu no âmbito do concurso Público 4/5.3/PRODEP/2000, pedido de financiamento nº 1012.004, da medida 5/acção 5.3 – Formação Avançada de Docentes do Ensino Superior submetido pela Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo SFRH/PROTEC/68208/2010



Dedico este trabalho às minhas filhas.



## **o júri**

presidente

**Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda**  
professora catedrática da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade**  
professor catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof<sup>a</sup>. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**  
professora associada da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Pedro Manuel Gens Azevedo Matos Faia**  
professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Prof. Doutor Joaquim Agostinho Gomes Moreira**  
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Prof. Doutor Mário António Castro Pereira**  
professor auxiliar da Escola de Ciências da Universidade do Minho





## agradecimentos

O meu sincero agradecimento ao Doutor Jorge Ribeiro Frade pela permanente disponibilidade demonstrada durante as inúmeras e longas sessões de orientação, discussão e finalização deste trabalho. Sem o seu apoio e paciência nunca tal tarefa chegaria a bom porto.

Aos meus colegas de trabalho, Doutor João Abrantes (coorientador espiritual) e Doutor Manuel Ribeiro pela troca de ideias, sugestões, ajuda laboratorial e apoio moral. Mas um agradecimento mesmo muito especial ao Doutor João Abrantes.

Às minhas colegas Eng<sup>a</sup> Arlete Carvalho pelo apoio moral e Doutora Eduarda Gomes pela ajuda laboratorial e novamente pelo apoio moral.

Ao Doutor Augusto Luís pela disponibilidade e ajuda concedida na realização dos ensaios de microscopia. À Doutora Rosário Soares pelo trabalho de difração de raios-X desenvolvido.

Aos meus “anjos” da mecanossíntese, as engenheiras Ana Brandão e Isabel Antunes.

Ao engenheiro Manuel Fernandes pela ajuda na revisão.

Ao Doutor Patrício Rocha pela força e vontade de ajudar.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e muito quiseram que me aventurasse por estes caminhos.

À minha namorada/companheira, pelo constante apoio.

A dispensa do serviço docente, imprescindível para o sucesso do trabalho, só foi possível pelos apoios concedidos pelo PRODEP III (ação 5.3) e pelo PROTEC (SFRH/PROTEC/68208/2010), resultantes da candidatura apresentada pela Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Superior Politécnico de Viana do Castelo.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (agora Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica), da Universidade de Aveiro, e à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Superior Politécnico de Viana do Castelo, pelas facilidades concedidas na utilização das suas instalações.

A todos os que quiseram a conclusão desta bendita etapa. Aos meus anjos da guarda.

A todos, o meu mais sincero obrigado.



## palavras-chave

Sensores lambda, sensores resistivos de oxigénio, titanatos, mecanossíntese, propriedades elétricas, química de defeitos.

## resumo

Os sensores lambda resistivos possuem as vantagens de simplicidade e menor custo relativamente à utilização generalizada de sensores potenciométricos de oxigénio. Nesse sentido, os titanatos de estrôncio têm sido alvo de diversos estudos. Para a produção de uma relação inequívoca entre a condutividade destes materiais e a pressão parcial de oxigénio é necessária a adição de um dopante dador que suprime a condução eletrónica do tipo-p na região de pressões parciais de oxigénio próximas de ar. Contudo, a adição de um dopante dador produz respostas lentas destes materiais quando densos a variações da pressão parcial de oxigénio. Além da preparação usual dos pós por reação do estado sólido, foram preparadas diversas composições por mecanossíntese. Tal relaciona-se com o fato exhaustivamente reportado de as amostras destes materiais, especialmente quando dopados com dadores, apresentarem comportamentos dependentes das condições de processamento. Teve ainda o intuito de avaliar a viabilidade da sua preparação por este método, e conseqüentemente verificar se este método de preparação, que presumivelmente produzirá pós com composição mais homogénea e mais reativos, permite alterar/manipular a resposta obtida por amostras com eles produzidas. Foram preparados diversos filmes, tipologia muito usada na produção de sensores resistivos, e amostras porosas com diversas composições à base de titanato de estrôncio produzidos com variadas condições de processamento. Foram realizadas diversas caracterizações sobre estes espécimes numa tentativa de melhor compreender as propriedades destes materiais e a dependência destas com parâmetros microestruturais como o tamanho de grão e a porosidade. Foi verificado que os exemplares de titanato de estrôncio não dopado, quer em filmes quer em amostras porosas, apresentam um comportamento elétrico semelhante ao apresentado por amostras densas deste material. Apurou-se ainda, que as suas características apresentam uma variação ténue com a alteração das condições de processamento. Já espécimes de titanato de estrôncio dopados com dador revelam uma forte dependência das suas propriedades com as condições de processamento utilizadas, nomeadamente, a temperatura de sinterização e o tempo de permanência a essa temperatura. Para o fabrico de sensores resistivos de oxigénio poderá ser preferível o recurso a amostras porosas pelo facto de mais facilmente se manipularem as suas características microestruturais e devido à exclusão dos problemas associados à interação entre o substrato de alumina e o filme. As composições não dopadas são as indicadas para esta função se a gama de pressões de oxigénio a avaliar for relativamente pouco extensa sendo aconselhadas as composições dopadas com dador se for pretendida uma medição da pressão parcial de oxigénio em zonas mais extensas correspondentes à queima com deficiência ou excesso de oxigénio. Mesmo em amostras de elevada porosidade poderá ocorrer resposta transiente do material dopado com dador.



**keywords**

Lambda sensors, oxygen resistive sensors, titanates, mecnanosynthesis, electrical properties, defect chemistry.

**abstract**

Resistive lambda sensors offer the advantages of simplicity and lower cost relative to the widespread use of potentiometric oxygen sensors. In this respect, strontium titanate based materials have been the subject of several studies. To assess a clear relationship between the conductivity of these samples and oxygen partial pressure it is necessary to add a donor dopant to suppress the p-type electronic conduction in the region of oxygen partial pressure close to that of air. However, the addition of a donor dopant produces slow responses to variations in oxygen partial pressure in dense samples. As well as typical powder preparation by solid state reaction, various compositions were prepared by mechnanosynthesis, due to extensive reports that have shown these materials to present behaviors that are dependent on processing conditions, especially when donor doped. The work aimed to evaluate the feasibility of preparation by this method and to verify whether this preparation route, which can produce highly reactive and homogenous powders, could allow modification / manipulation of the sample responses. Several films, of types commonly used in the production of resistive sensors, and porous samples were prepared from a range of compositions based on strontium titanate, as a function of processing conditions. Numerous characterizations were carried out in an attempt to better understand the materials properties and their dependence on microstructural parameters such as grain size and porosity. Undoped strontium titanate materials, either as porous samples or as porous films, were shown to exhibit electrical behaviors similar to that shown by thick samples of the same composition. Moreover, their characteristics were shown to not alter significantly with changing processing conditions. On the contrary, donor doped strontium titanate specimens exhibited strong property variations with respect to their processing conditions, in particular, the sintering temperature and dwell time at that temperature. For the manufacturing of resistive oxygen sensors it may be preferable to use porous samples, due to facilitated manipulation of their microstructural characteristics and avoidance of interaction between the alumina substrate and the film. The undoped compositions are noted to be suitable for this function if the analyzed range of oxygen pressures is relatively narrow, whereas the donor doped compositions are recommended for measurements of oxygen partial pressure over a wider range, such as those corresponding to combustion in conditions of oxygen deficiency or excess. It is further noted that transient responses of the donor doped material may even persist in samples of high porosity.



## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 Estrutura cúbica da perovskite titanato de estrôncio. Representações alternativas: (A) centrada no ião Sr <sup>2+</sup> (Akhtar et al., 1995) e (B) centrada no ião Ti <sup>4+</sup> (Barsoum, 1997).  | 9  |
| Figura 1.2 Estrutura tipo Ruddlesden-Popper (Sturm et al., 2001).   | 10 |
| Figura 1.3 Variação da condutividade elétrica de materiais à base de titanato de estrôncio estequiométrico (Moos and Hardtl, 1997).   | 11 |
| Figura 1.4 Variação da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio do SrTi <sub>0.99</sub> Fe <sub>0.01</sub> O <sub>3-δ</sub> a diferentes temperaturas (Ivers-Tiffée et al., 2001).  | 12 |
| Figura 1.5 Variação da energia de ativação da condutividade elétrica de SrTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> .  | 12 |
| Figura 1.6 Previsões da composição de gases de queima de metano a 1173K, em função da razão $\lambda = O_2/CH_4$ .  | 14 |
| Figura 1.7 Previsões da variação da pressão parcial de oxigênio nos gases de queima de metano em função da razão $\lambda = O_2/CH_4$ .   | 15 |
| Figura 1.8 Condições de equilíbrio nos gases de queima de metano com razão ar/combustível normalizada $\lambda^* = \lambda/\lambda_{est} = 0,995$ e 1,0. A linha a tracejado mostra o início das condições de deposição de carvão.  | 15 |
| Figura 1.9 Previsões termodinâmicas da resposta de um sensor potenciométrico em função da razão ar/combustível normalizada, relativa à queima de metano.  | 16 |
| Figura 1.10 Previsões termodinâmicas da composição de gases de queima de carbono a 1173K, em função da razão $\lambda = O_2/C$ .  | 17 |
| Figura 1.11 Previsões da variação da pressão parcial de oxigênio nos gases de queima de carvão em função da razão ar/combustível normalizada $\lambda^* = \lambda/\lambda_{est}$ . As linhas a tracejado representam os correspondentes resultados para a queima de metano. | 17 |
| Figura 1.12 Previsão da variação de condutividade de SrTiO <sub>3</sub> na presença de gases de queima de metano, em função da razão ar/combustível normalizada.  | 19 |
| Figura 1.13 Variação da condutividade de titanato de estrôncio com aditivo aceitador Fe, de composições SrTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3+δ</sub> , a 900 e a 1000°C, em função da razão ar/combustível (Rothschild et al., 2006).                               | 21 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.14 Variação da condutividade de titanato de estrôncio com aditivo dador (lantânio), a 1300°C, em função de lambda (tese de Doutoramento de Luís Amaral (Amaral, 2012)).   | 21 |
| Figura 1.15 Variação da condutividade de uma amostra porosa de titanato de estrôncio aditivado com 1%atom de nióbio, a 1000°C, com a razão ar/combustível (Abrantes et al., 1999b).  | 22 |
| Figura 1.16 Previsões de diagrama de Kroger-Vink previsto para titanato de estrôncio com adição de 0.1% e 1% de dador, a 1373 K.   | 25 |
| Figura 1.17 Efeitos das condições <i>redox</i> durante a sinterização na variação de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio a 1100°C (Moos and Hardtl, 1995).  | 26 |
| Figura 1.18 Diagramas de Kroger-Vink para o titanato de estrôncio a 1373K admitindo congelamento de lacunas de estrôncio (figura da esquerda) e sem congelamento de lacunas de estrôncio (figura da direita).                        | 27 |
| Figura 1.19 Representação esquemática das alterações de concentrações de defeitos carregados nas fronteiras de grão de SrTiO <sub>3</sub> , admitindo que a química de defeitos é controlada por lacunas de Sr e buracos de eletrão. | 29 |
| Figura 1.20 Esquema gráfico ilustrativo do modelo de tijolos em camada (Heinen and Waser, 1998).   | 30 |
| Figura 1.21 Espectros de impedância teóricos previstos a partir do modelo de tijolos em camada (Heinen and Waser, 1998).   | 30 |
| Figura 1.22 Esquema e princípio de funcionamento de um sensor de oxigénio do tipo de Nernst em zircónia (Riegel et al., 2002, Docquier and Candel, 2002).  | 35 |
| Figura 1.23 Imagem de um sensor potenciométrico comercial da Bosch (Riegel et al., 2002).  | 35 |
| Figura 1.24 Design típico de um sensor resistivo de oxigénio (Docquier and Candel, 2002).  | 35 |
| Figura 1.25 Modelo esquemático de um sensor resistivo (Sabate et al., 2005).   | 38 |
| Figura 1.26 Fotografia de sensor resistivo de SnO <sub>2</sub> depositado por serigrafia produzido por Vincenzi et alia (Vincenzi et al., 2001).   | 38 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 1.27 Ilustração esquemática de módulos de materiais termoelétricos em cascata e alguns dos materiais utilizados para o efeito e respectivas temperaturas de utilização (Koumoto et al., 2013).....   | 41 |
| Figura 2.1 Análise térmica gravimétrica para a composição $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ antes da calcinação. ....   | 45 |
| Figura 2.2 Representação de Nyquist ou gráfico de Cole-Cole para um cerâmico policristalino (Chandrasekhar et al., 2012).....   | 48 |
| Figura 2.3 Circuito equivalente para uma associação em série de contribuições RC atribuídas ao grão, fronteira de grão e processos de elétrodo para um condutor iónico puro. ....   | 50 |
| Figura 2.4 Representação dos logaritmos da condutividade, real e a frequência constante, em função da pressão parcial de oxigénio para um filme serigrafado de titanato de estrôncio não dopado queimado a $1400^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas. ....   | 51 |
| Figura 2.5 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para um filme de $\text{SrTi}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_3$ depositado por serigrafia e sinterizado a $1400^\circ\text{C}$ por um período de 30 minutos. ....   | 51 |
| Figura 2.6 Curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para um filme de $\text{SrTi}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_3$ depositado por serigrafia e sinterizado a $1350^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas.....   | 52 |
| Figura 2.7 Espectros de impedância para um filme de $\text{SrTi}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_3$ depositado por serigrafia e sinterizado a $1350^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas a uma temperatura de $800^\circ\text{C}$ para diferentes sinais de sensor. ....                               | 53 |
| Figura 2.8 Espectros de impedância adquiridos a $1000^\circ\text{C}$ de um filme sem adição de dador obtido por serigrafia queimado a $1400^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas. O espectro de cima é adquirido em atmosfera bastante redutora e o de baixo em atmosfera moderadamente redutora..... | 54 |
| Figura 2.9. Circuito equivalente para uma associação em série de contribuições RC atribuídas ao grão, fronteira de grão e processos de elétrodo para um condutor iónico puro com uma resistência elétrica associada em paralelo.....  | 58 |
| Figura 2.10 Exemplos simulados de espectros de impedância para associações em série de 4 elementos RC (A) ou 3 elementos RC (B), dentro de uma gama de frequências entre $20-10^6\text{ Hz}$ e a correspondente previsão com a associação em paralelo de uma resistência                                  |    |

|   |    |
|---|----|
| de 10 KΩ em A de 20 KΩ em B. Outros parâmetros relevantes (capacitâncias e resistências) estão apresentados nas figuras.....  | 59 |
| Figura 2.11 Espectros de impedância obtidos para uma amostra de CSO a temperatura ambiente, sem resistência em paralelo (◆) e com uma resistência em paralelo (◇). O resultado obtido para a resistência isoladamente também é apresentado (Δ). .....   | 61 |
| Figura 2.12 Espectro de impedâncias obtido para uma amostra de composição $Yb_{2,1}Ti_{1,88}Nb_{0,02}O_{7-\delta}$ à temperatura ambiente, sem (◆) e com (▲) resistência em paralelo. A resposta obtida para a resistência (83kΩ) isoladamente também é apresentada (□). .....  | 62 |
| Figura 2.13 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de SrTiO <sub>3</sub> a uma temperatura de 450°C, sem (Δ) e com (▲) resistência externa em paralelo.....  | 63 |
| Figura 2.14 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de SrTi <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3+δ</sub> a uma temperatura de 400°C, com (Δ) e sem (▲) resistência externa em paralelo.....  | 64 |
| Figura 2.15 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de SrTi <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3+δ</sub> a uma temperatura de 500°C, com (Δ) e sem (▲) resistência externa em paralelo.....  | 64 |
| Figura 2.16 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de SrTi <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3+δ</sub> a uma temperatura de 300°C. ....  | 65 |
| Figura 2.17 Espectros de impedância obtidos por uma amostra de CGO a uma temperatura de 300°C em ar e em atmosfera fortemente redutora. ....  | 66 |
| Figura 2.18 Estimativas da resistência e da capacitância de uma amostra de SrTiO <sub>3</sub> a 500°C, utilizando diferentes resistências externas em paralelo (eixo dos xx). Símbolos diferentes são usados para a resistência do grão (círculos a cheio), capacitância do grão (quadrados ocos), resistência da fronteira de grão (diamantes a cheio) e capacitância da fronteira de grão (triângulos ocos). .... | 68 |
| Figura 2.19 Erros associados aos parâmetros de ajuste R <sub>1</sub> , Q <sub>1</sub> , n <sub>1</sub> ; R <sub>2</sub> , Q <sub>2</sub> e n <sub>2</sub> extraídos dos espectros de impedância da amostra de SrTiO <sub>3</sub> a 500°C, medidos utilizando resistências externas em paralelo com diferentes grandezas. ....   | 68 |
| Figura 3.1 Diagrama de equilíbrio com base em previsões termodinâmicas para o sistema TiO <sub>2</sub> – SrO – CO <sub>2</sub> a 298K. Linhas a cheio de cor preta para previsões quando o precursor fornecedor de titânio é o rutilo, linhas a vermelho quando para o mesmo efeito é utilizada a anatase e diagrama com linhas a azul quando temos titânia amorfa. ....  | 76 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.2 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico para o sistema SrO–TiO <sub>2</sub> –CO <sub>2</sub> a uma pressão parcial de dióxido de carbono de 3,5×10 <sup>-4</sup> atm.....  | 78 |
| Figura 3.3 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico para o sistema SrO–TiO <sub>2</sub> –CO <sub>2</sub> , apresentando condições para a formação de titanato de estrôncio e outras fases intermédias (Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> e Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) às pressões parciais de dióxido de carbono de 1atm (linhas a cheio) e de 10 <sup>-10</sup> atm (linhas de menor espessura). .....                                       | 80 |
| Figura 3.4 Diagramas de potencial químico descrevendo condições para a síntese de titanato de estrôncio e outras fases de titanatos (Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> e Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) a partir de misturas de titânia com peróxido de estrôncio à temperatura ambiente e função da pressão parcial de oxigênio.....  | 82 |
| Figura 3.5 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico correspondente à síntese do titanato de estrôncio e outras fases intermédias (Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> e Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) a partir de TiO <sub>2</sub> –SrO <sub>2</sub> numa atmosfera de oxigênio puro (pO <sub>2</sub> =1atm). .....  | 83 |
| Figura 3.6 Diagramas de potencial químico descrevendo condições para a síntese de titanato de estrôncio e outras fases de titanatos (Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> e Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) a partir de misturas de titânia com hidróxido de estrôncio à temperatura ambiente e função da pressão de vapor de água. ....   | 84 |
| Figura 3.7 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico correspondente à síntese do titanato de estrôncio e outras fases intermédias (Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> e Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) a partir de TiO <sub>2</sub> –Sr(OH) <sub>2</sub> numa atmosfera com pH <sub>2</sub> O=0,03atm (linhas a azul), representativa de condições de humidade típicas do ar, ou numa atmosfera de pH <sub>2</sub> O=0,1atm (linhas a preto). ..... | 86 |
| Figura 3.8 Análises termogravimétricas realizadas aos precursores fornecedores de óxido de estrôncio.....   | 88 |
| Figura 3.9 Resultados de difração de raios X de uma mistura de pós de TiO <sub>2</sub> +SrO <sub>2</sub> antes e depois de sofrer ativação mecânica a 650rpm por períodos de 1, 2, 3 e 4 horas. Os ângulos das principais reflexões da fase Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (cruzes) estão também assinalados para enfatizar a ideia da possibilidade da existência de traços desta. ....  | 89 |
| Figura 3.10 Difratogramas de raios X da mistura inicial TiO <sub>2</sub> +SrO <sub>2</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (5% molar) antes e após ativação mecânica por períodos de 1, 2 e 7 horas. ....   | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 3.11 Difrátogramas de raios X da mistura inicial de TiO <sub>2</sub> (anatase) + SrCO <sub>3</sub> e após ativação mecânica a 650rpm por períodos de 1, 2 e 7 horas. ....   | 92  |
| Figura 3.12 Termogravimetria de pós mecanicamente ativados obtidos por misturas iniciais de TiO <sub>2</sub> + SrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> + SrCO <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub> + Sr(OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O, após moagem a 650rpm por um período de 7 horas. ....                       | 93  |
| Figura 3.13 Difrátogramas de raios X após ativação mecânica a 350rpm de misturas de pós de anatase com carbonato de estrôncio, para 0, 2, 8 e 42 horas de moagem. ....   | 95  |
| Figura 3.14 Difrátogramas de raios X de misturas de pós de TiO <sub>2</sub> (anatase) + SrO <sub>2</sub> após ativação mecânica a 350rpm, para tempos de 0, 1, 2, 7 e 42 horas de moagem. ....   | 96  |
| Figura 3.15 Difrátogramas de raios X de misturas de pós de TiO <sub>2</sub> (anatase) + Sr(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O após ativação mecânica a 650rpm, para tempos de 0, 1, 2, 4, 6 e 7 horas de moagem. O octa-hidróxido de estrôncio sofreu uma pré-secagem por um período de 6 horas a 110°C. .... | 97  |
| Figura 3.16 Difrátogramas de raios X de misturas de pós de TiO <sub>2</sub> (anatase) + Sr(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O após ativação mecânica a 650rpm, para tempos de 0, 1, 2, 4 e 7 horas de moagem. O octa-hidróxido de estrôncio sofreu uma pré-secagem por um período de 3 horas a 300°C. ....    | 98  |
| Figura 3.17 Difrátogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm, de misturas de hidróxido de estrôncio com anatase, após calcinações a baixa/média temperatura com diferentes tempos de permanência. ....  | 101 |
| Figura 3.18 Difrátogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm, de misturas de peróxido de estrôncio com anatase, após calcinação a baixa temperatura. ....   | 101 |
| Figura 3.19 Difrátogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm, de misturas de carbonato de estrôncio com anatase, após calcinação a baixa temperatura. ....  | 102 |
| Figura 3.20 Difrátogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm após calcinados a 1150°C (taxas de aquecimento de 10°C/min e tempos de patamar nulos). Comparação do efeito do precursor fornecedor de estrôncio. ....   | 103 |
| Figura 3.21 Densidade relativa de amostras de SrTiO <sub>3</sub> obtidas com pós preparados por diferentes métodos, incluindo resultados da literatura (Pfaff, 1992a, Pfaff, 1992b, George et al., 2009, Balaya et al., 2006). ....  | 104 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 3.22 Densidade relativa de amostras cerâmicas de titanato de estrôncio com adição de nióbio com percentagens molares iguais a 1 e 5 %, a partir de pós obtidos por diferentes métodos.....  | 105 |
| Figura 4.1 Previsões de um diagrama de Kroger–Vink para o SrTiO <sub>3</sub> a 1073K, evidenciando a transição n-p. ....   | 112 |
| Figura 4.2 Previsões de um diagrama de Kroger –Vink de SrTiO <sub>3</sub> a 1273 K admitindo congelamento de lacunas com $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .....   | 113 |
| Figura 4.3 Previsões de diagramas de Kroger-Vink de SrTiO <sub>3</sub> (esquerda) e condutividade (direita) versus pO <sub>2</sub> a 1173K, admitindo congelamento de lacunas de catião a 1773 K $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 4,9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (linhas finas), ou a 1373 K $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 1,72 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (linhas espessas).<br>.....        | 114 |
| Figura 4.4 Variação da condutividade em função de pO <sub>2</sub> (escalas log-log) de amostras de SrTiO <sub>3</sub> sinterizadas a 1500°C, durante 4 horas, e arrefecidas a diferentes velocidades....   | 115 |
| Figura 4.5 Variação da condutividade em função de pO <sub>2</sub> (escalas log-log) de amostras de SrTiO <sub>3</sub> arrefecidas bruscamente a partir da temperatura de sinterização (1500°C, 4h) (triângulos) e arrefecidas a 5°C/min (quadrados). Os símbolos a cheio correspondem a amostras mais espessas (≈3,2mm) e símbolos não preenchidos designam amostras mais finas (≈0,9mm). .... | 115 |
| Figura 4.6. Diagrama binário SrO-TiO <sub>2</sub> (Tomashpolsky and Sadovskaya, 2006).....   | 117 |
| Figura 4.7 Influência da razão Sr:Ti em amostras de titanato de estrôncio não dopadas na sua condutividade a 1000°C (Balachandran and Eror, 1982). ....  | 118 |
| Figura 4.8 Valores de condutividade em ar de amostras de titanato de estrôncio com adição de ítria com e sem deficiência em catião A (esquerda) (Miruszewski et al., 2012) e da perovesquite $Ba_xCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ (direita) (Zhao et al., 2010). ....  | 119 |
| Figura 4.9 Variação da condutividade com a pressão parcial de oxigénio de uma amostra porosa (1200°C/4h a 5°C/min) de titanato de estrôncio com adição de 10%atom de nióbio (Nb10).....  | 121 |
| Figura 4.10 Variação da condutividade com a pressão parcial de oxigénio de uma amostra porosa (1200°C/4h a 5°C/min) de titanato de estrôncio com adição de 1%atom de nióbio (Nb1).....   | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.11 Evolução da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para amostras de composição Sr <sub>1-x</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3±δ</sub> . Símbolos ocios para X=0 e símbolos a cheio para X=0,005.....                        | 123 |
| Figura 4.12 Efeito do grau de deficiência em estrôncio na condutividade em função da pressão parcial para amostras com adição de 1% molar de nióbio. ....   | 124 |
| Figura 4.13 Efeito do grau de deficiência em estrôncio na condutividade em função da pressão parcial, em situações próximas de ar, para amostras com adição de 1% molar de nióbio.....  | 124 |
| Figura 4.14 Diagrama de defeitos previsto para a composição Sr <sub>1-y</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3+δ</sub> para uma temperatura de 1273K. A cheio y=0. A tracejado y=0,005.....   | 125 |
| Figura 4.15 Previsões para a evolução da condutividade em amostras de composições do tipo Sr <sub>1-y</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3+δ</sub> para uma temperatura de 1273K. ....  | 126 |
| Figura 4.16 Evolução da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio a 1000°C e a 700°C para amostras de composição Sr <sub>1-x</sub> Ti <sub>0,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3±δ</sub> . Símbolos ocios para a composição sem deficiência e estrôncio. .... | 127 |
| Figura 4.17 Condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para amostras de composição Sr <sub>1-x</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3±δ</sub> ou de composição SrTiO <sub>3</sub> a uma temperatura de 800°C. ....                              | 129 |
| Figura 4.18 Espectro de EDS de uma amostra de composição Sr1005Nb1 sinterizada a 1600°C por um período de 4 horas. ....   | 130 |
| Figura 4.19 Espectros de DRX da composição Sr1005Nb1. ....  | 130 |
| Figura 4.20 Diagrama de defeitos previsto para a composição Nb1 a 1073K. A cheio não considerando congelamento de defeitos. A tracejado observando congelamento de defeitos abaixo dos 1623K.....   | 131 |
| Figura 4.21 Estimativa para a condutividade a 1073K com base nos anteriores diagramas de defeitos. ....   | 132 |
| Figura 4.22 Diagrama binário SrO – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Carruthe.Jr and Grasso, 1970).....   | 133 |
| Figura 4.23 Diagrama de defeitos previsto para a composição SrTi <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3+δ</sub> para uma temperatura de 1273K. A cheio e à esquerda x=0,01. A tracejado e à direita x=0,002. ....  | 134 |
| Figura 4.24 Efeitos na condutividade a 1273K previstos em função do teor de dador.....  | 134 |
| Figura 4.25 Difractogramas de raios-X para amostras das composições DxNb1 sinterizadas a 1200°C por um período de 4 horas e com taxas de arrefecimento de 5°C/min. ....   | 136 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.26 Difractogramas de raios-X para amostras das composições DxNb10 sinterizadas a 1200°C por um período de 4 horas e com taxas de arrefecimento de 5°C/min. ....  | 137 |
| Figura 4.27 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varrimento de uma amostra de composição D3Nb10 sinterizada a 1200°C por um período de 4 horas. ....   | 138 |
| Figura 4.28 Imagens de microscopia eletrônica de varrimento e mapas de espectroscopia de dispersão de energia de amostras de composição D5Nb10 e Nb10 sinterizadas a 1600°C por um período de 4 horas com taxas de arrefecimento de 5°C/min. ....   | 139 |
| Figura 4.29 Variação da condutividade com a razão ar/combustível para amostras porosas com e sem dador. ....  | 140 |
| Figura 4.30 Variação da condutividade com a razão ar/combustível para amostras porosas com dador de composição DxNb1 (x=0; 0,005; 0,03 ou 0,05). ....   | 141 |
| Figura 5.1 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para um filme de SrTiO <sub>3</sub> ( <i>filme ST_sput</i> ), depositado por <i>sputtering</i> (Tabela 5.1), a três diferentes temperaturas, com representação gráfica dos ajustes teóricos (Equação (5.1)) e indicação do declive no ramo das pressões parciais de oxigênio mais redutoras. .... | 145 |
| Figura 5.2 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da superfície e de uma vista em corte do filme <i>FST_sput</i> obtido por <i>sputtering</i> (Tabela 5.1). ....  | 147 |
| Figura 5.3 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio do filme FST_1400_30 (Tabela 5.1) para as temperaturas de 800, 900 e 1000°C. Representação dos ajustes teóricos segundo a Equação (5.1). ....   | 148 |
| Figura 5.4 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da superfície e de perfil do filme FST_1400_30 obtido por serigrafia (Tabela 5.1). A queima do filme foi efetuada a 1400°C com um tempo de residência de 30 minutos. ....   | 149 |
| Figura 5.5 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para diversos filmes de titanato de estrôncio em substrato de alumina a 800°C. ....   | 150 |
| Figura 5.6 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para diversos filmes de titanato de estrôncio em substrato de alumina a 1000°C. ....  | 151 |
| Figura 5.7. Representação esquemática de condução preferencial pelas fronteiras de grão em amostras porosas e circuito equivalente proposto (Abrantes et al., 2002). ....   | 154 |
| Figura 5.8 Representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio para filmes de composição SrTi <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , onde x=0,01, 0,05 e   |     |

|   |     |
|---|-----|
| 0,10, sinterizados a 1300°C por um período de 30 minutos, a uma temperatura de 800°C.<br>.....  | 158 |
| Figura 5.9 Imagens de microscópio eletrônico de varrimento da superfície de 2 filmes de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. ....  | 160 |
| Figura 5.10 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio a 800°C para diversos filmes de titanato de estrôncio com 5% de nióbio. ....   | 161 |
| Figura 5.11 Efeito do tempo de patamar em filmes sinterizados a 1350°C de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. Medidas a 800°C. ....   | 163 |
| Figura 5.12 Efeito do tempo de patamar em filmes sinterizados a 1450°C de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. Medidas realizadas a 900°C. ....  | 163 |
| Figura 5.13 Representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio para diversos filmes de titanato de estrôncio estequiométrico e com adição de 5%atom de nióbio. ....          | 165 |
| Figura 5.14 Condutividade de filmes de titanato de estrôncio não dopado em ar com diferentes condições de processamento.....  | 166 |
| Figura 5.15 Imagens de microscópio eletrônico de varrimento (MEV) de diferentes filmes de titanato de estrôncio queimados a 1400°C com diferentes tempos de residência e do filme queimado a 1300°C durante 30 minutos..... | 167 |
| Figura 5.16. Representação de Arrhenius para os diferentes filmes de titanato de estrôncio com adições de 5%atom de nióbio em ar. ....  | 168 |
| Figura 5.17. Representação de Arrhenius para os diferentes filmes de titanato de estrôncio com adições de 5%atom de nióbio em atmosfera de 5% H <sub>2</sub> – 95% N <sub>2</sub> .....                                     | 170 |
| Figura 5.18 Resultados de difração de raios-X para a mistura dos pós de alumina com titanato de estrôncio com adição de nióbio para diferentes condições de processamento. ....   | 172 |
| Figura 5.19 Representação de Arrhenius para diferentes amostras de misturas de 50% de alumina com 50% de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. ....   | 173 |
| Figura 5.20 Gráfico da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para diferentes amostras de misturas de 50% de alumina com 50% de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. ....                  | 174 |
| Figura 5.21 Imagens de microscopia eletrônica de varrimento da pastilha AL/N5_1450_15 (1450°C/15min). ....  | 175 |



Figura 5.22 Resultados de dilatométrias realizadas a amostras sinterizadas de diversas composições de titanato de estrôncio e de alumina da ALCOA. .... 176

Figura 5.23 Representação esquemática da disposição dos elétrodos de platina nas medidas de condutividade elétrica da alumina da ALCOA. Nas medidas convencionais de amostras cilíndricas, os 2 desenhos mais à esquerda, foram utilizados diferentes diâmetros de elétrodos. No desenho mais à direita está representada a distribuição espacial usualmente utilizada na determinação da resistência dos diferentes filmes. .... 177

Figura 5.24 Representação do tipo Arrhenius da alumina para pastilhas com elétrodos de diferentes configurações e para valores tabelados na literatura. .... 178

Figura 5.25 Curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para uma pastilha de alumina cilíndrica com elétrodos de platina de média dimensão ( $\varnothing \cong 1\text{cm}$ ). Ensaio para as temperaturas de 800, 900 e 1000°C. .... 179

Figura 5.26 Curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio a 3 diferentes temperaturas para o filme FST\_1400\_30. A cheio as curvas sem correção e com os símbolos ocios a representação tendo em conta o efeito do substrato de alumina. .... 180

Figura 5.27 Representação das curvas de Arrhenius para o filme FST\_1400\_30 em duas atmosferas distintas, ar e azoto. .... 181

Figura 5.28 Microestruturas adquiridas por microscopia eletrônica de varrimento (MEV) de filmes de composição STO obtidos por serigrafia queimados por 30 minutos a 1300°C (esquerda) e 1400°C (direita). .... 182

Figura 5.29 Caracterização elétrica a 1000°C de filmes de composição STO obtidos por serigrafia queimados a 1300°C (triângulos), 1350°C (diamantes) e 1400°C (quadrados). As correspondentes curvas de condutividade para uma amostra densa de titanato de estrôncio ( $\times$ ) e para o substrato de alumina (+) são também apresentadas. .... 183

Figura 5.30 Dependência com a temperatura da resistência de um filme, com elétrodos no mesmo plano, obtido por serigrafia em ar (diamantes), em azoto (quadrados) e em atmosfera redutora de 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub> (triângulos). A escala da esquerda apresenta a dependência da temperatura da condutividade eletrônica do tipo-n depois de realizada a compensação devida a alterações da pressão parcial de oxigênio  $\sigma_{n,1} = \sigma_n (pO_2)^{1/6} = (L/A)_{ef} (pO_2)^1 / R$ . Os resultados correspondentes para o substrato de alumina são apresentados com (+), (\*) e ( $\times$ ) para medidas em ar, azoto e 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub>. .... 184

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.31 Espectros de impedância, a 750°C, para um filme obtido por serigrafia, uma amostra densa a 400 e 450°C e uma amostra porosa a 300°C.....   | 186 |
| Figura 5.32 Módulo vs. Frequência para uma amostra porosa (símbolos abertos) e para amostras densas (símbolos fechados) a 400°C (quadrados) e 500°C (triângulos).....  | 186 |
| Figura 5.33 Representação do módulo em função da frequência para filmes serigrafados em ar (símbolos fechados) e em atmosfera redutora gerada por um caudal de 5% H <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub> .....   | 187 |
| Figura 5.34 Representação alternativa para amostras densas, porosas e para filmes de titanato de estrôncio. ....   | 187 |
| Figura 5.35 Valores de capacitância obtidos pelo ajuste de espectros de impedância de filmes serigrafados (símbolos fechados) em ar (diamantes), azoto (quadrados) e em 5% H <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub> (triângulos). Resultados para o substrato de alumina com elétrodos em configuração no mesmo plano são também apresentados (símbolos abertos). ....                             | 189 |
| Figura 5.36 Representação do módulo para uma amostra porosa a 450°C (+) e as correspondentes previsões para um filme serigrafado com 10mm de largura e uma espessura de 20µm, com uma distância entre elétrodos de 5mm, porosidade e tamanhos de grão idênticos à da amostra porosa, em paralelo com uma capacitância parasita de 1pF (triângulos), 10pF (círculos) e 100pF (quadrados)..... | 190 |
| Figura 5.37 Representação da variação da condutividade com uma variação súbita da pressão parcial de oxigênio para um filme de titanato de estrôncio depositado por serigrafia num substrato de alumina e queimado a uma temperatura de 1400°C por um período de 2 horas (FST_1400_120).....   | 192 |
| Figura 5.38 Resultados de condutividade em função da raiz quadrada do tempo para uma alteração brusca da atmosfera a 1000°C para o filme FN5_1350_120, de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio sinterizado a 1350°C por um período de 2 horas. ....  | 195 |
| Figura 5.39 Comparação entre 2 filmes de composição estequiométrica queimados a 1300°C com um patamar de 30 minutos. ....  | 197 |
| Figura 5.40 Comparação entre 2 filmes de titanato de estrôncio com adição de 1%atom de nióbio queimados a 1300°C.....  | 198 |
| Figura 5.41 Condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, a 900°C, para diversos filmes não dopados. ....  | 199 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.42 Condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para diversos filmes com adição de 1%atom de nióbio.....  | 199 |
| Figura 6.1. Diagrama de potencial químico para o sistema $SrO-TiO_2$ apresentando as fases estáveis à carbonatação em função da temperatura e da pressão parcial de dióxido de carbono. ....   | 205 |
| Figura 6.2 Difractogramas de raios-X de pós calcinados envelhecidos (cerca de 10 anos) de composição $D_xNb_1$ ( $x=0,5; 3$ ou $5$ ).....  | 207 |
| Figura 6.3 Difractogramas de raios-X de pós calcinados de composição $D_yNb_{10}$ ( $y=3; 5$ ou $10$ ), após envelhecimento durante cerca de 10 anos.....  | 208 |
| Figura 6.4 Comparação entre os difratogramas de raios-X de amostras, novas e envelhecidas cerca de 10 anos, de composição $D_5Nb_{10}$ sinterizadas a 1200°C pelo período de 4 horas. Zona a sombreado identifica a localização de 2 dos principais picos de $SrCO_3$ . ....   | 209 |
| Figura 6.5 Difractogramas de raios-X de pós novos calcinados a 1300°C de composição $Nb_{10}$ com e sem exposição a uma atmosfera de dióxido de carbono num forno a 200°C e pelo período de 12 horas.....  | 210 |
| Figura 6.6 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de pós calcinados a 1100°C de composição $Sr_{1-x}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3\pm\delta}$ (com $x=0,005$ ou $0,03$ ) sujeitos a uma atmosfera de dióxido de carbono a 200°C por várias horas. Setas assinalam picos de $SrCO_3$ e zonas sombreadas atribuíveis à presença de hidróxidos. .... | 211 |
| Figura 6.7 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de pós calcinados a 1100°C de composição $Sr_{1-x}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$ (com $x=0, 0,03$ ou $0,05$ ) sujeitos a uma atmosfera de dióxido de carbono a 200°C por várias horas. Setas assinalam picos de $SrCO_3$ e zonas sombreadas picos de hidróxidos.....                   | 212 |
| Figura 6.8. Diagrama de potencial químico para o sistema $SrO-TiO_2$ apresentando as fases estáveis à formação de hidróxido em função da temperatura e da pressão parcial de vapor de água.....  | 213 |
| Figura 6.9 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de pós calcinados a 1100°C e a 1300°C de composição $Sr_{1-x}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$ (com $x=0$ ou $0,05$ ) sujeitos a uma atmosfera de dióxido de carbono a 300°C por várias horas.....  | 214 |

## Índice de tabelas

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 0.1 Impacto relativo de alguns dos principais gases de estufa, em equivalente CO <sub>2</sub> (IPCC Forth Assessment Report, 2007).....  | 3   |
| Tabela 2.1 Valores de resistência a 300°C e desvios padrão obtidos na sua estimativa para uma amostra de Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-d</sub> em ar e em atmosfera redutora obtida pela passagem de um caudal de azoto com 5% de hidrogénio.....                  | 67  |
| Tabela 4.1 Parâmetros de rede, densidade teórica, densidade de pastilhas sinterizadas a 1200°C por um período de 4 horas e densidade relativa das mesmas amostras para composições de fórmula genérica Sr <sub>1-y</sub> Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3±δ</sub> ..... | 128 |
| Tabela 5.1 Diversos parâmetros avaliados para os filmes de titanato de estrôncio. ....  | 152 |
| Tabela 5.2 Diferentes características de filmes depositados por serigrafia de SrTi <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> O <sub>3+δ</sub> .....  | 159 |
| Tabela 5.3 Declives, dos resultados dos diferentes filmes de composição SrTi <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> , obtidos numa representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigénio, a 800°C. ....                    | 162 |
| Tabela 5.4 Condições de processamento das amostras de 50% de titanato de estrôncio com 5% atom de nióbio com 50% de alumina. Apresentação de alguns resultados. ....  | 171 |
| Tabela 5.5 Resultados dos tempos de resposta para os diferentes filmes de titanato de estrôncio não dopados. ....   | 194 |
| Tabela 5.6 Diferentes características de filmes de SrTi <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> O <sub>3+δ</sub> .....   | 196 |

## Lista de símbolos

$(Ba, Sr)TiO_3$  - Perovskite com 2 tipos de catiões diferentes na posição A da rede;

[x] – Concentração da espécie x;

$\Delta P$  - Variação de peso;

$\Delta G$  – Variação de energia livre;

$\Delta\mu_x$  – Variação do potencial químico da espécie x;

$\infty$  - Infinito;

A – Área ou Admitância;

$a_x$  - Atividade da espécie x;

$a_0$  - Parâmetro de rede da perovskite cúbica;

AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Fórmula genérica de uma espinela;

ABO<sub>3</sub> – Fórmula genérica de uma perovskite;

AO – Fórmula genérica de um óxido do catião da posição A da rede da perovskite;

AL/N5\_1450\_15 – Pastilha produzida pela mistura de 50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 50% de SrTi<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,05</sub>O<sub>3+ $\delta$</sub>  sinterizada a 1450°C por um período de 15 minutos;

$C_{g,ap}$  - Capacidade aparente do grão;

$C_G$  - Capacidade do grão;

$C_x$  - Capacitância da componente x;

CGO - Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>;

CSO - Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>;

Cte – Constante;

$D_x Nb_1$  - Composições do tipo  $Sr_{1-\frac{x}{100}}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3\pm\delta}$ ;

$D_y Nb_{10}$  - Composições do tipo  $Sr_{1-\frac{y}{100}}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$ ;

$d_g$  - Tamanho de grão;

D0.5Nb1 – Sr<sub>0,995</sub>Ti<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+ $\delta$</sub> ;

D10Nb10 – Sr<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>3+ $\delta$</sub> ;

D1Nb1 – Sr<sub>0,99</sub>Ti<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+ $\delta$</sub> ;

D3Nb1 – Sr<sub>0,97</sub>Ti<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+δ</sub>;

D3Nb10 – Sr<sub>0,97</sub>Ti<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>3+δ</sub>;

D5Nb1 – Sr<sub>0,95</sub>Ti<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+δ</sub>;

D5Nb10 – Sr<sub>0,95</sub>Ti<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>3+δ</sub>;

DRX – Difração de raios-X;

$D_o^*$  - Coeficiente de autodifusão de oxigénio;

e' – Eletrão, segundo a notação de Kröger-Vink;

EDS – Microanálise por raios-X;

$f_{fg}$  - Frequência de relaxação da fronteira de grão;

$f_G$  - Frequência de relaxação do grão;

FN5\_1450\_10 – Filme depositado por serigrafia, de composição SrTi<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,05</sub>O<sub>3+δ</sub>, queimado a 1450°C por um período de 10 minutos;

FST\_1500\_30 – Depositado por serigrafia, queimado a 1500°C por um período de 30 minutos, de composição SrTiO<sub>3</sub>;

FST\_sput – Depositado por sputtering de composição SrTiO<sub>3</sub>;

$h^*$  - Buraco de eletrão, segundo a notação de Kröger-Vink;

i – Raiz quadrada de -1;

k – Condutividade térmica ou Kilo-;

$K_i$  - Constante de equilíbrio da reação  $i$ ;

$K_s$  - Coeficiente de transferência à superfície;

L – Espessura;

L<sub>0</sub> – Espessura inicial;

$M''$  - Parte imaginária do Módulo;

MET - Microscopia eletrónica de transmissão;

MEV – Microscopia eletrónica de varrimento;

n – Condução eletrónica por eletrões;

Nb1 – SrTi<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+δ</sub>;

Nb10 – SrTi<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>3+δ</sub>;

p – Condução eletrónica por buracos de eletrão;

$P_0$  - Peso inicial;

$pCO_2$  - Pressão parcial de dióxido de carbono;

$pO_2$  - Pressão parcial de oxigénio;

$pH_2O$  - Pressão parcial de vapor de água;

Q - Carga elétrica armazenada;

R - Constante universal dos gases perfeitos ou Resistência;

$r_o$  - Raio aniónico da espécie oxigénio;

$r_A$  - Raio catiónico da espécie A numa perovskite de fórmula genérica ABO<sub>3</sub>;

$r_B$  - Raio catiónico da espécie B numa perovskite de fórmula genérica ABO<sub>3</sub>;

$R_G$  - Resistência do grão;

$R_x$  - Resistência elétrica da componente x;

$R_p$  - Resistência em paralelo;

$R_{ext}$  - Resistência externa;

RC - Associação em série de uma resistência e de uma capacidade;

$R_F$  - Resistência do filme;

$R_M$  - Resistência medida;

RP - Fase do tipo Ruddlesden-Popper;

$R_S$  - Resistência do substrato de alumina;

S - Coeficiente de Seebeck;

$SrTi_{1-x}Nb_xO_{3+\delta}$  - Titanato de estrôncio com adição de x moles de nióbio;

Sr1005Nb1 -  $Sr_{1,005}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3+\delta}$ ;

STO - SrTiO<sub>3</sub>;

T - Temperatura;

$V_0$  - Diferença de potencial;

$V_X$  - Lacuna da espécie X, segundo a notação de Kröger-Vink;

X - Espessura;

$X_Y^x$  - Espécie X a ocupar a posição Y da rede tendo ambas as espécies a mesma valência, segundo a notação de Kröger-Vink;

XPS - Espectroscopia de eletrões;

Z - Figura de mérito de materiais termoelétricos;

$Z_x$  – Impedância elétrica da componente x;

$Z'$  – Componente real da impedância;

$Z''$  – Componente imaginária da impedância;

$\alpha$  – Proporcional a, ou Coeficiente de Expansão Térmica;

$\delta_{fg}$  - Espessura da fronteira de grão;

$\epsilon_0$  - Permittividade dielétrica no vácuo;

$\epsilon_x$  - Permittividade dielétrica relativa da componente x;

$\epsilon_r$  - Permittividade relativa;

$\lambda$  – Razão molar ar/combustível;

$\mu$  – Mobilidade;

$\pi$  – Constante pi (3,14159265);

$\rho_{teor}$  - Densidade teórica da perovskite calculada com base no parâmetro de rede obtido por difração de raios-X;

$\rho_{fg}$  - Resistividade da fronteira de grão;

$\rho_G$  - Resistividade do grão;

$\sigma_{ig}$  - Condutividade do interior do grão;

$\sigma_{fg}$  - Condutividade da fronteira de grão;

$\sigma$  – Condutividade elétrica;

$\tau$  – Fator de tolerância;

$\tau_p$  – Tempo de relaxação do fenómeno x;

$\omega_x$  - Frequência de relaxação do fenómeno x;

$\omega_p$  – Frequência angular do fenómeno x;

$\Omega$  – Ohm.



|  |    |
|--|----|
| Preâmbulo.....   | 3  |
| 1. Introdução.....   | 7  |
| 1.1. Fundamentos da detecção de condições <i>redox</i> por sensores resistivos .....   | 8  |
| 1.2. Relação entre condições <i>redox</i> e a razão ar/combustível .....   | 13 |
| 1.3. Ambiguidade da resposta de materiais com transição p-n.....   | 18 |
| 1.4. Otimização de materiais para sensores resistivos com base na química de defeitos  | 22 |
| 1.4.1 Química de defeitos de SrTiO <sub>3</sub> dopado ou com adição de um dador.....  | 23 |
| 1.4.2 Efeitos das condições de sinterização na química de defeitos.....  | 25 |
| 1.4.3 Efeitos da estequiometria <i>Sr : Ti</i> .....   | 27 |
| 1.5. Efeitos microestruturais .....  | 29 |
| 1.6. Sensores .....  | 33 |
| 1.7. Outras aplicações e estudos recentes sobre titanato de estrôncio com adições do dador nióbio.....                       | 38 |
| 1.7.1 Titanatos de estrôncio como materiais de elétron em pilhas de combustível  | 39 |
| 1.7.2 Titanatos de estrôncio como materiais termoelétricos .....   | 40 |
| 1.7.3 Materiais à base de titanato de estrôncio (com adições simultâneas de 2 aditivos) com aplicações fotocatalíticas ..... | 42 |
| 2. Metodologia experimental dedicada.....  | 43 |
| 2.1. Preparação de amostras.....   | 44 |
| 2.2. Espectroscopia de impedâncias .....   | 47 |
| 2.2.1 Distinção das contribuições de grão e interfaciais baseada em espectroscopia de impedâncias .....                      | 48 |
| 2.2.2 Necessidade da utilização de espectroscopia de impedâncias versus medidas a frequência constante .....                 | 50 |
| 2.2.3 Proposta de utilização de uma resistência em paralelo com a amostra .....  | 54 |
| 2.2.3.1 Resultados experimentais.....  | 59 |
| 2.2.3.2 Exatidão do método proposto.....   | 67 |
| 2.2.3.3 Conclusões .....   | 69 |
| 3. Preparação de pós precursores por mecanossíntese .....  | 71 |
| 3.1. Motivação para esta metodologia .....   | 72 |
| 3.2. Elaboração de diagramas de potencial químico.....   | 74 |
| 3.3. Requisitos termodinâmicos para a mecanossíntese e a ativação mecânica .....   | 76 |
| 3.4. Caracterização dos materiais processados por mecanossíntese .....   | 86 |
| 3.4.1 Pós não sujeitos a tratamento térmico .....  | 87 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.4.2 | Após tratamento térmico .....  | 99  |
| 3.5.  | Influência do processamento dos pós na sinterização .....  | 103 |
| 3.6.  | Conclusões.....  | 106 |
| 4.    | Química de defeitos e propriedades de transporte .....   | 109 |
| 4.1.  | Propriedades de transporte e química de defeitos de SrTiO <sub>3</sub> .....                           | 110 |
| 4.2.  | Efeito da razão estequiométrica $Sr : Ti$ .....  | 116 |
| 4.3.  | Efeitos de adições de óxido de nióbio em SrTi <sub>1-y</sub> Nb <sub>y</sub> O <sub>3±δ</sub> .....    | 119 |
| 4.4.  | Importância da razão A:B em Sr <sub>1-x</sub> Ti <sub>1-y</sub> Nb <sub>y</sub> O <sub>3±δ</sub> ..... | 122 |
| 4.5.  | Explicações possíveis para o aparecimento da componente tipo-p em condições oxidantes.....             | 130 |
| 4.6.  | Dependência da condutividade em função da razão ar/combustível.....                                    | 139 |
| 4.7.  | Conclusões.....  | 141 |
| 5.    | Resposta redox de filmes à base de SrTiO <sub>3</sub> .....  | 143 |
| 5.1.  | Filmes de titanato de estrôncio não dopado.....  | 144 |
| 5.2.  | Filmes com aditivo dador (óxido de nióbio) .....   | 155 |
| 5.3.  | Univocidade entre a resposta elétrica de filmes e a pressão parcial de oxigênio                        | 164 |
| 5.4.  | Dependência da temperatura de funcionamento.....   | 165 |
| 5.5.  | Interação com o substrato .....  | 170 |
| 5.5.1 | Durante a queima .....   | 170 |
| 5.5.2 | Compatibilidade de coeficientes de expansão térmica.....   | 175 |
| 5.5.3 | Comportamento elétrico .....   | 176 |
| 5.5.4 | Modelo para compensação elétrica devida ao substrato .....   | 179 |
| 5.6.  | Introdução de capacidade parasita pelo substrato.....  | 181 |
| 5.7.  | Resposta transiente .....  | 190 |
| 5.8.  | Filmes com pós produzidos por mecanossíntese .....   | 196 |
| 5.9.  | Conclusões.....  | 200 |
| 6.    | Interação com o dióxido de carbono e a humidade .....  | 203 |
| 6.1.  | Resultados experimentais .....   | 204 |
| 6.2.  | Conclusões.....  | 214 |
| 7.    | Conclusões e propostas de trabalhos futuros.....   | 217 |

## Preâmbulo

A preocupação ambiental com os gases resultantes da queima de combustível centra-se geralmente no dióxido de carbono, por ser o componente mais abundante dos gases de queima e pelo seu efeito de estufa. Contudo, o impacto ambiental de outros componentes minoritários está longe de ser desprezável. Os vestígios de hidrocarbonetos e  $N_2O$  também contribuem para o efeito de estufa, em virtude do elevado impacto relativo (por tonelada), que é muito superior ao contributo unitário por tonelada de  $CO_2$  (como se pode analisar na Tabela 0. 1). Além disso, outros óxidos de azoto ( $NO$  e  $NO_2$ ) dão origem a chuvas ácidas, contribuem para a destruição da camada de ozono e podem ser responsáveis por riscos de saúde. Por isso, são impostas restrições cada vez mais apertadas aos teores máximos de  $NO_x$  resultantes da queima de combustíveis fósseis em motores de combustão interna (setor automóvel e de transportes), queima de carvão ou gás natural em centrais elétricas e queima de combustíveis em diferentes setores industriais. No futuro próximo, serão igualmente previsíveis restrições a emissões resultantes da queima de combustíveis fósseis em aplicações domésticas tais como aquecimento, água quente ou fogões.

Tabela 0. 1. Impacto relativo de alguns dos principais gases de estufa, em equivalente  $CO_2$  (Pachauri, 2007).

| Gases de estufa | Equivalente $CO_2$ |
|-----------------|--------------------|
| $CO_2$          | 1                  |
| $CH_4$          | 25                 |
| $N_2O$          | 298                |
| $CF_4$          | 7390               |
| HFC-23          | 14800              |
| $NF_3$          | 17200              |
| $SF_6$          | 22800              |

A redução de emissões com impacto ambiental implica controlo das condições de queima, com ênfase na razão lambda (i.e. razão ar/combustível), temperatura e estabilidade da chama, e ainda estratégias de eliminação das emissões residuais nos gases de queima.

O controlo da razão lambda visa um compromisso delicado entre:

- otimização do rendimento da queima, operando com valores de razão lambda suficientes para promover queima completa, sem excessivas perdas associadas ao calor sensível do excesso de ar;

- redução de riscos de segurança correspondentes a vestígios de *CO*, agravados com decréscimo da razão lambda;

- minimização do impacto ambiental de vestígios de hidrocarbonetos, igualmente resultantes de operação com insuficiente razão lambda;

- minimização de emissões de *NO<sub>x</sub>*, cujas concentrações aumentam com o excesso de oxigénio.

A acentuada dependência da cinética de formação de *NO<sub>x</sub>* em função da temperatura e condições oxidantes vai dando origem a novas tecnologias de combustão catalítica e combustão em meios porosos. Estas tecnologias de combustão pretendem baixar a temperatura de queima e diminuir heterogeneidades de composição e temperatura. A combustão em meios porosos melhora a transferência de calor interna (por condução, convecção e radiação), permitindo pré-aquecimento gradual (interno) da mistura ar + combustível e contribuindo para estabilizar as condições de queima. Além disso, os leitos porosos podem ancorar catalisadores adequados para promover a combustão catalítica com razão lambda mais próxima de condições estequiométricas. A otimização destes conceitos poderá implicar a utilização de sondas de temperatura e de oxigénio no interior dos meios porosos onde se atingem as temperaturas mais elevadas.

Entre as estratégias de eliminação de emissões após a queima merece realce a redução catalítica seletiva de *NO<sub>x</sub>*, assistida por aditivos redutores (por exemplo, *NH<sub>3</sub>*) ou por vestígios de compostos redutores presentes nos gases de queima, com destaque para *CO*, hidrocarbonetos ou partículas (*soot* na designação inglesa). Outro conceito alternativo baseia-se num ciclo de vários passos que visa o armazenamento de *NO<sub>x</sub>* e a sua posterior redução a *N<sub>2</sub>*. Implica a utilização de catalisadores com funções mistas para promover a oxidação seletiva de *NO* a *NO<sub>2</sub>*, a adsorção deste composto em componentes básicos do

catalisador e a sua posterior redução por reação com agentes redutores adequados, dando origem a  $N_2$  e  $CO_2$  e regenerando a capacidade de adsorção do catalisador.

Deste modo, a utilização de sensores de oxigénio é fundamental no controlo da razão lambda, tendo em vista a massificação de tecnologias de combustão com menor impacto ambiental. Esta foi a principal motivação deste projeto de tese de doutoramento. Os sensores pretendidos são do tipo resistivo, com um princípio de funcionamento baseado na variação da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigénio e, conseqüente dependência da razão lambda. A dependência pretendida foi determinada por ajuste da composição de materiais à base de titanato de estrôncio, conferindo-lhe comportamento de tipo-n. Foram estudados efeitos de processamento em alterações microestruturais e interfaciais, resultantes da interação de filmes espessos com o substrato, e correspondentes interferências nas propriedades elétricas e sua dependência com as condições de trabalho, i.e., razão lambda e temperatura. Foram igualmente desenvolvidos métodos de análise destes efeitos, baseados em espectroscopia de impedância. Finalmente, efetuou-se uma análise termodinâmica e experimental dos riscos de degradação dos materiais na presença de gases potencialmente reativos, com ênfase na reatividade com alguns dos componentes mais abundantes nos gases de queima (vapor de água e  $CO_2$ ).



# 1. Introdução

### 1.1. Fundamentos da detecção de condições *redox* por sensores resistivos

O titanato de estrôncio é um dos materiais cerâmicos mais estudados, em virtude da grande diversidade de potenciais aplicações, desde a temperatura ambiente, por exemplo, varístores (Yamaoka et al., 1983, Li et al., 2006) ou capacitores multicamada (Liu and Randall, 2008, Prijamboedi et al., 2008, Zhao et al., 2011) até temperaturas intermédias ou relativamente elevadas, tais como elétrodos para pilhas de combustível ou eletrolisadores de alta temperatura (Kim et al., 2012, Molin et al., 2012, Sudireddy et al., 2012), sensores resistivos de oxigénio (Abrantes et al., 1999b, Meyer and Waser, 2004) ou humidade (Parveen et al., 2012, Agarwal and Sharma, 2002), aplicações termoelétricas (Ohta et al., 2005), etc. Esta diversidade de aplicações resulta da versatilidade de modificação das propriedades de transporte, mediante substituições parciais nas posições A e/ou B da perovskite, sem comprometer a estabilidade.

O titanato de estrôncio permite um leque alargado de possibilidades para ajustar propriedades mediante substituição de espécies catiónicas em posições A e B, de Sr e Ti, respetivamente, com adição de espécies de tipos aceitadores ou dadores, sem ocorrência de fases secundárias (Moos et al., 1997) com elevada estabilidade até temperaturas da ordem de 1400°C (Ramamoorthy et al., 2003) e elevada estabilidade *redox*, adequada para aplicações em sistemas de conversão de energia tais como elétrodos de combustível em pilhas de combustível ou eletrolisadores (Marina et al., 2007, Blennow et al., 2008b, Bochentyn et al., 2012, Cumming et al., 2011, Ma and Tietz, 2012).

Esta estabilidade pode ser relacionada com o tipo de estrutura de perovskite (Figura 1.1), com um fator de tolerância próximo da unidade, i.e.,

$$\tau = (r_A + r_O) / [(r_B + r_O)\sqrt{2}].$$



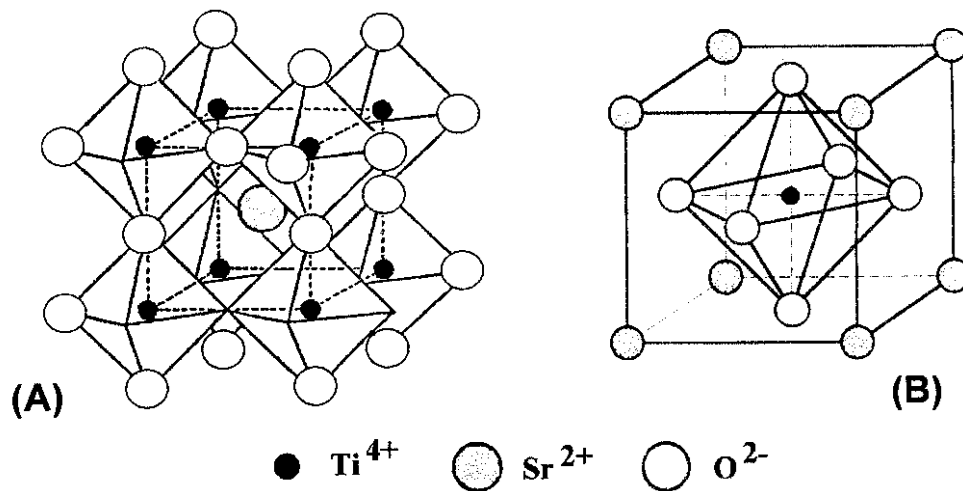


Figura 1.1 Estrutura cúbica da perovskite titanato de estrôncio. Representações alternativas: (A) centrada no íon  $\text{Sr}^{2+}$  (Akhtar et al., 1995) e (B) centrada no íon  $\text{Ti}^{4+}$  (Barsoum, 1997).

Nestas perovskites tem sido observada a formação de camadas  $\text{SrTiO}_3 \cdot n\text{SrO}$ , conhecidas como estruturas tipo Ruddlesden-Popper (Battle et al., 1997, Gong and Jin, 2002, McCoy et al., 1997, Schaak and Mallouk, 2002, Szot and Speier, 1999, Balachandran and Eror, 1982, Eror and Balachandran, 1981, Ruddlesden and Popper, 1957, Ruddlesden and Popper, 1958, Udayakumar and Cormack, 1988, Meyer et al., 1999, Sturm et al., 2001, Sturm et al., 2000), representadas na Figura 1.2. Estas estruturas não são usualmente detetadas por difração de raios-X dado que, no caso do titanato de estrôncio com adição de 20% molar de La, só é necessária uma camada de SrO por cada 10 camadas de  $\text{SrTiO}_3$  para a compensação de cargas originadas pelas lacunas de catião (Eror and Balachandran, 1981).

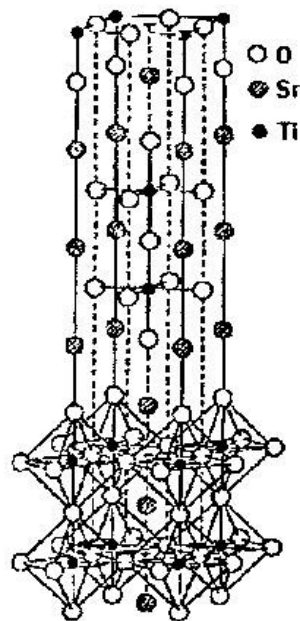


Figura 1.2 Estrutura tipo Ruddlesden-Popper (Sturm et al., 2001).

A aplicabilidade de óxidos como sensores de gases relaciona-se, geralmente, com as suas propriedades de transporte e a dependência em função da composição da atmosfera. Os efeitos mais representativos são, provavelmente, as dependências dos materiais semicondutores de tipo-n

$$\sigma \propto (pO_2)^{-1/n} \quad (1.1)$$

com n na gama 4-6, como ocorre na titânia (Savage et al., 2001, Sharma et al., 1997), ou a dependência

$$\sigma \propto (pO_2)^{1/m} \quad (1.2)$$

representativa de materiais semicondutores de tipo-p tais como CoO (Logothetis et al., 1975).

A temperaturas intermédias, SrTiO<sub>3</sub> estequiométrico transita de comportamento de semicondutor tipo-p em condições oxidantes para comportamento tipo-n em condições redutoras (Moos and Hardtl, 1997), como se mostra na Figura 1.3. A pressão parcial de oxigénio para a qual ocorre o mínimo de condutividade é dependente da presença de “impurezas” dadoras ou aceitadoras incorporadas na rede do material de base. Foi também já verificado (Moos and Hardtl, 1995), que as condições de sinterização das próprias amostras têm influência na localização do mínimo de condutividade. Note-se que é

necessário ajustar parâmetros que determinem a pressão parcial de oxigénio à qual o mínimo de condutividade ocorre, para produzir materiais com uma variação monótona de condutividade na zona de interesse para uma utilização como sensores de oxigénio.

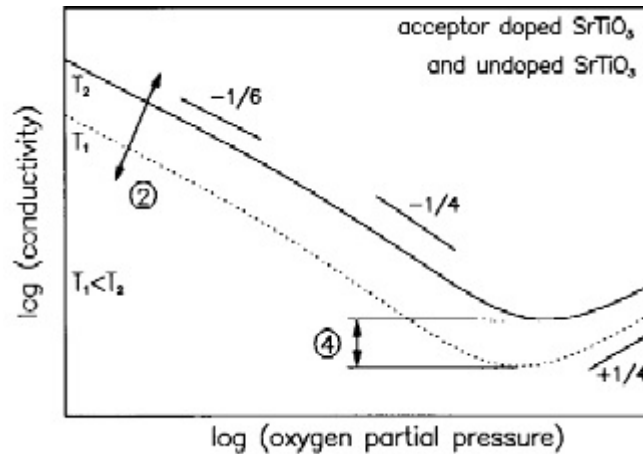


Figura 1.3 Variação da condutividade elétrica de materiais à base de titanato de estrôncio estequiométrico (Moos and Hardtl, 1997).

Os materiais de composição genérica  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Figura 1.4) constituem um dos exemplos mais representativos de materiais à base de titanato de estrôncio propostos como sensores de oxigénio (Rothschild et al., 2005, Neri et al., 2007, Neri et al., 2008, Jin et al., 2011). Os principais argumentos a favor destes materiais relacionam-se com a minimização da dependência da temperatura, com energia de ativação desprezável na gama  $x=0,35-0,4$  (Figura 1.5) (Ivers-Tiffée et al., 2001), e o baixo tempo de resposta (Sahner et al., 2006), relacionável com a boa condutividade mista (eletrónica e iónica) destes materiais (Menesklou et al., 2000, Moos et al., 2003, Rothschild et al., 2005, Rothschild et al., 2006).

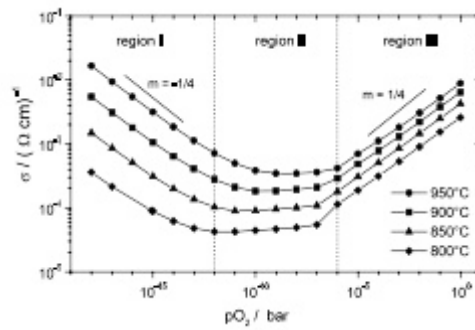


Figura 1.4 Variação da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio do SrTi<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub> a diferentes temperaturas (Ivers-Tiffée et al., 2001).

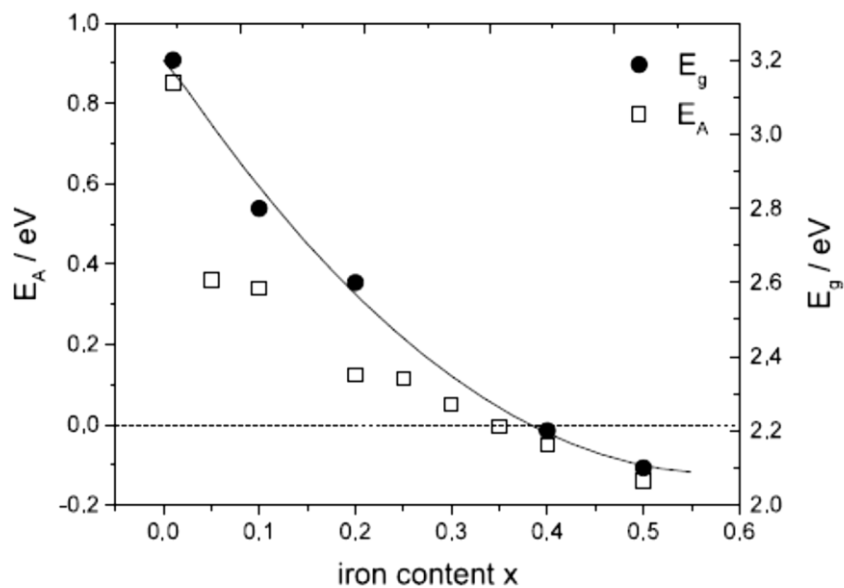


Figura 1.5 Variação da energia de ativação da condutividade elétrica de SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> em função do teor em Fe (Ivers-Tiffée et al., 2001).

A dependência da condutividade elétrica com a transição p-n (Figuras 1.3 e 1.4) pode originar equívocos se a gama de condições de utilização esperada se localiza na proximidade dessa transição, como se verá adiante. Esta análise é efetuada com base nas condições de operação dos chamados sensores lambda, usados no controlo das condições de queima de hidrocarbonetos.

## 1.2. Relação entre condições *redox* e a razão ar/combustível

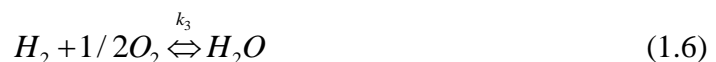
Uma das aplicações mais representativas dos sensores de gases é certamente a medição da razão ar/combustível, designadamente os chamados sensores lambda usados no controlo das condições de queima nos automóveis. Estes sensores são essenciais para assegurar que as condições de queima ocorrem na proximidade da razão ar/combustível estequiométrica, para minimizar a emissão de vestígios de CO e hidrocarbonetos, em condições de deficiência de ar, sem riscos de desencadear emissões de NO<sub>x</sub> com excesso de ar. Por isso, pretende-se que a queima ocorra numa faixa estreita da razão ar/combustível, geralmente com desvios de ±3%.

A tecnologia atual baseia-se em sensores potenciométricos à base de zircónia estabilizada com ítria, cuja leitura ideal é descrita pela lei de Nernst:

$$V_o = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{pO_{2,ref}}{pO_2} \right) \quad (1.3)$$

Os custos destes sensores lambda de tipo potenciométrico são bastante significativos e têm sido procurados outros tipos de sensores mais simples e com base em materiais de menor custo.

Apesar da operação na proximidade da razão ar/combustível estequiométrica, o sinal de um sensor lambda apresenta uma acentuada variação com os desvios de ±3%. A utilização de sensores de oxigénio no controlo das condições de queima visa determinar a razão ar/combustível ou a correspondente razão entre o atual teor de oxigénio na alimentação de ar e o ar estequiométrico. Esta relação pode ser algo complexa em condições genéricas de queima de hidrocarbonetos. Contudo, poder-se-á tomar como exemplo representativo a queima de metano, recorrendo a cálculos termodinâmicos para avaliar a dependência da composição de gases de queima em função da pressão parcial de oxigénio (Frade et al., 2004). A referida análise pode basear-se nas constantes de equilíbrio das seguintes reações:





com condições adicionais para a conservação de cada um dos elementos (C, H e O). A Figura 1.6 mostra as previsões termodinâmicas da composição dos gases de queima do metano a 1173K e a Figura 1.7 mostra a correspondente interdependência entre a pressão parcial de oxigénio e a razão molar  $\lambda = O_2/CH_4$  na alimentação para diferentes temperaturas. Note-se ainda que uma ligeira deficiência de oxigénio se traduz em acentuadas alterações nas condições *redox*, como se mostra na Figura 1.6, a que correspondem também em grande sensibilidade os sensores potenciométricos na proximidade da razão ar/combustível estequiométrica (Docquier and Candel, 2002, Ramamoorthy et al., 2003, Kumar, 1997, Moos, 2005). Na Figura 1.6 também se indicam as condições onde poderá ocorrer deposição de carbono (a sombreado), em condições onde as espécies completamente oxidadas ( $CO_2$  e  $H_2O$ ) são muito minoritárias.

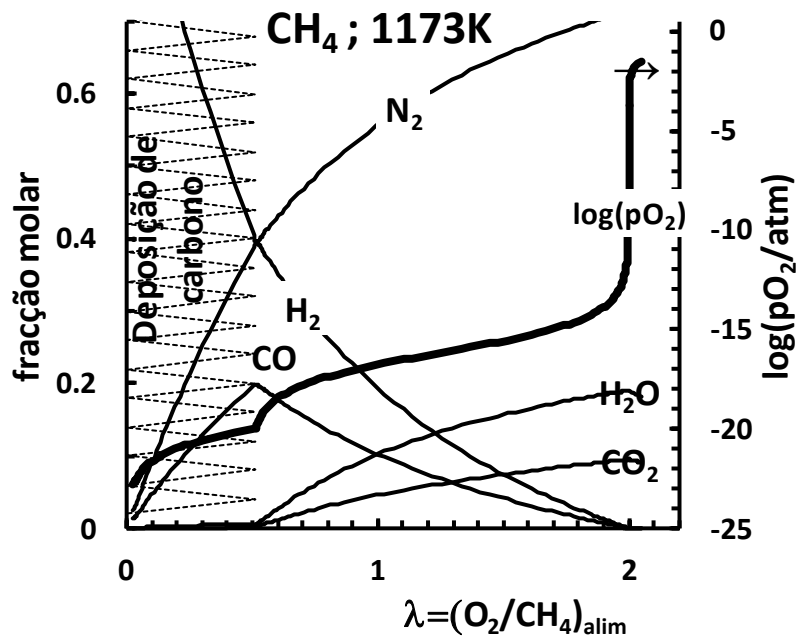


Figura 1.6 Previsões da composição de gases de queima de metano a 1173K, em função da razão  $\lambda = O_2/CH_4$ .

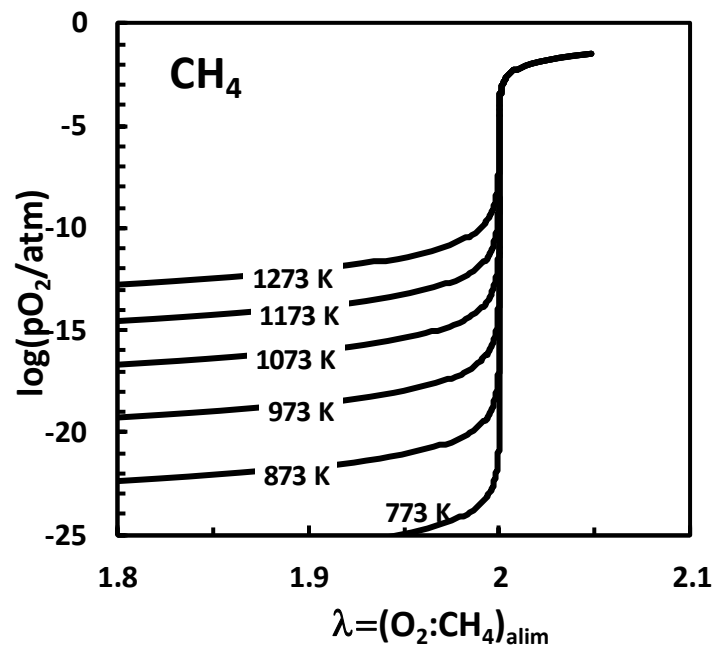


Figura 1.7 Previsões da variação da pressão parcial de oxigénio nos gases de queima de metano em função da razão  $\lambda = \text{O}_2/\text{CH}_4$ .

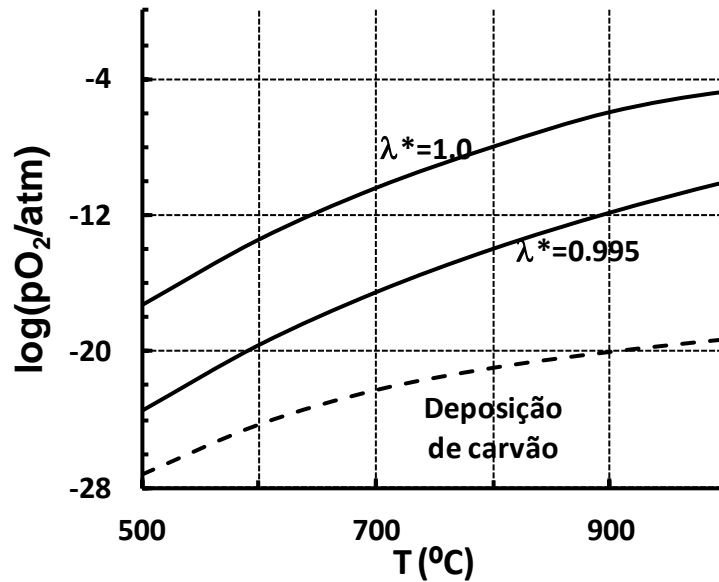


Figura 1.8 Condições de equilíbrio nos gases de queima de metano com razão ar/combustível normalizada  $\lambda^* = \lambda/\lambda_{est} = 0,995$  e 1,0. A linha a tracejado mostra o início das condições de deposição de carvão.

As estimativas apresentadas na Figura 1.7 são facilmente convertidas em previsões para a avaliação da resposta de sensores potenciométricos, tendo em conta a Lei de Nernst (Equação (1.3)), obtendo-se as previsões na Figura 1.9. Estas previsões são próximas dos valores relatados na literatura (Park et al., 2009).

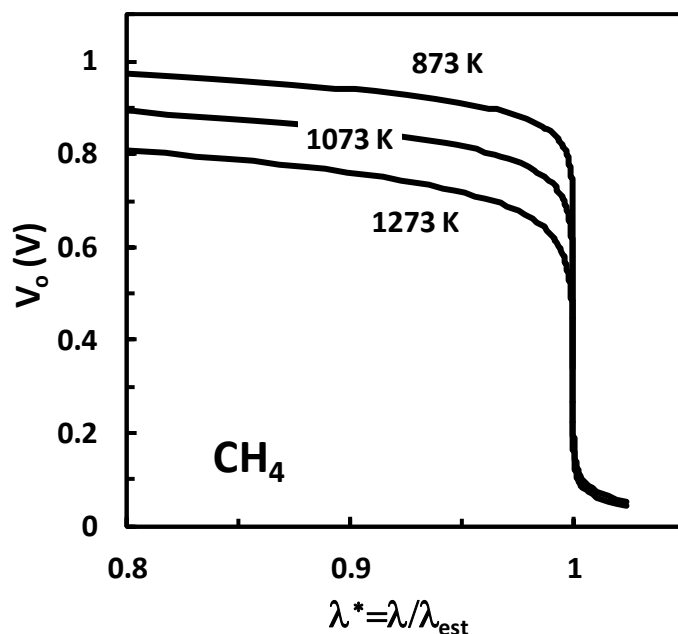


Figura 1.9 Previsões termodinâmicas da resposta de um sensor potenciométrico em função da razão ar/combustível normalizada, relativa à queima de metano.

As previsões termodinâmicas para a queima de outros hidrocarbonetos com menor razão  $H/C$  (por exemplo,  $H/C = 3$ ; 2,667; 2,5; ... no etano, propano, butano,...) originam diferenças na composição de gases de queima, sem alterações significativa da dependência da pressão parcial de oxigénio em função da razão ar/combustível. As maiores diferenças de composição de gases de queima devem verificar-se na queima de carvão (Figura 1.10) e de metano (Figura 1.6). Mesmo assim, a dependência da pressão parcial de oxigénio em função da razão ar/combustível normalizada (Figura 1.11) pouco difere nesses casos limite. Deste modo, as previsões termodinâmicas na Figura 1.7 podem ser consideradas representativas para avaliar a aplicabilidade de sensores resistivos à base SrTiO<sub>3</sub> na medição e controlo da razão ar/combustível.



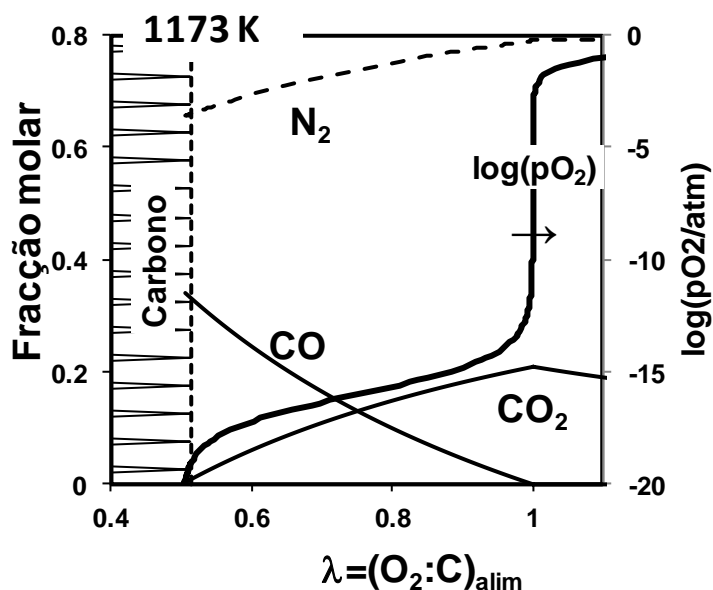


Figura 1.10 Previsões termodinâmicas da composição de gases de queima de carbono a 1173K, em função da razão  $\lambda = O_2/C$ .

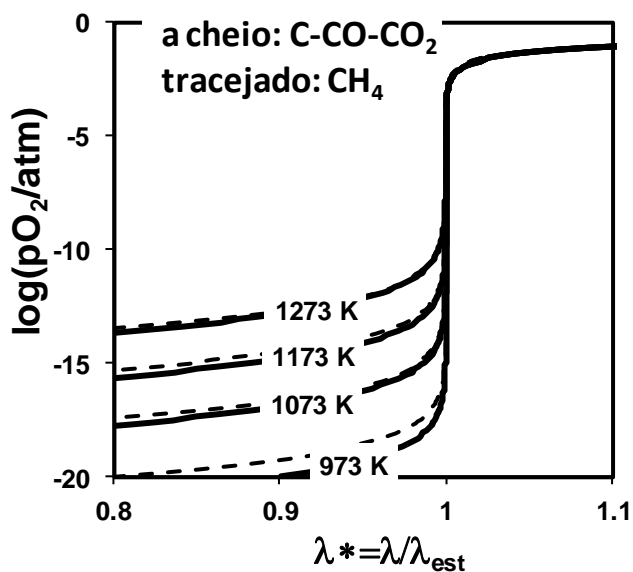


Figura 1.11 Previsões da variação da pressão parcial de oxigênio nos gases de queima de carvão em função da razão ar/combustível normalizada  $\lambda^* = \lambda/\lambda_{est}$ . As linhas a tracejado representam os correspondentes resultados para a queima de metano.

Os sensores de oxigênio também podem ter outras utilizações em conversão de hidrocarbonetos, tais como a reformação como a oxidação parcial para produção de gás de síntese [Equação(1.4)], reformação de metano com vapor de água (Equação(1.8)), a

chamada reação de “*water shift*” (Equação(1.9)), reformação de biogás com elevado teor de dióxido de carbono (Equação(1.10)) ou mesmo a detecção de riscos de deposição de carvão (Equação(1.7)).



Estas operações ocorrem em condições muito mais redutoras e com razão ar/combustível muito inferior ao ar estequiométrico. Por exemplo, a linha a tracejado na Figura 1.8 mostra a transição para condições termodinâmicas favoráveis à deposição de carvão.

### 1.3. Ambiguidade da resposta de materiais com transição p-n

As previsões termodinâmicas para a dependência da pressão parcial de oxigênio em função da razão ar/combustível normalizada (Figura 1.11) podem servir para avaliar a aplicabilidade de materiais para sensores resistivos, tendo em conta a variação da sua condutividade com a pressão parcial de oxigênio. A Figura 1.12 mostra um exemplo representativo obtido por combinação das previsões termodinâmicas para os gases de queima de metano com a dependência da condutividade de SrTiO<sub>3</sub> estequiométrico em função de pO<sub>2</sub> (Chan et al., 1981, Fergus, 2007, Moos et al., 2000, Gerblinger and Meixner, 1990, Ohly et al., 2004, Hui and Petric, 2002, Abrantes et al., 1997a, Abrantes et al., 1999b). Este exemplo confirma que a utilização dos referidos materiais pode conduzir a equívocos relativamente à distinção entre condições de queima com excesso e com deficiência de ar.

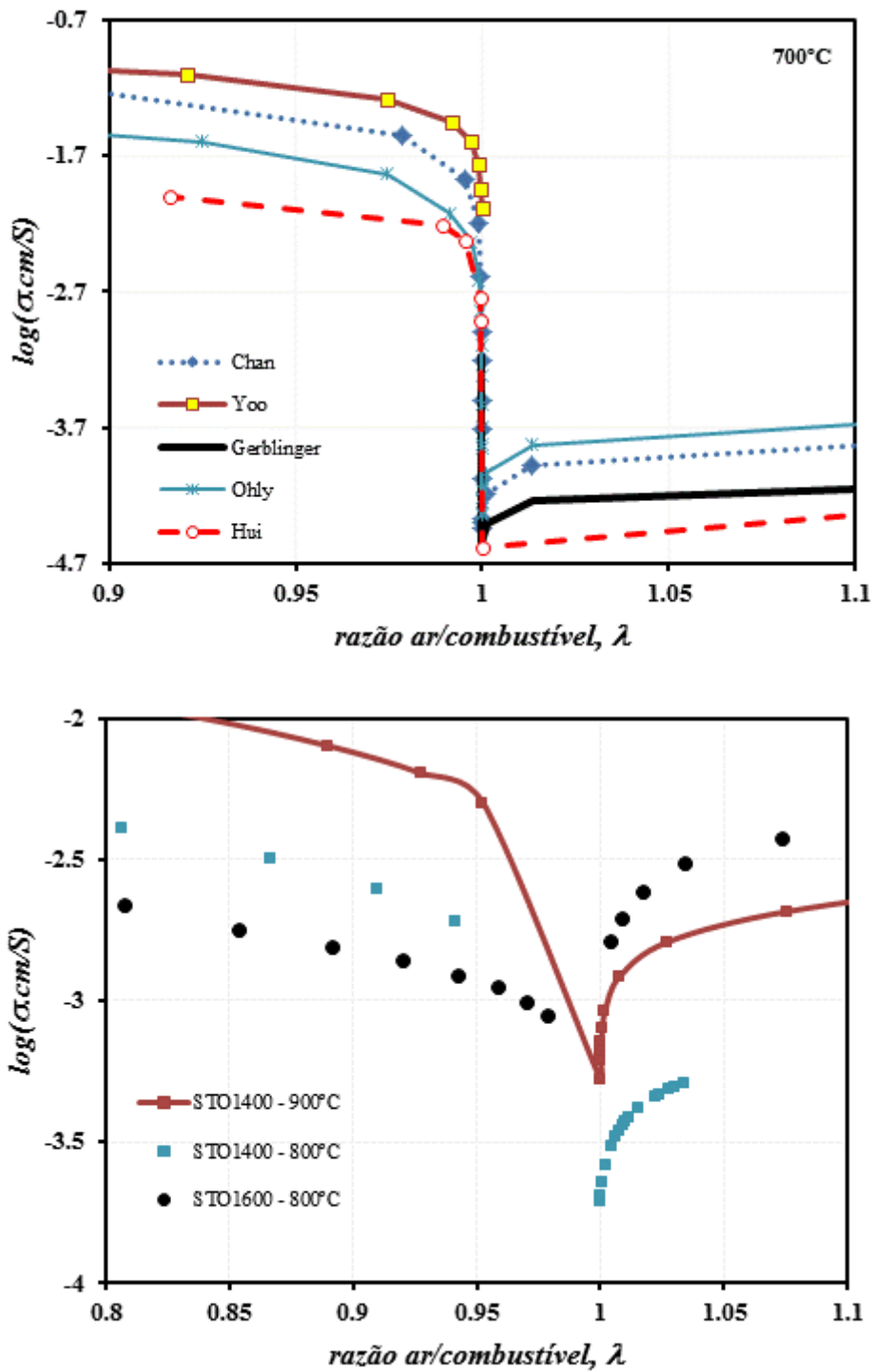


Figura 1.12 Previsão da variação de condutividade de  $\text{SrTiO}_3$  na presença de gases de queima de metano, em função da razão ar/combustível normalizada.

A citada ambiguidade pode atenuar-se mediante adição de aditivos aceitadores, com o intuito de suprimir a componente de condutividade de tipo-n e estender a gama de

condições onde predomina a componente tipo-p. Exemplos representativos de aditivos aceitadores são as adições de alumina (Dunyushkina et al., 2003, Shin and Yoo, 2007), magnésia (Zheng et al., 2001, McColm and Irvine, 2001b, Okhay et al., 2007, Okhay et al., 2010) e sobretudo óxido de ferro (Murashkina et al., 2012, Argiris et al., 2011, Fagg et al., 2003, Neri et al., 2007, Rothschild et al., 2005), em substituição parcial na posição B da perovskite. Por exemplo, a Figura 1.13 mostra resultados para a resposta de  $SrTi_{0,65}Fe_{0,35}O_{3-\delta}$  em função da razão ar/combustível normalizada, combinando resultados de  $\sigma$  vs  $pO_2$  reportados na literatura (Ivers-Tiffée et al., 2001, Menesklou et al., 2000, Rothschild et al., 2005) com as previsões termodinâmicas da razão ar/combustível (Figura 1.10). Neste caso, o sinal do sensor resistivo pode permitir um razoável controlo, para operação com ligeiro excesso de ar, embora ainda se revele insuficiente para queima com deficiência de ar.

Outra estratégia para evitar a referida ambiguidade consiste na adição de dadores, para suprimir a componente de condutividade tipo-p e elevar a contribuição tipo-n, como sucede com a substituição parcial de Sr por La (Eror and Balachandran, 1981, Moos and Hardtl, 1996, Moos and Hardtl, 1997) (Figura 1.14) ou de Ti por Nb (Abrantes et al., 1997b, Abrantes et al., 1999b, Feighery et al., 2001) (Figura 1.15). Contudo, importa referir que os resultados reportados na Figura 1.14 (Moos and Hardtl, 1997) se referem a medidas a temperaturas muito elevadas, porque as medidas a temperaturas intermédias ou baixas são afetadas por limitações cinéticas, exceto se forem utilizadas amostras muito porosas (Feighery et al., 2001).

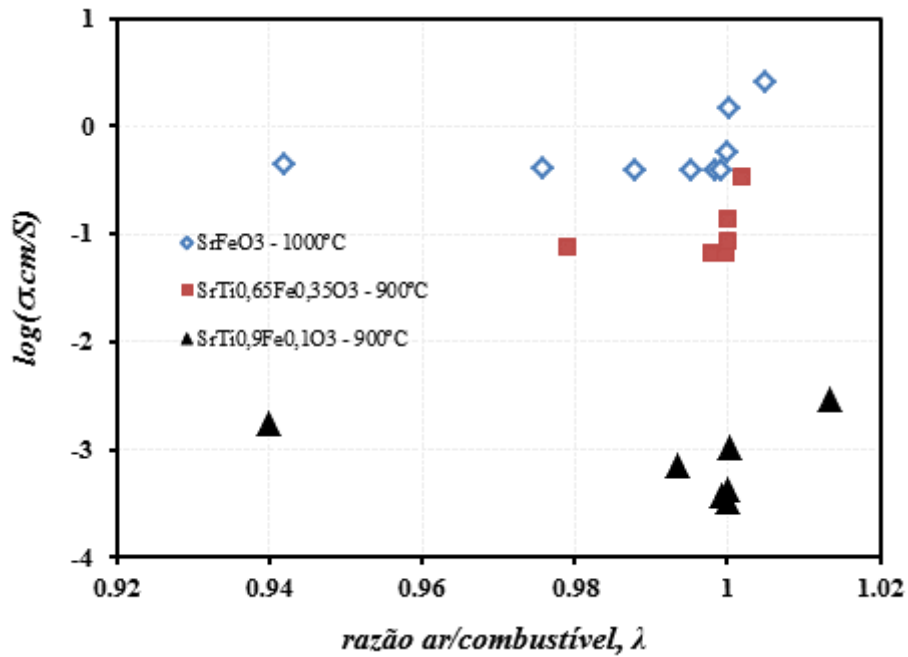


Figura 1.13 Variação da condutividade de titanato de estrôncio com aditivo aceitador Fe, de composições  $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$ , a 900 e a 1000°C, em função da razão ar/combustível (Rothschild et al., 2006).

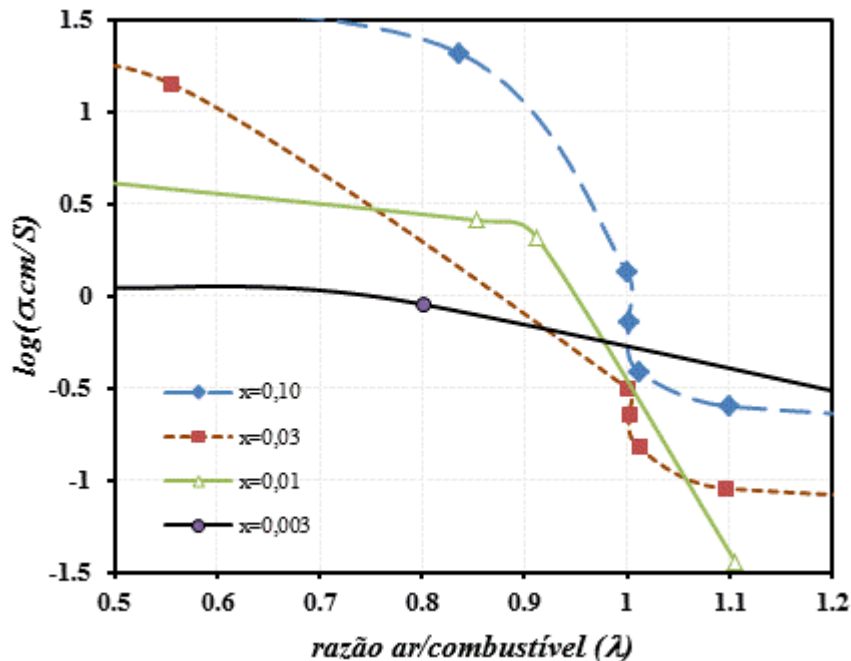


Figura 1.14 Variação da condutividade de titanato de estrôncio com aditivo dador (lantânio), a 1300°C, em função de lambda (tese de Doutorado de Luís Amaral (Amaral, 2012)).

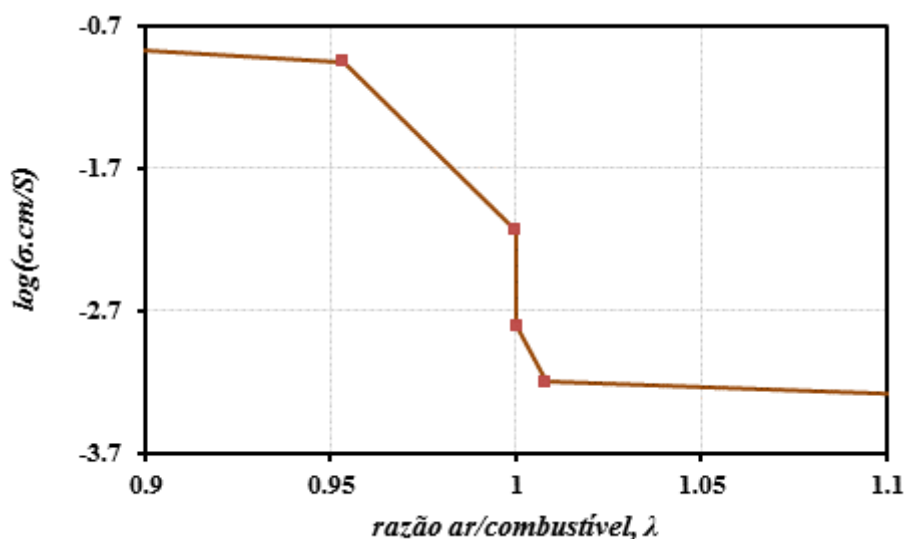


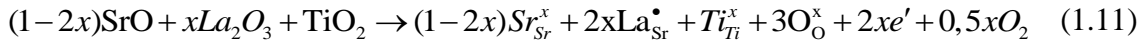
Figura 1.15 Variação da condutividade de uma amostra porosa de titanato de estrôncio aditivado com 1%atom de nióbio, a 1000°C, com a razão ar/combustível (Abrantes et al., 1999b).

#### 1.4. Otimização de materiais para sensores resistivos com base na química de defeitos

O titanato de estrôncio não dopado apresenta uma variação de condutividade com a alteração da pressão parcial de oxigênio não linear numa extensa gama de temperaturas. De fato, o titanato de estrôncio estequiométrico apresenta condução eletrônica do tipo-p para pressões parciais de oxigênio elevadas (próximas de ar), evidencia um mínimo de condutividade para pressões intermediárias e para baixas pressões parciais de oxigênio é um condutor eletrônico do tipo-n (Moos and Hardtl, 1995, Moos and Hardtl, 1997). A descrição pormenorizada da química de defeitos do titanato de estrôncio não dopado será apresentada no Capítulo 4. Com o intuito de obter sensores de oxigênio de mais fácil utilização é de primordial importância que a dependência da condutividade com a pressão parcial de oxigênio não apresente ambiguidades, isto é, que não apresente extremos. Por tal motivo, a solução proposta para este material é a adição de um dador.

### 1.4.1 Química de defeitos de SrTiO<sub>3</sub> dopado ou com adição de um dador

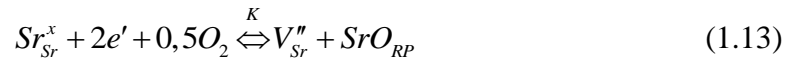
O efeito dador de adições de La pode ser explicado admitindo compensação de cargas por espécies eletrónicas (Error and Balachandran, 1981, Moos and Hardtl, 1997):



e conseqüentemente:

$$n \approx [\text{La}_{\text{Sr}}^\bullet] \quad (1.12)$$

De fato, os resultados na Figura 1.14 sugerem um patamar em condições moderadamente redutoras. Contudo, os resultados obtidos também apresentam acentuada variação de condutividade em condições neutras ou oxidantes, sugerindo transição gradual para compensação por defeitos iónicos, previsivelmente com segregação de excesso de óxido de estrôncio, previsivelmente na forma de fase Ruddlesden-Popper (RP)  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  (Error and Balachandran, 1981).



e convergindo para uma dependência:

$$n \propto (p\text{O}_2)^{-1/4} \quad (1.14)$$

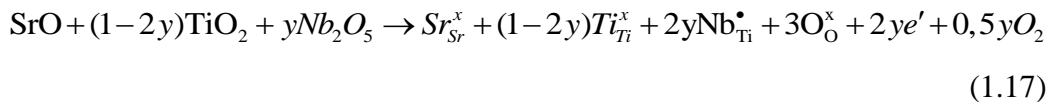
Para condições ainda mais redutoras poderá ainda esperar-se uma contribuição adicional:



e  $n > [\text{La}_{\text{Sr}}^\bullet]$ , possivelmente convergindo para uma dependência:

$$n \propto (p\text{O}_2)^{-1/6} \quad (1.16)$$

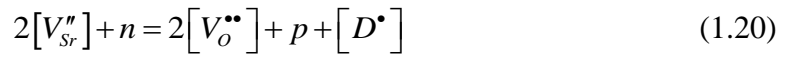
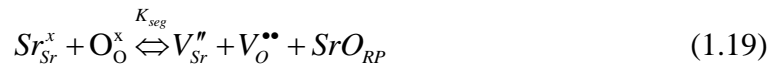
Para a substituição parcial de Sr por Nb espera-se (Abrantes et al., 1997b, Abrantes et al., 1999b):



Combinando com as equações (1.12)-(1.16) obtém-se um conjunto de tendência semelhante às observadas para adições de La.

As dependências apresentadas na Figura 1.16 também sugerem estreitamento gradual do patamar intermédio com decréscimo gradual da concentração de dador. A química de defeitos pode ser útil para a otimização de composições que limitem as

ambiguidades resultantes desse patamar e/ou da presença da componente eletrônica tipo-p em condições oxidantes. Para este efeito, pode recorrer-se a previsões de diagramas de Kroger-Vink (Figura 1.16), combinando as leis de ação das massas aplicadas da reações de redução [Equação (1.15)], formação de defeitos eletrônicos intrínsecos por transferência entre bandas [Equação (1.18)], a formação de lacunas por segregação de excesso de SrO ou formação de fases RP [Equação (1.19)], e a condição de neutralidade elétrica [Equação (1.20)]:



As previsões apresentadas na Figura 1.16 foram produzidas com base numa compilação das constantes de equilíbrio para a formação de defeitos pontuais em materiais à base de SrTiO<sub>3</sub>, admitindo que as lacunas de estrôncio e de oxigênio permanecem duplamente ionizadas (Denk et al., 1995, Moos and Hardtl, 1997). Estas tendências são bastante concordantes com os resultados na Figura 1.14, tendo em conta que a mobilidade das espécies eletrônicas é muito superior à mobilidade de espécies iônicas. Contudo, as previsões na Figura 1.16 não contemplam a possibilidade de coexistência de aditivo dador com alterações na razão estequiométrica  $A/B$  (por exemplo,  $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3\pm\delta}$ ).



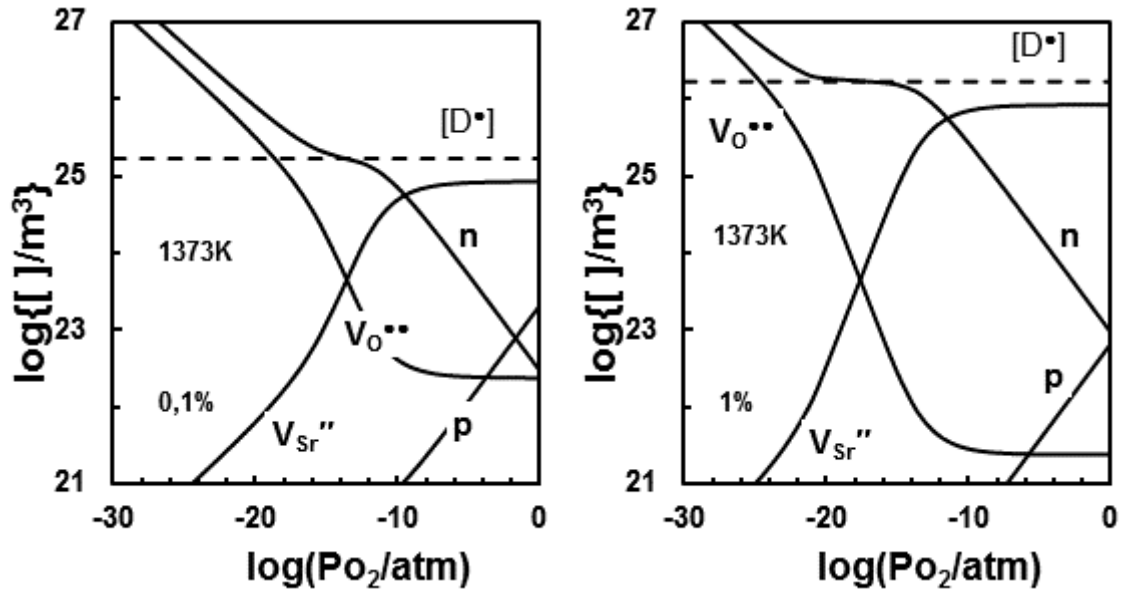


Figura 1.16 Previsões de diagrama de Kroger-Vink previsto para titanato de estrôncio com adição de 0.1% e 1% de dador, a 1373 K.

#### 1.4.2 Efeitos das condições de sinterização na química de defeitos

Como se referiu acima, estes materiais com aditivos dadores apresentam respostas muito lentas, exceto quando são processados sob a forma de amostras muito porosas. Deste modo, poderá também considerar-se uma estratégia alternativa de desenvolvimento de materiais à base de titanato de estrôncio com química de defeitos metastável. Esta hipótese é suportada por evidências claras de efeitos significativos da sinterização em atmosferas redutoras, as quais tendem a deslocar a transição n-p para valores de  $pO_2$  superiores a 1 bar, mesmo em  $SrTiO_3$  nominalmente estequiométrico (Figura 1.17) (Moos and Hardtl, 1995).

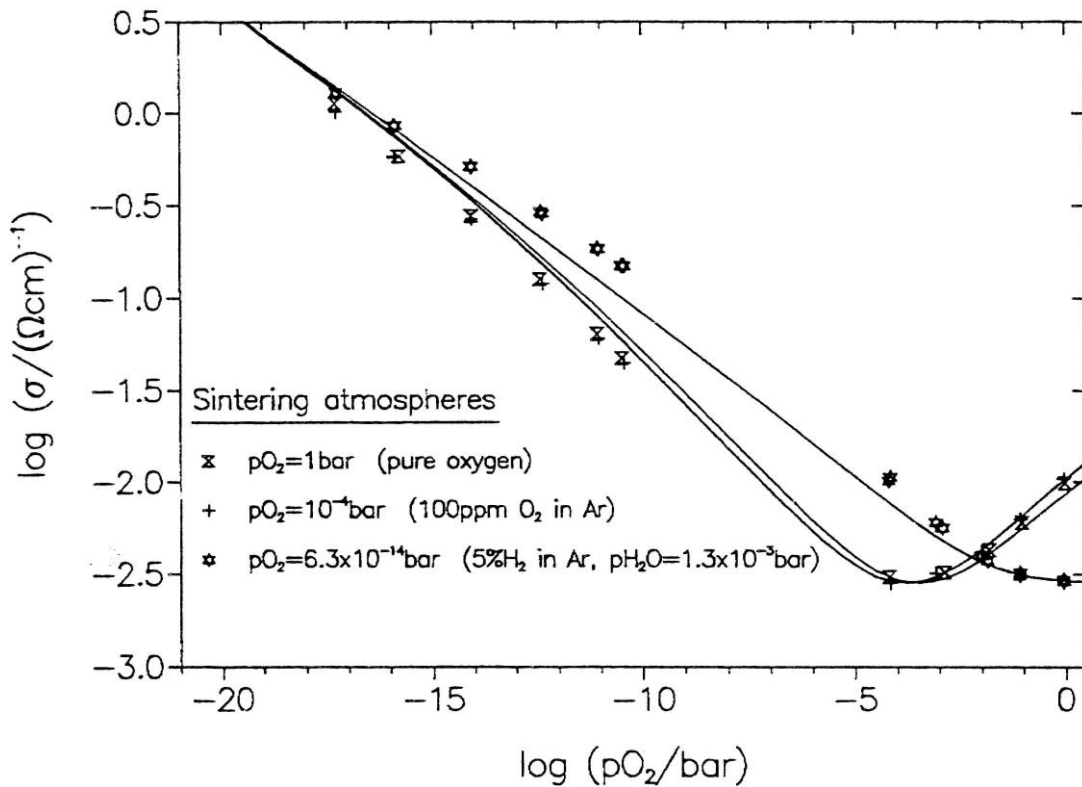


Figura 1.17 Efeitos das condições *redox* durante a sinterização na variação de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio a 1100°C (Moos and Hardtl, 1995).

Moos and Hardtl (Moos and Hardtl, 1997) atribuíram os efeitos da sinterização em atmosfera redutora ao congelamento parcial de defeitos iônicos (i.e. lacunas de estrôncio), a temperaturas inferiores a 1350°C, e descreveram o deslocamento da transição p-n (correspondente ao mínimo de condutividade) de acordo com:

$$pO_{2,\min} \approx \left( \frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 \left( \frac{K_{red}}{K_i} \right)^2 \frac{1}{[V_{Sr}^{\bullet}]^2} \quad (1.21)$$

sendo  $\mu_n$  e  $\mu_p$  as mobilidades de elétrons e buracos respectivamente,  $k_{red}$  a constante de equilíbrio da reação de redução [Equação (1.15)] e  $k_i$  a constante de equilíbrio da reação de formação de defeitos eletrônicos intrínsecos por transferência entre bandas [Equação (1.18)]. Admite-se ainda que a neutralidade elétrica pode ser determinada pela condição aproximada  $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx [V_{Sr}^{\bullet}]$ . As conclusões extraídas da [Equação (1.21)] são confirmáveis pelos cálculos de diagramas de Kroger-Vink admitindo congelamento de lacunas de estrôncio, como se pode verificar na Figura 1.18.

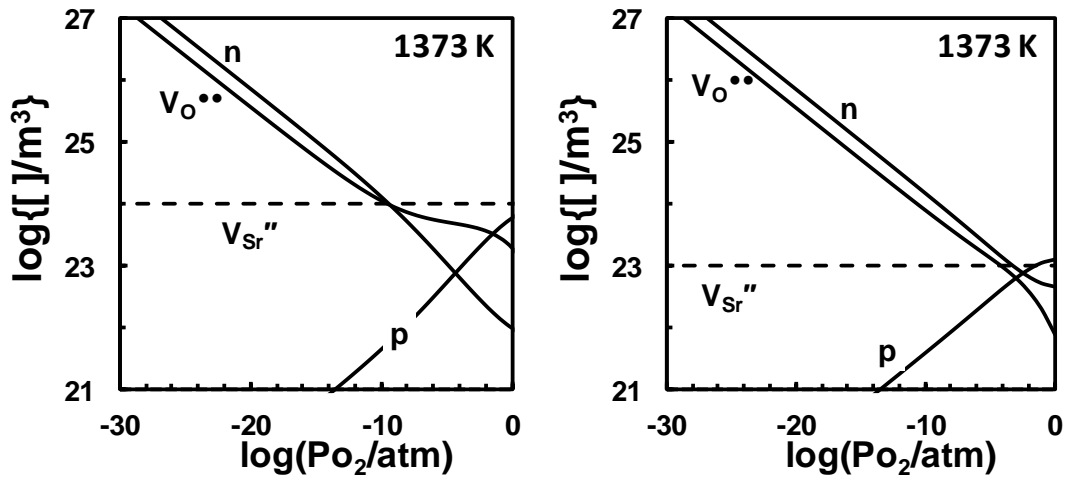


Figura 1.18 Diagramas de Kroger-Vink para o titanato de estrôncio a 1373K admitindo congelamento de lacunas de estrôncio (figura da esquerda) e sem congelamento de lacunas de estrôncio (figura da direita).

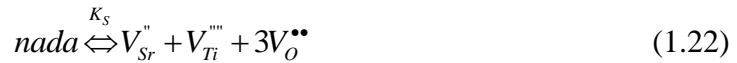
A meta-estabilização também pode explicar a elevada condutividade de amostras de  $Sr_{1-x}La_xTiO_3$  ou  $SrTi_{1-y}Nb_yO_3$  sinterizadas em atmosfera redutora a altas temperaturas (Ma and Tietz, 2012, Bochentyn et al., 2012, Karczewski et al., 2009). Nestes casos, os valores de condutividade excedem em cerca de 2 ordens de grandeza os valores de condutividade medidos a temperaturas intermédias, onde se espera meta-estabilização (Moos and Hardtl, 1996). Esta meta-estabilização pode ser crucial para o desenvolvimento de outras potenciais aplicações, tais como, termoeletrônicos à base de  $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_3$  (Koumoto et al., 2013, Lee et al., 2008, Lee et al., 2007, Ohta et al., 2006) ou eléctrodos de combustível para aplicações eletroquímicas p.e. pilhas de combustível ou eletrolisadores de vapor (Sudireddy et al., 2012, Blennow et al., 2008b).

#### 1.4.3 Efeitos da estequiometria $Sr:Ti$

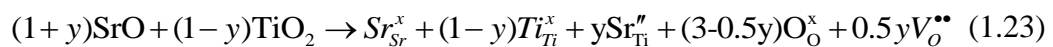
Os desvios de razão estequiométrica podem ser promovidos deliberadamente ou podem resultar de deficiente controlo nas condições de processamento dos materiais, designadamente por coexistência de impurezas em precursores (p.e. vestígios de hidróxido de estrôncio ou humidade em  $SrCO_3$ ). Além disso, as condições de sinterização a altas

temperaturas também podem condicionar os níveis de deficiência efetivamente retidas em amostras cerâmicas, por meta-estabilidade, como se discutiu na secção anterior.

A estimativa de energia de formação de defeitos de Schottky [Equação (1.22)] é relativamente baixa (Akhtar et al., 1995), sugerindo a possibilidade de formação de lacunas de ambas as espécies catiónicas em combinação com lacunas aniónicas:



As referidas simulações também sugerem menor energia para a simples formação do par de lacunas de estrôncio e de oxigénio, relativamente à combinação de lacunas de titânio com lacunas de oxigénio, e indicam que a incorporação de espécies iónicas intersticiais é energeticamente desfavorável. Deste modo, espera-se maior desvio da razão estequiométrica com deficiência de Sr (i.e.  $Sr_{1-x}TiO_{3-\delta}$ ) e limitada deficiência de Ti (i.e.  $x \gg y$  em  $Sr_{1-x}TiO_{3-\delta}$  e  $SrTi_{1-y}O_{3-\delta}$ ). Estas estimativas são bastante concordantes com evidências experimentais (Balachandran and Eror, 1982, Eror and Balachandran, 1982). Alguns autores também sugeriram a possibilidade de acomodar excesso de SrO na perovesquite por troca entre posições A e B da perovesquite (Witek et al., 1984), i.e.:



Contudo esta hipótese é pouco provável em virtude da grande diferença entre os raios catiónicos de Sr<sup>2+</sup> e Ti<sup>4+</sup>.

As alterações da razão estequiométrica também poderão exercer efeitos significativos na química de defeitos e, conseqüentemente na aplicabilidade de materiais à base de titanato de estrôncio. Por exemplo, uma ligeira deficiência de Sr pode atuar como aceitador, deslocando a transição n-p para condições mais redutoras (Chan et al., 1981). Note-se ainda que os desvios da razão estequiométrica podem condicionar outros efeitos da composição, sobretudo em materiais com adição de dadores tais como  $Sr_{1-x}Y_xTiO_3$  com excessos de SrO ou TiO<sub>2</sub> (Komornicki et al., 1990). Nestes casos, a química de defeitos deve contemplar a possibilidade de retenção de uma concentração residual de lacunas de estrôncio determinada pela razão estequiométrica A:B.

### 1.5. Efeitos microestruturais

As propriedades elétricas de materiais cerâmicos à base de titanato de estrôncio também são muito sensíveis a efeitos microestruturais, sobretudo em virtude da elevada resistência das fronteiras de grão em materiais com comportamento de tipo-p (Chiang and Takagi, 1990, Abrantes et al., 2000a). Estes efeitos são geralmente interpretados com base num modelo de cargas espaciais, correspondente à acumulação de cargas positivas no núcleo das fronteiras de grão, que originam o correspondente decréscimo de espécies carregadas positivamente nas camadas adjacentes, como se mostra na Figura 1.19.

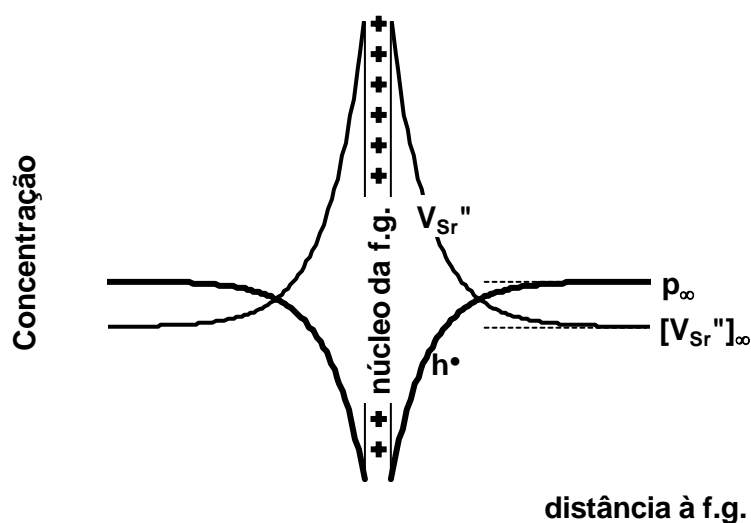


Figura 1.19 Representação esquemática das alterações de concentrações de defeitos carregados nas fronteiras de grão de  $SrTiO_3$ , admitindo que a química de defeitos é controlada por lacunas de Sr e buracos de eletrão.

Note-se ainda que as alterações de composição podem determinar efeitos simultâneos na química de defeitos e nas características microestruturais (Baeurer et al., 2010). Um exemplo representativo ocorre com a combinação de alterações microestruturais e na química de defeitos em função da razão A:B em  $Sr_{1-x}Y_xTiO_3$  com excessos de SrO ou  $TiO_2$  (Komornicki et al., 1990).

A espectroscopia de impedâncias permite a separação de diferentes componentes microestruturais no comportamento eletroquímico. Um modelo ideal de tijolos em camada permite relacionar a resposta elétrica com essas contribuições microestruturais. É frequentemente utilizado no estudo de materiais de eletrólito como a zircónia e a céria

dopadas (Fleig et al., 1998, Lin et al., 2003, Tschöpe et al., 2001). Neste modelo assume-se que o material é constituído por uma série de grãos com forma cúbica e lado igual a  $d_g$ , separados por fronteiras de grão planas de espessura  $\delta_{fg}$  sendo  $\delta_{fg} \ll d_g$ , Figura 1.20. Assume-se que o fluxo de corrente é unidirecional e a curvatura do percurso da corrente nos cantos dos grãos é desprezada. Com a utilização deste modelo podem descrever-se duas situações distintas dependentes da magnitude relativa da condutividade do interior do grão ( $\sigma_{ig}$ ) e da condutividade aparente da fronteira de grão ( $\sigma_{fg}$ ). Quando  $\sigma_{ig} \gg \sigma_{fg}$ , a corrente fluirá predominantemente pelo interior dos grãos e quando o contrário se verifica a corrente ocorrerá predominantemente ao longo das fronteiras de grão. O caso da zircónia ou da céria dopadas enquadra-se na primeira situação. Os espectros de impedância típicos estão representados na Figura 1.21, sendo os diferentes arcos observados, tradicionalmente atribuídos ao grão, às fronteiras de grão e processos de elétrodos no sentido decrescente da frequência de relaxação dos fenómenos.

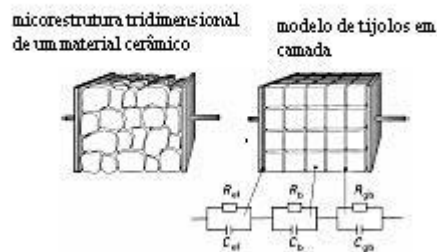


Figura 1.20 Esquema gráfico ilustrativo do modelo de tijolos em camada (Heinen and Waser, 1998).

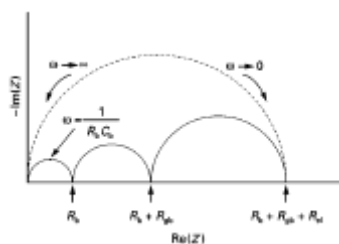


Figura 1.21 Espectros de impedância teóricos previstos a partir do modelo de tijolos em camada (Heinen and Waser, 1998).

À fronteira de grão é usualmente associado um carácter mais resistivo devido à existência de carga espacial e à frequente ocorrência de segregações. No óxido de zircónio foram medidos valores de condutividade eléctrica em amostras policristalinas uma ordem de grandeza inferiores aos verificados num cristal único corroborando assim a afirmação anterior (Christie and vanBerkel, 1996). Assumindo que a fronteira de grão é consideravelmente mais resistiva que o interior dos grãos é possível derivar as seguintes expressões relacionando as propriedades eléctricas obtidas experimentalmente, nomeadamente a condutividade aparente da fronteira de grão ( $\sigma_{fg}$ ), a capacitância da fronteira de grão ( $C_{fg}$ ) e do grão ( $C_g$ ), com as características microestruturais do material, tais como a espessura da fronteira de grão ( $\delta_{fg}$ ) e o tamanho de grão ( $d_g$ ). Para tal é necessário considerar os valores da permitividade dieléctrica relativa do interior do grão ( $\epsilon_g$ ) e da fronteira de grão ( $\epsilon_{fg}$ ).

A equação seguinte, considerada a equação base do modelo de tijolos em camada, é obtida considerando que a capacitância medida da fronteira de grão é a soma de todas as capacitâncias individuais das fronteiras de grão perpendiculares ao campo eléctrico aplicado:

$$C_{fg} \frac{L}{A} = \epsilon_0 \epsilon_{fg} \frac{d_g}{\delta_{fg}} \quad (1.24)$$

Alternativamente, a equação seguinte

$$\frac{\delta_{fg}}{d_g} = \frac{C_g}{C_{fg}} \frac{\epsilon_{fg}}{\epsilon_g} \quad (1.25)$$

fornece uma correlação directa entre as propriedades eléctricas e as propriedades microestruturais do material. As capacitâncias  $C_g$  e  $C_{fg}$  e o tamanho médio de grão  $d_g$  podem ser obtidos pela realização de espectroscopias de impedâncias e por imagens de microscopia electrónica de varrimento, respetivamente.

Assumindo que  $\epsilon_g = \epsilon_{fg}$  é possível obter a medida da espessura da fronteira de grão e a condutividade específica da fronteira de grão

$$\sigma_{fg}^* = \frac{\delta_{fg}}{d_g} \sigma_{fg} \quad (1.26)$$

Esta equação proporciona a correção da condutividade da fronteira de grão medida. O valor de  $\sigma_{fg}$  é de facto somente a condutividade aparente da fronteira de grão. Para o cálculo da condutividade específica da fronteira de grão é necessária a medida da espessura total de fronteira de grão perpendicular ao campo elétrico aplicado. Pela combinação das equações (1.24), (1.25) e (1.26) e assumindo que  $\varepsilon_g = \varepsilon_{fg}$  obtém-se:

$$\sigma_{fg}^* \approx \frac{C_g}{C_{fg}} \sigma_{fg} \quad (1.27)$$

e admitindo que o fator geométrico efetivo das fronteiras de grão corresponde ao modelo ideal de tijolos em camada

$$\left(\frac{L}{A}\right)_{efectivo} = \left(\frac{\delta_{fg}}{d_g}\right) \left(\frac{L}{A}\right) \quad (1.28)$$

De outro modo, pode assumir-se que a dependência do fator geométrico efetivo,  $\left(\frac{L}{A}\right)_{ef}$ , da contribuição total da fronteira de grão contribui com efeitos exatamente opostos na resistência da fronteira de grão,  $R_{fg} = \rho_{fg} \left(\frac{L}{A}\right)_{ef}$ , e na capacitância,  $C_{fg} = \varepsilon_0 \varepsilon_r / \left(\frac{L}{A}\right)_{ef}$ , e então obtém-se

$$R_{fg} \cdot C_{fg} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho_{fg} = \left(2\pi f_{fg}\right)^{-1} \quad (1.29)$$

onde  $\rho_g$  e  $f_{fg}$  são a resistividade e a frequência de relaxação da fronteira de grão, respetivamente. Nestas condições:

$$\sigma_{fg} = \left(2\pi f_{fg}\right) \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (1.30)$$

permite estimar a verdadeira condutividade da fronteira de grão com a grande vantagem de não ser necessário conhecer a espessura da fronteira de grão e mesmo sem conhecer o tamanho médio de grão (Chinarro et al., 2003, Perez-Coll and Mather, 2010, Perez-Coll et al., 2010).

Apesar das diversas simplificações assumidas pelo modelo de tijolos em camada este tem-se revelado correto para uma grande parte das situações estudada, como por exemplo, nos casos apresentados por Tschope (Tschope et al., 2004) para o óxido de cério dopado, por Skapin (Skapin et al., 2000) no cloreto de prata, por Fleig (Fleig, 2002) ou Abrantes (Abrantes et al., 2000a) no titanato de estrôncio, por Fleig (Fleig and Maier, 1996a, Fleig and Maier, 1999, Fleig et al., 1998) no caso de cerâmicos com elevadas



resistividades nas fronteiras de grão onde os desvios à aplicabilidade do método podem implicar o aparecimento de um arco extra para as frequências mais baixas numa representação do tipo de Nyquist tal como também refere Tiefenbach (Tiefenbach and Hoffmann, 2000) no estudo de materiais policristalinos de zircónia com fissuras e Fleig (Fleig and Maier, 1996b) no caso do estudo de uma superfície altamente condutora de cloreto de prata com a existência de maus contatos.

O método de tijolos em camada será aplicável a sistemas em que a variação do tamanho de grão seja razoavelmente reduzida, haja homogeneidade tridimensional sem constrições no contato entre grãos, que contribuirão para o aparecimento de arcos extra e a depressão do arco de fronteira de grão devida à existência de frequências de relaxação variáveis. A ocorrência de microestruturas complexas pode conduzir a situações que não serão corretamente traduzidas pelo modelo de tijolos em camada (Fleig, 2000).

## 1.6. Sensores

O uso de sensores resistivos de oxigénio foi considerado desde os anos de 1960 quando se pensou na redução da emissão de poluentes nos gases de escape dos automóveis. Para se conseguir uma eficiência catalítica otimizada no que diz respeito aos hidrocarbonetos, ao monóxido de carbono e aos óxidos nitrosos o motor deverá operar numa razão ar/combustível ( $\lambda$ ) estequiométrica, isto é,  $\lambda = 1$ . Somente para  $\lambda \approx 1$  poderá o catalisador de 3 vias conseguir minimizar a emissão destes gases indesejáveis. Uma vez que a pressão parcial de oxigénio varia aproximadamente 14-16 ordens de grandeza junto à razão estequiométrica, entre outras, a medição da pressão parcial de oxigénio foi sugerida e utilizada para permitir o controlo da combustão dos motores. Surgiram então 2 conceitos de sensores. Um conceito, que predomina no mercado nos dias atuais, utiliza sensores potenciométricos, isto é, células de concentração de zircónia (sensores- $\lambda$ ). Tais sensores medem a concentração de oxigénio por comparação com uma atmosfera padrão/referência, usualmente ar. Como a célula de concentração produz um sinal de cerca de 50mV por cada ordem de grandeza de variação da pressão parcial de oxigénio, o sinal destes sensores é extraordinariamente forte para  $\lambda \approx 1$ . Um esquema representativo do princípio de funcionamento destes sensores e da sua resposta e um exemplo de um sensor comercial deste tipo são apresentados nas figuras 1.22 e 1.23.

O segundo conceito (sensor resistivo) utiliza a variação da resistência com a pressão parcial de oxigénio de óxidos metálicos para a determinação de  $\lambda$ . Uma vez que a resistividade de quase todos os óxidos metálicos semicondutores depende da pressão parcial de oxigénio da atmosfera circundante, esses óxidos metálicos estão em princípio, aptos a desempenhar o papel de sensor de oxigénio de alta temperatura. O *design* para este tipo de sensores resistivos está ilustrado na Figura 1.24. O conceito do sensor potenciométrico tem a vantagem de estar mais implantado e de ser fiável enquanto a simplicidade e facilidade de processamento dos sensores resistivos permite produzir sensores mais económicos.

Este tipo de sensores tem larga aplicação, com necessidades anuais da ordem dos 70 milhões de sensores (Ramamoorthy et al., 2003). Mas é necessária investigação de forma a contornar limitações (Wang et al., 1998). As limitações dos sensores resistivos são:

- 1) Este tipo de sensores está limitado à monitorização direta de oxigénio;
- 2) Insuficiente fiabilidade;
- 3) A sua condutividade elétrica depende da sua estequiometria de oxigénio podendo originar tempos de resposta relativamente longos;
- 4) O princípio de funcionamento é explicável em modelos termodinâmicos bem estabelecidos desmotivando o estudo mais detalhado para otimização dos materiais.

Na literatura existem diversas referências sobre a resposta morosa de perovesquites, do tipo ABO<sub>3</sub>, à base de titanatos de alcalino-terrosos dopados ou com adição de dadores, a alterações da pressão parcial de oxigénio na atmosfera circundante (Slater et al., 1997, Feighery et al., 2001, Irvine et al., 1996, Slater and Irvine, 1999, Abrantes et al., 1999a, Pasierb et al., 1999, Meyer and Waser, 2001). Este tipo de dopagem promove a adsorção de átomos de oxigénio à superfície dos grãos, criando aí estados aceitadores e originando barreiras de potencial nas fronteiras de grão (Makovec et al., 2001). Devido à resposta lenta de titanatos de estrôncio dopados com dadores foi necessário o recurso a amostras porosas para efetuar uma correta avaliação da influência do teor de aditivo e da razão A:B nas propriedades elétricas do material.

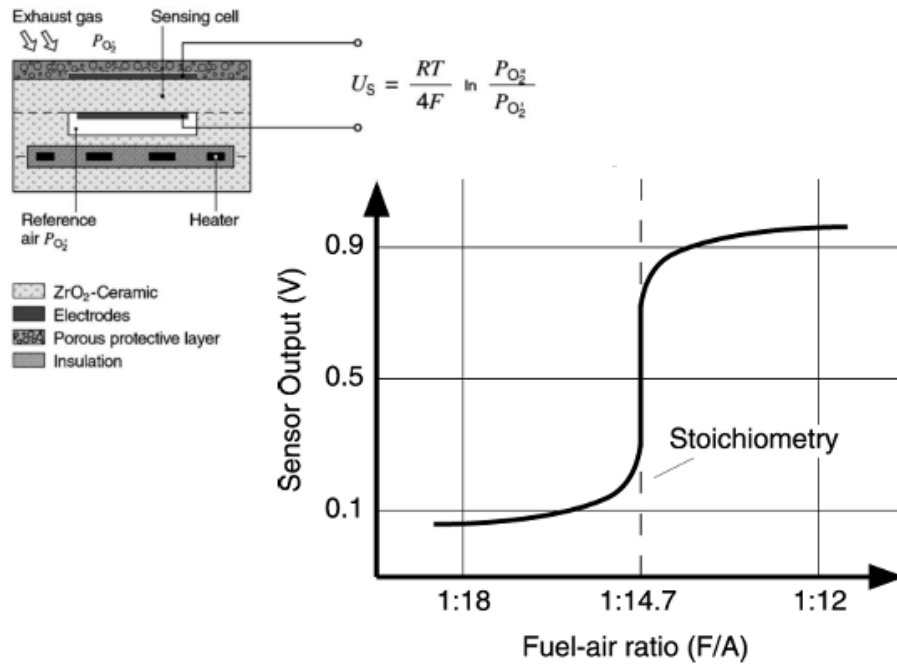


Figura 1.22 Esquema e princípio de funcionamento de um sensor de oxigénio do tipo de Nernst em zircónia (Riegel et al., 2002, Docquier and Candel, 2002).

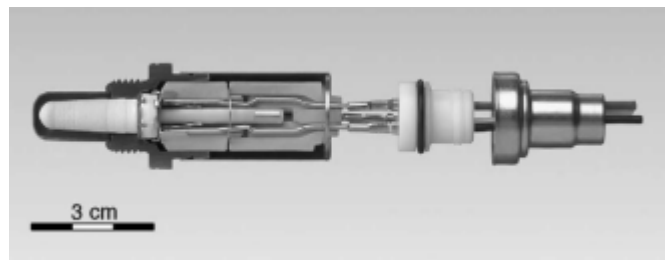


Figura 1.23 Imagem de um sensor potenciométrico comercial da Bosch (Riegel et al., 2002).

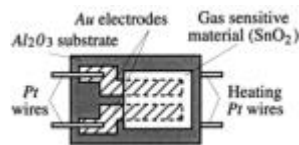


Figura 1.24 Design típico de um sensor resistivo de oxigénio (Docquier and Candel, 2002).

Com o intuito de poupar combustível os modernos motores de combustão interna trabalham em condições de ligeiro excesso de ar na combustão, ou seja,  $\lambda = 1 + \delta$ . Para um eficaz controlo da combustão na indústria automóvel, bem como, para uma monitorização

da atmosfera de um forno, ou seja, sempre que uma combustão ocorre, é conveniente recorrer a sensores de oxigênio que funcionem de maneira precisa e rápida, capazes de suportar as difíceis condições proporcionadas pelos gases de combustão (Moos et al., 2000, Docquier and Candel, 2002, Fergus, 2007, Twigg, 2007, Moos et al., 2011, Moos, 2005, Park et al., 2009, Pasierb and Rekas, 2009). Os sensores, entre outros atributos, têm que resistir a temperaturas até 1000°C ou mais e às condições *redox* ou de contaminações impostas por diferentes gases do produto da combustão.

Os sensores de oxigênio atualmente mais divulgados são os sensores potenciométricos feitos à base de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) ou de céria (CeO<sub>2</sub>) (Yamada, 1985, Ramamoorthy et al., 2003, Miura et al., 2011, Moebius and Hartung, 2010, Pikalova et al., 2010, Rheume and Pisano, 2011). Atualmente pretendem-se desenvolver sensores resistivos dado que estes são de fabrico menos complicado (podem ser produzidos por serigrafia), são de mais fácil operação dado que não necessitam de uma atmosfera de referência, têm menores dimensões, e podem ter uma resposta mais célere (Zheng and Sorensen, 1999, Zheng and Sorensen, 2000).

Na tentativa de produzir sensores resistivos os materiais mais estudados têm sido o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o titanato de estrôncio (SrTiO<sub>3</sub>) (Frank et al., 2002, Kaiser and Logothetis, 1983, Gerblinger and Meixner, 1991, Argirusis et al., 2011, Hara et al., 2010a, Hara et al., 2010b, Hara et al., 2009, Hodak et al., 2010, Jin et al., 2011, Tolmachoff et al., 2011, Wang et al., 2010a). Estes materiais têm uma excelente estabilidade não sofrendo alterações em contacto com os gases provenientes da combustão. O principal objetivo a atingir neste tipo de sensores é obter uma variação monótona da resistência com a pressão parcial de oxigênio para permitir uma utilização sem ambiguidades na variação da resistência com o potencial químico do oxigênio. Será ainda desejável obter uma quase independência da resistividade em função da temperatura.

Como é amplamente conhecido o titanato de estrôncio para temperaturas superiores a 600°C apresenta condutividade do tipo-p em condições oxidantes. Com a diminuição da pressão parcial de oxigênio passamos por um mínimo de condutividade entrando posteriormente numa zona de condutividade do tipo-n caracterizada por uma diminuição da resistência (Moos et al., 2000, Abrantes, 2000, Kawada et al., 1998).

É também assumido, que a pressão parcial de oxigênio para a qual ocorre o mínimo de condutividade é dependente da presença de “impurezas” dadoras ou aceitadoras

incorporadas na rede do material de base. Foi também já verificado (Moos and Hardtl, 1995), que as condições de sinterização das próprias amostras têm influência na localização do mínimo de condutividade. Controlando as condições de processamento, que determinam a pressão parcial de oxigénio à qual o mínimo de condutividade ocorre, conseguem-se produzir materiais com uma variação monótona de condutividade na zona de interesse para uma utilização como sensores de oxigénio.

Quando é pretendida uma gama alargada de pressões parciais de oxigénio com uma variação linear da condutividade promove-se usualmente a dopagem ou adição de elementos dadores. Deste modo, podem obter-se materiais com uma variação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigénio de  $-1/n$  (sendo  $n$  próximo de 4) entre ar e pressões bastantes redutoras. Os dopantes mais utilizados como dadores são o lantânio na posição A da perovesquite e o nióbio ou o tântalo em substituição do titânio.

Quando a gama de pressões parciais de oxigénio de trabalho não é muito extensa, situada entre a pressão parcial de oxigénio e pressões moderadamente redutoras, é usual a dopagem com aceitadores que promovem uma maior extensão da zona onde a condutividade tipo-p é predominante. Este tipo de dopagem pode também promover o aparecimento de um patamar de condutividade onde predomina a condução iónica por iões  $O^{2-}$ . A substituição por aceitadores é usualmente promovida na posição B da perovesquite e os elementos mais utilizados são o manganês, o ferro, o magnésio e o gálio (Hui and Petric, 2002).

Os sensores resistivos têm a grande vantagem de permitir o processamento de dispositivos de reduzidas dimensões podendo ser produzidos de forma rápida e económica por serigrafia tal como ilustrado nas seguintes figuras. Na primeira destas figuras é ilustrado o esquema utilizado para a produção deste tipo de sensores, sendo na figura seguinte apresentado um modelo realizado por um grupo italiano com diversos trabalhos publicados sobre este tema e nomeadamente referentes à construção de protótipos em escala real de sensores resistivos à base de  $SnO_2$  e  $TiO_2$  para deteção de monóxido de carbono e/ou etanol (Ruiz et al., 2003a, Ruiz et al., 2004a, Ruiz et al., 2004b, Ruiz et al., 2002, Ruiz et al., 2005, Ruiz et al., 2003b).

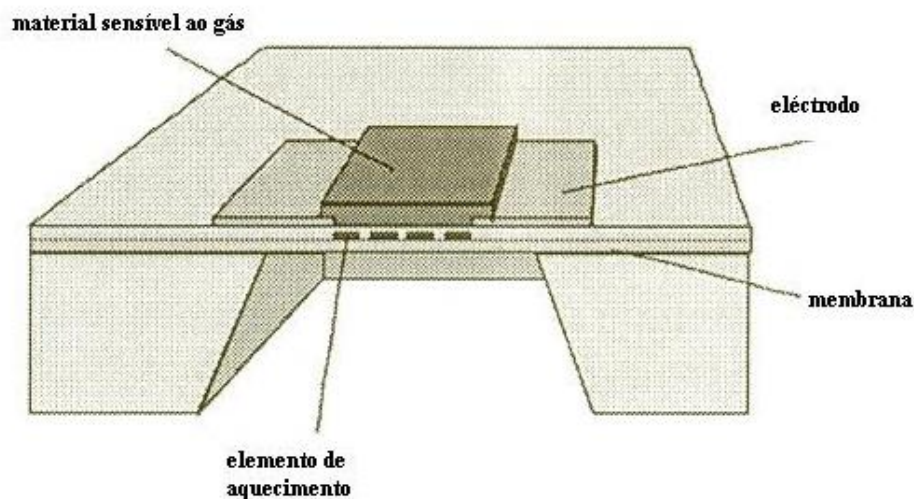


Figura 1.25 Modelo esquemático de um sensor resistivo (Sabate et al., 2005).



Figura 1.26 Fotografia de sensor resistivo de  $\text{SnO}_2$  depositado por serigrafia produzido por Vincenzi et alia (Vincenzi et al., 2001).

### **1.7. Outras aplicações e estudos recentes sobre titanato de estrôncio com adições do dador nióbio**

Nos últimos anos a investigação sobre este tipo de materiais divergiu da sua utilização como sensores resistivos para outras/novas utilizações. Sobre estes materiais, foram desenvolvidos inúmeros trabalhos com o objetivo de aproveitar/desenvolver as suas propriedades como materiais termoelétricos, como elétrodos para pilhas de combustível, para fotocatalise da luz no domínio do visível, etc.

### 1.7.1 Titanatos de estrôncio como materiais de eletrodo em pilhas de combustível

Preocupações relacionadas com as consequências ambientais decorrentes da combustão de combustíveis fósseis estimularam o interesse no desenvolvimento de fontes de energia alternativas “amigas do ambiente”. De entre várias formas de se atingir uma melhorada eficiência na conversão de energia, as células de combustível de óxidos sólidos (em inglês, *SOFCs*) foram alvo de especial atenção devido ao elevado potencial numa conversão eficiente, à flexibilidade no possível uso de diferentes combustíveis (tanto hidrogenocarbonatos como hidrogénio) e redução de emissões associados aos sistemas eletroquímicos de conversão de energia (Jung and Tuller, 2012). Grande parte do estudo nestes sistemas recai sobre a introdução ou aperfeiçoamento dos materiais de eletrodo. Materiais à base de titanato de estrôncio poderão ser utilizados como cátodos quando com aceitador (Jung and Tuller, 2012) mas mais frequentemente com este tipo de materiais, com adições de um dador, pretende-se substituir os compósitos de níquel e zircónia estabilizada com ítria (*Ni/YSZ*) usualmente utilizados como ânodos (Chang et al., 2012, Ma et al., 2011, Kulkarni et al., 2014). Os compósitos *Ni/YSZ* apresentam como principais problemas a deposição de carvão na presença de hidrocarbonetos secos, envenenamento por enxofre e instabilidade mecânica durante o ciclo *redox* devido a grandes alterações de volume associadas com a oxidação/redução de Ni (Sudireddy et al., 2012). As previsíveis vantagens do uso de perovesquites (eletrodos cerâmicos) como ânodos em pilhas de combustível são a sua baixa reação com o eletrólito de zircónia estabilizada com ítria [especialmente quando se usam composições com razões *Sr/Ti* inferiores à unidade (Bochentyn et al., 2012)], a elevada estabilidade *redox* e a razoável condução eletrónica nas condições de operação das pilhas de combustível (Chang et al., 2012), além de não evidenciarem outras limitações referidas para os ânodos baseados em *cermets Ni/YSZ*.

Contudo, para um ótimo desempenho dos ânodos é importante que estes apresentem uma atividade catalítica elevada. A relevância deste parâmetro advém da necessidade de obtenção de pontos de tripla fronteira necessários a uma elevada eficiência na célula de combustível. Tal é conseguido recorrendo a dopantes (Xiao et al., 2011), à utilização de não-estequiometria (Ma et al., 2011, Xiao et al., 2011), com implicações

também na condutividade exibida e na reação com o substrato por via da supressão ou não de óxido de estrôncio, à produção de estruturas do tipo *core/shell* (Chang et al., 2012) ou recorrendo à produção de compósitos do tipo perovskite-céria ou perovskite-zircônia estabilizada com ítria (Bochentyn et al., 2013).

Uma questão importante relacionada com estes materiais está relacionada com a condutividade exibida. Os titanatos de estrôncio com adições de dador genericamente apresentam uma condutividade aceitável em atmosferas redutoras, mas a condutividade é extraordinariamente afetada pelas condições em que os pós são preparados, isto é, a composição química, o método de preparação utilizado, a temperatura de sinterização, a atmosfera de sinterização e as condições de teste são determinantes nos valores de condutividade observados (Ma et al., 2011). Tal será devido ao reequilíbrio lento que estes materiais densos apresentam quando são alterados os valores de temperatura e pressão parcial de oxigénio que os rodeiam. Assim sendo, os valores de condutividade reportados para este tipo de materiais podem diferir muito de publicação para publicação. No fundo, pode considerar-se que estes materiais apresentam um certo grau de metaestabilidade, da qual se pode tirar partido para melhorar a condutividade por exposição prévia a condições fortemente redutoras (Miruszewski et al., 2012).

### 1.7.2 Titanatos de estrôncio como materiais termoelétricos

Outra área de investigação deste tipo de materiais com bastante atividade recente é a área dos materiais termoelétricos para temperaturas relativamente elevadas. Um material termoelétrico consegue converter calor em energia elétrica e vice-versa. Dado que os recursos globais são cada vez mais escassos enquanto a demanda por energia cresce, é da maior importância a utilização de calor que de outra forma se perderia. A eficiência de conversão de energia de um módulo termoelétrico é limitada pela eficiência de Carnot, tornando preferencial a operação a temperaturas superiores e pode ser avaliada através da figura de mérito adimensional  $ZT = S^2T/\rho k$ , onde  $Z$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $\rho$  e  $k$  são respetivamente, a figura de mérito, a temperatura absoluta, o coeficiente de Seebeck, a resistividade elétrica e a condutividade térmica. Assim sendo, é conveniente que os materiais apresentem uma elevada condutividade elétrica e uma baixa condução térmica.

O campo das aplicações termoelétricas a alta temperatura é particularmente apelativo porque a eficiência de conversão aumenta com a temperatura (Lingner et al.,



2013). Deste modo, o interesse em óxidos metálicos semicondutores é elevado devido à sua não-toxicidade e à sua elevada estabilidade térmica a temperaturas elevadas. De entre este tipo de semicondutores do tipo-n o titanato de estrôncio com adições de nióbio tem recebido particular atenção, com valores de  $ZT = 0,37$  a 1000K (Sun et al., 2012). No entanto, tal ainda é insuficiente devido à relativamente elevada condutividade térmica destes materiais. Com o objetivo de minorar este inconveniente têm sido realizados estudos neste tipo de materiais, nomeadamente, tentativas com materiais do tipo  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  com diversos dopantes com resultados aquém do necessário (Sun et al., 2012), com titanatos de estrôncio dopados com nióbio com nanoconstituintes (Wang et al., 2010b) ou com adições de praseodímio (Kovalevsky et al., 2013), vidros-cerâmicos à base de titanato de estrôncio dopado com nióbio onde ocorrem cristais com dimensão nanométrica apresentando estes vidros estabilidade até cerca de 923K (Lingner et al., 2013), etc.

Para captar energia elétrica de diversas fontes de calor são necessários materiais com elevado coeficiente  $ZT$  e aplicação numa gama de temperaturas alargada. Para elevadas temperaturas de operação também foram propostas soluções de materiais em cascata ou por segmentos, tal como ilustrado na figura seguinte (Koumoto et al., 2013), com os custos inerentes à sua complexidade. Note-se ainda que os sistemas termoelétricos requerem a combinação de componentes de tipo-p e de tipo-n.

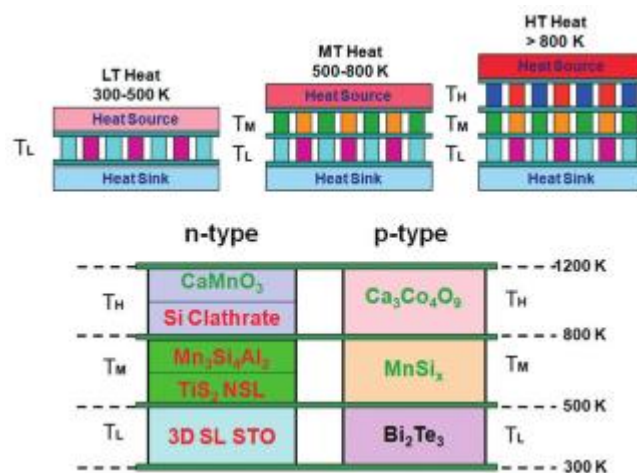


Figura 1.27 Ilustração esquemática de módulos de materiais termoelétricos em cascata e alguns dos materiais utilizados para o efeito e respectivas temperaturas de utilização (Koumoto et al., 2013).

### **1.7.3 Materiais à base de titanato de estrôncio (com adições simultâneas de 2 aditivos) com aplicações fotocatalíticas**

Para além das diversas aplicações no domínio da eletrónica e dos ferroelétricos considera-se que os materiais à base de titanato de estrôncio também são materiais promissores para a fotogeração de hidrogénio a partir de água utilizando a energia solar (Liu et al., 2013). Contudo, a eficiência na conversão de energia do titanato de estrôncio é reduzida. Tal deve-se ao elevado valor de energia da banda proibida que permite unicamente a absorção do espectro ultravioleta da luz. Para melhorar as propriedades catalíticas do titanato de estrôncio com o intuito da sua utilização para produzir hidrogénio a partir da eletrólise da água a estrutura das bandas de valência e/ou de condução deve ser modificada para que tal possa ser possível por absorção na gama do visível. Tal é conseguido recorrendo à dopagem do material, à monodopagem ou à codopagem (Liu et al., 2013). Os efeitos da dopagem podem ser limitados por várias razões, tais como, a solubilidade dos dopantes e a formação espontânea de defeitos compensatórios. Para obviar estes problemas a codopagem tem sido proposta. Com algumas combinações de dopantes tem-se verificado um aproximar das duas bandas por um levantamento da banda de valência, sem alterar significativamente a banda de condução.

## **2. Metodología experimental dedicada**

Neste capítulo são resumidamente enunciadas as diferentes técnicas experimentais utilizadas na caracterização. É ainda proposta uma metodologia alternativa, para a obtenção de dados relevantes na espectroscopia de impedâncias, em condições em que os dados obtidos tradicionalmente carecem de informação. Nestes casos, é sugerida a utilização de uma resistência em paralelo com o circuito de medida da amostra para alargar a gama de temperatura onde poderão ser estimados os parâmetros relevantes das amostras em estudo. Os pressupostos teóricos que suportam este método são apresentados e são ainda mostrados casos práticos onde esta metodologia é utilizada com comparação com a abordagem clássica.

## 2.1. Preparação de amostras

Foram preparadas composições de fórmula genérica  $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3\pm\delta}$ , com  $x=0$ ; 0,005; 0,01; 0,03; 0,05 e 0,10 e  $y=0$ ; 0,01; 0,05 e 0,10 pelo método tradicional de reação no estado sólido utilizando como precursores SrCO<sub>3</sub> (BDH – 30275), TiO<sub>2</sub> (Merck – 1.00808) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Merck – 6871) de elevada pureza. Utilizando as proporções desejadas, misturaram-se os pós em cubas de nylon com corpos moentes de zircónia estabilizada com ítria da Tosoh Co. em álcool durante 2 horas. Depois de secos os pós são calcinados a uma temperatura de 1100°C por um período de 15 horas. Posteriormente, são novamente moídos nas mesmas condições anteriormente referidas para eliminar aglomerados com ocorrência na calcinação.

No decorrer desta calcinação a decomposição do carbonato de estrôncio em óxido de estrôncio ocorre completamente como se pode comprovar na Figura 2.1 que ilustra os resultados de uma análise termogravimétrica realizada sobre a composição  $SrTi_{0,99}Nb_{0,01}O_{3-\delta}$ . Pela análise das massas moleculares dos diferentes compostos utilizados seria esperada uma perda de 19,3% em peso sendo este o valor observado na análise. Saliente-se ainda que a decomposição começa a ocorrer a temperaturas inferiores aos 900°C sendo quase completa antes da realização do patamar de 15 horas a 1100°C.

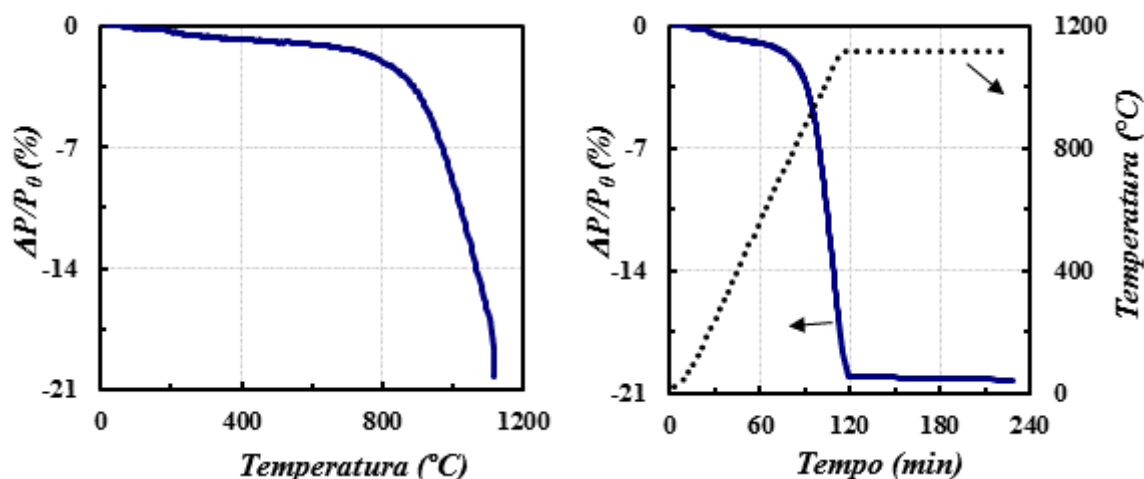


Figura 2.1 Análise térmica gravimétrica para a composição  $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  antes da calcinação.

Foram preparadas amostras para caracterização elétrica, para difração de raios-X ou para microscopia por prensagem unidirecional em moldes de aço revestidos a metal duro de 1 ou 2 cm de diâmetro com pressões de prensagem próximas de 125MPa.

As diferentes amostras foram sinterizadas a temperaturas entre os 1200-1600°C por períodos de 4-20 horas dependendo da composição e das características microestruturais pretendidas. Foram utilizadas taxas de arrefecimento de 1, 3, 5, 10 e 20°C/min bem como foram produzidas amostras recorrendo a um arrefecimento brusco em ar (“*quenching*”) para averiguar da sua importância nas propriedades elétricas destes materiais.

Previamente à caracterização elétrica das amostras foram sobre estas depositados elétrodos de platina por pintura utilizando uma pasta da Engelhard com designação 6926. Posteriormente foram queimados a 1000°C verificando-se se os elétrodos apresentavam valores de resistência inferiores a 1Ω entre dois pontos da sua superfície. Em caso negativo era repetida a operação de pintura e queima dos elétrodos. Foi ainda utilizado ouro para a obtenção de alguns elétrodos cuja deposição era realizada por *sputtering*. Estes últimos degradam-se a temperaturas pouco superiores a 700°C.

Neste estudo os filmes foram depositados por *sputtering* e por serigrafia. Por *sputtering* são obtidos filmes bastante densos de muito baixa espessura. Foram aplicadas diferentes condições de deposição, como seja, diferente tempo de deposição, potência do aparelho, pressão da câmara, na tentativa de variar/otimizar as características dos filmes. Nesta técnica minimiza-se a reação entre o filme e o substrato de alumina dado que a

deposição é realizada a baixa temperatura. Como tal estes filmes funcionam como *padrão* para aferir da variação das propriedades elétricas dos filmes depositados por serigrafia.

Os substratos que servem de base aos filmes são produzidos com pós de alumina da ALCOA. As aluminas utilizadas têm a designação comercial de CT3000SG ou CT3000, sendo ambas constituídas por mais de 99% de  $\alpha$ -alumina, apresentando a alumina CT3000SG um tamanho de grão inferior à alumina de designação CT3000 (ALCOA, 2005). Os substratos são obtidos por prensagem unidirecional do pó de alumina num molde de 2,5cm de diâmetro utilizando uma pressão de prensagem de cerca de 79MPa, de seguida são sinterizados a 1500°C durante 4 horas a uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 5°C/minuto. São obtidas retrações da ordem dos 20% e uma densidade relativa superior a 95%. Antes da deposição os substratos são levemente polidos com o intuito de aperfeiçoar as arestas e evitar que estas danifiquem a tela serigráfica. Pretende-se ainda uma superfície regular para que a deposição seja mais homogénea e consequentemente o filme também.

Na deposição por serigrafia foi utilizada uma tela de nylon com designação comercial 24T. Esta tela utiliza um fio com um diâmetro de 0,123mm sendo a abertura de malha de 290 $\mu$ m, a espessura do tecido é de 220 $\mu$ m e apresenta uma superfície aberta de 49,25% (FERRO, 1992). A suspensão de sólidos foi realizada com uma concentração de 1,5g/cm<sup>3</sup> utilizando como agente suspensor um óleo serigráfico comercial. Com estas condições são obtidos filmes com espessuras da ordem das poucas dezenas de micrómetros. Os filmes depositados por esta técnica foram sinterizados a temperaturas compreendidas entre os 1300 e os 1500°C com tempos de residência que variaram entre os 10 minutos e as 10 horas. Deste modo, consegue-se a obtenção de filmes com características bastante díspares ao nível de porosidade, tamanho de grão e reação com o substrato permitindo por um lado avaliar a importância destas propriedades no bom desempenho do filme como sensor e determinar as condições ideais de processamento, ou seja, aquelas que permitam otimizar os custos de produção maximizando o desempenho do sensor. A técnica de serigrafia foi escolhida pela sua simplicidade e pelo facto de permitir a manufatura destes sensores de forma automatizada, com baixo custo, com boa reprodutibilidade e com boa estabilidade química (Guidi et al., 2002).

## 2.2. Espectroscopia de impedâncias

Esta técnica consiste em aplicar estímulos elétricos a um material, com varrimento de frequências. A interação deste estímulo elétrico com o material sólido processa-se de duas maneiras:

- a) Provoca reorientação de defeitos com momentos elétricos dipolares;
- b) Estimula movimento de espécies carregadas (lacunas, iões em posição intersticial ou espécies eletrónicas).

A resposta representada graficamente com a impedância real no eixo dos x e a impedância imaginária no eixo do y assume usualmente a forma de semicírculos, representando cada semicírculo um fenómeno diferente de comportamento elétrico.

Cada fenómeno tem um tempo de relaxação característico que satisfaz a relação  $\omega_p \times \tau_p = 1$ , onde  $\omega$  é a frequência angular e  $\tau$  o tempo de relaxação do fenómeno  $p$ . Quando diversos fenómenos apresentam tempos de relaxação semelhantes os arcos sobrepõem-se dificultando a interpretação dos resultados.

Com o decréscimo da temperatura há uma diminuição dos tempos de relaxação dos fenómenos limitando assim a utilização da espectroscopia de impedâncias a determinadas gamas de temperatura onde as frequências de relaxação dos diversos fenómenos se situam na gama de frequências possíveis na ponte de impedâncias utilizada. Esta é uma Hewlett-Packard 4284A com uma gama de frequências de trabalho entre 20-1.000.000Hz. Está dotada com uma interface IEEE-488 que possibilitou o desenvolvimento de *software* de aquisição de dados.

As representações de Nyquist são uma forma usual de apresentar os resultados obtidos na inspeção do comportamento elétrico de um material utilizando espectroscopia de impedâncias. Se existir uma relação de grandeza respeitante à resistência das diferentes componentes da condutividade semelhante e frequências de relaxação distintas os resultados assim representados apresentarão uma forma semelhante aos expostos na figura seguinte. Os circuitos equivalentes propostos são apresentados sendo estes calculados com o auxílio a ferramentas como os programas EQUIVCRT (Boukamp, 1986) ou ISA (Abrantes et al., 2003).

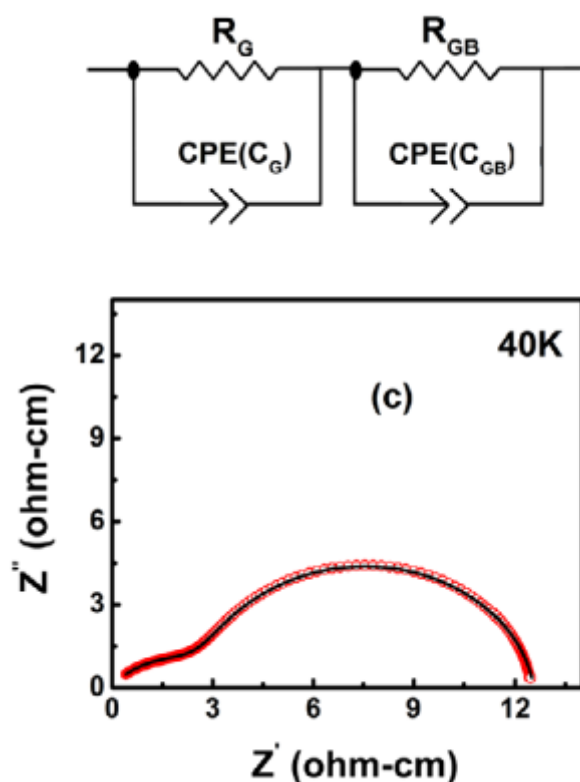


Figura 2.2 Representação de Nyquist ou gráfico de Cole-Cole para um cerâmico policristalino (Chandrasekhar et al., 2012).

Além da representação da componente imaginária da impedância em função da componente real foram utilizadas outras representações para auxiliar na interpretação de resultados de difícil resolução. As representações auxiliares principalmente utilizadas foram o logaritmo do módulo ou o logaritmo da tangente de delta em função do logaritmo da frequência e a componente real da impedância em função do quociente entre a componente imaginária da impedância e a frequência.

### 2.2.1 Distinção das contribuições de grão e interfaciais baseada em espectroscopia de impedâncias

Bauerle (Bauerle, 1969) introduziu o uso na eletroquímica da espectroscopia de impedâncias para caracterizar condutores iônicos e transformou esta técnica numa poderosa ferramenta no campo dos condutores iônicos do estado sólido (Alkire and Kolb, 2003, Sinclair and West, 1989). Com esta técnica podem avaliar-se os parâmetros



relevantes de diferentes contribuições microestruturais assumindo-se uma associação em série de pares *RC* ideais. Contudo, há limitações a esta aproximação, como, por exemplo, para casos em que a razão entre a resistência da fronteira de grão e a resistência de grão é muito elevada. Nestes casos, os parâmetros de ajuste (*fitting*) da contribuição do grão são frequentemente afetados de grande incerteza, mesmo quando são usados códigos ajustados (Boukamp, 1986). Outras dificuldades surgem quando as diferenças de frequência de relaxação entre grão e fronteira de grão são ténues. Ainda, devido a limitações do equipamento, como por exemplo, gama de frequências, impedância ou capacitância insuficientes para a observação total das diferentes contribuições nos espectros medidos.

A Figura 2.3 ilustra o mais comumente utilizado modelo de circuito equivalente para a interpretação das contribuições microestruturais de materiais cerâmicos, atribuindo contribuições ao grão, às fronteiras de grão e a interfaces externas. Além disso, a utilização do modelo de *camadas de tijolos* é frequentemente uma descrição razoável do comportamento de condutores iónicos (Bauerle, 1969), tal como para materiais onde prevalece a condução eletrónica (Denk et al., 1997, Fleig and Maier, 1999, Abrantes et al., 2000a, Jurado et al., 2000). Todavia, a sua aplicabilidade para microestruturas mais complexas pode ser questionável. Exemplos representativos podem ser as fugas eletrónicas ao longo das fronteiras de grão (Abrantes et al., 2002), a formação de fases amorfas nas fronteiras de grão (Godickemeier et al., 1994), a segregação de impurezas (Verkerk et al., 1982) e/ou aditivos (Aoki et al., 1996), a corrosão de fronteiras de grão (Hwang and Chen, 1990), etc. Diversos autores também propõem mecanismos de carga espacial para explicar efeitos anormais nas microestruturas com implicações no comportamento elétrico (Rodrigues et al., 1997). De facto, literatura “recente” mostra um alargado leque de exemplos onde o incremento da resistência na fronteira de grão com a diminuição do tamanho de grão está longe de ser universal (Christie and vanBerkel, 1996, Perez-Coll et al., 2006). Uma dependência típica para alguns eletrólitos sólidos mostra um máximo no valor da resistência da fronteira de grão para tamanhos de grão médios na ordem dos 1-2 $\mu$ m (Hwang and Chen, 1990).

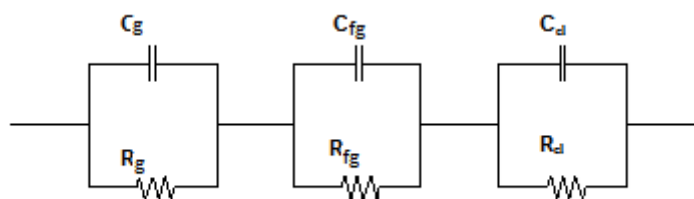


Figura 2.3 Circuito equivalente para uma associação em série de contribuições RC atribuídas ao grão, fronteira de grão e processos de eletrodo para um condutor iônico puro.

### 2.2.2 Necessidade da utilização de espectroscopia de impedâncias versus medidas a frequência constante

Por questões de simplicidade e rapidez na sua execução as primeiras medidas elétricas realizadas sobre os filmes de  $\text{SrTiO}_3$  decorreram a frequência constante de 10kHz, frequência à qual se dá a intersecção do arco com o eixo  $Z'$ , impedância real, para um elevado número de materiais para temperaturas elevadas. Tal é o observado para o titanato de estrôncio, dopado e não dopado, em amostras densas para temperaturas superiores a 500-600°C. Mas os resultados apresentados na Figura 2.4 sugerem um comportamento inesperado do filme não explicado cabalmente por efeito de uma reação do filme com o substrato de alumina. Com o objetivo de clarificar esta questão foram realizados ensaios sobre filmes de titanato de estrôncio estequiométrico e de filmes com adição de nióbio obtendo-se valores de impedância destes em função da frequência de varrimento. De seguida, foram comparados os valores de impedância para uma frequência de 10kHz com os valores de impedância efetivos das amostras obtidos pela intersecção dos espectros de impedância com o eixo  $Z'$ . Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 2.4 a 2.6.

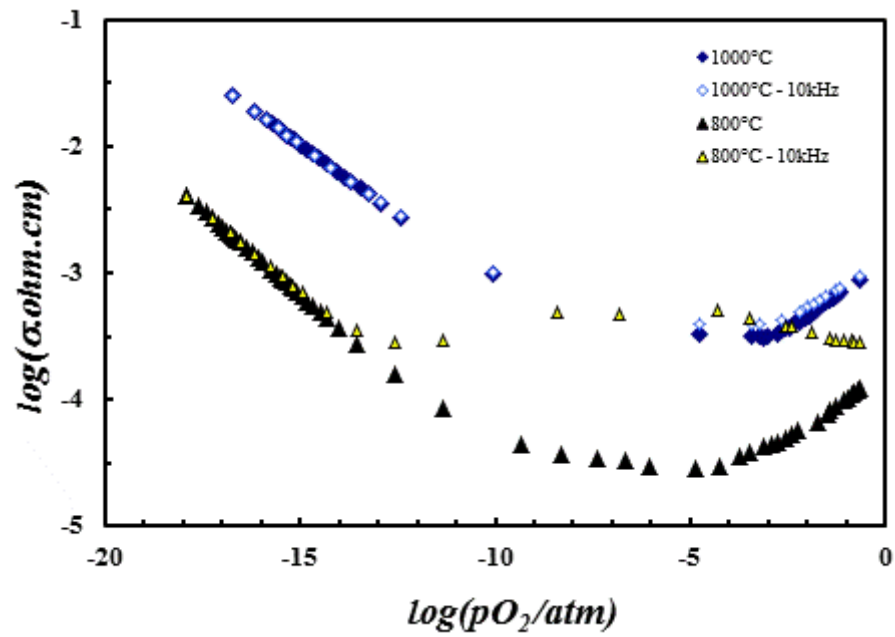


Figura 2.4 Representação dos logaritmos da condutividade, real e a frequência constante, em função da pressão parcial de oxigênio para um filme serigrafado de titanato de estrôncio não dopado queimado a  $1400^\circ\text{C}$  por um período de 2 horas.

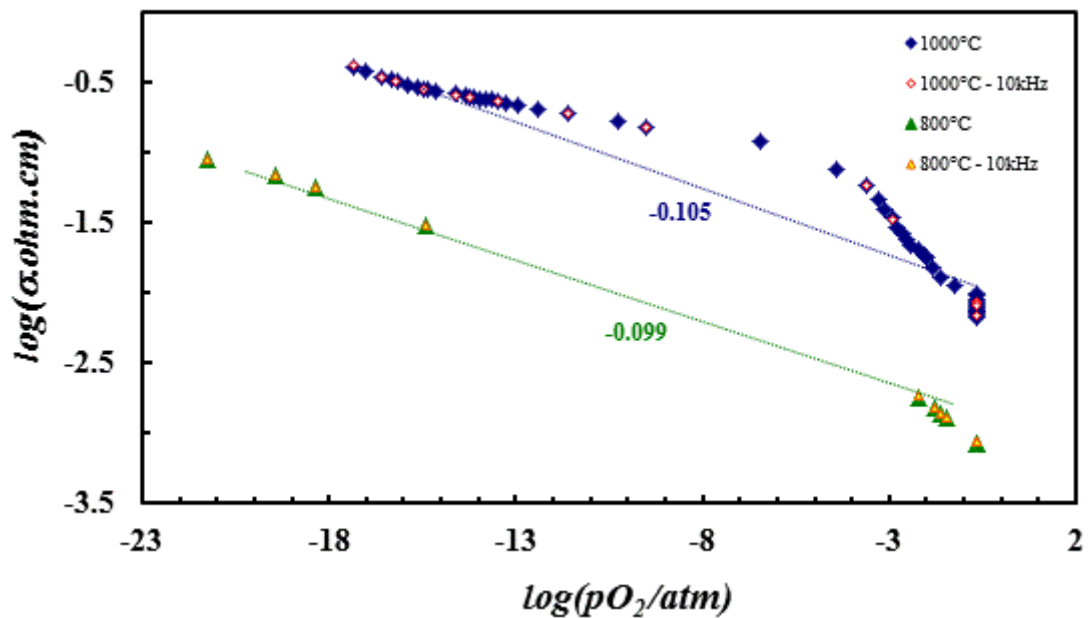


Figura 2.5 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para um filme de  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_3$  depositado por serigrafia e sinterizado a  $1400^\circ\text{C}$  por um período de 30 minutos.

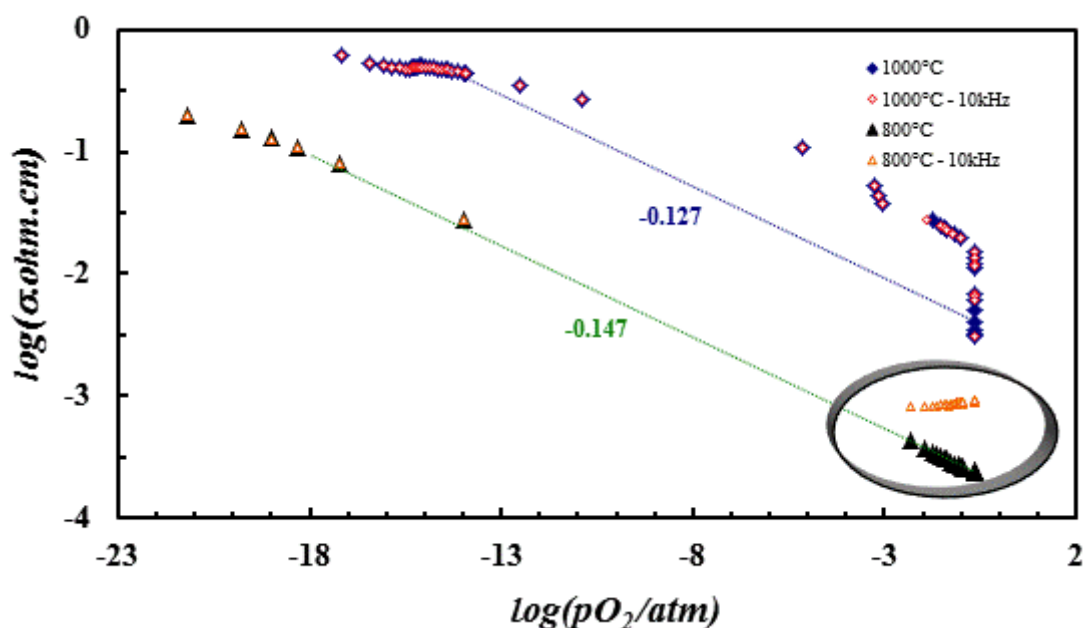


Figura 2.6 Curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para um filme de SrTi<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub> depositado por serigrafia e sinterizado a 1350°C por um período de 2 horas.

Pela análise da Figura 2.5 decorre que não existiria nenhum inconveniente do uso do valor da resistência obtido para uma frequência de 10kHz dado que esse valor de frequência se situa na intersecção do espectro de impedância com o eixo Z' mas na Figura 2.4 e na Figura 2.7 é visível um pronunciado desvio, para pressões parciais próximas de ar, do valor a 10kHz e do valor obtido pela análise do espectro de impedâncias. Esta situação ocorre devido ao aumento bastante substancial da resistência do filme o que provoca uma variação também relevante da frequência de relaxação do processo que está a ser avaliado. Por este motivo, esta situação é mais notória em filmes de maior porosidade e consequentemente de resistência mais elevada e maior velocidade de reoxidação/resposta a mudanças de atmosfera circundante.

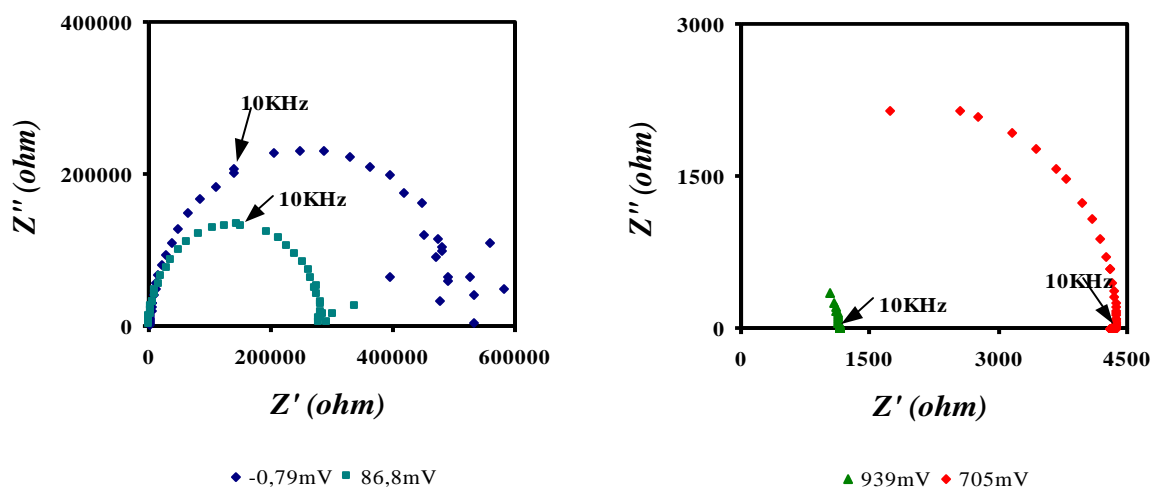


Figura 2.7 Espectros de impedância para um filme de  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_3$  depositado por serigrafia e sinterizado a  $1350^\circ\text{C}$  por um período de 2 horas a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  para diferentes sinais de sensor.

A razão do uso de uma técnica em corrente alterna em vez de medidas clássicas com corrente contínua é claramente demonstrada, também para a composição sem adição de dador, na Figura 2.8. Na variedade de situações analisada, é inquestionavelmente verificado que não há uma frequência única que possa representar a intersecção do espectro com o eixo dos  $Z'$  dando assim o exato valor da resistência do filme. Portanto, daqui resulta a opção da realização do espectro de impedâncias por todas as frequências disponíveis para as diferentes condições de temperatura e pressão parcial de oxigénio analisadas. Como se pode verificar na Figura 2.4 e seguintes, a limitação das medidas elétricas a uma só frequência implicaria fortes desvios a uma correta interpretação da resistência elétrica dos mesmos produzindo curvas dos logaritmos da condutividade função da pressão parcial de oxigénio incorretas. Uma interpretação superficial dos resultados obtidos conduziria à interpretação da existência de um patamar de condutividade iónica para pressões parciais de oxigénio intermédias quando tal comportamento não existe.

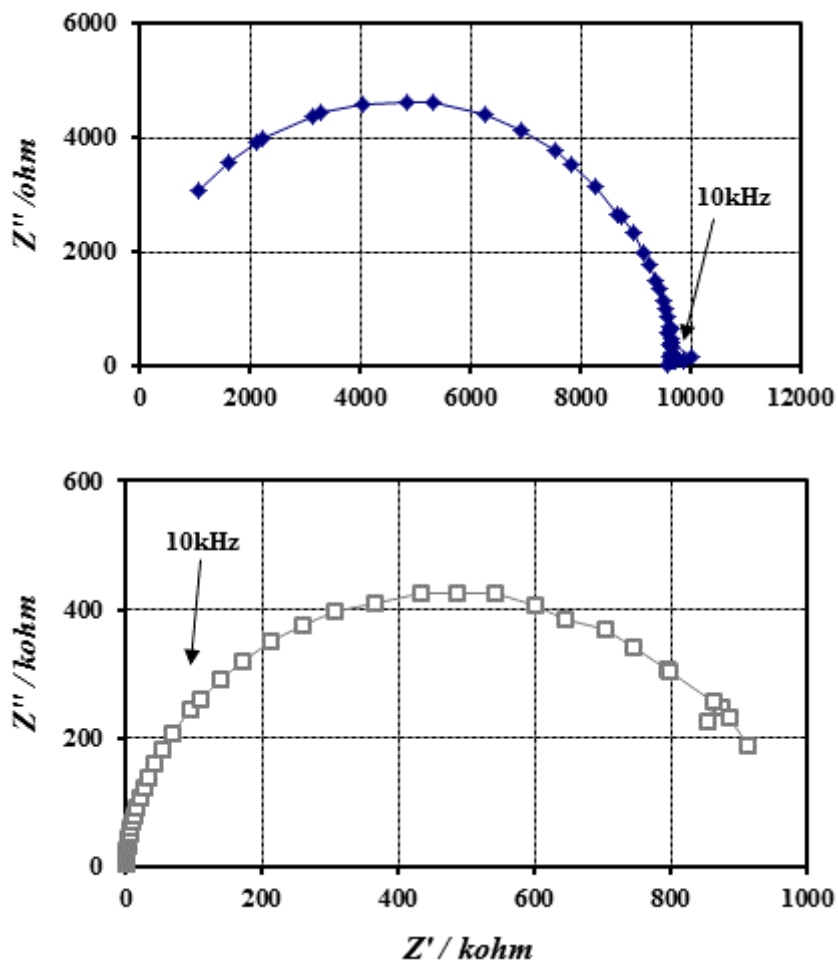


Figura 2.8 Espectros de impedância adquiridos a 1000°C de um filme sem adição de dador obtido por serigrafia queimado a 1400°C por um período de 2 horas. O espectro de cima é adquirido em atmosfera bastante redutora e o de baixo em atmosfera moderadamente redutora.

### 2.2.3 Proposta de utilização de uma resistência em paralelo com a amostra

Se uma amostra com impedância  $Z^* = Z' - iZ''$  é medida utilizando em paralelo uma resistência externa,  $R_p$  ou  $R_{ext}$ , a admitância medida traduz-se por  $A_{carga}^* = 1/R_{ext} + 1/Z^*$ , e esta expressão pode ser utilizada para calcular a respetiva impedância  $Z_{carga}^* = 1/A_{carga}^*$ . Estas transformações permitem prever as alterações esperadas num circuito equivalente genérico compreendendo contribuições de grão, de fronteira de grão e de elétrodo. Próximo da frequência de relaxação do grão (isto é

$\omega > (\omega_g \cdot \omega_{fg})^{1/2}$ , onde  $\omega_g = (R_g \cdot C_g)^{-1}$  e  $\omega_{fg} = (R_{fg} \cdot C_{fg})^{-1}$  são as frequências de relaxação do grão e da fronteira de grão) podem negligenciar-se as contribuições da fronteira de grão e do elétrodo da impedância da amostra e então a impedância complexa simplifica-se na seguinte expressão:

$$Z^* \approx \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} - i \frac{R_g (\omega R_g C_g)}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \quad (2.1)$$

e a expressão para a correspondente admitância resume-se a:

$$A^* \approx R_g^{-1} + i C_g \omega \quad (2.2)$$

Realizando as medidas com uma resistência externa em paralelo ( $R_p$ ) obtém-se uma admitância que pode ser descrita pela expressão:

$$A_{\text{carga}}^* \approx \left( \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_g} \right) + i C_g \omega \quad (2.3)$$

e, por seu turno, esta implica uma impedância com uma resistência externa em paralelo descrita por:

$$Z_{\text{carga}}^* \approx \frac{R_g \alpha}{1 + (\omega R_g \alpha C_g)^2} - i \frac{R_g \alpha (\omega R_g \alpha C_g)}{1 + (\omega R_g \alpha C_g)^2} \quad (2.4)$$

com

$$\alpha = \frac{R_p}{(R_p + R_g)} \quad (2.5)$$

Então, as equações (2.4) e (2.5) mostram que realizando as medidas ao grão utilizando uma resistência externa, a escala de medida decresce de um fator de  $R_p / (R_p + R_g)$  e a frequência de relaxação  $(R_g \cdot \alpha \cdot C_g)^{-1}$  incrementa de um fator de  $(R_p + R_g) / R_p$ . Note-se ainda, que os valores de capacitância extraídos com e sem resistência externa devem ser idênticos, isto é,  $C_g = [R_g \alpha (\omega_g / \alpha)]^{-1} = (R_g \omega_g)$ , exceto possivelmente pela interferência do aparelho de medida da impedância. De facto, esta realidade é crítica para casos onde a impedância da amostra é muito elevada. Por exemplo, o aparelho HP4284A LCR utilizado no presente trabalho, usualmente atribui valores dispersos de impedância às amostras quando na ordem de 10 M $\Omega$ . Medidas de impedância com a utilização de uma resistência em paralelo permitem extrair a capacitância do grão,

mesmo à temperatura ambiente, evitando a realização de medidas com valores de impedância muito elevados. Para casos onde a resistência externa é muito inferior à resistência do grão da amostra a impedância medida reduz-se a:

$$Z_{carga}^* \approx \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_g)^2} - i \frac{R_p (R_p C_g \omega)}{1 + (\omega R_p C_g)^2} \quad (2.6)$$

e pode ser usada para extrair o valor da capacitância do grão  $C_g = (\omega_{pico} R_p)^{-1}$  medida nestas circunstâncias. Entretanto, o medidor de impedâncias, os cabos e possivelmente a própria resistência externa podem acrescentar contribuições parasitas de capacitância da ordem de magnitude da capacitância do grão para materiais com constante dielétrica relativamente baixa (Abrantes et al., 2003). Esta contribuição parasita adicionada pelo equipamento de medida atrás referido, quando utilizado com cabos coaxiais, situa-se na ordem dos 1–10 pF dependendo da impedância medida e tende a incrementar quando a impedância avaliada é excessiva. Nesses casos, a realização de um ensaio em branco da resistência permite estimar a capacitância parasita residual,  $C_{parasita}$ , imposta pelos efeitos combinados da resistência e do aparato experimental. Para associações em paralelo pode esperar-se  $C_{g,ap} = C_g + C_{parasita}$ , e então:

$$C_g = C_{g,ap} - C_{parasita} \quad (2.7)$$

sendo  $C_{g,ap}$  a capacitância aparente (não corrigida) do grão e  $C_g$  é a capacitância real obtida depois de feita a subtração da capacidade parasita.

Para condições típicas existem elevadas diferenças entre as frequências de relaxação do grão e da fronteira de grão. Nesse caso, a parte imaginária da impedância quase desaparece para frequências intermédias  $\omega_{fg} \ll \omega \approx (\omega_g \cdot \omega_{fg})^{1/2} \ll \omega_g$ . Então  $Z^* \approx R_g$  é a resistência do grão medida aquando do uso de uma resistência em paralelo baixa para  $R_{g,carga} = (1/R_p + 1/R_g)^{-1}$  e então:

$$R_g = \left( \frac{1}{R_{g,carga}} - \frac{1}{R_p} \right)^{-1} \quad (2.8)$$



Uma análise similar pode ser usada para analisar a transição entre a fronteira de grão e as contribuições referentes ao elétrodo, utilizando

$$R_{g,carga} + R_{fg,carga} = \left[ \left( R_g + R_{fg} \right)^{-1} + 1/R_p \right]^{-1} \text{ ou:}$$

$$R_{fg} = \left[ \left( R_{g,carga} + R_{fg,carga} \right)^{-1} - \frac{1}{R_p} \right]^{-1} - \left( \frac{1}{R_{g,carga}} - \frac{1}{R_p} \right)^{-1} \quad (2.9)$$

Finalmente, quando as frequências se situam muito abaixo da frequência de relaxação do elétrodo ( $\omega \ll \omega_{el}$ ), a impedância da amostra reduz-se a  $Z^* \approx R_g + R_{fg} + R_{el}$ , na ausência da resistência externa, e quando se introduz a resistência externa em paralelo com o circuito da amostra a avaliar obtém-se

$$R_{g,carga} + R_{fg,carga} + R_{el,carga} = \left[ \left( R_g + R_{fg} + R_{el} \right)^{-1} + 1/R_p \right]^{-1}, \text{ ou:}$$

$$R_{el} = \left[ \left( R_{g,carga} + R_{fg,carga} + R_{el,carga} \right)^{-1} - \frac{1}{R_p} \right]^{-1} - \left[ \left( R_{g,carga} + R_{fg,carga} \right)^{-1} - \frac{1}{R_p} \right]^{-1} \quad (2.10)$$

O circuito equivalente, exibido na Figura 2.9, mostra então, que inserindo uma resistência externa em paralelo com a amostra se produz uma maior redução nas contribuições de baixa frequência de relaxação. Este efeito pode ser usado para esclarecer espectros mal resolvidos, especialmente para casos onde duas contribuições estejam parcialmente sobrepostas, e/ou estão incompletamente resolvidas, como para os exemplos simulados ilustrados na Figura 2.10. Na Figura 2.10A (em cima) simulam-se efeitos do aparecimento de uma contribuição de baixa frequência de relaxação que poderá afetar o ajuste da 3ª contribuição (esquerda). Neste caso, a realização de medidas com uma resistência externa quase suprime a interferência da contribuição de baixa frequência. O exemplo na Figura 2.10B mostra que as medidas com resistência externa podem revelar uma maior fração de uma contribuição de baixa frequência. Em ambos os casos, o uso de uma resistência externa é muito útil quando o aparelho de medida de impedâncias não consegue ter uma boa extensão na zona de menores frequências.

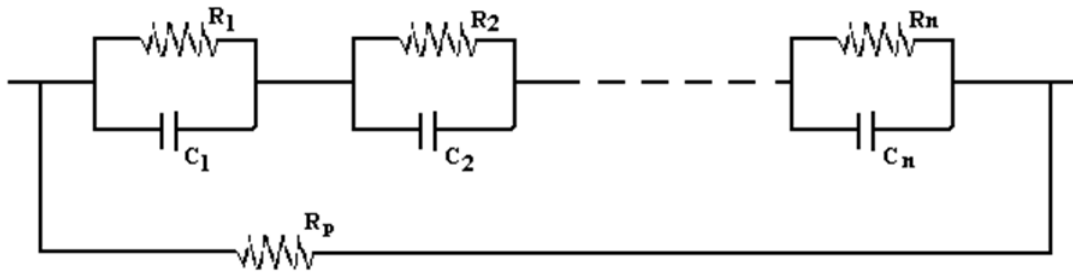


Figura 2.9. Circuito equivalente para uma associação em série de contribuições RC atribuídas ao grão, fronteira de grão e processos de elétrodo para um condutor iônico puro com uma resistência elétrica associada em paralelo.

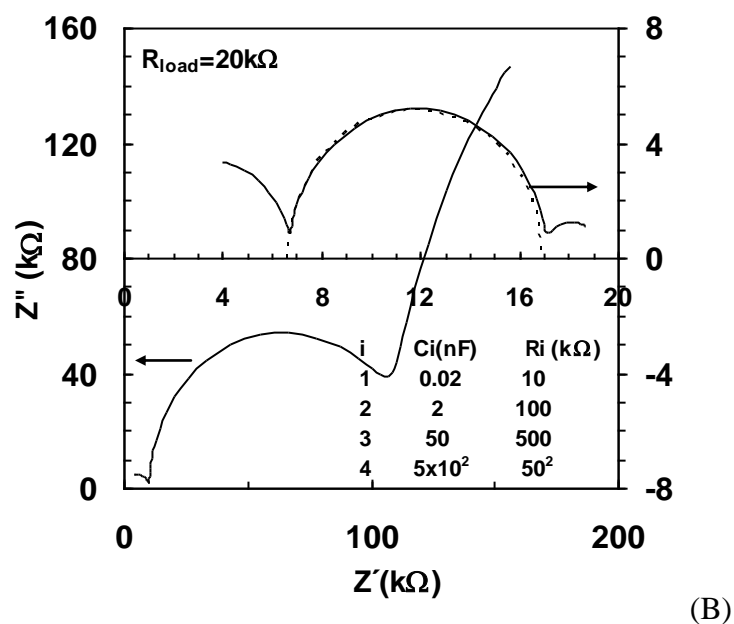
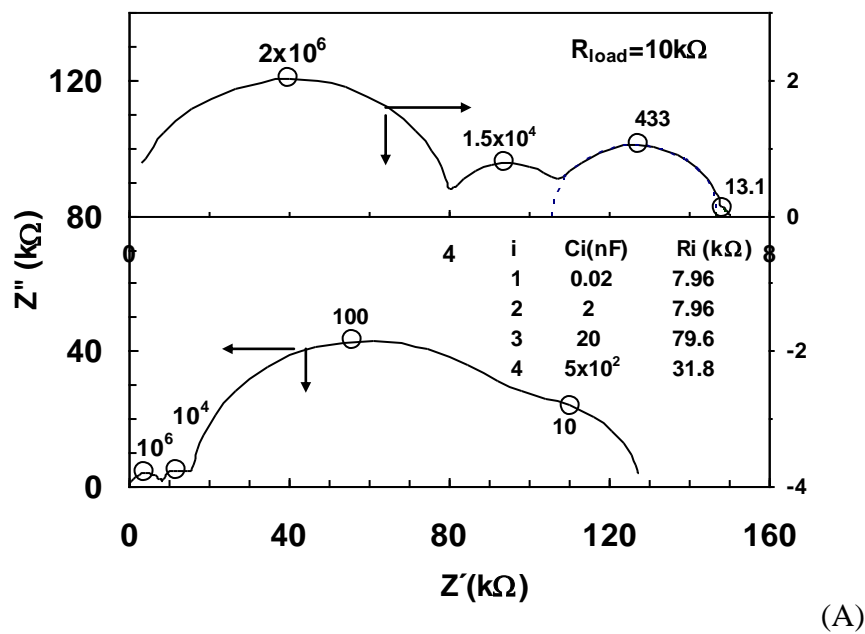


Figura 2.10 Exemplos simulados de espectros de impedância para associações em série de 4 elementos  $RC$  (A) ou 3 elementos  $RC$  (B), dentro de uma gama de frequências entre  $20-10^6 Hz$  e a correspondente previsão com a associação em paralelo de uma resistência de 10  $K\Omega$  em A de 20  $K\Omega$  em B. Outros parâmetros relevantes (capacitâncias e resistências) estão apresentados nas figuras.

### 2.2.3.1 Resultados experimentais

O Código para a Descrição do Circuito (CDC) proposto por Boukamp (Boukamp, 1986) foi utilizado para realizar simulações de espectros de impedâncias para combinações

típicas de grão, fronteira de grão e parâmetros de eletrodo e para as alterações obtidas nos mesmos pela introdução de uma resistência externa em paralelo. Os espectros foram avaliados recorrendo a *software* próprio, ISA (Abrantes and Frade, 2003b), para identificação dos parâmetros relevantes. Foram utilizadas amostras de  $Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  (CSO),  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$  (CGO) e amostras de  $SrTiO_3$ , estequiométrico e com dador (Nb), preparadas como descrito nas referências (Abrantes et al., 2006, Perez-Coll et al., 2003, Abrantes et al., 2000b).

A Figura 2.11 apresenta resultados de espectroscopia de impedâncias, à temperatura ambiente, para uma amostra de CSO, com e sem resistência externa em paralelo. Devido à sua elevada impedância, o espectro do CSO só mostra parte do arco de maior frequência de relaxação e os restantes pontos obtidos, de menor frequência, apresentam uma dispersão bastante acentuada impedindo a determinação da resistência de grão, da sua frequência de relaxação ( $f_g$ ) e da sua capacitância [ $C_g = 1/2\pi \cdot R_g \cdot f_g$ ]. O comportamento elétrico desta amostra foi assim reexaminado introduzindo uma resistência externa em paralelo, como ilustrado na Figura 2.11B. Um ensaio em branco da resistência utilizada, realizado previamente, apresenta resultados consentâneos com um elemento  $RC$ , que pode ser interpretado como uma associação em paralelo de uma resistência igual a 83 k $\Omega$  com uma capacitância parasita ( $\approx 5$ pF) imposta pela montagem experimental. Para uma associação em paralelo da amostra de CSO com a resistência obtém-se um espectro de impedâncias que corresponde a um típico termo ( $RQ$ ). Uma vez que a impedância total desta associação em paralelo da amostra de CSO com a resistência externa não deve exceder o valor da resistência externa, deve provavelmente assumir-se que o “*rabo*” obtido a baixa frequência é um artefacto. Portanto, devem excluir-se estes pontos de baixa de frequência antes de se realizar o ajuste. Assim sendo, obtêm-se os valores de  $R \approx 82$ k $\Omega$ ,  $Q = 195$ pF e  $n = 0,907$ . A capacitância aparente correspondente é  $C_{g,ap} \approx Q^{1/n} \cdot R^{(1-n)/n} = 63$ pF, e subtraindo a capacitância parasita (Equação (2.7)) obtém-se  $C_g = 58$ pF e  $\epsilon_r = C_g L / A \epsilon_0 = 36$ ; este valor para a constante dielétrica relativa é próximo do valor esperado ( $\epsilon_r \approx 30$ ) extraído das medidas de impedância obtidas com amostras baseadas em óxido de cério com razões área/espessura mais elevadas (Christie and vanBerkel, 1996). Realce-se que nestas condições obtêm-se maiores valores de capacitância para o

grão, sendo esta capacitância, provavelmente, menos afetada pela capacitância parasita imposta pelo equipamento.

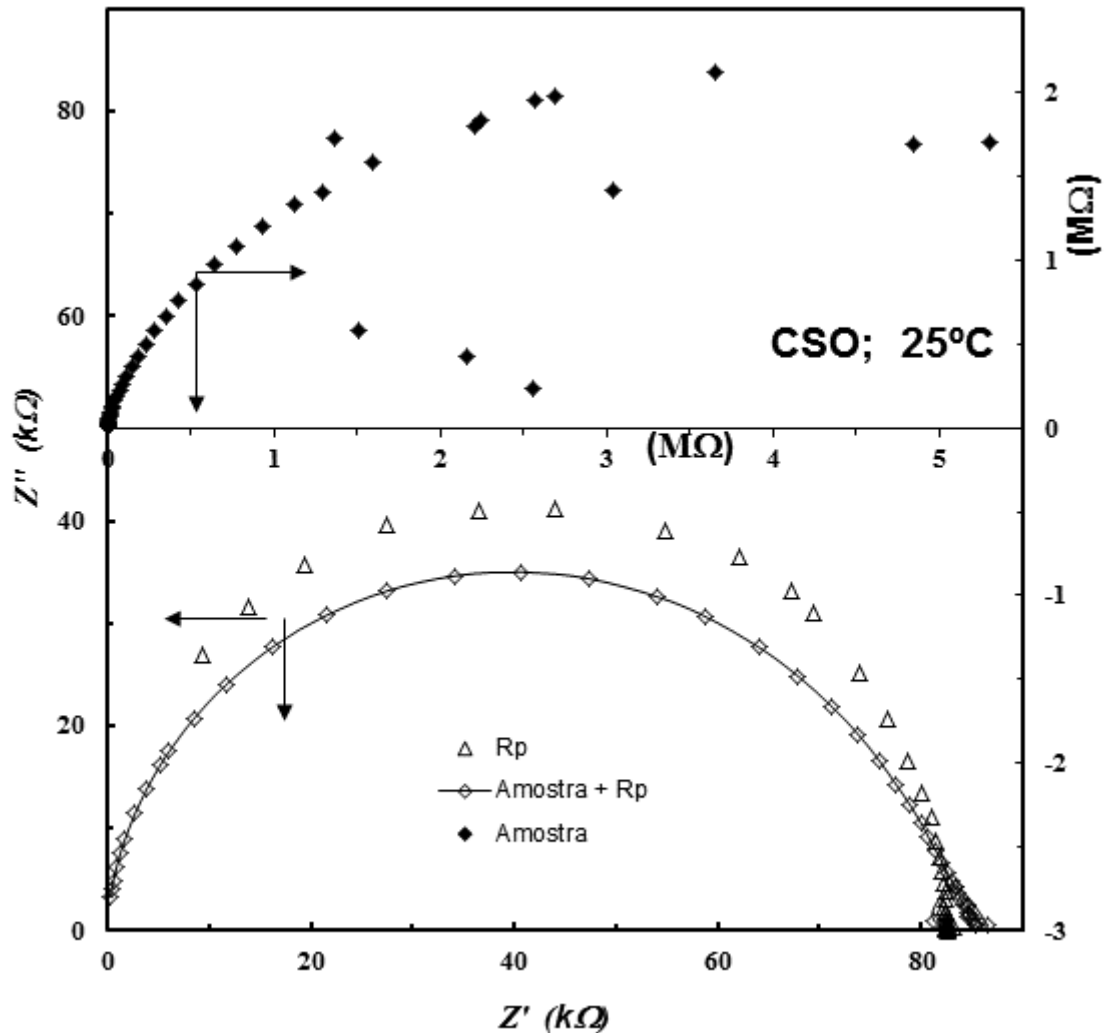


Figura 2.11 Espectros de impedância obtidos para uma amostra de CSO a temperatura ambiente, sem resistência em paralelo (♦) e com uma resistência em paralelo (◇). O resultado obtido para a resistência isoladamente também é apresentado (Δ).

Um método semelhante foi usado para estimar a constante dielétrica de outros materiais com prevalência de condução por ião oxigênio. O exemplo mostrado na Figura 2.12 foi obtido para uma amostra de composição  $Yb_{2,1}Ti_{1,88}Nb_{0,02}O_{7-\delta}$ . A sua impedância é ainda superior à exibida pela amostra anteriormente analisada de CSO e a dispersão de valores impede qualquer avaliação razoável do espectro obtido sem a utilização de uma resistência externa em paralelo. Com a utilização de uma resistência em paralelo

( $R_p = 83\text{k}\Omega$ ), extrai-se o valor para a capacitância aparente do espectro assim obtido e realizando a subtração da capacitância parasita estima-se um valor de  $\epsilon_r = 52$  para esta amostra, valor semelhante ao referido para estes materiais na literatura (Belov et al., 2011, Shlyakhtina et al., 2004, Takahashi et al., 1993, Xu et al., 2009).

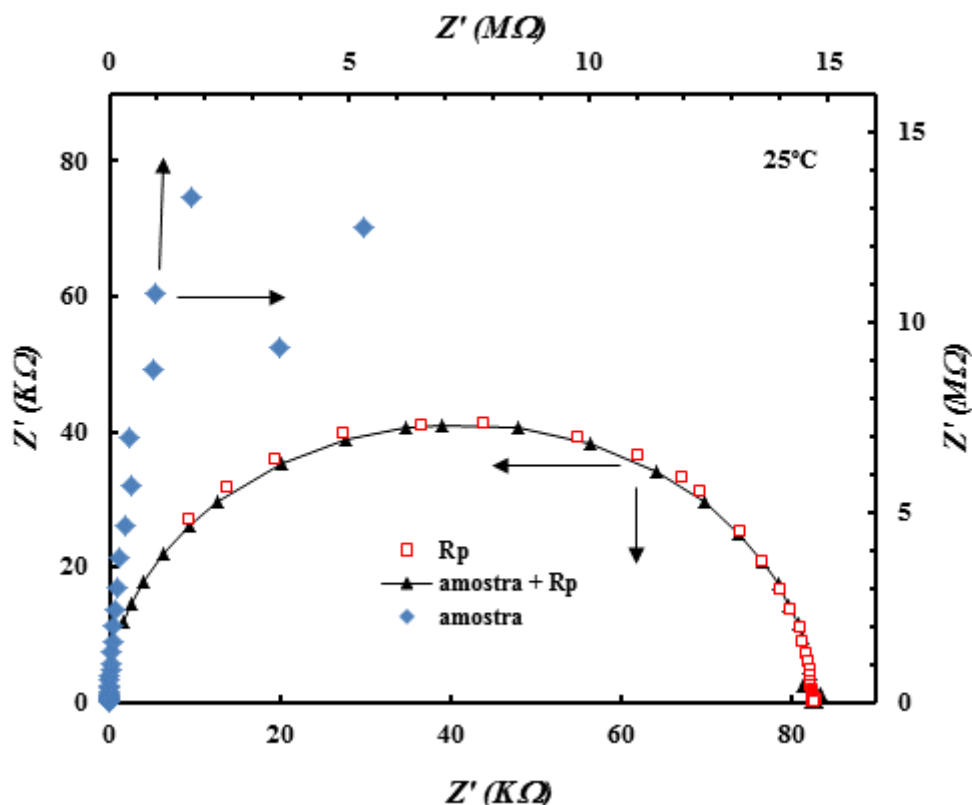


Figura 2.12 Espectro de impedâncias obtido para uma amostra de composição  $Yb_{2,1}Ti_{1,88}Nb_{0,02}O_{7-\delta}$  à temperatura ambiente, sem ( $\diamond$ ) e com ( $\blacktriangle$ ) resistência em paralelo. A resposta obtida para a resistência ( $83\text{k}\Omega$ ) isoladamente também é apresentada ( $\square$ ).

Outros exemplos de medidas realizadas utilizando uma resistência externa em paralelo com a amostra foram obtidos para exemplares de titanato de estrôncio, Figura 2.13. O espectro de impedâncias obtido a  $450^\circ\text{C}$ , sem resistência externa em paralelo, mostra um arco relativamente pequeno provavelmente correspondente ao grão e o início do aparecimento de um arco preponderante supostamente da contribuição da fronteira de grão, com uma resistência superior a  $1\text{M}\Omega$ . Dado que a gama de frequências do equipamento é insuficiente para a obtenção de um ajuste preciso da resistência da componente de valor

mais elevado, realizaram-se subsequentes medidas utilizando uma resistência externa em paralelo de valor igual a  $267\text{k}\Omega$  para obter uma clara confirmação para este componente microestrutural e para atingir uma eficaz separação entre as diferentes contribuições.

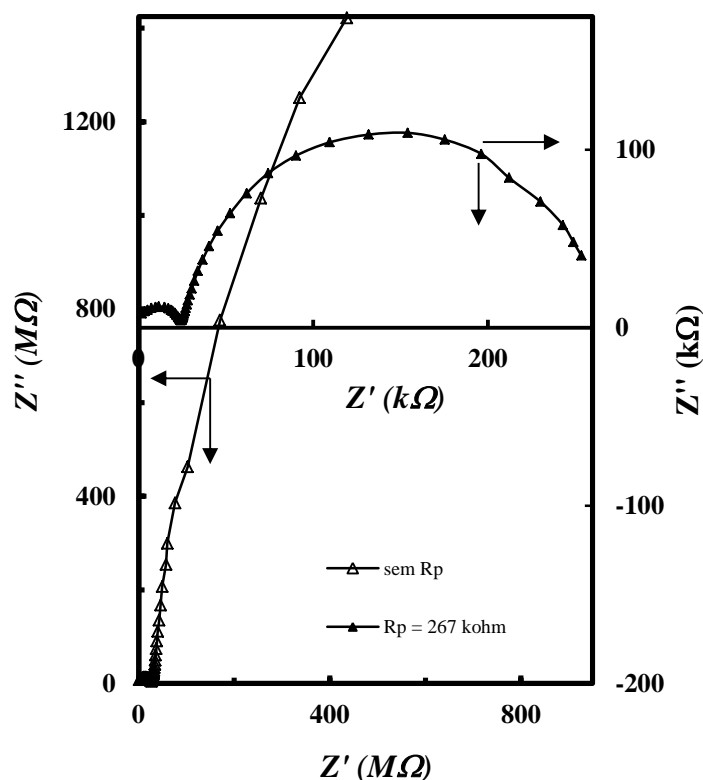


Figura 2.13 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de  $\text{SrTiO}_3$  a uma temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , sem ( $\Delta$ ) e com ( $\blacktriangle$ ) resistência externa em paralelo.

Similarmente, os resultados expostos nas Figuras 2.14 e 2.15 mostram como a realização de medidas com a utilização de uma resistência externa em paralelo ajudam na resolução de 2 contribuições, numa amostra de titanato de estrôncio com um dador ( $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3+\delta}$ ), pela supressão seletiva da contribuição de baixa frequência e manutenção, quase total, da contribuição de maior frequência de relaxação. A utilização de uma resistência em paralelo pode também auxiliar a inferir sobre a frequência de relaxação e valor da resistência (e conseqüente capacidade) de componentes cuja frequência de relaxação apresenta valores inferiores aos disponíveis pelo equipamento de medida de materiais condutores eletrônicos, tal como ilustrado pela Figura 2.16.

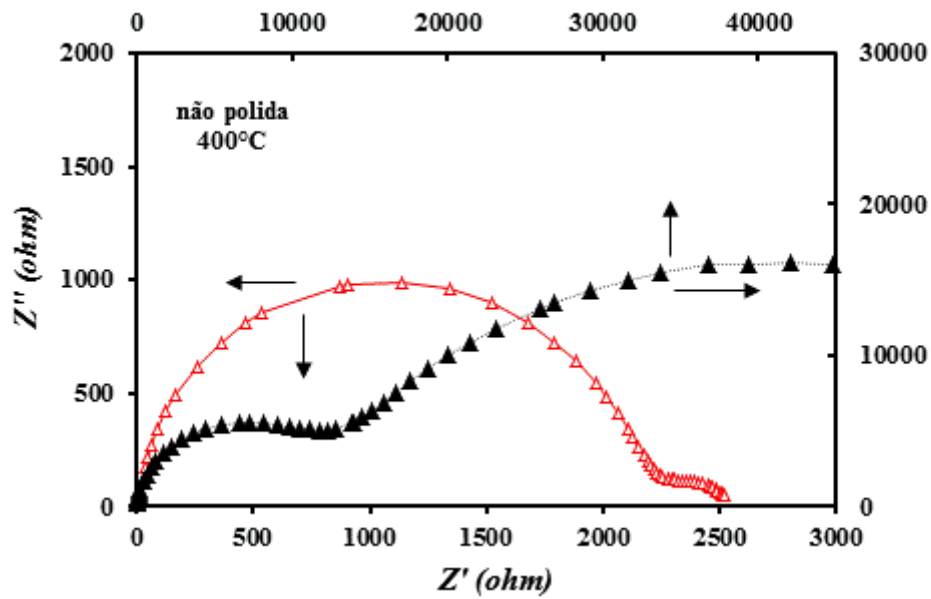


Figura 2.14 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de  $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3+\delta}$  a uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , com ( $\Delta$ ) e sem ( $\blacktriangle$ ) resistência externa em paralelo.

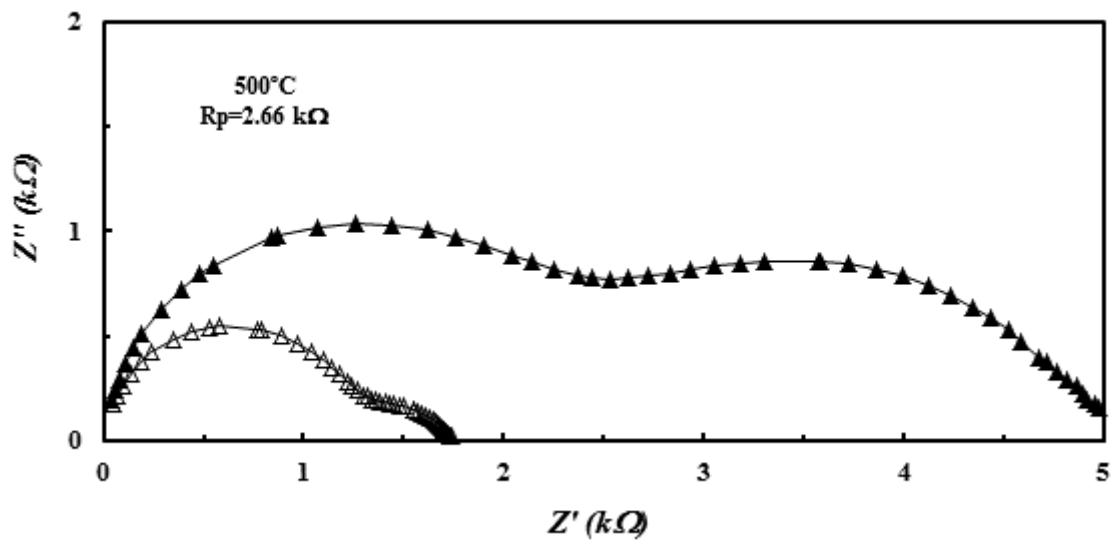


Figura 2.15 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de  $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3+\delta}$  a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , com ( $\Delta$ ) e sem ( $\blacktriangle$ ) resistência externa em paralelo.



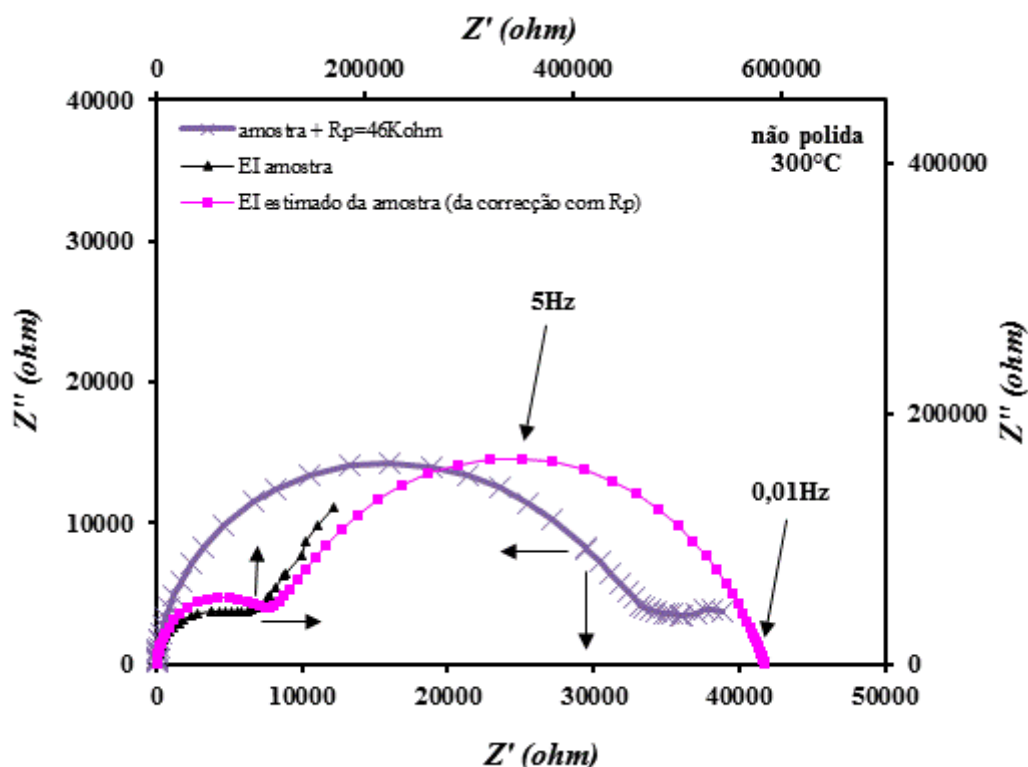


Figura 2.16 Espectros de impedâncias obtidos para uma amostra de  $SrTi_{0,99}Nb_{0,01}O_{3+\delta}$  a uma temperatura de 300°C.

Foi tentado ainda com a  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ , condutor iónico em ar e em pressões intermédias de oxigénio e condutor eletrónico do tipo-n para pressões parciais de oxigénio reduzidas (Jo et al., 2008, Perez-Coll et al., 2007, Pikalova et al., 2008), verificar se a utilização de um curto-circuito eletrónico seria particularmente útil na resolução dos espectros obtidos, particularmente pela supressão da componente de elétrodo e em particular aquando das medidas em atmosfera redutoras. Os espectros de impedâncias obtidos, Figura 2.17, evidenciam a existência de um arco principal de frequência de relaxação intermédia e um arco mal resolvido de menor frequência de relaxação. É notória ainda a manutenção de valores de resistência semelhantes para ambos os espectros referentes às duas distintas pressões parciais de oxigénio. Tal poderá indiciar uma insuficiente redução da atmosfera, contudo o arco de elétrodo já é manifestamente menor, cerca de  $1/5$ , aquando da utilização de um caudal de azoto com hidrogénio. O recurso a uma resistência auxiliar externa em paralelo permitiu reduzir significativamente a amplitude dos arcos de menor frequência de relaxação em ambas as atmosferas permitindo uma melhor definição do arco de elétrodo,

contudo, quando são realizados ajustes sobre os espectros obtidos não são conseguidos resultados de elevada fiabilidade para os valores de resistência do eletrodo em ambas as situações e para o valor da resistência da fronteira de grão quando a amostra está submetida a uma atmosfera redutora, Figura 2.17. Neste caso, a presumível utilidade da aplicação de uma resistência externa em paralelo revela-se insuficiente e a sua superior eficácia numa situação em que se esperaria um comportamento eletrónico do material também não ficou comprovada. Note-se no entanto, que a redução da atmosfera promovida pelo caudal de azoto mais hidrogénio poderá não ter sido a suficiente.

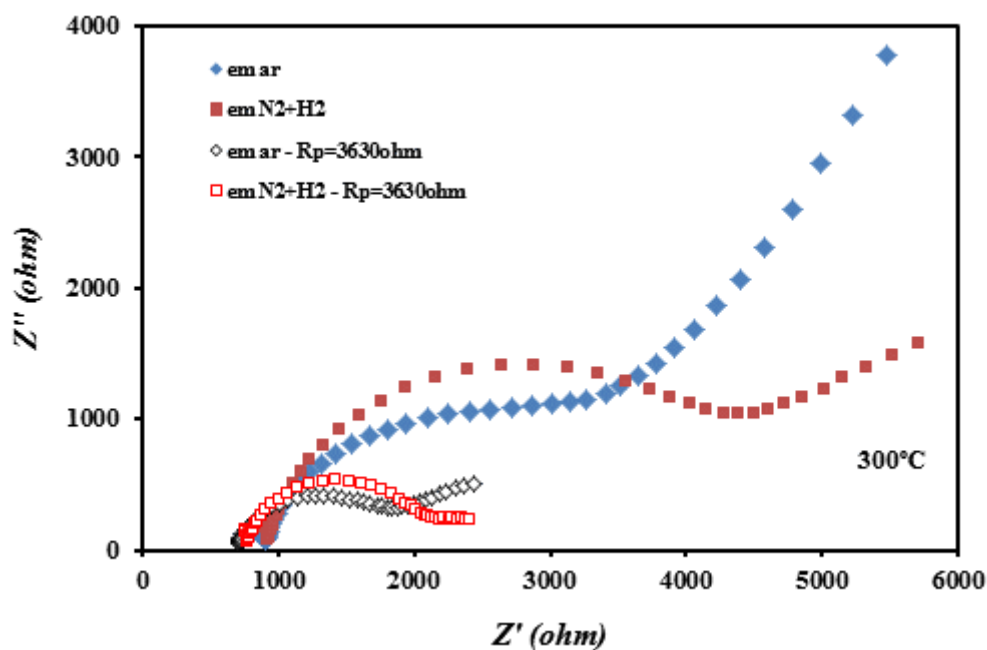


Figura 2.17 Espectros de impedância obtidos por uma amostra de CGO a uma temperatura de 300°C em ar e em atmosfera fortemente redutora.

Tabela 2.1 Valores de resistência a 300°C e desvios padrão obtidos na sua estimativa para uma amostra de  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-d}$  em ar e em atmosfera redutora obtida pela passagem de um caudal de azoto com 5% de hidrogénio.

|                                   | R <sub>1</sub><br>(ohm) | Desvio<br>padrão R <sub>1</sub><br>(%) | R <sub>2</sub><br>(ohm) | Desvio<br>padrão R <sub>2</sub><br>(%) | R <sub>3</sub><br>(ohm) | Desvio<br>padrão R <sub>3</sub><br>(%) |
|-----------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|--|
| Em ar                             | 849,8                   | 1,11                                   | 3080,1                  | 1,23                                   | 81181,1                 | 12,08                                  |
| Em N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> | 896,5                   | 1,83                                   | 2946,0                  | 11,81                                  | 13917,7                 | 30,79                                  |

### 2.2.3.2 Exatidão do método proposto

A exatidão e as limitações do método proposto podem ser estimadas realizando as medidas com resistências externas de diferentes valores, realizar os ajustes sobre estes espectros e avaliar os erros associados aos diferentes parâmetros de ajuste relevantes. As amostras cerâmicas de titanato de estrôncio não dopado são um sistema conveniente para ser usado devido ao comportamento das mesmas ser muito aproximado a uma associação em série de contribuições ( $RQ$ ) de grão e de fronteira de grão. Ao inserir a resistência externa em paralelo obtêm-se espectros semelhantes mas com uma gama de impedâncias mais reduzida, como pode ser verificado na Figura 2.13. Realizando o ajuste sobre este espectro de impedâncias utilizando os códigos usuais (Boukamp, 1986), e combinando com os valores atuais da resistência externa em paralelo podem recuperar-se os valores do grão e da fronteira de grão da amostra (Figura 2.18) e estimar os erros associados ao cálculo dos parâmetros relevantes ( $R_1, Q_1, n_1; R_2, Q_2, n_2$ ) para os espectros obtidos com a utilização de uma resistência externa em paralelo (ver Figura 2.19).

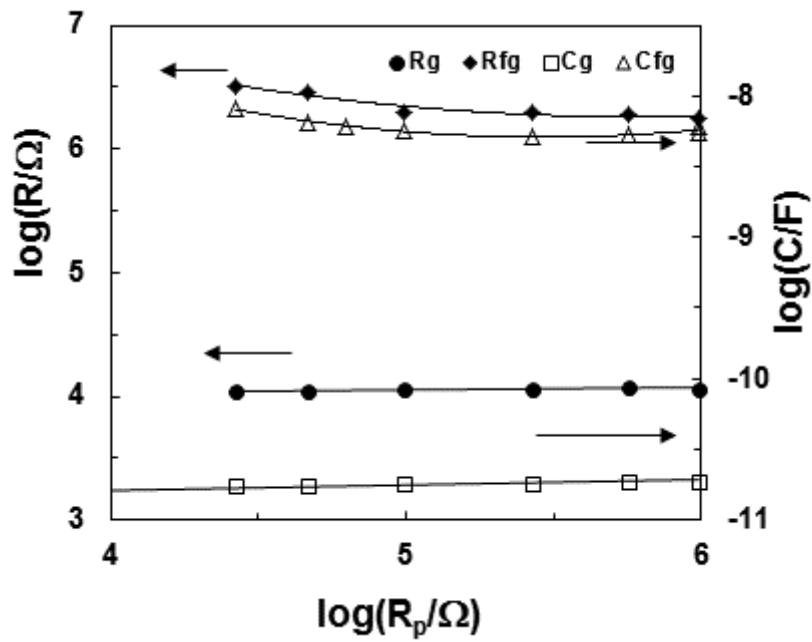


Figura 2.18 Estimativas da resistência e da capacitância de uma amostra de SrTiO<sub>3</sub> a 500°C, utilizando diferentes resistências externas em paralelo (eixo dos xx). Símbolos diferentes são usados para a resistência do grão (círculos a cheio), capacitância do grão (quadrados ocos), resistência da fronteira de grão (diamantes a cheio) e capacitância da fronteira de grão (triângulos ocos).

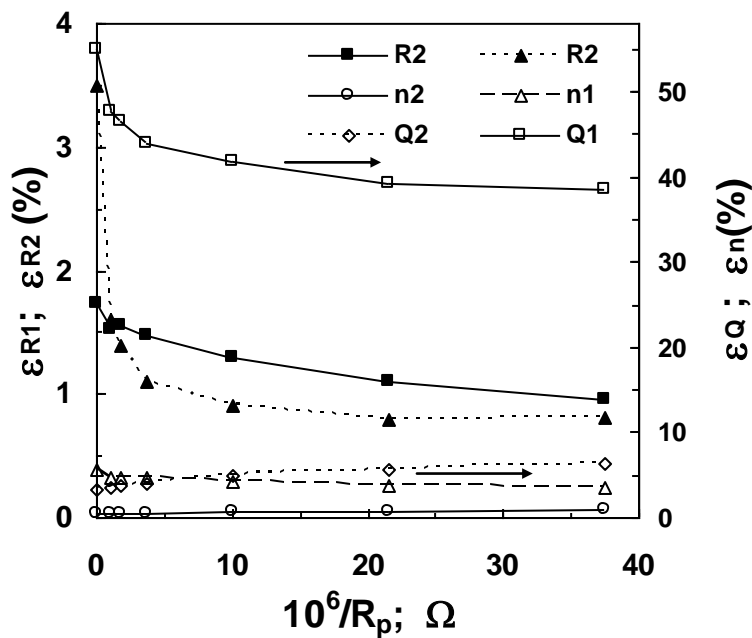


Figura 2.19 Erros associados aos parâmetros de ajuste  $R_1$ ,  $Q_1$ ,  $n_1$ ;  $R_2$ ,  $Q_2$  e  $n_2$  extraídos dos espectros de impedância da amostra de SrTiO<sub>3</sub> a 500°C, medidos utilizando resistências externas em paralelo com diferentes grandezas.

Os exemplos ilustrados nas Figuras 2.18 e 2.19 enfatizam que a maioria destes erros associados apresentam tendência a decrescer com a utilização de resistências externas em paralelo de menor valor. A grande exceção ocorre para Q1 e n1, provavelmente devido ao facto de pequenas alterações em n1 implicarem mudanças significativas em Q1. Apesar disto, os valores para as propriedades do grão e da fronteira de grão extraídos por este ajuste permanecem bastante estáveis (Figura 2.18).

A maior dispersão nos resultados apresentada na Figura 2.18 foi encontrada para o valor da capacitância da fronteira de grão para casos onde a diferença relativa entre os valores da impedância da fronteira de grão e da resistência externa foi excessiva. Realce-se que as diferenças ilustradas na Figura 2.18 podem ser tão elevadas que ocorrem na casa de 2 ordens de grandeza. Como referência devem utilizar-se valores de resistências externas que não difiram mais do que uma ordem de magnitude relativamente à impedância da amostra em estudo, para se ser capaz de obter informação com um grau de confiança aceitável na contribuição da fronteira de grão. De facto, podem utilizar-se valores ainda inferiores para a resistência externa para a obtenção de informação fidedigna para as propriedades do grão, assegurando que os valores da resistência externa são mantidos dentro da ordem de grandeza da resistência do grão.

### 2.2.3.3 Conclusões

O uso de uma resistência externa em paralelo com a amostra cerâmica em análise pode ser muito útil para avaliar diversas contribuições obtidas por espectroscopia de impedâncias com frequências de relaxação inferiores ao limite abaixo da gama de frequências de trabalho do equipamento e para extrair os correspondentes termos de impedância e capacitância. Pode ainda estender-se a gama de temperaturas onde se consegue informação relevante para as propriedades do material, especialmente para amostras de elevada impedância. Deste modo, podem obter-se valores para a capacitância do grão mesmo à temperatura ambiente e também evitar-se o uso de amostras com razões área/espessura muito elevadas para minimizar os erros introduzidos pela capacitância parasita introduzida pelo aparato experimental. Foi ainda verificado que este método pode ser usado para promover a separação de componentes microestruturais com diferenças na frequência de relaxação muito ténues, com o intuito de evitar interpretações erróneas dos respetivos espectros de impedância.



### **3. Preparação de pós precursores por mecanossíntese**

### 3.1. Motivação para esta metodologia

A preparação de pós de titanatos por reação no estado sólido pode originar heterogeneidades resultantes de uma deficiente mistura de pós dos reagentes (p.e.  $TiO_2 + SrCO_3$ ), podendo dar origem a zonas com excesso de  $TiO_2$ , frequentemente precipitado com fase secundária e outras zonas com excesso de SrO, porventura na forma de fases Ruddlesden-Popper (RP) de fórmula genérica  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ . Note-se que a eliminação de heterogeneidades em compostos de tipo genérico  $A_mB_nO_x$  é limitada pela cinética de difusão no estado sólido, envolvendo pelo menos uma espécie catiónica (Wagner et al., 2004). Essas heterogeneidades podem persistir em amostras sinterizadas, com consequências nas propriedades macroscópicas, podendo explicar dispersão de resultados obtidos por diferentes grupos de investigação. Por isso, a síntese química é frequentemente usada para obter amostras de elevada homogeneidade.

A metodologia habitual para minimizar as heterogeneidades em amostras obtidas por reação no estado sólido consiste em efetuar repetidas calcinações, com moagens intermédias. Na maior parte dos casos, tal conduz à obtenção de tamanhos de grão menores e melhoria na homogeneidade geral dos pós, sem contribuir para a formação do produto de reação desejado. Contudo, moagens de elevada energia podem ainda originar mecanossíntese à temperatura ambiente ou promover a formação de soluções sólidas. Como exemplo pode referir-se a síntese de alguns titanatos a partir de precursores alcalino-terrosos e anatase (Mi et al., 1998, Welham, 1998, Berry et al., 2001, Stojanovic et al., 2005, Mi et al., 1999), recorrendo geralmente a um prévio tratamento térmico conducente à sua decomposição de carbonatos alcalino-terrosos (Mi et al., 1998, Welham, 1998, Berry et al., 2001, Stojanovic et al., 2005). Embora se encontrem dados sobre mecanossíntese de titanatos alcalino-terrosos a partir de misturas de titânia com hidróxidos, há evidência experimental que misturas de titânia com óxido alcalino-terroso promovem uma mais rápida eliminação dos reagentes e mais célere conversão no titanato final pretendido (Berry et al., 2001, Wiczorek-Ciurowa et al., 2010, Zhu et al., 2011). Mecanossíntese direta à temperatura ambiente foi relatada também para casos onde foi utilizado peróxido como precursor alcalino-terroso (p.e. BaO<sub>2</sub>) (Hungria et al., 2005). Note-se que o óxido de bário reage espontaneamente com gases atmosféricos, provocando o aparecimento de fases como o carbonato ou o hidróxido de bário (Pavlovic et al., 2009). Titanato de chumbo ou outras



perovesquites também se formam facilmente por mecanossíntese a partir de misturas de pós de óxido de chumbo (PbO) com titânia (TiO<sub>2</sub>) (Xue et al., 1999, Siqueira et al., 2007), sem riscos de reações indesejadas entre o óxido de chumbo e a umidade atmosférica ou o dióxido de carbono.

Pós de titanatos alcalino-terrosos obtidos por mecanossíntese apresentam frequentemente baixa cristalinidade (Mi et al., 1999), mesmo após elevados tempos de moagem, e análises por difração de raios X evidenciam a coexistência de reagentes com produtos da reação. Contudo, a reação incompleta não impede uma pronta conversão em titanatos cristalinos quando submetidos a temperaturas relativamente baixas (<1000° C), demonstrando que a moagem em moinhos de elevada energia combina o princípio de reação a baixa temperatura com uma eficiente ativação mecânica, que incrementa uma mais rápida conversão dos pós quando aquecidos (Zhu et al., 2011).

Algumas tentativas para usar moagem de elevada energia para obter titanatos a partir de misturas de pós de titânia com carbonatos de alcalino-terrosos (ACO<sub>3</sub>, sendo A = Mg, Ca, Sr ou Ba) originaram essencialmente ativação mecânica em vez de produzirem uma verdadeira mecanossíntese à temperatura ambiente (Evans et al., 2003, Berbenni and Marini, 2004, Fuentes et al., 2006, Abe and Suzuki, 1996, Gomez-Yanez et al., 2000, Berbenni et al., 2001b, Xue et al., 2000a). Contudo, outros autores descrevem picos em difratogramas de raios X de misturas de pós de titânia com carbonato de cálcio referentes ao início da reação de formação do titanato de cálcio (Wieczorek-Ciurowa et al., 2010, Palaniandy and Jamil, 2009). Esta evidência é algo surpreendente, considerando a elevada estabilidade dos carbonatos de alcalino-terrosos à temperatura ambiente, e justifica uma análise detalhada das restrições termodinâmicas nos processos de mecanossíntese.

O titanato de estrôncio é seguramente um dos mais interessantes materiais para explorar as vantagens e limitações da mecanossíntese (Welham, 1998) ou ativação mecânica (Zhu et al., 2011), frequentemente após uma prévia decomposição por ação térmica do carbonato de estrôncio. A mecanossíntese também foi utilizada para tentar a obtenção de outros membros da série  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  (Hungria et al., 2005, Hungria et al., 2002, Hungria et al., 2008), utilizando titânia e óxido de estrôncio como precursores. Por contraste, o hidróxido octa-hidratado de estrôncio  $[Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O]$  foi considerado inadequado para a mecanossíntese direta (Hungria et al., 2002), mesmo quando este

hidróxido alcalino-terroso foi adicionado a precursores de titânia mais reativos, tal como o titanato tetrabutyl ( $Ti(OC_4H_9)_4$ ) (Zhu et al., 2011). No presente trabalho foi efetuada uma análise termodinâmica prévia, com o intuito de elaborar critérios de seleção de precursores para a mecanossíntese.

### 3.2. Elaboração de diagramas de potencial químico

Evidências de mecanossíntese à temperatura ambiente quando utilizados como precursores pós de titânia e óxido de estrôncio (Welham, 1998, Makarova et al., 2010) podem sugerir uma reação relativamente simples entre eles, traduzida por:

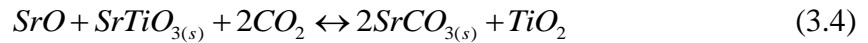
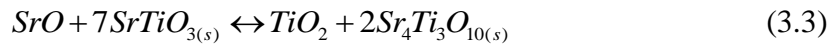


Contudo, esta equação não contempla a formação de outros membros da série Ruddlesden-Popper (RP),  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  (Hungria et al., 2002). Além disso, a reação a partir de carbonato implica a análise do sistema ternário  $TiO_2 - SrO - CO_2$ , tendo em vista a obtenção de diretrizes termodinâmicas mais vastas para previsão da reatividade dos precursores mais comumente utilizados, titânia e carbonatos. Interações do titanato de estrôncio e diversas fases  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  (n=1, 2, 3) intermédias com o dióxido de carbono dependem essencialmente da atividade das espécies alcalino-terrosas, que não permanecem constantes, mesmo dentro da janela de estabilidade de uma única fase no estado sólido. Assim, diagramas de fases de equilíbrio para sistemas ternários são usualmente apresentados representados por um triângulo. Contudo, Yokokawa et al. (Yokokawa et al., 1989a, Yokokawa et al., 1989b) propõem uma representação alternativa dos diagramas de fases de equilíbrio, fazendo-a função de uma razão de atividades relevante. Tal foi usado para uma gama alargada de sistemas tais como La-M-O com M=Ni, Co, Fe. No presente trabalho assume-se que os óxidos são estáveis nas condições de processamento dos pós, permitindo assim a utilização de um sistema pseudoternário  $SrO - TiO_2 - CO_2$ , em substituição de um mais complexo sistema quaternário  $Sr - Ti - O - C$ .

Para o sistema  $SrO - TiO_2 - CO_2$  identificam-se as fases óxido de estrôncio (SrO) e óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>), e diversos titanatos (Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> e SrTiO<sub>3</sub>), interagindo com um único gás reativo na atmosfera, o

dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Neste caso, os diagramas de equilíbrio  $SrO-TiO_2-CO_2$ , para uma determinada temperatura, podem ser representados por gráficos de  $\log(a_{SrO}/a_{TiO_2})$  em função de  $\log(pCO_2)$ , e incluirão três tipos de reações, correspondentes a:

- i) Equilíbrio dependente unicamente de  $pCO_2$  (por exemplo, a reação (3.2) considerando o equilíbrio  $SrO/SrCO_3$ );
- ii) Equilíbrio exclusivamente dependente na razão de atividades  $a_{SrO}/a_{TiO_2}$  (por exemplo, a reação (3.3) para  $SrTiO_3/Sr_4Ti_3O_{12}$ );
- iii) Equilíbrio correspondente à interdependência entre a razão de atividades e a pressão parcial de dióxido de carbono (por exemplo, a equação (3.4) para  $SrTiO_3/SrCO_3$ ).



Para o caso descrito pela equação (3.2) pode considerar-se que a atividade do componente óxido de estrôncio é unitária, simplificando assim a expressão representativa da constante de equilíbrio à seguinte forma:

$$RT \ln(pCO_2) = \Delta G_2 \quad (3.5)$$

Para a equação (3.3), expressou-se o equilíbrio utilizando um coeficiente estequiométrico unitário para os diferentes óxidos para assim obter uma correspondência direta entre a razão de atividades e o valor constante de equilíbrio da lei de ação de massas, conduzindo à expressão:

$$RT \ln \left( \frac{a_{SrO}}{a_{TiO_2}} \right) = \Delta G_3 \quad (3.6)$$

Finalmente, a reação (3.4) foi também escrita para um coeficiente estequiométrico unitário para ambos componentes óxidos, simplificando assim a relação entre a razão de atividades e a pressão parcial do gás reagente, isto é:

$$RT \ln \left( \frac{a_{SrO}}{a_{TiO_2}} \right) = -2RT \ln(pCO_2) + \Delta G_4 \quad (3.7)$$

Aproximações semelhantes foram usadas para obter as relações correspondentes para os outros equilíbrios entre 2 fases no sistema  $SrO-TiO_2-CO_2$  (Tabela A. 1). Uma base de dados adequada (Bale et al., 1976-2007) foi então utilizada para extrair as propriedades termodinâmicas necessárias para computar as variações na energia livre de Gibbs para aquelas reações e para obter a dependência da razão das atividades com a pressão parcial de dióxido de carbono (Figura 3.1), com previsões alternativas para o rutilo, a anatase e a titânia amorfa.

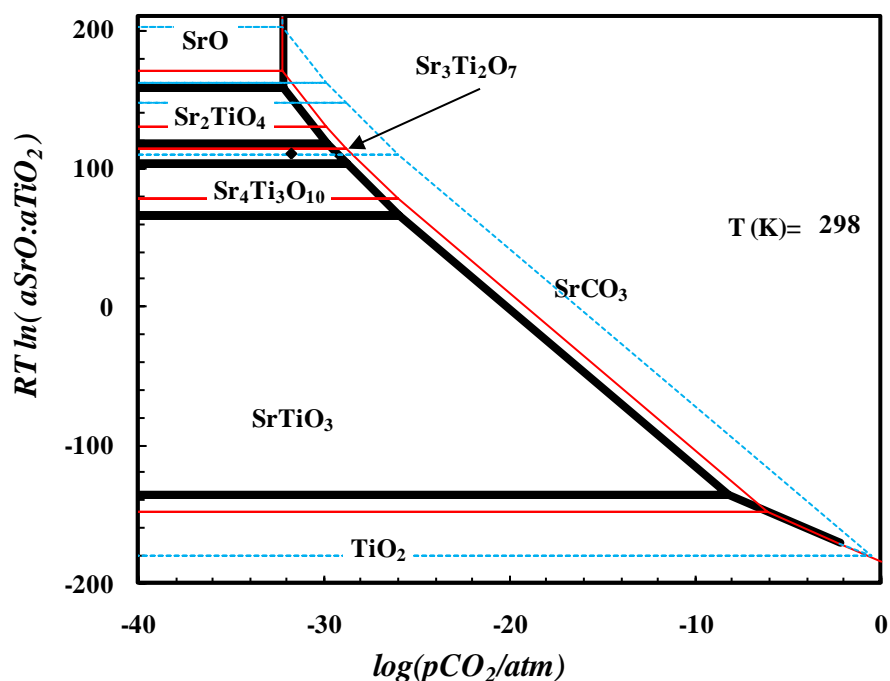


Figura 3.1 Diagrama de equilíbrio com base em previsões termodinâmicas para o sistema  $TiO_2-SrO-CO_2$  a 298K. Linhas a cheio de cor preta para previsões quando o precursor fornecedor de titânio é o rutilo, linhas a vermelho quando para o mesmo efeito é utilizada a anatase e diagrama com linhas a azul quando temos titânia amorfa.

### 3.3. Requisitos termodinâmicos para a mecanossíntese e a ativação mecânica

O diagrama de potencial químico à temperatura ambiente (Figura 3.1) prevê a coexistência de titanato de estrôncio com rutilo ou anatase para baixos valores de pressão parcial de dióxido de carbono, isto é, valores substancialmente inferiores aos conteúdos típicos de dióxido de carbono em ar (300-350ppm). Tal leitura permite inferir que não

ocorrerá formação de titanato de estrôncio por mecanossíntese a partir de misturas de pós de  $TiO_2$  (*rutilo*) +  $SrCO_3$  em ar, e que a substituição do rutilo por anatase será insuficiente para cumprir as condições termodinâmicas requeridas para que ocorra mecanossíntese à temperatura ambiente. No entanto, o diagrama prevê ainda uma possibilidade de ocorrência de mecanossíntese caso se utilize titânia amorfa como precursor. Realce-se, contudo, que a energia de amorfização será tão elevada quanto 32kJ/mol (Zhang and Banfield, 2002). De facto, estágios iniciais de mecanossíntese ou ativação mecânica apresentam usualmente uma gradual amorfização dos precursores, tal como revelado por difração de raios X. Contudo, estes efeitos dependem das condições de atrição, que até poderão provocar a transformação da anatase num polimorfo mais estável, como é o rutilo (Begin-Colin et al., 2000).

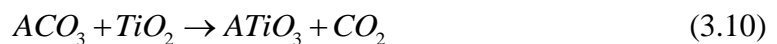
As previsões da Figura 3.2 fornecem também linhas orientadoras sobre a força motriz termodinâmica entre a titânia e o carbonato de estrôncio, após ativação mecânica. Por exemplo, a diferença entre o equilíbrio entre as duas fases  $SrCO_3/SrTiO_3$  e  $SrTiO_3/TiO_2$  (Figura 3.2) representa a combinação das diferenças do potencial químico geral para os componentes óxidos, isto é:

$$RT \ln \left( \frac{a_{SrO}''}{a_{TiO_2}''} \right) - RT \ln \left( \frac{a_{SrO}'}{a_{TiO_2}'} \right) = RT \ln \left( \frac{a_{SrO}''}{a_{SrO}'} \right) - RT \ln \left( \frac{a_{TiO_2}''}{a_{TiO_2}'} \right) = \Delta\mu_{SrO} - \Delta\mu_{TiO_2} \quad (3.8)$$

Então, podem considerar-se estas diferenças de potencial químico como a força motriz termodinâmica do processo. Note-se que os modelos cinéticos representativos de reações no estado sólido são usualmente relacionados com uma destas diferenças de potencial químico (Schmalzried, 1995, Frade, 1997). Por exemplo, a constante cinética para a formação controlada por difusão de uma espinela genérica de fórmula  $AB_2O_4$  com transporte preferencial pela espécie bivalente  $A^{2+}$  e por iões oxigénio pode ser relacionada com a diferença de potencial químico do óxido bivalente reagente, o que corresponde à alteração da energia livre de Gibbs  $\Delta\mu_{AO} = -\Delta G_R$  da reação total  $AO + B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$  (Schmalzried, 1995). De maneira análoga, pode assumir-se

$$\Delta\mu_{AO} = -\Delta G_R \quad (3.9)$$

para uma reação típica do género



onde  $\Delta G_R$  é a variação da energia livre de Gibbs para a reação total. Adicionalmente, o equilíbrio local da fase perovskite implica que  $d\mu_{AO} = -d\mu_{BO_2}$  e assim:

$$0,5(\Delta\mu_{AO} - \Delta\mu_{BO_2}) = 0,5\Delta RT \ln\left(\frac{a_{AO}}{a_{BO_2}}\right) = -\Delta G_R \quad (3.11)$$

Tal demonstra que os diagramas de potencial químico combinam informação do campo da estabilidade das fases e também conteúdo sobre a força motriz termodinâmica para a síntese de fases individuais. Por exemplo, a linha a tracejado na Figura 3.2 mostra a grandeza da força motriz do potencial químico para a reação entre a titânia e o carbonato de estrôncio a 400°C. De facto, a ativação mecânica é ainda necessária para ultrapassar limitações cinéticas, nomeadamente, para produzir partículas reativas devido às suas dimensões da ordem do nanómetro e à elevada quantidade de defeitos introduzidos.

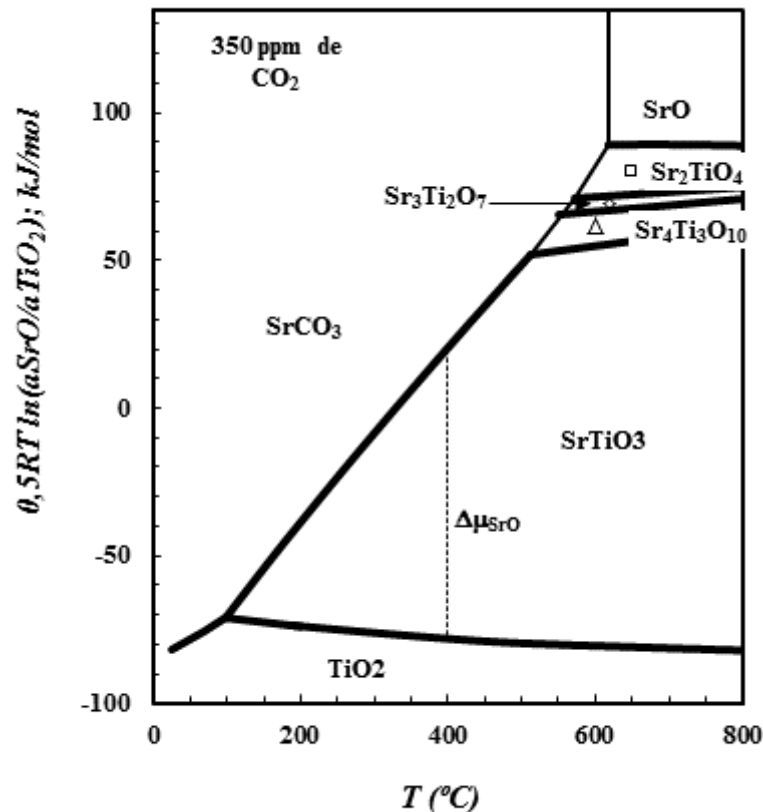


Figura 3.2 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico para o sistema SrO-TiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> a uma pressão parcial de dióxido de carbono de 3,5 × 10<sup>-4</sup> atm.

Cinéticas lentas podem impor limitações adicionais na formação de fases de titanatos mesmo por ativação mecânica. Por exemplo, Hungria e coautores (Hungria et al., 2002) não detetaram a formação de produtos de reação após tratamento térmico, a 250°C por um período de 12 horas, de uma mistura de pós de  $SrCO_3 + TiO_2$  ativados mecanicamente, e encontraram apenas traços de titanato de estrôncio ( $SrTiO_3$ ) após calcinarem os mesmos pós a 600°C por um período igual de 12 horas. Tenha-se em atenção que a dependência da temperatura provavelmente combina uma ativação do tipo de Arrhenius e também um crescimento gradual da força motriz termodinâmica, tal como ilustrado na Figura 3.2.

A Figura 3.3 combina previsões termodinâmicas para uma atmosfera rica em dióxido de carbono e condições de praticamente ausência de dióxido de carbono, tal como esperado para a mecanossíntese de misturas de  $TiO_2 + SrO$ . Realce-se que o conteúdo inicial de dióxido de carbono num reator fechado deve ser rapidamente exausto sem a formação de uma quantidade apreciável de carbonato de estrôncio, deslocando as correspondentes condições de equilíbrio ao longo da linha  $a \rightarrow a'$ . Então, pode assumir-se que o óxido de estrôncio (SrO) efetivamente impõe uma atmosfera pobre em dióxido de carbono e que as condições termodinâmicas requeridas para a formação de titanato de estrôncio à temperatura ambiente são obtidas. De facto, este efeito tampão pode ser perdido (Pavlovic et al., 2009), principalmente após longos períodos de ativação mecânica e se o reator é aberto e exposto à atmosfera ambiente.

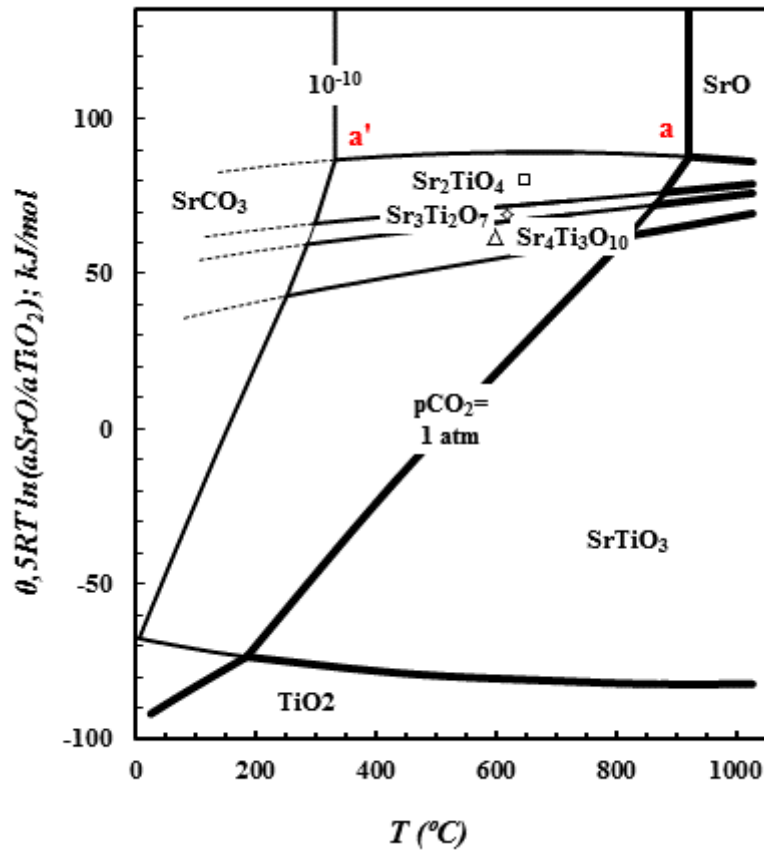


Figura 3.3 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico para o sistema  $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{CO}_2$ , apresentando condições para a formação de titanato de estrôncio e outras fases intermédias ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) às pressões parciais de dióxido de carbono de 1 atm (linhas a cheio) e de  $10^{-10}$  atm (linhas de menor espessura).

Outros resultados relatados por Hungria e coautores (Hungria et al., 2002) para o sistema  $\text{SrCO}_3/\text{TiO}_2 = 3/2$  estão substancialmente de acordo com os preditos pelo diagrama de potencial químico exibido na Figura 3.3, nomeadamente a coexistência de titanato de estrôncio com carbonato de estrôncio para temperaturas até cerca de  $800^\circ\text{C}$ , seguindo-se uma reação completa do carbonato de estrôncio para temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ . A Figura 3.3 também exhibe resultados consistentes com a transformação de titanato de estrôncio noutras fases do tipo Ruddlesden-Popper ( $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ). A pequena diferença de potencial químico ao longo do domínio da fase  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  poderá explicar as dificuldades de preparação deste material como fase única.



Os peróxidos são outros possíveis precursores das espécies alcalino-terrosas. Estes precursores decompõem-se nos óxidos correspondentes quando aquecidos a temperaturas relativamente baixas. Dado que são necessárias atmosferas bastante pobres em oxigénio para conseguir reduzir óxidos alcalino-terrosos ou a titânia nas correspondentes espécies metálicas pode assumir-se que somente o peróxido do alcalino-terroso sofre perdas de oxigénio de acordo com a seguinte reação:



Então, podem ser deduzidos os diagramas de equilíbrio para o correspondente sistema  $TiO_2 - SrO - O_2$  considerando um equilíbrio de 2 fases tal como mostrado na Tabela A. 2. Os dados termodinâmicos relevantes para o óxido e o peróxido de estrôncio podem ser encontrados na referência (Risold et al., 1996), e foram combinados com informação prévia para obter as alterações relevantes na energia livre de Gibbs e os resultantes diagramas de potencial químico (Figura 3.4). Neste caso, o diagrama de potencial químico prevê o aparecimento de diferentes fases de titanato de estrôncio em contacto com o peróxido de estrôncio, na sequência  $Sr_4Ti_3O_{10} \rightarrow Sr_3Ti_2O_7 \rightarrow Sr_2TiO_4$  quando a atmosfera muda de oxigénio puro para condições ligeiramente redutoras. Contudo, a força motriz termodinâmica para a formação de  $SrTiO_3$  é muito superior às forças motrizes termodinâmicas para a formação das outras fases  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ . Realce-se ainda que a atmosfera poderá ficar próxima de oxigénio puro por causa do aparecimento desta espécie gasosa resultado da reação entre a titânia e o peróxido de estrôncio; este fator também contribui para diminuir a força motriz para a formação de fases secundárias. Adicionalmente, reações assistidas mecanicamente são passíveis de progredir após o consumo completo do peróxido de estrôncio, pela reação entre fases do grupo  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  e titânia residual, assegurando que a composição final apresenta uma razão estequiométrica  $Sr/Ti = 1$ .

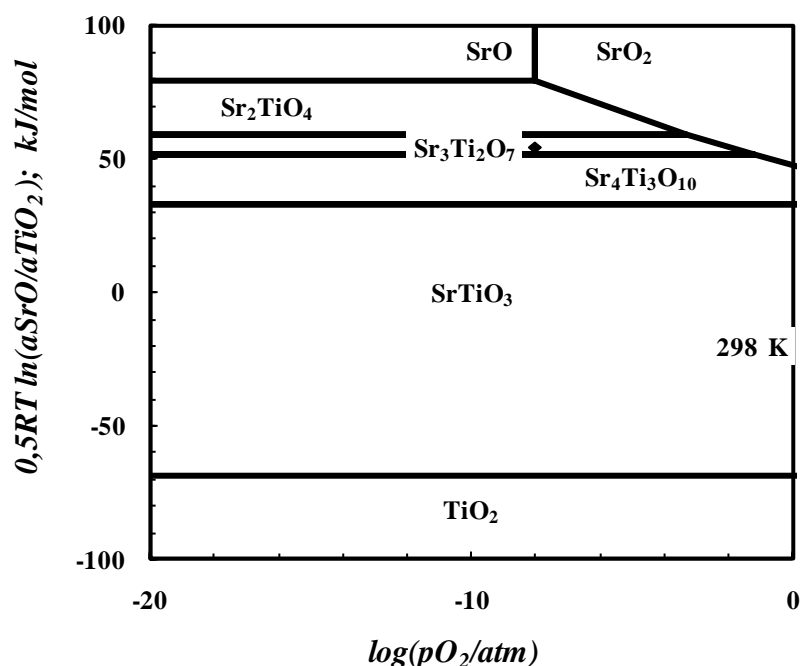


Figura 3.4 Diagramas de potencial químico descrevendo condições para a síntese de titanato de estrôncio e outras fases de titanatos (Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) a partir de misturas de titânia com peróxido de estrôncio à temperatura ambiente e função da pressão parcial de oxigênio.

A evolução dos diagramas de potencial químico com o aumento da temperatura é apresentada na Figura 3.5, para uma pressão parcial de oxigênio igual a 1atm. Estas previsões demonstram condições termodinâmicas favoráveis para a formação inicial de fases intermédias por reação da titânia com o peróxido de estrôncio ou com o óxido de estrôncio. Ainda assim, questões cinéticas são também passíveis de promover a reação imediata de fases intermédias de titanato com a titânia residual, excetuando possivelmente para os casos onde a composição geral se desvia significativamente da pretendida razão estequiométrica.

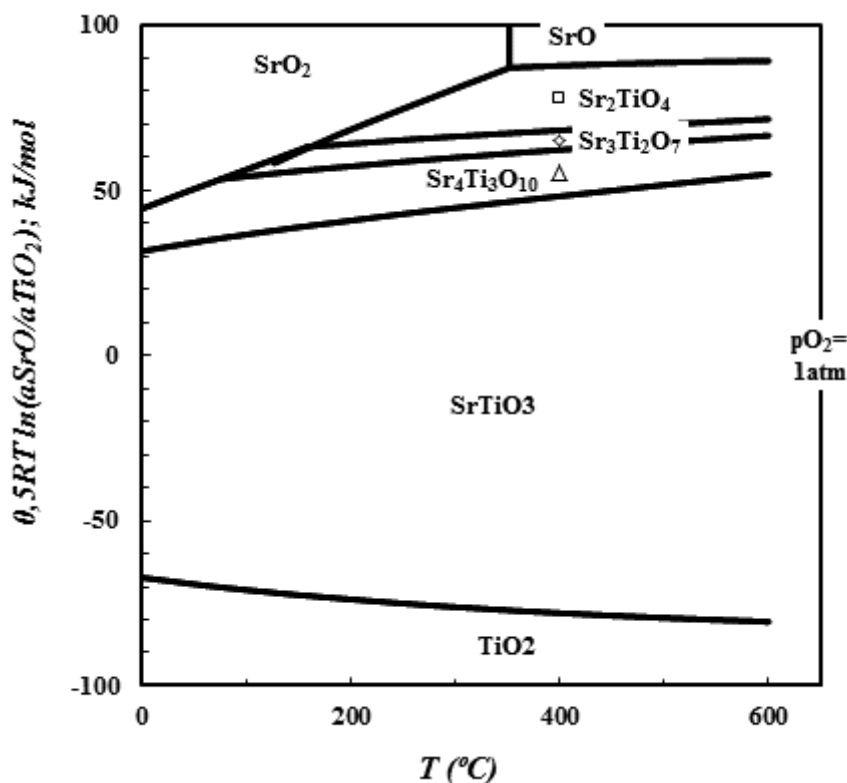


Figura 3.5 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico correspondente à síntese do titanato de estrôncio e outras fases intermédias ( $Sr_2TiO_4$ ,  $Sr_3Ti_2O_7$  e  $Sr_4Ti_3O_{10}$ ) a partir de  $TiO_2 - SrO_2$  numa atmosfera de oxigênio puro ( $pO_2=1\text{atm}$ ).

Os hidróxidos são outros possíveis precursores das espécies alcalino-terrosas. Estes precursores decompõem-se nos óxidos correspondentes quando aquecidos a temperaturas relativamente baixas. Dado que são necessárias atmosferas bastante pobres em oxigênio para conseguir reduzir óxidos alcalino-terrosos ou a titânia nas correspondentes espécies metálicas pode assumir-se que somente o hidróxido do alcalino-terroso sofre perdas de oxigênio de acordo com a seguinte reação:



Então, podem ser deduzidos os diagramas de equilíbrio para o correspondente sistema  $TiO_2 - SrO - H_2O$  considerando um equilíbrio de 2 fases tal como mostrado na Tabela A. 3. Os dados termodinâmicos relevantes para o óxido e o hidróxido de estrôncio podem ser encontrados na referência (Risold et al., 1996), e foram combinados com

informação prévia para obter as alterações relevantes na energia livre de Gibbs e os resultantes diagramas de potencial químico (Figura 3.6).

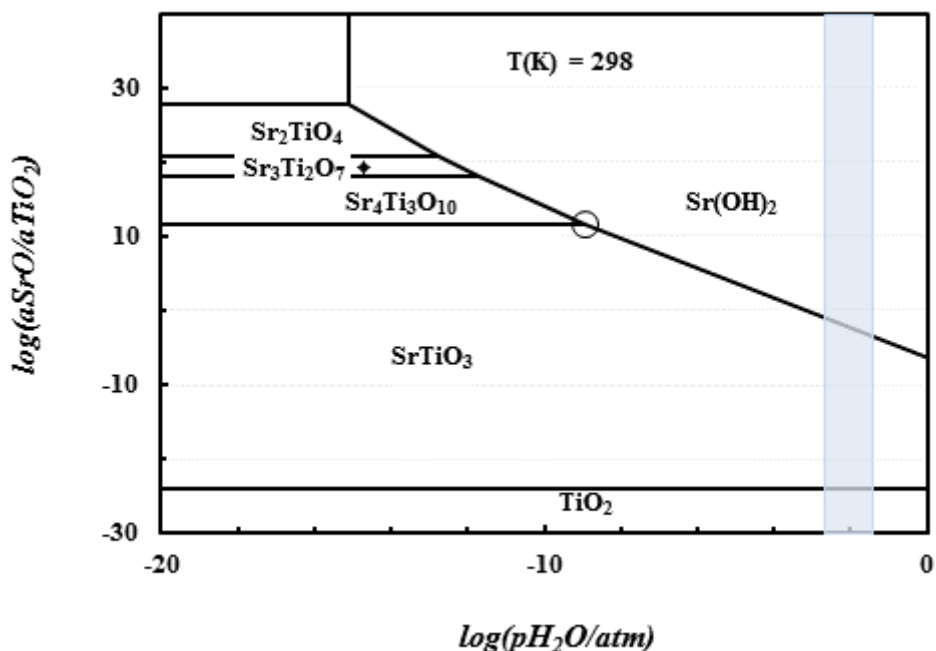


Figura 3.6 Diagramas de potencial químico descrevendo condições para a síntese de titanato de estrôncio e outras fases de titanatos (Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) a partir de misturas de titânia com hidróxido de estrôncio à temperatura ambiente e função da pressão de vapor de água.

A zona sombreada representa os valores típicos de pressão de vapor de água na atmosfera. De referir que durante a mecanossíntese é crível que o valor de pressão seja superior resultado da decomposição do hidróxido de estrôncio. Um aumento da pressão de vapor de água faz decrescer a apetência para a formação de titanato de estrôncio mas nunca será suficiente para inibir a reação, segundo o diagrama exibido na Figura 3.6. Para atmosferas mais secas, é expectável a formação de fases de titanato de estrôncio com razões estequiométricas  $Sr/Ti$  superiores a 1, tal como já estimado noutros sistemas. A sequência que ocorrerá será a  $Sr_4Ti_3O_{10} \rightarrow Sr_3Ti_2O_7 \rightarrow Sr_2TiO_4$  quando a atmosfera muda para condições de menos humidade. Contudo, tal não será óbice à formação de titanato de estrôncio (SrTiO<sub>3</sub>) por reação dessas fases com a titânia remanescente uma vez que a força

motriz termodinâmica para a formação de  $\text{SrTiO}_3$  é muito superior às forças motrizes termodinâmicas para a formação das outras fases  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ .

A evolução dos diagramas de potencial químico com o aumento da temperatura é apresentada na Figura 3.7, para pressões parciais de vapor de água iguais a 0,03 e 0,1 atm. Estas previsões demonstram condições termodinâmicas favoráveis para a formação inicial de fases intermédias por reação da titânia com o hidróxido de estrôncio ou com o óxido de estrôncio. Ainda assim, questões cinéticas são também passíveis de promover a reação imediata de fases intermédias de titanato com a titânia residual, excetuando possivelmente para os casos onde a composição geral se desviar significativamente da pretendida razão estequiométrica. É expectável que a formação de titanato de estrôncio ocorra com maior facilidade em atmosferas com menor teor de vapor de água. Nesse sentido, qualquer tratamento prévio com o intuito de reduzir o teor de água, no hidróxido de estrôncio octa-hidratado, por exemplo, deverá ter significativa importância no desenvolvimento da reação de mecanossíntese.

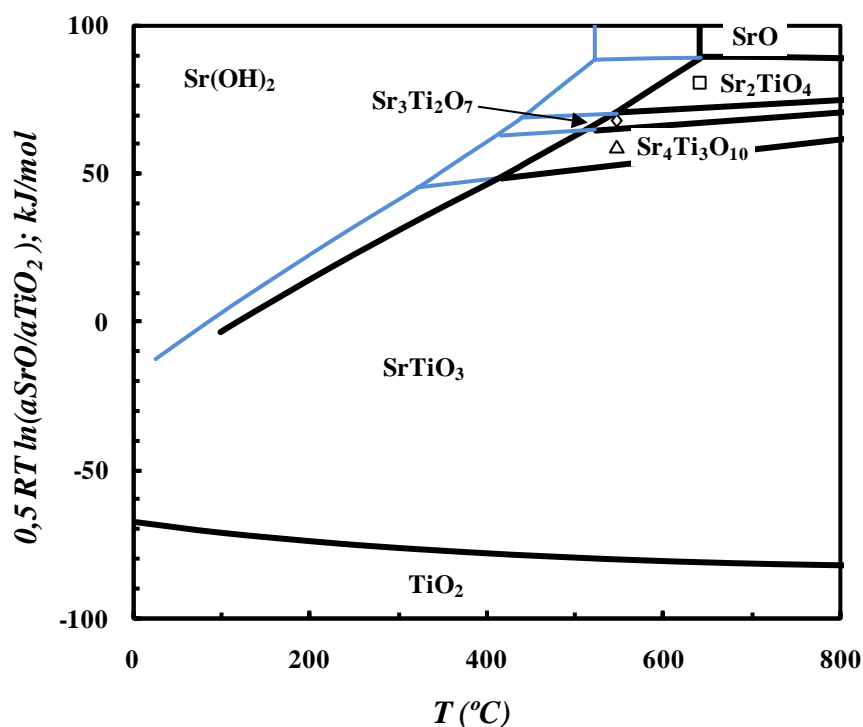


Figura 3.7 Dependência da temperatura do diagrama de potencial químico correspondente à síntese do titanato de estrôncio e outras fases intermediárias (Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) a partir de TiO<sub>2</sub> – Sr(OH)<sub>2</sub> numa atmosfera com pH<sub>2</sub>O = 0,03 atm (linhas a azul), representativa de condições de humidade típicas do ar, ou numa atmosfera de pH<sub>2</sub>O = 0,1 atm (linhas a preto).

### 3.4. Caracterização dos materiais processados por mecanossíntese

Foram utilizados a titânia com carbonato de estrôncio ou peróxido de estrôncio ou hidróxido octa-hidratado de estrôncio (TiO<sub>2</sub> + SrCO<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub> + SrO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> + Sr(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) como precursores alternativos para a mecanossíntese de titanato de estrôncio (SrTiO<sub>3</sub>), utilizando anatase (Aldrich, 99,8% de pureza) combinada nas correspondentes quantidades estequiométricas com carbonato de estrôncio (Aldrich, 99,9% de pureza), peróxido de estrôncio (Aldrich, 99,8% de pureza) ou hidróxido octa-hidratado de estrôncio (Alfa Aesar, 99% de pureza).

### 3.4.1 Pós não sujeitos a tratamento térmico

Foram encontradas pequenas frações de carbonato ou hidróxido de estrôncio no peróxido de estrôncio e pequenas quantidades de carbonato no hidróxido de estrôncio em análises de termogravimetria (Figura 3.8). Por este facto, o carbonato revelar-se-á o mais adequado para ser utilizado na preparação de amostras com composição estequiométrica mais controlada dado ser a forma mais estável de fornecer o estrôncio. Destaque-se ainda que as oito moléculas de água do hidróxido octa-hidratado de estrôncio são removidas até temperaturas de 150°C, o hidróxido decompõem-se cerca dos 500-600°C e o carbonato só começa a sua transformação em óxido de estrôncio para temperaturas superiores a 800°C. Note-se ainda que as análises térmicas do hidróxido e do peróxido sugerem a coexistência de uma pequena fração de carbonato, como se depreende das perdas adicionais na gama de temperaturas onde ocorre decomposição do carbonato.

Composições com adição de dador ( $SrTi_{1-x}Nb_xO_{3+\delta}$ ) foram também preparadas a partir de misturas de pós de anatase, peróxido de estrôncio e óxido de nióbio (*Merck*, pureza 99+,  $Nb_2O_5$ ). A mecanossíntese ou ativação mecânica destas misturas foi realizada em moinhos de bolas planetários (*Retsch* PM200) a 650rpm ou 350rpm, em cubas de zircónia (*Retsch*) utilizando como material moente bolas também de zircónia (*Tosoh Co.*). A razão entre a quantidade de pó e a quantidade de bolas utilizada, de primordial importância para a eficácia da operação (Suryanarayana, 2001), foi de 1:10, e a moagem foi realizada em séries de 5 minutos a moer com 5 minutos de interrupção para permitir algum arrefecimento da cuba e reverter a direção de rotação. A identificação de fases foi feita recorrendo à difração de raios X, tendo sido usado um difractor *Rigaku* Geigerflex D/Max B que utiliza uma radiação  $Cu\ K\alpha$  (num intervalo de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e uma velocidade de varrimento de  $3^\circ/\text{min}$ ). A presença de reagentes residuais (isto é, carbonato ou peróxido de estrôncio) após a realização da ativação mecânica ou mecanossíntese foi avaliada recorrendo à termogravimetria, durante o aquecimento em ar, com taxas de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

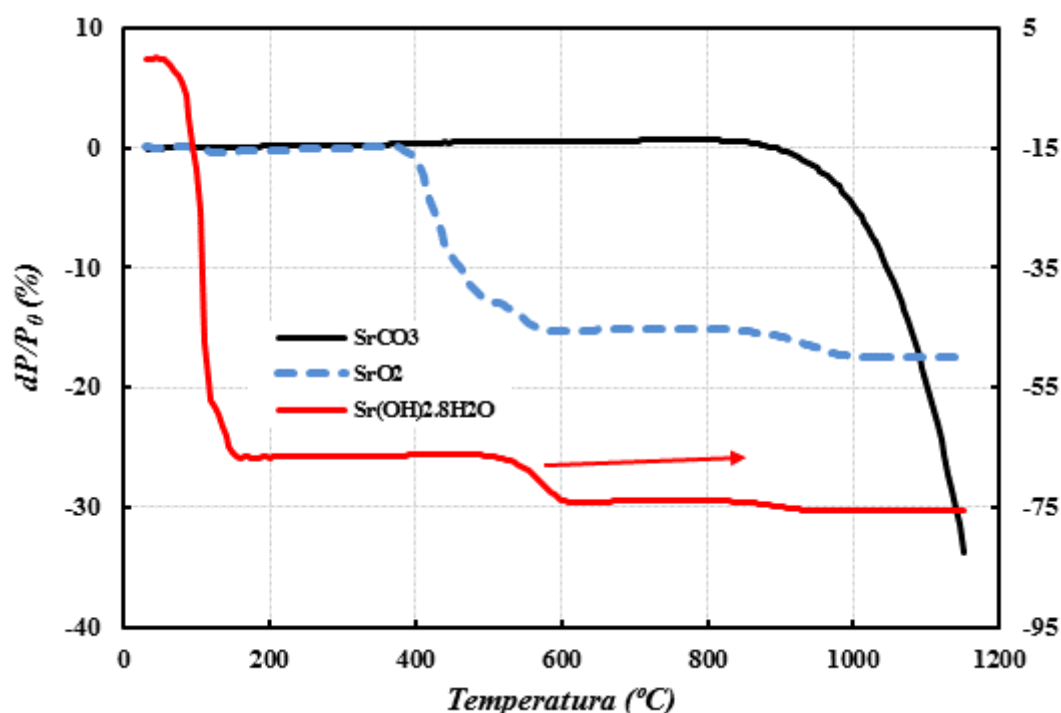


Figura 3.8 Análises termogravimétricas realizadas aos precursores fornecedores de óxido de estrôncio.

A Figura 3.9 confirma a rápida formação de titanato de estrôncio a partir de uma mistura de  $TiO_2 + SrO_2$ , estando assim de acordo com as previsões termodinâmicas que indicavam que o peróxido de estrôncio seria um eficaz precursor alcalino-terroso. De facto, o aparecimento de titanato de estrôncio é logo evidente ao fim de apenas 1 hora de moagem, muito provavelmente combinando uma elevada força motriz termodinâmica com uma fácil amorfização dos pós precursores. As intensidades dos principais picos observados por difração de raios X continuam a aumentar de intensidade mesmo após o desaparecimento dos picos correspondentes aos precursores, o que sugere um aumento da cristalinidade da fase titanato de estrôncio e/ou ocorrência de maior reação proveniente dos precursores amorfos.

O diagrama de potencial químico (Figura 3.5) sugere a formação de  $Sr_4Ti_3O_{10}$  à temperatura ambiente. Então, não se poderá excluir a coexistência desta fase com o titanato de estrôncio, especialmente porque o pico principal (110) desta última fase é distintamente assimétrico e algo alargado para ser dissociado da presença de reflexões correspondentes às fases RP, tais como as de  $Sr_4Ti_3O_{10}$  e/ou  $Sr_3Ti_2O_7$ . Realce-se ainda que a concomitância das fases  $SrTiO_3$  e  $Sr_3Ti_2O_7$  já tinha sido encontrada aquando do aquecimento de misturas



de pós de titânia e carbonato de estrôncio ativadas mecanicamente a temperaturas moderadas (Hungria et al., 2002).

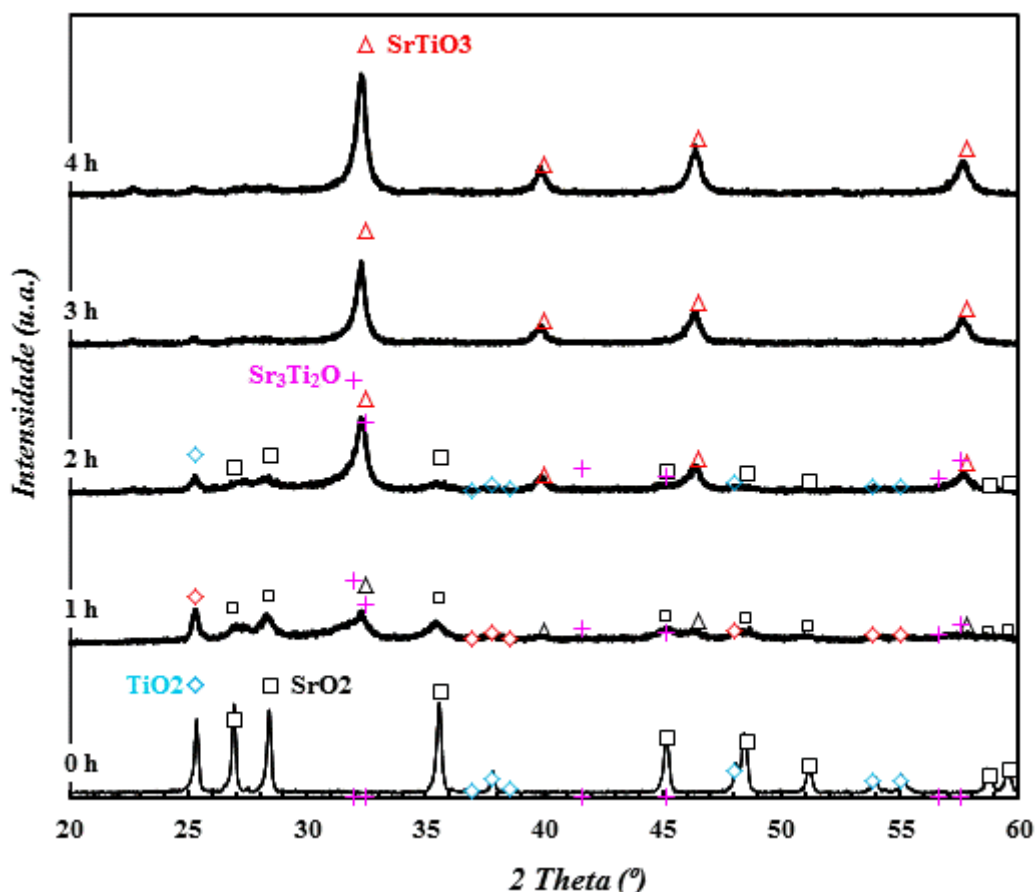


Figura 3.9 Resultados de difração de raios X de uma mistura de pós de  $TiO_2 + SrO_2$  antes e depois de sofrer ativação mecânica a 650rpm por períodos de 1, 2, 3 e 4 horas. Os ângulos das principais reflexões da fase  $Sr_3Ti_2O_7$  (cruzes) estão também assinalados para enfatizar a ideia da possibilidade da existência de traços desta.

A anatase e o peróxido de estrôncio são também precursores adequados para a preparação de materiais à base de  $SrTiO_3$ , isto é, com ligeiras alterações na composição, como é o caso de materiais com adição de dador, caso do material de composição nominal  $SrTi_{0,95}Nb_{0,05}O_{3+\delta}$  (Figura 3.10). Neste caso, a substituição parcial de  $Nb^{5+}$  por  $Ti^{4+}$  poderá causar significativas alterações na razão de atividades  $a_{SrO} : a_{TiO_2}$ , tal como o surgimento de precipitados de fases ricas em óxido de estrôncio (SrO) e, então, criação de lacunas na posição A da rede da perovésquite (Abrantes et al., 1999b). Em ar, é esperada que a

compensação da alteração da carga, devida à substituição do titânio por nióbio, seja feita pela criação de lacunas na posição A da perovesquite, assumindo que os precipitados ricos em SrO correspondem a fases do tipo RP (Ruddlesden-Popper), e tal é descrito da seguinte forma:

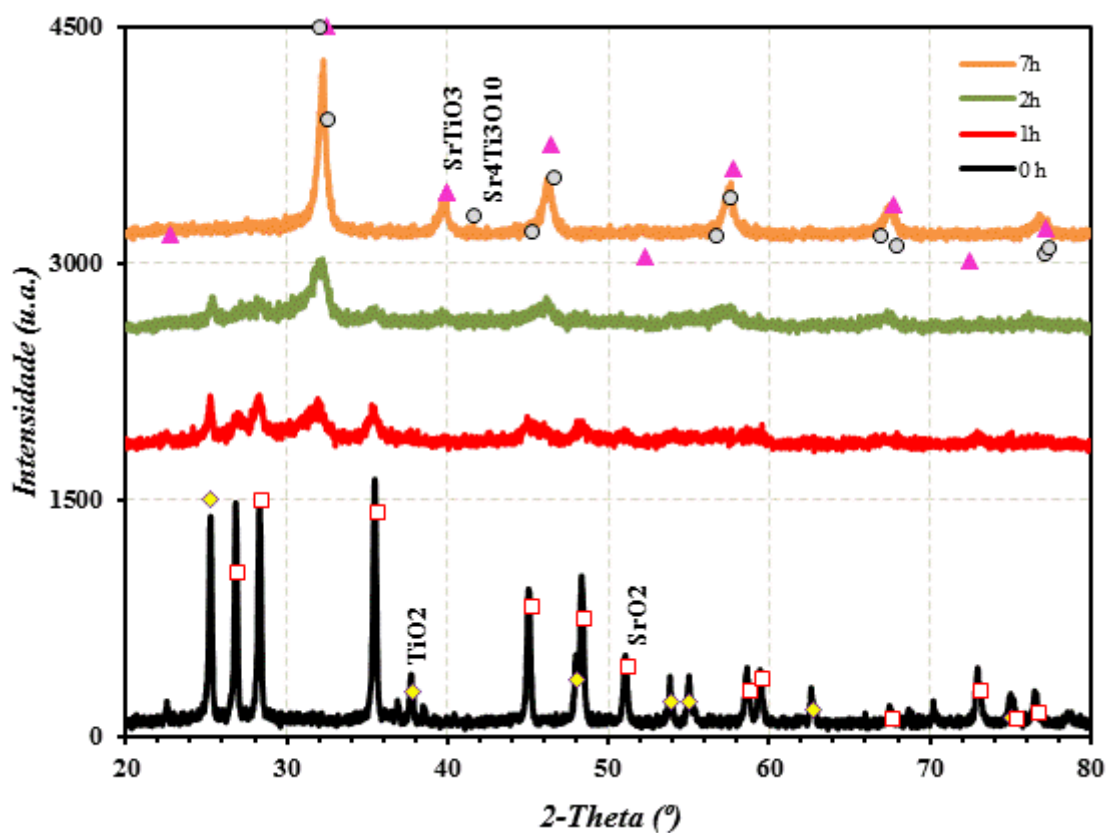
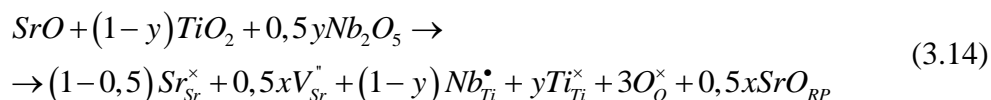


Figura 3.10 Difratoogramas de raios X da mistura inicial  $\text{TiO}_2 + \text{SrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$  (5% molar) antes e após ativação mecânica por períodos de 1, 2 e 7 horas.

O diagrama de potencial químico para o sistema  $\text{TiO}_2 - \text{SrO} - \text{CO}_2$  (Figura 3.1) sugere que não ocorrerá mecanossíntese de titanato de estrôncio à temperatura ambiente combinando carbonato de estrôncio com rutilo ou anatase. Tal inibição termodinâmica é prevista para temperaturas até  $100^\circ\text{C}$  em contacto com ar atmosférico, ou seja, concentrações de dióxido de carbono compreendidas entre 300-350ppm, e até temperaturas

inferiores a 200°C quando em contacto com atmosferas puras de dióxido de carbono (Figura 3.3). E diversos autores revelam não conseguir a obtenção de  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  quando utilizam como fornecedor de óxido de estrôncio o respetivo carbonato (Berbenni et al., 2001a) ou incapacidade na formação de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  quando recorrem ao referido precursor (Hungria et al., 2002). No entanto, os resultados apresentados na Figura 3.8 indicam claramente a formação de titanato de estrôncio a partir de misturas de anatase com carbonato de estrôncio. Analogamente, investigações recentes sobre a mecanossíntese de titanato de cálcio a partir de anatase e carbonato de cálcio (Wieczorek-Ciurowa et al., 2010, Palaniandy and Jamil, 2009) contradizem a prevista inibição termodinâmica. No entanto, as Figuras 3.1-3.3 podem ainda fornecer as explicações para esta aparente contradição, nomeadamente tendo em conta que a amorfização dos precursores pode suprimir essa inibição termodinâmica. De facto, a síntese dos produtos de reação é precedida pela amorfização dos precursores, tal como demonstrado por difração de raios X (Figura 3.11). Adicionalmente, tempos de moagem relativamente longos podem produzir um significativo aquecimento, especialmente se forem utilizadas condições experimentais com razão massa de bolas/massa de material a moer elevada, e períodos de moagem até a interrupção para arrefecimento relativamente longos, tal como indicado na referência (Wieczorek-Ciurowa et al., 2010).

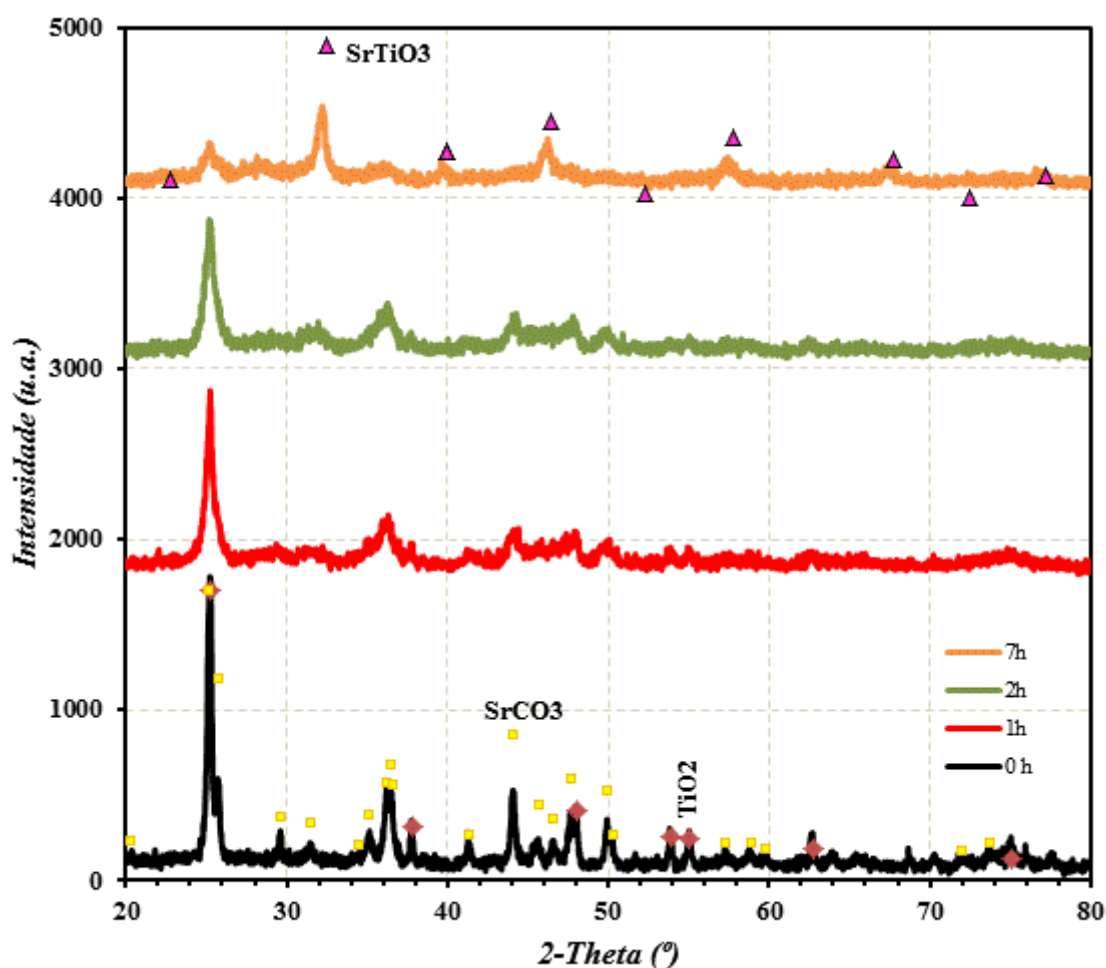


Figura 3.11 Difratoigramas de raios X da mistura inicial de TiO<sub>2</sub> (anatase) + SrCO<sub>3</sub> e após ativação mecânica a 650rpm por períodos de 1, 2 e 7 horas.

Foram utilizadas análises termogravimétricas com o intuito de confirmar que uma significativa parte de carbonato de estrôncio foi convertida durante a ativação mecânica da mistura  $TiO_2 + SrCO_3$ , resultados apresentados na figura seguinte. Adicionalmente a perdas observadas numa fase inicial, até 150°C, provavelmente devidas à perda de humidade adsorvida, são perfeitamente distinguíveis diferentes tendências para intervalos de temperatura inferiores e superiores a 620°C. De facto, a decomposição do carbonato residual pode ser um processo complexo, tal como mostrado na Figura 3.1, provavelmente evoluindo de mais formação de titanato de estrôncio a partir dos reagentes amorfos ( $TiO_2 + SrCO_3 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$ ) para a decomposição direta em óxido de estrôncio a mais altas temperaturas ( $SrCO_3 \rightarrow SrO + CO_2$ ). A perda total de peso sugere que o conteúdo de

carbonato de estrôncio residual será de cerca de 82%, provavelmente em estado amorfo dada a baixa intensidade dos seus picos por análise por difração de raios X (Figura 3.11). Note-se ainda que a própria amostra obtida a partir de peróxido sugere uma primeira decomposição de vestígios de peróxido e depois perdas ainda mais significativas na gama de temperaturas típica da decomposição de  $\text{SrCO}_3$ .

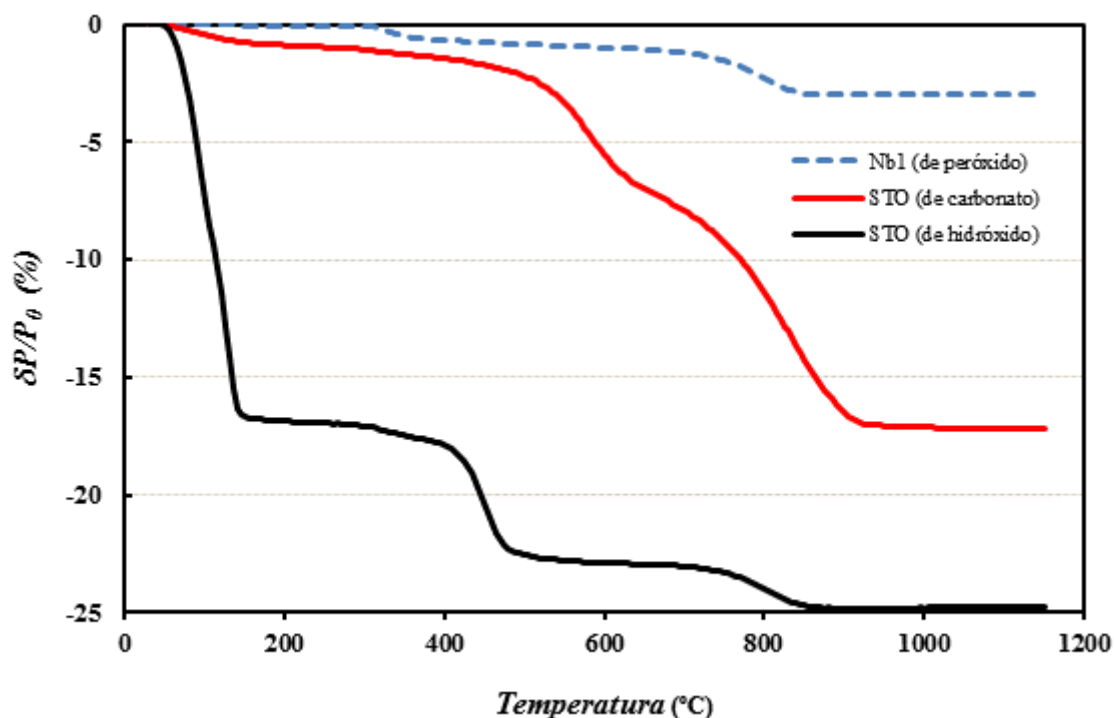


Figura 3.12 Termogravimetria de pós mecanicamente ativados obtidos por misturas iniciais de  $\text{TiO}_2 + \text{SrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$  e  $\text{TiO}_2 + \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , após moagem a 650rpm por um período de 7 horas.

A Figura 3.12 também mostra reação incompleta por mecanossíntese quando como precursores são utilizados o peróxido de estrôncio e a anatase. Neste caso, a decomposição dos reagentes residuais ocorre em duas fases principais, sugerindo a decomposição do peróxido de estrôncio residual a temperaturas de cerca 300-400°C e posteriormente a deposição do carbonato de estrôncio a cerca de 750-850°C. Realce-se que o reagente inicial peróxido de estrôncio estará longe de ser uma fase pura dado que conterà uma fração significativa de carbonato de estrôncio. Pelo valor das perdas de peso observadas estima-se

que a conversão durante a mecanossíntese atingiu um valor muito significativo de 81%, com cerca de 8% de peróxido de estrôncio e aproximadamente 11% de carbonato de estrôncio residuais. A % de reagentes residuais após moagem de elevada energia é ainda mais elevada no caso de hidróxido de estrôncio, como se verá adiante.

A velocidade de amorfização de misturas de anatase com carbonato de estrôncio é menor quando se diminui a velocidade de rotação do moinho, e não é conseguida mesmo após um tempo de moagem de 42 horas a 350rpm (Figura 3.13). Por isso, esta velocidade de rotação do moinho é insuficiente para ultrapassar inibições termodinâmicas. Note-se que existem ainda incertezas quanto ao aparecimento de titanato de estrôncio, mesmo após 42 horas de moagem, uma vez que só com o gráfico extraordinariamente ampliado, inserção da Figura 3.13, para 2-theta igual a 32,424°, onde se situa o pico do titanato de estrôncio (110) de maior intensidade, se consegue visualizar uma pequena bossa. A principal diferença entre os resultados apresentados nas Figuras 3.11 e 3.13 é, portanto, devida há capacidade de obtenção de suficiente amorfização dos precursores. Menos energia envolvida durante a moagem é claramente insuficiente para conseguir a amorfização dos precursores e suprimir assim a barreira termodinâmica.

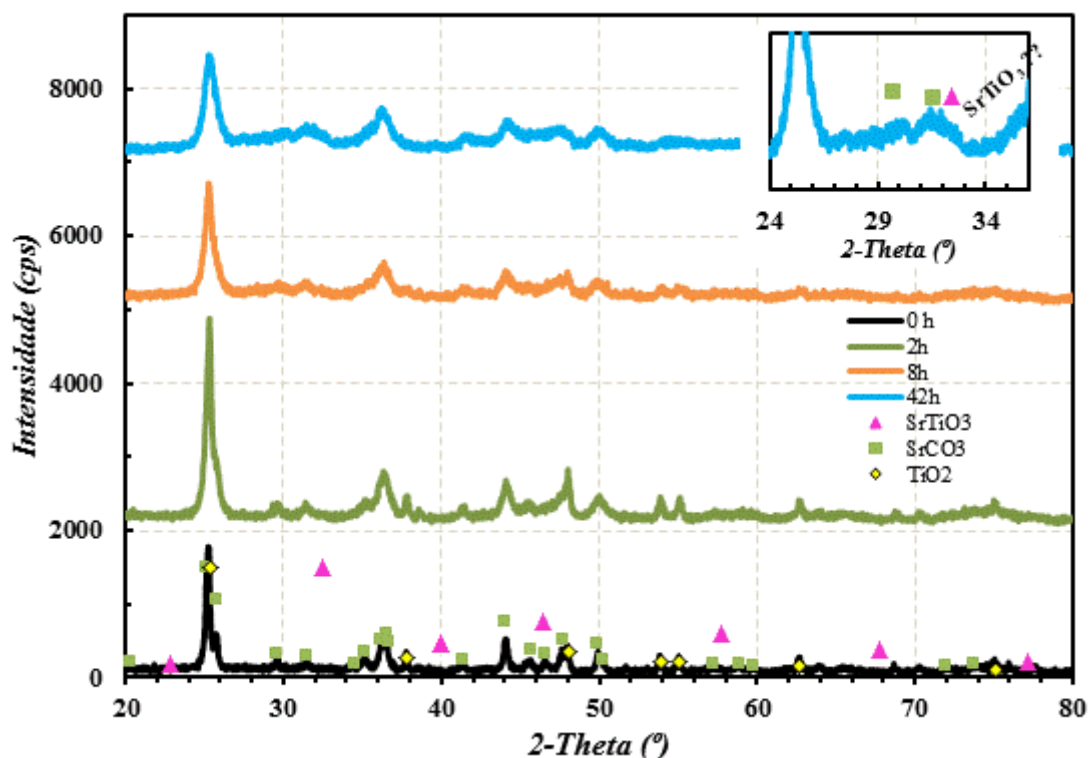


Figura 3.13 Difratoogramas de raios X após ativação mecânica a 350rpm de misturas de pós de anatase com carbonato de estrôncio, para 0, 2, 8 e 42 horas de moagem.

A moagem a 350rpm é ainda suficiente para promover a mecanossíntese de misturas de peróxido de estrôncio com anatase, tal como ilustrado na Figura 3.14. Neste caso, a reação é termodinamicamente favorável (Figura 3.5), e a progressão da reação é fundamentalmente dependente da capacidade em transmitir suficiente energia para ultrapassar limitações cinéticas. Realce-se que o início da formação de titanato de estrôncio é já claramente visível após 8 horas de ativação mecânica, sendo também notório para este tempo de moagem que o peróxido de estrôncio já amorfizou totalmente, e que com 42 horas de moagem a conversão da mistura em titanato de estrôncio é já massiva.

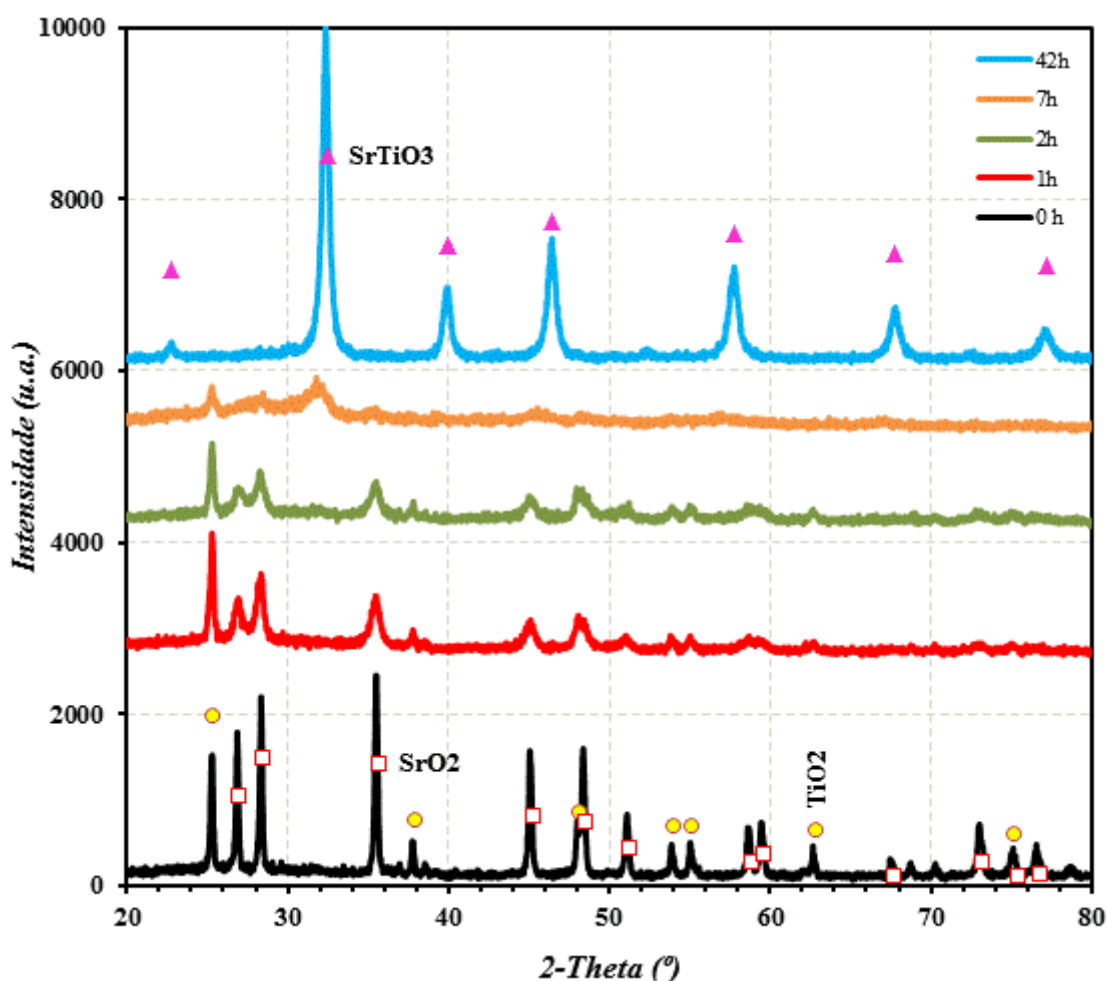


Figura 3.14 Difractogramas de raios X de misturas de pós de TiO<sub>2</sub> (anatase) + SrO<sub>2</sub> após ativação mecânica a 350rpm, para tempos de 0, 1, 2, 7 e 42 horas de moagem.

A utilização de hidróxido octa-hidratado de estrôncio como precursor para a produção de titanato de estrôncio não se revela uma opção acertada contrariando as expectativas geradas pelas previsões termodinâmicas. De facto, é relativamente pouco perceptível a produção de titanato de estrôncio para 7 horas de moagem, contrariamente ao observado quando o precursor fornecedor de estrôncio era o carbonato ou o peróxido do mesmo. Uma das possíveis justificações reside no facto de não se verificar uma amorfização assinalável neste sistema. Mesmo após 7 horas de moagem são perfeitamente nítidos os picos correspondentes à titânia e ao hidróxido de estrôncio, Figura 3.15. Deste modo, será mais complicada a ocorrência da mecanossíntese, tal como referido anteriormente, e a não amorfização estará dependente do novo precursor utilizado, dado ter sido a única alteração introduzida no processo de moagem de elevada energia. Um dos



possíveis problemas pode residir no teor de água presente no processo. Alguns autores recomendam a ativação mecânica em condições de humidade “nula” para a obtenção de melhores resultados (El Briak-BenAbdeslam et al., 2008). Com o desígnio de corrigir este problema, o hidróxido de estrôncio foi calcinado a 300°C, sendo retirado diretamente do forno para a cuba de moagem, tentando assim prevenir uma possível carbonatação ou hidratação indesejada do mesmo. De facto, verificaram-se melhorias (Figura 3.16), tanto na produção de titanato de estrôncio como no grau de amorfização obtido para os precursores, parâmetros que certamente não se devem dissociar. Contudo, os resultados obtidos ficam significativamente aquém dos atingidos quando era utilizado o peróxido de estrôncio, não se revelando este precursor como o mais adequado.

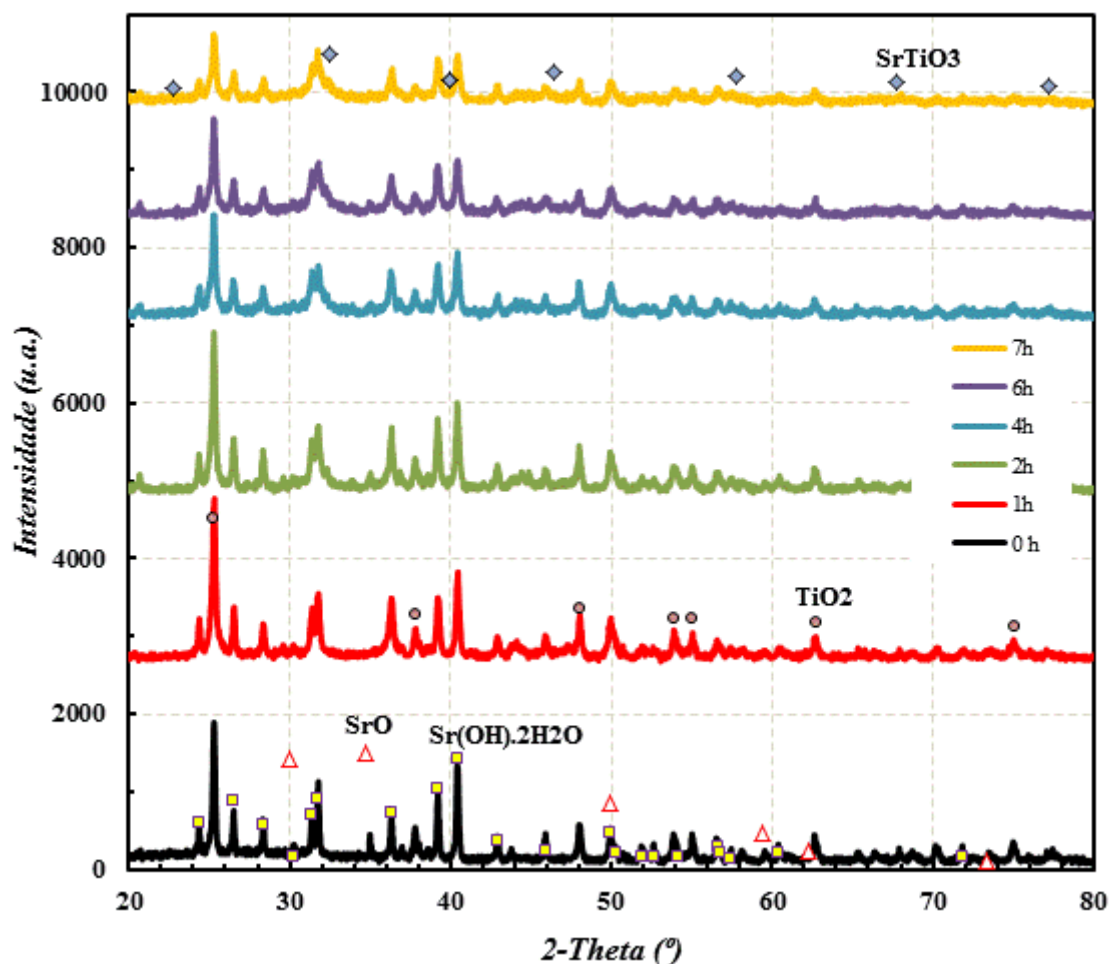


Figura 3.15 Difrátogramas de raios X de misturas de pós de TiO<sub>2</sub> (anatase) + Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O após ativação mecânica a 650rpm, para tempos de 0, 1, 2, 4, 6 e 7 horas de moagem. O octa-hidróxido de estrôncio sofreu uma pré-secagem por um período de 6 horas a 110°C.

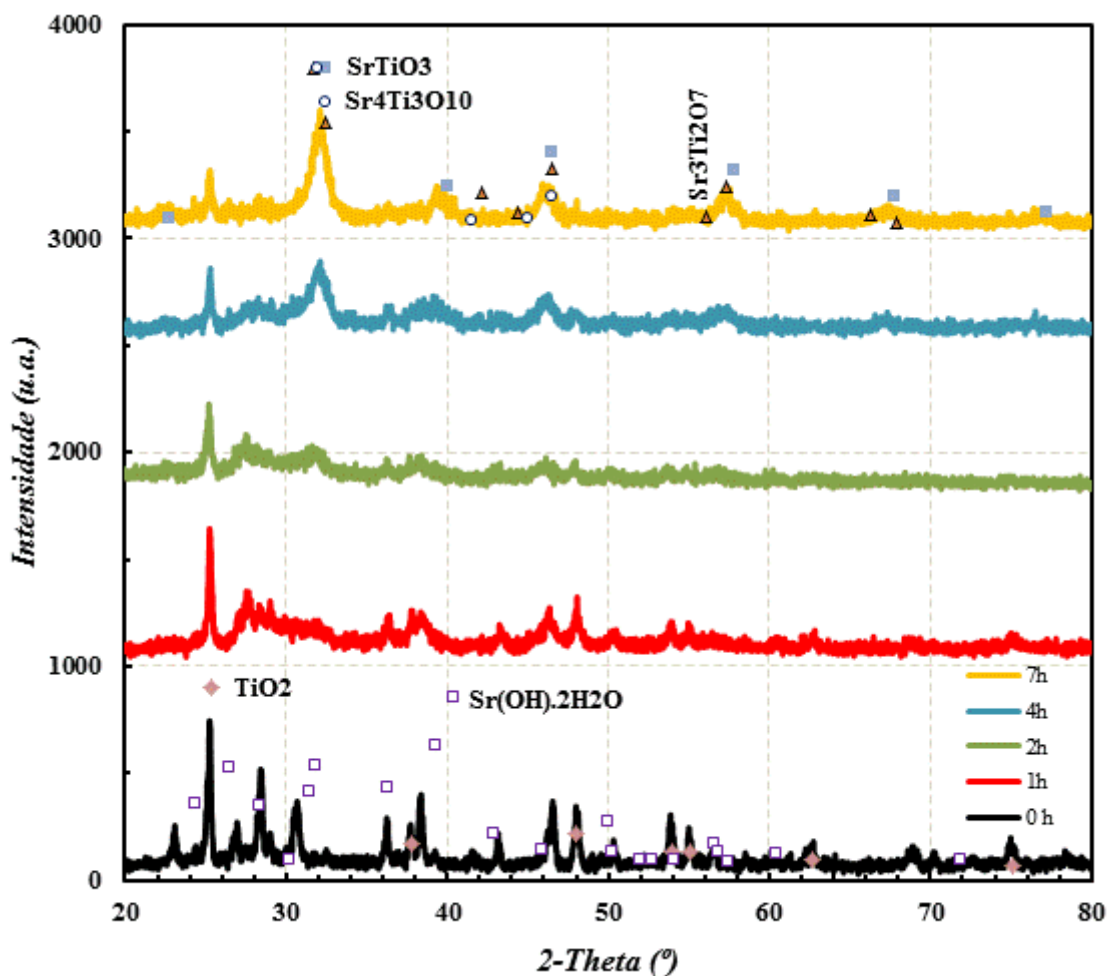


Figura 3.16 Difractogramas de raios X de misturas de pós de TiO<sub>2</sub> (anatase) + Sr(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O após ativação mecânica a 650rpm, para tempos de 0, 1, 2, 4 e 7 horas de moagem. O octa-hidróxido de estrôncio sofreu uma pré-secagem por um período de 3 horas a 300°C.

Por termogravimetria (Figura 3.12), e fazendo idêntica comparação com o já apresentado para outros reagentes, verifica-se elevada perda de peso, incluindo perdas de peso mais significativas nos pós, após 7 horas de moagem, produzidos recorrendo à utilização de hidróxido de estrôncio, estimando-se uma baixa percentagem de conversão em titanato de estrôncio de cerca de 11%, remanescendo ainda cerca de 10% de carbonato de estrôncio e cerca de 79% de hidróxido de estrôncio.

### 3.4.2 Após tratamento térmico

Dada a incompleta reação dos precursores durante o processo de mecanossíntese, com maior evidência para os pós resultantes da mecanossíntese de misturas de anatase com hidróxido ou carbonato de estrôncio, poderá ser necessária uma calcinação com o intuito de promover o aparecimento do titanato de estrôncio sob a forma de perovesquite. Com uma reação típica de estado sólido, esta operação decorre a temperaturas de cerca de 1100–1200°C por períodos elevados de tempo de aproximadamente 15 horas. Com os pós obtidos por mecanossíntese, de reduzida dimensão, pretende-se que tal seja possível a temperaturas bastante inferiores para que não ocorra crescimento de grão e/ou aumento do tamanho das partículas, o que arruinaria quase grande parte das vantagens que poderiam resultar do fabrico de pós de grão muito fino (Xue et al., 2000b), e se consigam produzir, por esse motivo, pós de mais elevada reatividade que permitam a obtenção de dispositivos com melhores aptidões para o desempenho, nomeadamente com tempos de resposta adequados, como sensores resistivos de oxigénio. Há, no entanto, o inconveniente de ocorrerem mais facilmente aglomerados em pós extremamente finos (Stojanovic et al., 2003) o que pode por outra via complicar a obtenção de amostras com grão fino e regular.

Analisando os pós calcinados a 665°C provenientes da moagem com moinhos de bolas de elevada energia dos precursores hidróxido de estrôncio e anatase, verifica-se um elevado número de fases presentes, Figura 3.17. De fato, com estas condições de calcinação, a quantidade de perovesquite ainda não é significativa e estão presentes em abundância fases como a anatase, um dos precursores utilizados, óxido de estrôncio e carbonato de estrôncio, fases de maior estabilidade resultantes do precursor fornecedor de estrôncio ainda não combinado, e ainda uma fase *Ruddlesden-Popper* ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ) como produto de reação intermédio entre os precursores e a pretendida perovesquite. É significativa a alteração observada quando se incrementam cerca de 50°C na temperatura de calcinação e se introduz um patamar de 12 horas. Nestas condições, a quantidade de titanato de estrôncio sob a forma de perovesquite é claramente dominante e a presença de segundas fases reduz-se drasticamente. No entanto, a ocorrência de segundas fases, basicamente as já observadas com a calcinação a 665°C, continua a ser não desprezável. Quando o tratamento térmico é realizado a 1150°C a intensidade dos picos da perovesquite tem um elevadíssimo incremento e não se verifica nenhum indício da presença de segundas fases. Contudo, a utilização de temperaturas mais elevadas para este tratamento térmico

tem como possível inconveniente o crescimento dos grãos obtidos por mecanossíntese limitando o seu potencial de utilização.

Já quando é utilizado o peróxido como fornecedor de estrôncio, a calcinação a 700°C promove a reação praticamente completa em titanato de estrôncio existindo em quantidades perfeitamente residuais a presença de anatase como segunda fase, Figura 3.18. Deste modo, é particularmente evidente que a utilização de peróxido de estrôncio como precursor comparativamente à utilização de hidróxido de estrôncio é manifestamente a escolha mais acertada.

A utilização de carbonato de estrôncio como precursor, não apresentando os melhores resultados na fase de mecanossíntese, revela-se, no entanto, promissora quando se analisam os resultados da calcinação. A uma baixa temperatura de calcinação de 700°C já se obtém fundamentalmente titanato de estrôncio, sob a forma de perovesquite, evidenciando prontamente uma elevada cristalinidade, Figura 3.19. Contudo, é evidente a presença de uma segunda fase, o carbonato de estrôncio. De facto, a grande vantagem deste sistema, utilizar o precursor mais estável e que propiciará a melhor definição da estequiometria pretendida, tem como inconveniente, provavelmente decorrente da mesma causa considerada como vantagem, a dificuldade de reação dele na mecanossíntese, por comparação com a utilização do peróxido, e a dificuldade da sua eliminação, por decomposição/reação durante a calcinação.

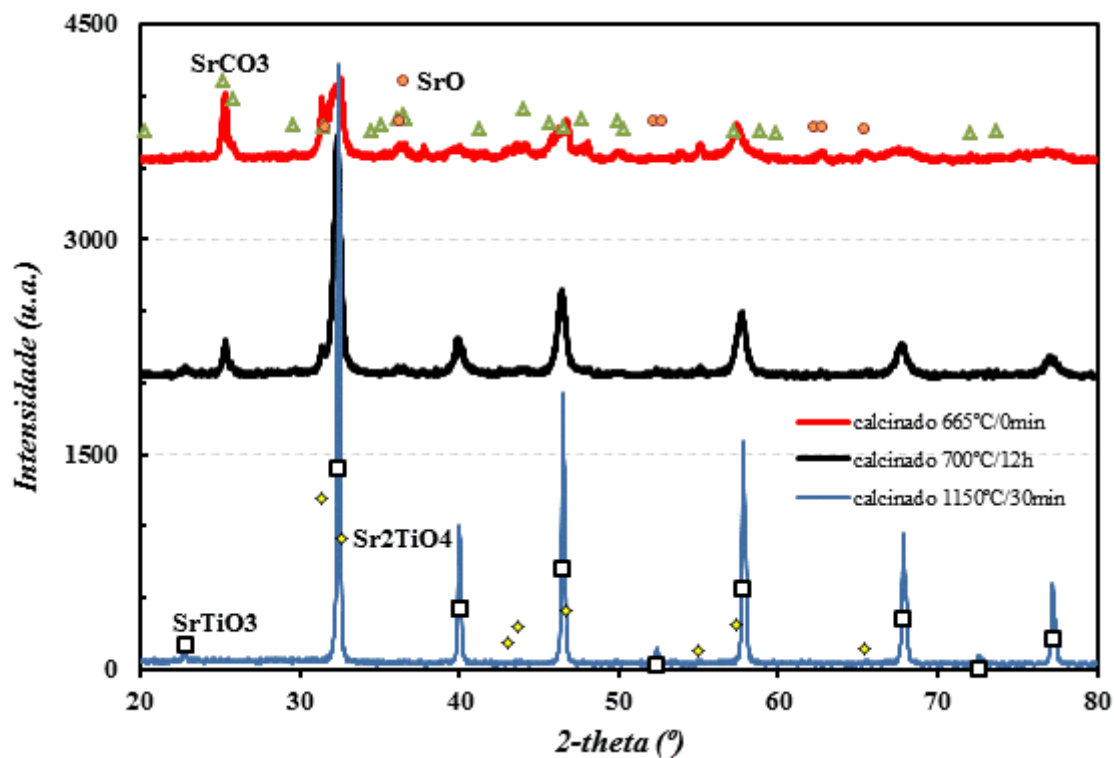


Figura 3.17 Difratoogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm, de misturas de hidróxido de estrôncio com anatase, após calcinações a baixa/média temperatura com diferentes tempos de permanência.

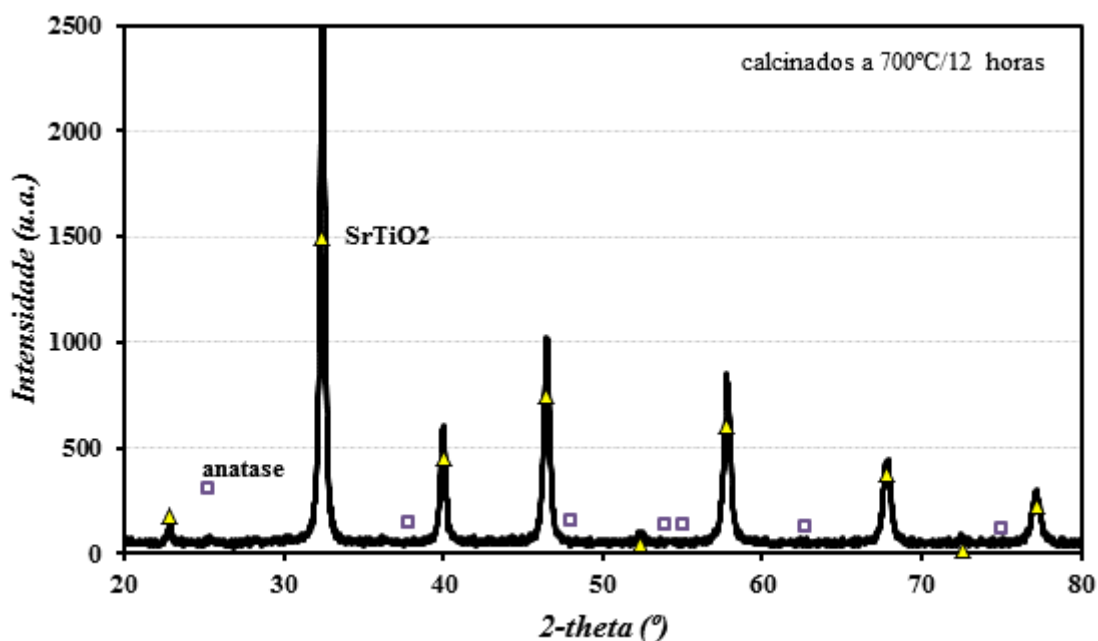


Figura 3.18 Difratoogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm, de misturas de peróxido de estrôncio com anatase, após calcinação a baixa temperatura.

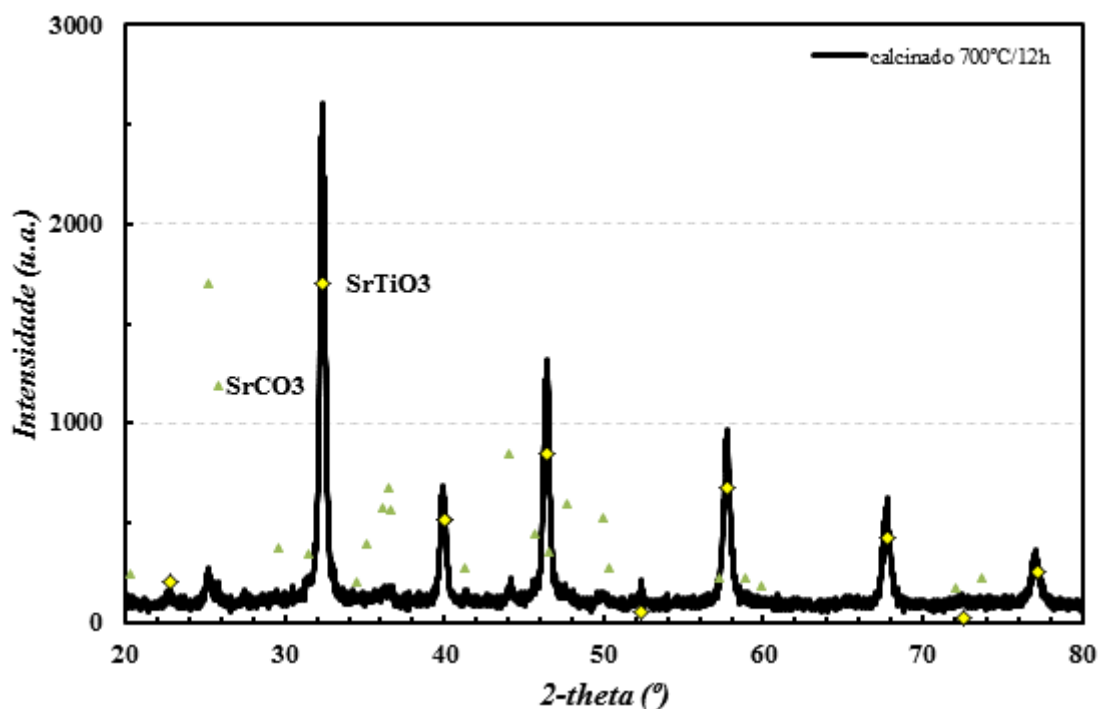


Figura 3.19 Difractogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm, de misturas de carbonato de estrôncio com anatase, após calcinação a baixa temperatura.

A utilização de temperaturas de calcinação similares às utilizadas no tradicional método de reação de estado sólido, mas com a significativa alteração da não utilização de qualquer patamar de residência a essa temperatura, produz, para qualquer dos sistemas estudados, resultados de difração de raios X onde somente é evidenciada a presença de titanato de estrôncio sob a forma de perovskite, com elevada cristalinidade, Figura 3.20. De facto, não são identificadas nenhuma segunda fase, nem sob a forma de algum precursor cujo consumo completo não tenha ocorrido, nem sob a forma de algum produto de reação indesejado ou resultado de alguma reação intermédia, por exemplo, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Assim sendo, a possibilidade da utilização dos pós provenientes de mecanossíntese no fabrico de amostras, densas, porosas ou sob a forma de filmes, de maneira direta, sem recurso a uma prévia calcinação que certamente implicaria a formação de aglomerados e/ou crescimento de grão, afigura-se como uma hipótese a avaliar visto que o tratamento térmico necessário para a adesão do filme depositado por serigrafia ao substrato de alumina vai ser realizado a uma temperatura superior à temperatura de calcinação o que, por si só, garante a formação da perovskite isenta de segunda fase.

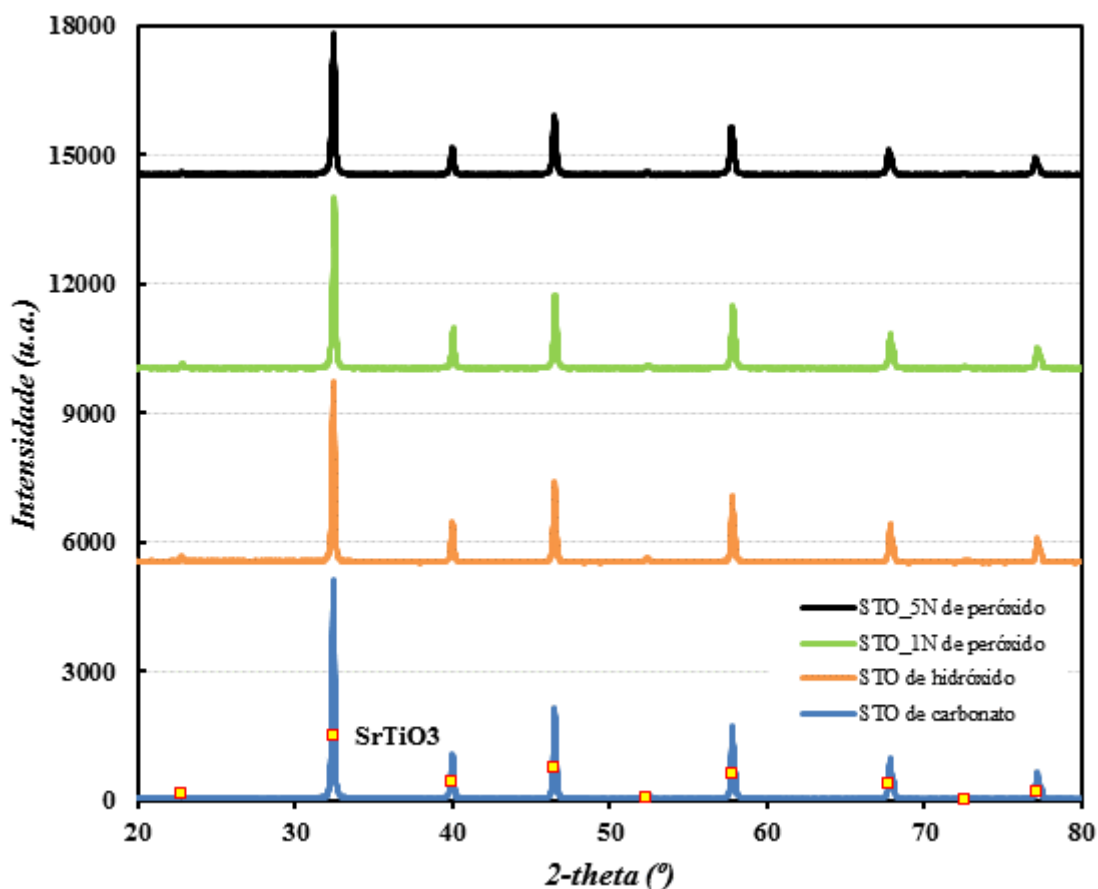


Figura 3.20 Difrátogramas de raios X de pós de ativação mecânica a 650rpm após calcinados a 1150°C (taxas de aquecimento de 10°C/min e tempos de patamar nulos). Comparação do efeito do precursor fornecedor de estrôncio.

### 3.5. Influência do processamento dos pós na sinterização

A tradicional via por reação do estado sólido tem a vantagem de ser uma forma prática de obtenção dos pós (Liu and Bai, 2011), todavia, as partículas produzidas têm tamanhos grosseiros e uma distribuição alargada de tamanhos (Demydov and Klabunde, 2004). Pode ainda ocorrer o aparecimento de fases secundárias (Zheng et al., 2001) e heterogeneidade composicional (Blennow et al., 2007, Berbenni et al., 2001a). Além disso, a utilização destes pós para obtenção de amostras cerâmicas torna necessário o recurso a elevadas temperaturas de sinterização para a obtenção de amostras densas (Cerda et al., 2002b), implicando riscos de ocorrência de fase líquida e crescimento de grão anormal (Pfaff, 1992b). Essa história térmica pode influenciar as propriedades exibidas por materiais à base de titanato de estrôncio (Blennow et al., 2007). Os resultados abaixo

indicados evidenciam os ganhos de sinterabilidade de pós preparados por ativação mecânica de elevada energia.

A composição estequiométrica, SrTiO<sub>3</sub> produz amostras densas a temperaturas iguais ou superiores a 1400°C, mesmo quando são usados pós obtidos pelo método convencional de reação de estado sólido. A ativação mecânica produz ganhos de sinterabilidade a mais baixas temperaturas (Figura 3.21). Contudo, verifica-se uma grande dispersão de resultados na literatura, sobretudo a temperaturas da ordem de 1200°C ou inferiores. Note-se que a utilização de temperaturas de sinterização inferiores garante que a sinterização ocorre abaixo do eutético neste sistema e, conseqüentemente, sem presença de fase líquida (Gong and Jin, 2002, Salinas et al., 2007), eliminando riscos de crescimento anormal de grão (Pfaff, 1992b, Bae et al., 1998, Hennings et al., 1987, Lee and Freer, 1998). Realce-se ainda a semelhança na densificação de pós produzidos a partir de diferentes precursores (carbonato ou peróxido de estrôncio), apesar da elevada perda de peso por libertação de gases durante o estágio inicial da sinterização, sobretudo no caso de amostras obtidas a partir de carbonato.

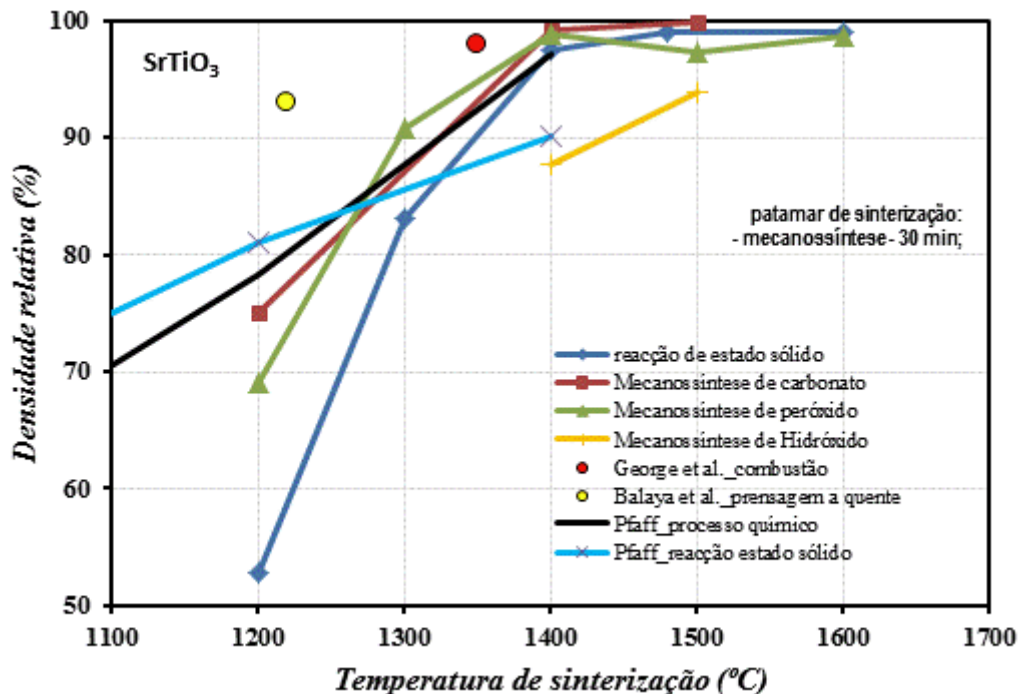


Figura 3.21 Densidade relativa de amostras de SrTiO<sub>3</sub> obtidas com pós preparados por diferentes métodos, incluindo resultados da literatura (Pfaff, 1992a, Pfaff, 1992b, George et al., 2009, Balaya et al., 2006).



A ativação mecânica também promove melhoria de sinterabilidade de titanato de estrôncio com adições de nióbio, à semelhança do já verificado para a composição estequiométrica, (Figura 3.22). Os ganhos de sinterabilidade aumentam com o teor de nióbio, provavelmente porque estas composições tendem a originar excesso de óxido de estrôncio, cuja segregação pode exercer efeito negativo na densificação (Amaral et al., 2009, Baeurer et al., 2009). Quando os precursores são preparados por mecanossíntese, e sem nenhuma etapa de calcinação, a sinterabilidade aumenta significativamente, obtendo-se ganhos de cerca de 100°C na composição com adição de 1% de nióbio (percentagem atômica) e incrementos ainda superiores para a composição com adição de 5% de nióbio. Realce-se ainda que é possível a obtenção de amostras densas de composição  $SrTi_{0,95}Nb_{0,05}O_{3+\delta}$ , algo que não era conseguido a 1600°C durante 20 horas a partir de pós processados por reação do estado sólido.

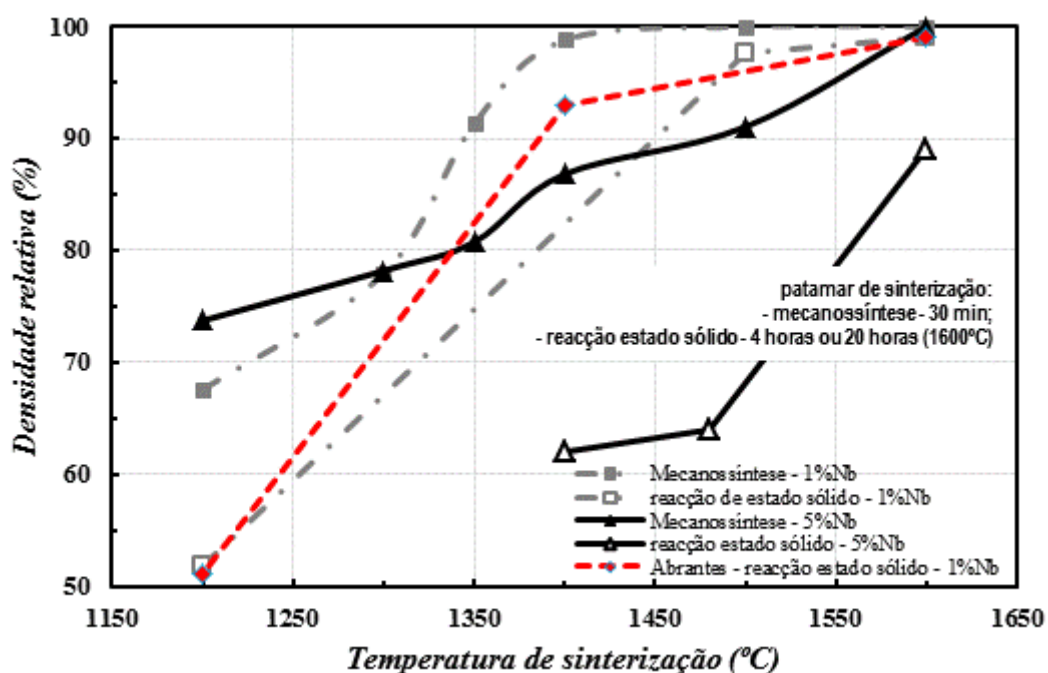


Figura 3.22 Densidade relativa de amostras cerâmicas de titanato de estrôncio com adição de nióbio com percentagens molares iguais a 1 e 5 %, a partir de pós obtidos por diferentes métodos.

### 3.6. Conclusões

Uma análise termodinâmica pode fornecer orientações úteis e indicações relevantes sobre a mecanossíntese à temperatura ambiente, ou sobre a possibilidade de conversão imediata de misturas de pós, ativadas mecanicamente, quando aquecidas a temperaturas moderadamente baixas. Diagramas de potencial químico foram calculados para descrever condições de estabilidade para diferentes fases, e para prever condições favoráveis à síntese à temperatura ambiente. Embora pequenas diferenças entre as propriedades termodinâmicas de diferentes polimorfos possam contribuir para diminuir restrições termodinâmicas, tal facto será improvável de permitir ultrapassar tais restrições. Ainda assim, tal será possível para o caso de precursores altamente amorfos, tal como previsto para a síntese de titanato de estrôncio a partir de carbonato de estrôncio e titânia amorfa. Neste caso, a moagem de elevada energia pode contribuir para obter condições termodinâmicas suficientes pela prévia amorfização dos precursores. Experimentalmente demonstrou-se que, de facto, é possível obter titanato de estrôncio por mecanossíntese de misturas iniciais de carbonato de estrôncio e anatase. Esta reação é possível quando a moagem é altamente energética (650rpm) e não ocorre, tão expeditamente, para moagens menos energéticas (350rpm). Uma mecanossíntese mais eficiente e rápida foi conseguida quando os precursores à partida asseguram condições termodinâmicas favoráveis à reação, tal como demonstrado pelas misturas de anatase com peróxido de estrôncio. Neste caso, o principal papel desempenhado pela moagem de elevada energia é incrementar a cinética de mecanossíntese.

A produção de amostras, sem o recurso a uma calcinação dos precursores, afigura-se como uma solução passível de produzir com sucesso amostras com a densidade desejada e com tamanho de grão reduzido. Tal implicará somente a condução de um ciclo de sinterização recorrendo a taxas de aquecimento reduzidas com o intuito de permitir a ocorrência das decomposições dos precursores ainda não combinados sem provocar danos nas amostras. É ainda previsível a produção de amostras densas a temperaturas de sinterização inferiores à temperatura do eutético no diagrama  $SrO-TiO_2$ . Tal permitirá um maior controlo sobre o tamanho de grão das amostras.

A instabilidade de alguns precursores dificulta um adequado controlo da estequiometria e torna aconselhável a pré-calcinação, ou a utilização do precursor mais estável, i.e. SrCO<sub>3</sub> como precursor de estrôncio. Contudo, a utilização do peróxido de

estrôncio, não só produziu os melhores resultados no processo de mecanossíntese, como também evidenciou os melhores resultados na eliminação de fases secundárias, conforme foi confirmado por difração de raios X.

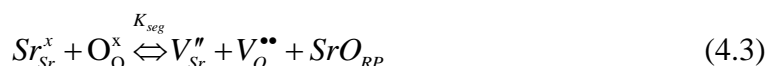


## **4. Química de defeitos e propriedades de transporte**

Neste capítulo pretende-se perceber como se pode manipular a composição da perovesquite no intuito de obter o melhor desempenho possível desta como sensor lambda. Para esse fim é estudada a influência da introdução de dador e da sua quantidade e da razão A:B na química de defeitos e, conseqüentemente, no comportamento elétrico desta perovesquite. Tais influências são estimadas teoricamente e depois verificadas experimentalmente. São perceptíveis desvios evidentes entre os comportamentos elétricos medidos e os previstos teoricamente para pressões parciais de oxigénio próximas de ar. O efeito do teor de dador acaba por não ser tão determinante como o previsto teoricamente. São aventadas hipóteses para tal ocorrência sendo dada particular importância para o pressuposto de que tal desvio do comportamento elétrico em relação ao estimado pode ser resultado do sequestro de dador por parte de óxido de estrôncio não combinado. Por fim, é avaliado o desempenho de diferentes composições como sensores lambda analisando a influência das diferentes variáveis no comportamento elétrico e na conseqüente aplicabilidade como sensor resistivo de oxigénio do tipo lambda.

#### 4.1. Propriedades de transporte e química de defeitos de SrTiO<sub>3</sub>

A variação de condutividade do titanato de estrôncio nominalmente estequiométrico com a pressão parcial de oxigénio apresenta transição de comportamento tipo-n ( $\sigma \propto pO_n^{-1/n}$ ), em condições redutoras, para tipo-p ( $\sigma \propto pO_n^{1/n}$ ), em condições oxidantes. Esta transição é geralmente interpretada em função das reações de transferência entre bandas [Equação (4.1)] e de redução por troca de oxigénio com a atmosfera [Equação (4.2)], e ainda a reação de tipo Schottky parcial, com segregação de SrO [Equação (4.3)] na forma de uma fase de tipo Ruddlesden-Popper (RP) (Crank, 1979):



A dependência da condutividade em função das condições de trabalho é então previsível por combinação das leis de ação de massas destas reações [Equações (4.4)-(4.6)] com uma condição adicional para a neutralidade elétrica [Equação (4.7)];

$$k_i = np \quad (4.4)$$

$$k_{red} \approx [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (4.5)$$

$$k_{seg} = [V_{Sr}^{\prime\prime}] [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (4.6)$$

$$2[V_{Sr}^{\prime\prime}] + n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p \quad (4.7)$$

As constantes de equilíbrio e a sua variação com a temperatura foram propostas na literatura (Crank, 1979, Blennow et al., 2008a). Nas previsões seguintes foram considerados os dados propostos na referência (Kawada et al., 1998), [Equações (4.8)-(4.10)] por incluírem os contributos experimentais daqueles autores em ensaios de muito altas temperaturas, as quais devem garantir condições mais próximas de equilíbrio. Além disso, admite-se que os defeitos iónicos se encontram completamente ionizados nas atuais condições de trabalho a temperaturas intermédias usadas neste trabalho, (i.e., 700-1000°C).

$$k_i = 1.44 \times 10^{45} T^3 \exp\left(6.57 - \frac{3.68 \times 10^4}{T}\right) m^{-6} \quad (4.8)$$

$$k_{red} = 5 \times 10^{89} \exp\left(-\frac{7.08 \times 10^4}{T}\right) m^{-9} atm^{1/2} \quad (4.9)$$

$$k_{seg} = 3 \times 10^{56} \exp\left(-\frac{2.90 \times 10^4}{T}\right) m^{-6} \quad (4.10)$$

Estes dados foram usados na previsão do diagrama de Kroger-Vink apresentado na Figura 4.1. Estes diagramas foram obtidos recorrendo à utilização de um software próprio desenvolvido para o efeito (Abrantes and Frade, 2003a). Este diagrama suporta a correspondente variação da condutividade elétrica, com transição n-p, provavelmente sem contributo significativo da condutividade iónica, devido a grandes diferenças de mobilidade entre espécies eletrónicas e iónicas (Moos and Hardtl, 1997, Denk et al., 1995):

$$\mu_n = 45T^{2.2} \quad (4.11)$$

$$\mu_p = 89T^{-2.36} \quad (4.12)$$

$$\mu_{V_o} = \frac{1}{T \times \exp\left[-\frac{0,86}{(8,63 \times 10^{-5} \times T)}\right]} \quad (4.13)$$

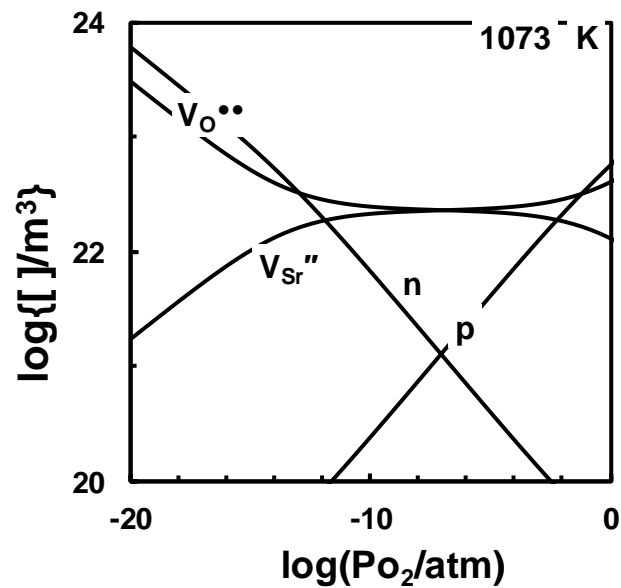


Figura 4.1 Previsões de um diagrama de Kroger–Vink para o  $\text{SrTiO}_3$  a 1073K, evidenciando a transição n-p.

Na prática, é discutível se a reação (4.3) pode ser considerada em equilíbrio, excetuando em condições de muito elevadas temperaturas, como se comprovou com os efeitos da sinterização a altas temperaturas em atmosfera redutora (Karczewski et al., 2009). Nestas condições, parece mais adequado admitir que a concentração de lacunas catiónicas é fixa nas condições de sinterização, influenciando a química de defeitos de modo análogo a um aditivo aceitador com concentração praticamente constante ( $[V_{Sr}'' ] \approx Cte$ ) e completamente ionizado. Deste modo, as previsões na Figura 4.2 foram calculadas com base nas Equações (4.4), (4.5) e (4.7), com concentração fixa de lacunas de catião. Os efeitos simulados são consistentes com o deslocamento da transição n-p para condições mais oxidantes (Moos and Hardtl, 1997).



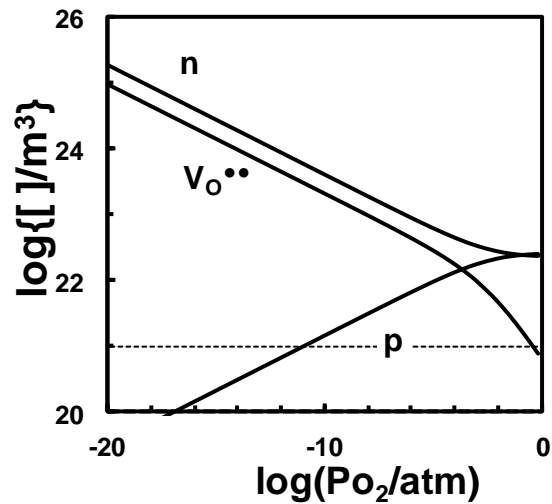


Figura 4.2 Previsões de um diagrama de Kroger –Vink de SrTiO<sub>3</sub> a 1273 K admitindo congelamento de lacunas com  $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

Também se pode admitir que a temperatura de sinterização e/ou as condições de arrefecimento possam influenciar a química de defeitos, em virtude da variação da constante de equilíbrio da reação (4.10) a altas temperaturas e a cinética do congelamento da concentração de lacunas de catião. Estes efeitos são expectáveis mesmo em amostras sinterizadas em ar, como sugere a Figura 4.3, onde se apresentam simulações dos diagramas de Kroger-Vink elaborados para  $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 4.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  e  $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 1.72 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  respetivamente. Estes níveis correspondem ao congelamento das condições de equilíbrio da reação (4.10) a 1773K e 1373 K respetivamente, i.e., na gama onde ainda poderão ser esperadas alterações na concentração de lacunas de catião. Note-se que a temperatura a que poderá ocorrer congelamento da concentração das lacunas de catião deverá baixar em condições de arrefecimento lento, permanecendo mais próxima da temperatura de sinterização em caso de arrefecimento brusco.

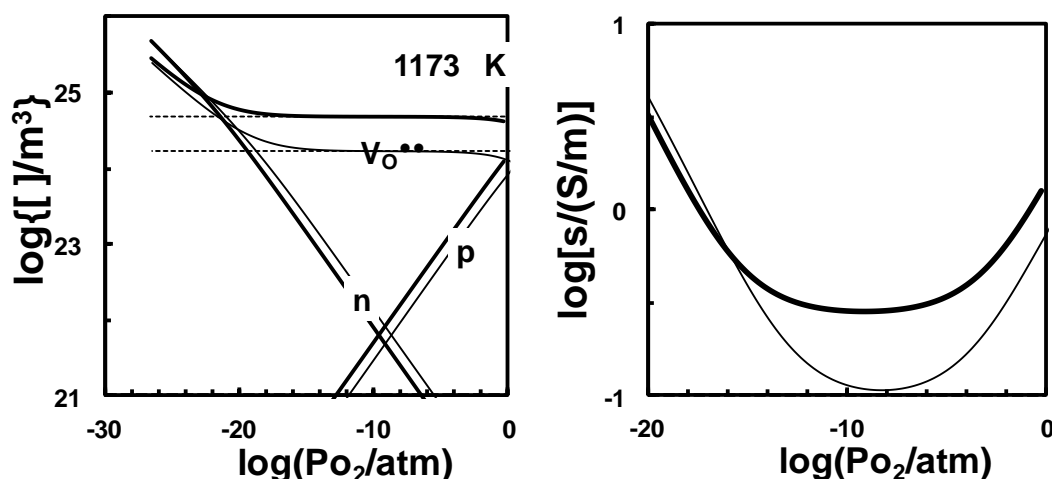


Figura 4.3 Previsões de diagramas de Kroger-Vink de SrTiO<sub>3</sub> (esquerda) e condutividade (direita) versus pO<sub>2</sub> a 1173K, admitindo congelamento de lacunas de catião a 1773 K  $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 4,9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  (linhas finas), ou a 1373 K  $[V_{Sr}^{\bullet}] \approx 1,72 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  (linhas espessas).

As previsões de variação condutividade em função da pressão parcial de oxigénio sugerem efeitos significativos da temperatura a que se torna efetivo o congelamento das lacunas de catião, sobretudo nas gamas intermédia e oxidante. Contudo, os resultados experimentais obtidos com amostras arrefecidas a diferentes velocidades são algo inconclusivos. As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam a variação da condutividade de amostras arrefecidas em diferentes condições, no final da sinterização a 1500°C, durante 4 horas. Limitações experimentais não permitem um adequado controlo das condições *redox* na gama intermédia (Marques and Wirtz, 1992), e as diferenças relativas em condições oxidantes são pequenas e sem uma clara tendência para o efeito da velocidade de arrefecimento (Figura 4.4). De igual modo, os efeitos da espessura das amostras (Figura 4.5) são insuficientes para avaliar se a temperatura a que ocorre congelamento da concentração de lacunas de oxigénio é condicionada pela cinética de reoxidação durante o arrefecimento. Note-se que a escala de tempo dos processos controlados por difusão deve ser aproximadamente proporcional ao quadrado da espessura das amostras (Crank, 1979).

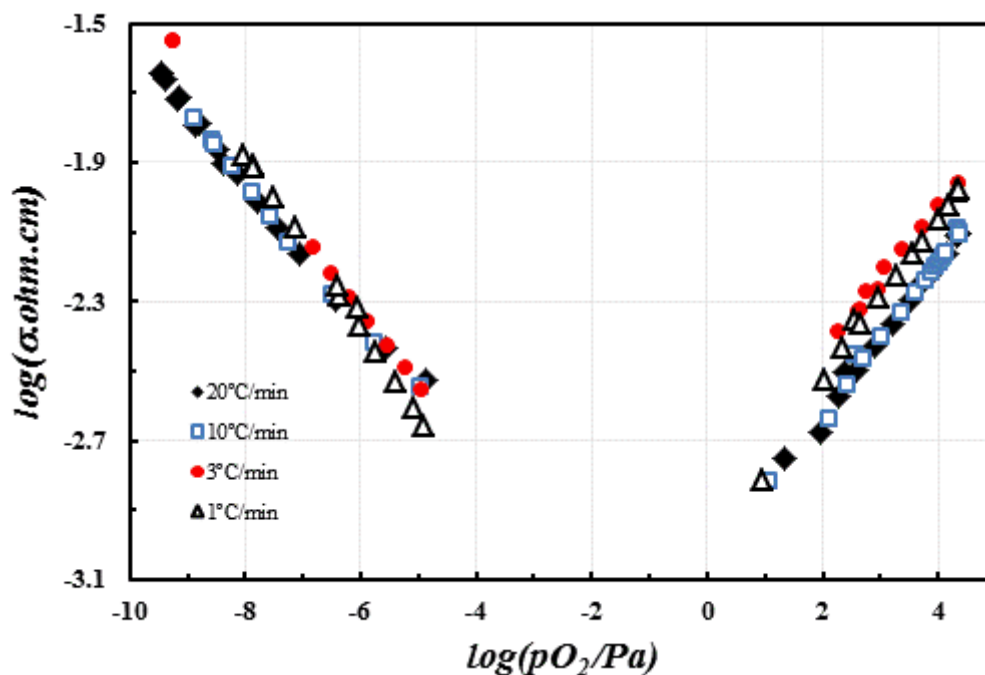


Figura 4.4 Variação da condutividade em função de  $pO_2$  (escalas log-log) de amostras de  $SrTiO_3$  sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$ , durante 4 horas, e arrefecidas a diferentes velocidades.

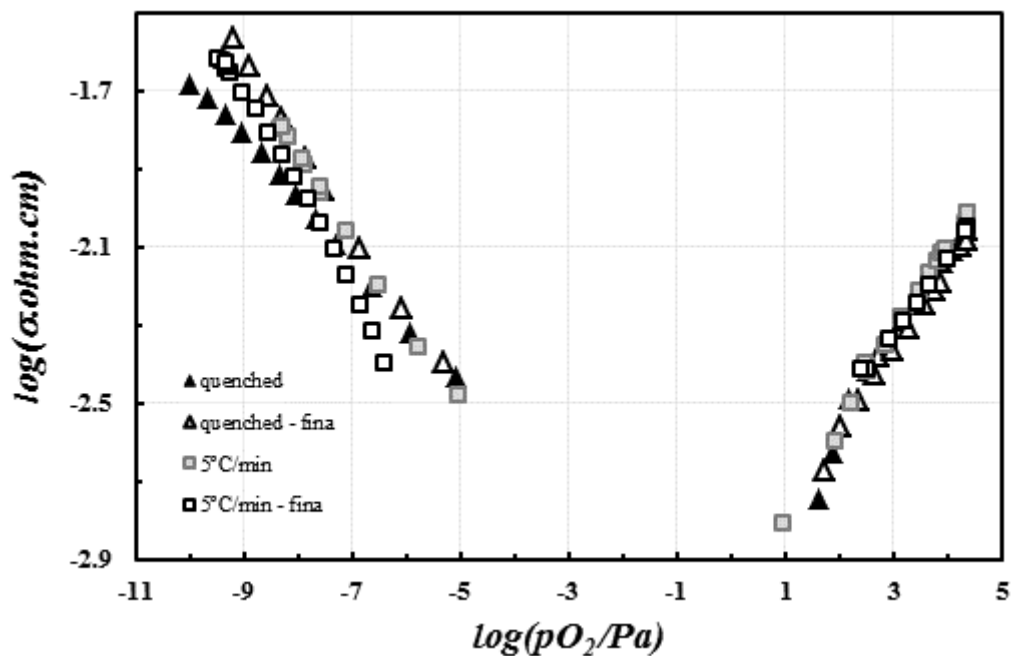
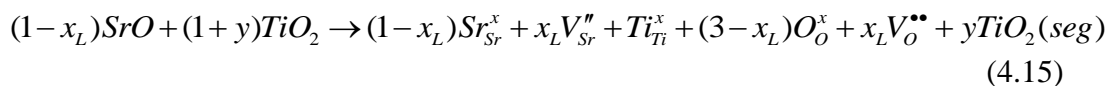
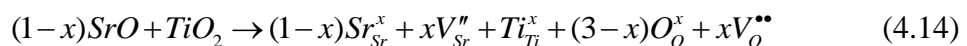


Figura 4.5 Variação da condutividade em função de  $pO_2$  (escalas log-log) de amostras de  $SrTiO_3$  arrefecidas bruscamente a partir da temperatura de sinterização ( $1500^\circ\text{C}$ , 4h) (triângulos) e arrefecidas a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (quadrados). Os símbolos a cheio correspondem a amostras mais espessas ( $\approx 3,2\text{mm}$ ) e símbolos não preenchidos designam amostras mais finas ( $\approx 0,9\text{mm}$ ).

#### 4.2. Efeito da razão estequiométrica $Sr:Ti$

Diversos autores relataram desvios consideráveis na razão estequiométrica  $Sr:Ti$  sem segregação de fases secundárias, confirmados por alterações significativas de parâmetros de rede (Sulaeman et al., 2010, Sulaeman et al., 2011, Tsuzuki et al., 1997). Além da invariância de parâmetros de rede, os limites de solubilidade poderão ser detetados por segregação de fases secundárias ricas em óxido de estrôncio (Baeurer et al., 2009, Blennow et al., 2006) ou titânia (Baeurer et al., 2009, Tsuzuki et al., 1997, Blennow et al., 2006). A maioria da literatura sugere que as solubilidades de excessos de Sr ou de Ti são limitadas. Contudo, os desvios poderão atingir níveis elevados quando são usados métodos de preparação invulgares, tais como a síntese sonoquímica (Sulaeman et al., 2010) ou preparação sob a forma de filmes finos (Taylor et al., 2003), possivelmente devido a desajustes estruturais entre o substrato e o filme. Deste modo, podem persistir incertezas quanto à verdadeira razão  $Sr:Ti$  na fase de tipo perovesquite resultante ( $Sr_{1-x}TiO_3$  ou  $Sr_{1-x}Ti_{1-y}O_3$ ), sobretudo quando a segregação de fases secundárias depende das condições de preparação de materiais, podendo a sua detecção ser condicionada por segregação como fase amorfa (Zhang and Ni, 2002) ou insuficiente limite de detecção das técnicas experimentais tais como DRX (Mukhopadhyay et al., 2000). A preparação de amostras para análise (p.e. tratamento térmico na preparação de amostras para microscopia eletrônica e microanálise) também poderá induzir alterações significativas na segregação ou cristalização de fases secundárias (Szot et al., 2000, Jung and Tuller, 2012), alterando estados meta-estáveis previamente congelados por arrefecimento a partir das condições de sinterização.

As mais fortes evidências para a incorporação de deficiência de Sr consistem na formação de lacunas catiónicas (Gomann et al., 2003, Meyer et al., 2002), possivelmente combinadas com segregação de titânia. Deste modo, os efeitos da deficiência de Sr na química de defeitos podem ser descritos pela Equação (4.14), quando não se excede a deficiência limite ( $x < x_L$ ), ou pela Equação (4.15), quando a solubilidade é excedida (i.e.  $x > x_L$  e  $Sr/Ti < 1 - x_L$ ).



Além das previsíveis consequências nas propriedades de transporte, o excesso de titânia pode desempenhar um papel importante na sinterização a altas temperaturas, sobretudo quando se excede a temperatura eutética da ordem de 1440°C (Figura 4.6), dando origem ao aparecimento de fase líquida rica em óxido de titânio (Chung and Kang, 2000, Poignant and Abelard, 1999). Note-se que a quantidade de fase líquida segregada a temperaturas acima do eutético deverá aumentar com a razão  $Ti: Sr$ . Além disso, a deficiência de Sr também se deve traduzir na formação de lacunas de catião, com previsíveis efeitos na sinterização e outros processos controlados por difusão.

A presença de fase líquida pode traduzir-se em crescimento anormal de grão e outros efeitos microestruturais (Chung and Kang, 2000, Shih et al., 2010, Baurer et al., 2010). Alguns destes resultados demonstram que tais efeitos dependem simultaneamente da razão  $Sr:Ti$  e da temperatura de sinterização (Baurer et al., 2010). Note-se que a detecção de fase líquida poderá ser afetada por cristalização durante o arrefecimento a partir da temperatura de sinterização ou tratamentos térmicos posteriores realizados a temperaturas inferiores à temperatura eutética (com o intuito de revelar aspetos microestruturais, por exemplo), podendo induzir a cristalização (Chung and Kang, 2003, Nakahara et al., 2011). Tais alterações podem estar na origem de alterações de morfologia em grãos com crescimento anormal (Shih et al., 2010). Além disso, o crescimento anormal de grão em titanato com excesso de Ti (equivalente a deficiência em Sr) pode ser determinado (ou influenciado por deslocções) (Chung and Kang, 2000).

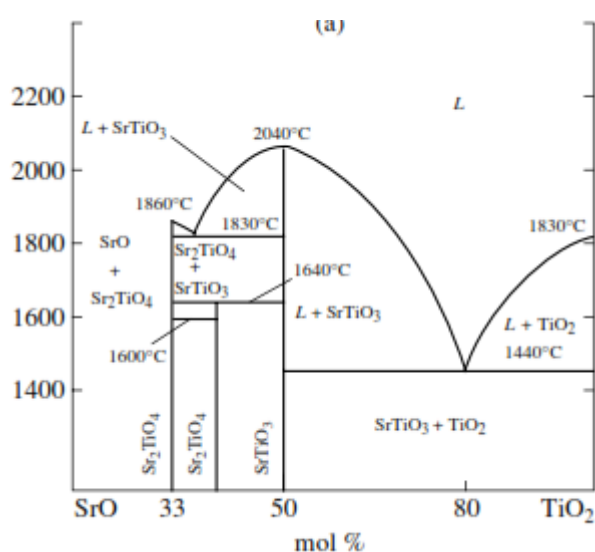


Figura 4.6. Diagrama binário SrO-TiO<sub>2</sub> (Tomashpolsky and Sadovskaya, 2006).

No entanto, os resultados da caracterização elétrica de amostras de titanato de estrôncio não dopado parecem ser independentes ou muito pouco afetados pela razão  $\text{Sr}:\text{Ti}$  para valores desta razão superiores a 1, como se pode comprovar na Figura 4.7, sendo também razoavelmente independentes desta razão quando toma valores inferiores a 1, Figura 4.8. Tal sugere que é muito limitada a concentração de lacunas de catião na posição A do titanato de estrôncio, ou seja, tal razão permanecerá razoavelmente inalterada. Aliás, Witek e coautores (Witek et al., 1984), referem a presença de óxido de titânio para razões de  $\text{Sr}:\text{Ti}$  tão próximas da unidade quanto 0,995. E assim sendo, os diagramas de equilíbrio, que com a introdução de deficiência de estrôncio na estrutura preveem a formação de extensos patamares de condutividade iônica por lacunas de oxigénio para as regiões de pressões parciais de oxigénio intermédias estão obviamente desadequados para a compreensão deste tipo de materiais.

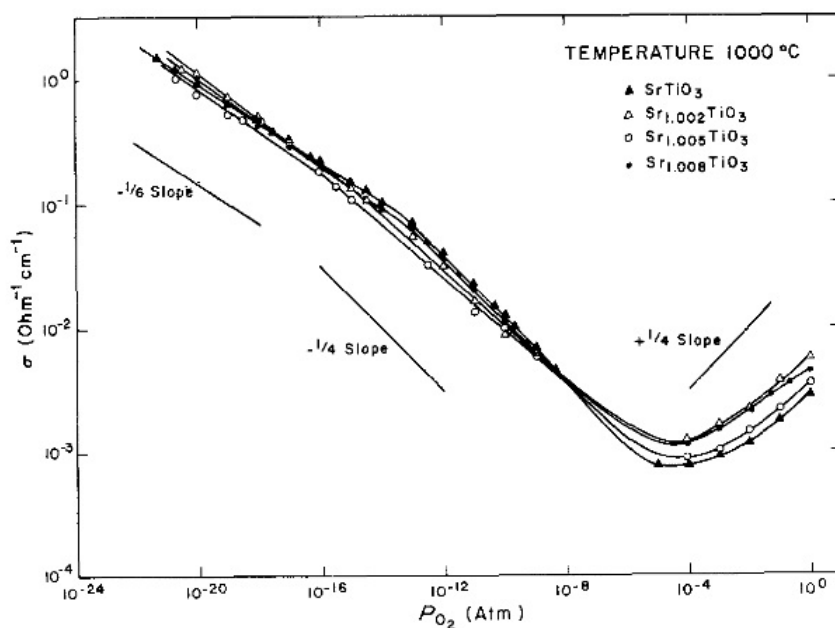


Figura 4.7 Influência da razão Sr:Ti em amostras de titanato de estrôncio não dopadas na sua condutividade a 1000°C (Balachandran and Eror, 1982).

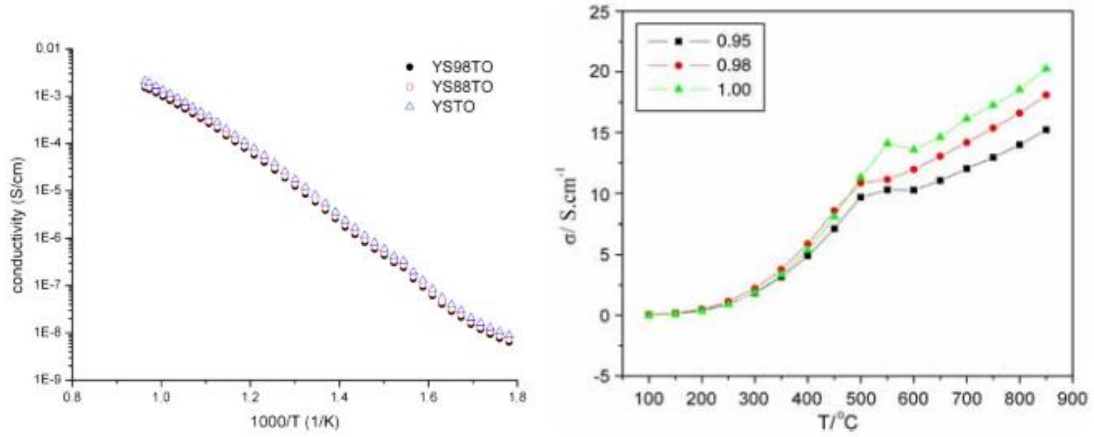
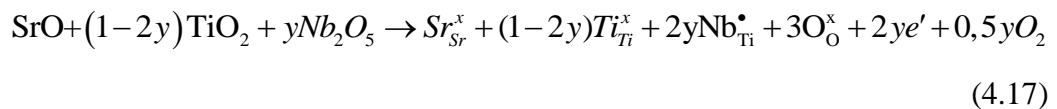
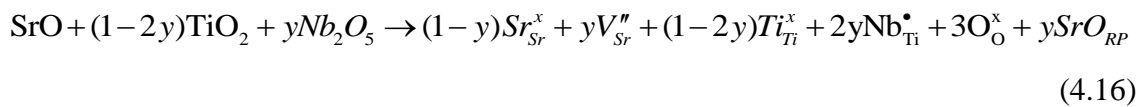


Figura 4.8 Valores de condutividade em ar de amostras de titanato de estrôncio com adição de ítria com e sem deficiência em catião A (esquerda) (Miruszewski et al., 2012) e da perovesquite  $Ba_xCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  (direita) (Zhao et al., 2010).

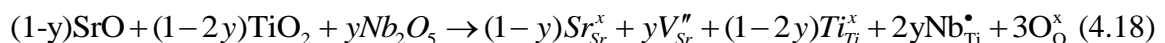
#### 4.3. Efeitos de adições de óxido de nióbio em $SrTi_{1-y}Nb_yO_{3\pm\delta}$

A solubilidade de Nb em materiais de fórmula geral  $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3\pm\delta}$  é significativa, podendo exceder 10% ( $y > 0.1$ ) (Kinaci et al., 2010, Koumoto et al., 2013, Ohta et al., 2006, Yamamoto et al., 2007). A hipótese mais consensual para descrever a incorporação de Nb consiste numa combinação de mecanismos de compensação preferencial de carga com lacunas de estrôncio, acompanhada de precipitação de uma fase rica em Sr (Abrantes et al., 1999b, Blennow et al., 2008a) ou com eletrões, de acordo com:



Obviamente, espera-se que a reação (4.17) se torne preferencial quando as amostras são sinterizadas em condições redutoras.

A deficiência de Sr em composições nominais com razão  $A/B < 1$  pode favorecer a compensação preferencial por lacunas de catião, de acordo com:



Note-se que o parâmetro de rede de amostras de composições  $Sr_{1-x}Ti_{1-2y}Nb_{2y}O_{3\pm\delta}$  em ar varia significativamente quando  $x < y$  e torna-se invariante com  $x > y$  (Blennow et al.,

2008a), tornando implícita a segregação do excesso de titânia. Contudo, as diferenças entre os parâmetros de rede destas composições tendem a anular-se por tratamento térmico em atmosfera redutora. Obviamente, a segregação de uma fase rica em titânia acentua-se quando as amostras são tratadas termicamente a altas temperaturas em atmosfera redutora, favorecendo a compensação por elétrons (Blennow et al., 2008a). Estas hipóteses também são suportadas pelas convergências de parâmetros de rede de amostras com diferentes níveis de deficiência de Sr em condições redutoras, apesar das diferenças em ar (Blennow et al., 2008a). A presença de fases de tipo Ruddlesden-Popper também foi prevista com simulações por computador (Akhtar et al., 1995).

Tal introdução de dador pretende produzir materiais com variação monótona do logaritmo da condutividade com o logaritmo pressão parcial de oxigénio. Tal situação revelar-se-ia perfeita para a sua utilização como sensor resistivo de oxigénio. A adição de 10% molar de nióbio na posição B da rede da perovskite produz amostras com variação monótona do logaritmo da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio, Figura 4.9. A produção de amostras com menores teores de dador poderá ser aconselhável com o intuito de evitar a ocorrência de segregações com potenciais efeitos indesejados nas propriedades elétricas ou na estabilidade destes materiais expostos em condições de trabalho. Contudo, amostras produzidas com a composição  $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3+\delta}$  apresentam um comportamento que se afasta da linearidade para pressões parciais de oxigénio próximas de ar, Figura 4.10.



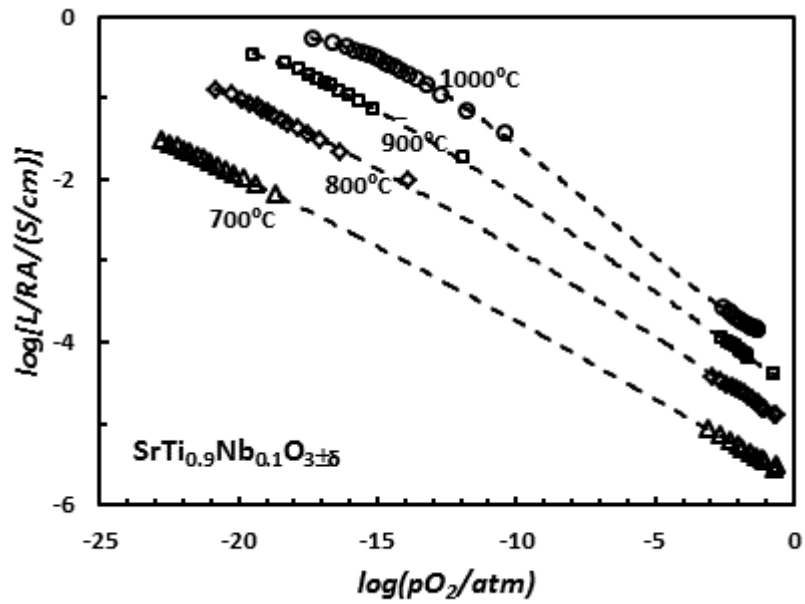


Figura 4.9 Variação da condutividade com a pressão parcial de oxigênio de uma amostra porosa (1200°C/4h a 5°C/min) de titanato de estrôncio com adição de 10%atom de nióbio (Nb10).

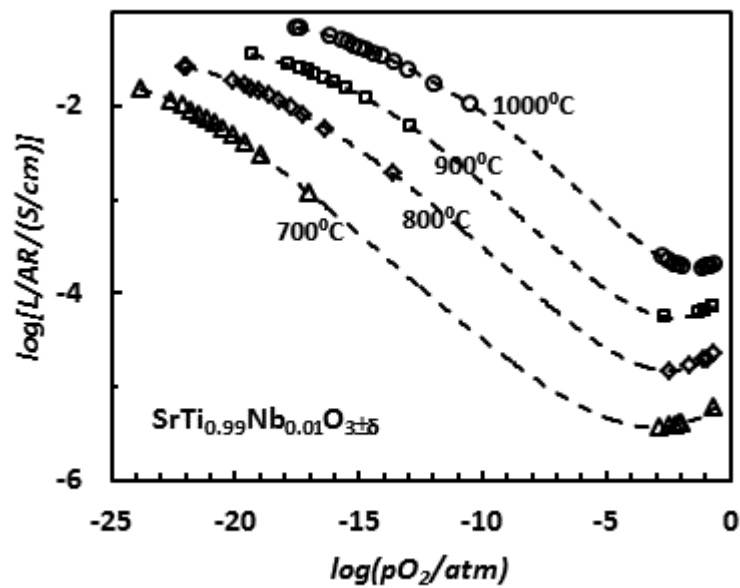


Figura 4.10 Variação da condutividade com a pressão parcial de oxigênio de uma amostra porosa (1200°C/4h a 5°C/min) de titanato de estrôncio com adição de 1%atom de nióbio (Nb1).

#### 4.4. Importância da razão A:B em $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

A razão A/B, isto é, a razão  $\text{Sr}/(\text{Ti} + \text{Nb})$  no titanato de estrôncio dopado ou com adição de nióbio, poderá ter um papel importante nestas perovskites. Tal relevância desta variável advirá da possibilidade da sua utilização de modo a promover composições isentas de fases ricas em estrôncio que aparentam tendência natural para ocorrer (Meyer et al., 2002, Szot and Speier, 1999), com eventual potencial para sequestrar dopante ou com comprovada tendência a formar carbonatos (Brandao et al., 2011), potenciando a alteração das propriedades de dispositivos realizados com estes materiais durante o período de vida útil dos mesmos. Além disso, como verificado em composições não dopadas, as alterações no comportamento elétrico com a introdução de deficiência de estrôncio não parecem ser de especial relevo, não comprometendo assim a desejável variação monótona da condutividade em extensas gamas de pressão parcial de oxigénio.

De fato, como é observado na figura seguinte, a introdução ou tentativa de introdução de uma ténue deficiência em estrôncio na rede da perovskite contribui, com especial relevo a temperaturas mais elevadas para uma redução da evidência de condução eletrónica tipo-p nestas amostras. Saliente-se ainda que, para reduzidas pressões parciais de oxigénio, não se torna mais evidente a entrada numa zona de patamar da condutividade com a introdução de deficiência de estrôncio na composição e favoravelmente constata-se que as amostras com adição de dador apresentam um declive, neste tipo de representação, mais acentuado, o que potencia a sensibilidade destes sensores de oxigénio. Aparentemente, para a gama de pressões parciais de oxigénio estudada, só em zonas muito redutoras as curvas apresentam alguma inflexão, indiciando a entrada numa zona de invariância da condutividade com a pressão parcial de oxigénio. Mas tal não é perfeitamente claro nos resultados aqui apresentados.

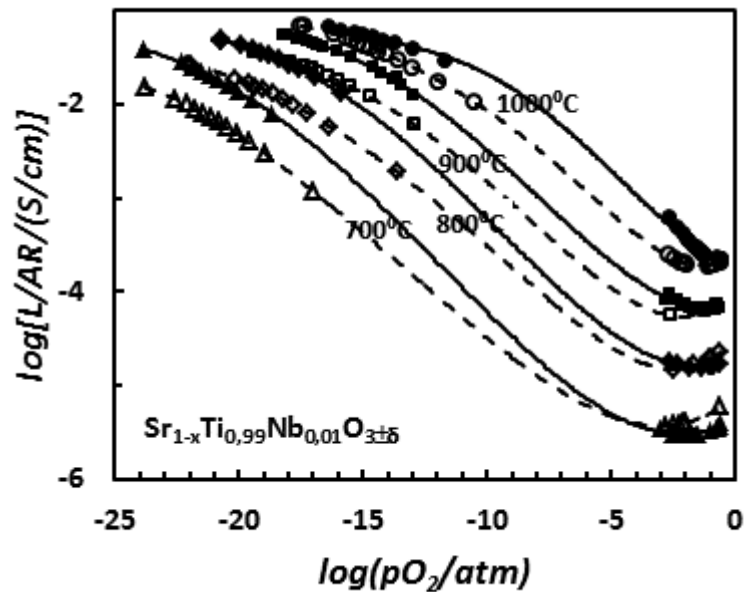


Figura 4.11 Evolução da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para amostras de composição  $Sr_{1-x}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3\pm\delta}$ . Símbolos ocios para  $X=0$  e símbolos a cheio para  $X=0,005$ .

Uma análise do efeito do grau de deficiência em estrôncio no comportamento elétrico destes materiais com a variação da pressão parcial de oxigênio para uma temperatura de 800°C, Figura 4.12, permite verificar uma alteração pouco significativa quando os teores em deficiência de estrôncio tentados variam de 0,5 para 3% molar na composição com adição de 1% molar de nióbio. De fato, as alterações para pressões parciais de oxigênio médias a baixas são visíveis logo para um teor mínimo de deficiência e quase imperceptíveis com o posterior aumento do teor de deficiência, notando-se algumas ligeiras alterações na gama de pressões parciais de oxigênio próximas de ar.

Uma observação mais detalhada na gama de elevadas pressões parciais de oxigênio, Figura 4.13, permite constatar diferenças assinaláveis entre as diferentes composições. De fato, o aumento do teor de deficiência em estrôncio promove a eliminação do levantamento de condutividade eletrônica do tipo-p, sendo tal comportamento elétrico completamente anulado quando o teor de deficiência é igual ou superior a 3% molar (ou seja,  $x=0,03$ ) em amostras de composição genérica  $Sr_{1-x}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3\pm\delta}$ . Assim sendo, a introdução de alguma deficiência de estrôncio em composições levemente dopadas revela-se pertinente.

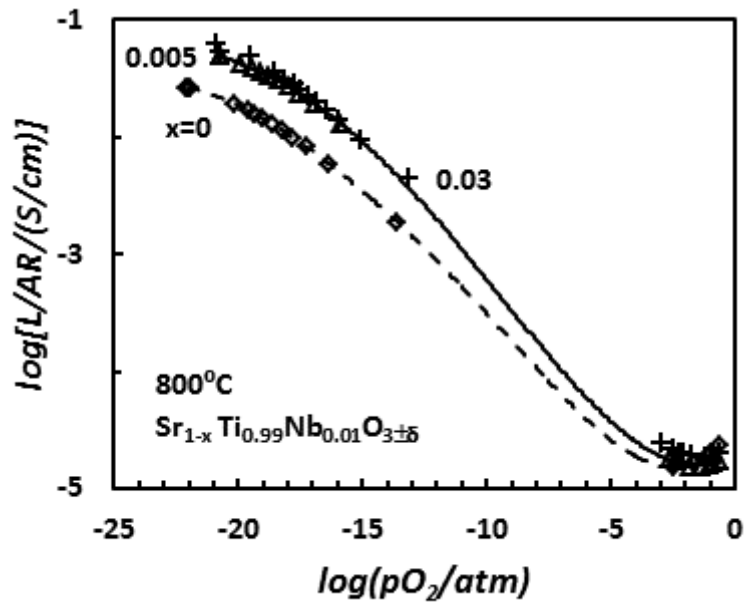


Figura 4.12 Efeito do grau de deficiência em estrôncio na condutividade em função da pressão parcial para amostras com adição de 1% molar de nióbio.

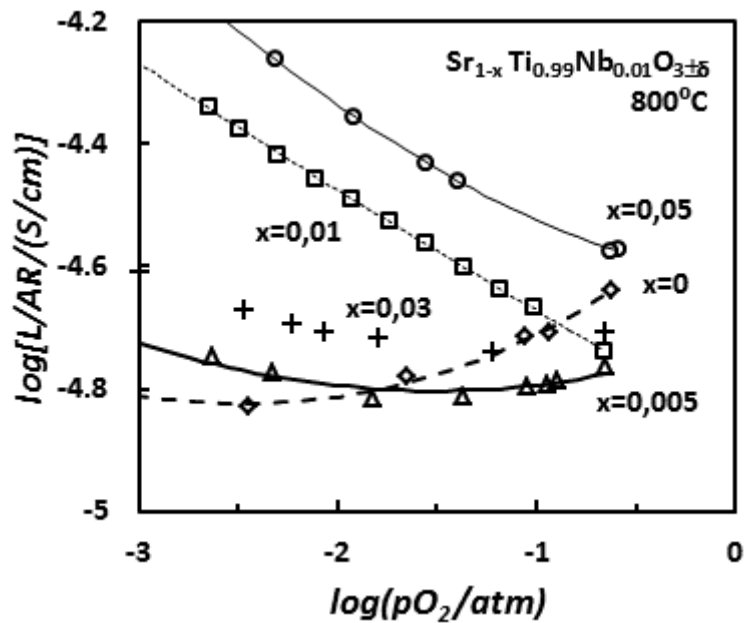


Figura 4.13 Efeito do grau de deficiência em estrôncio na condutividade em função da pressão parcial, em situações próximas de ar, para amostras com adição de 1% molar de nióbio.

Tal como referido para as composições não dopadas, a introdução de deficiência de estrôncio em amostras com adição de dador também não promove as alterações no

comportamento elétrico previstas na construção dos respectivos diagramas de defeitos. De fato as alterações previstas seriam extensas e comprometeriam a utilização destes materiais como sensores de oxigénio do tipo lambda, como é facilmente perceptível da análise das Figuras 4.14 e 4.15. Como anteriormente referido, tal resultará ou de uma deficiente elaboração/previsão dos diagramas de defeitos ou, mais plausivelmente, de desvios relativamente à composição nominal ou congelamento parcial de defeitos de reduzida mobilidade (por exemplo, lacunas de catião). A não identificação de segundas fases poderá ser devida à formação de segregações de fases amorfas ou à presença de segregações em quantidades insuficientes para deteção por difração de raios-X ou microscopia eletrónica. Deste modo, só em amostras de composições mais fortemente aditivadas com dador e/ou deficitárias a sua deteção será evidente e realizada de forma consistente.

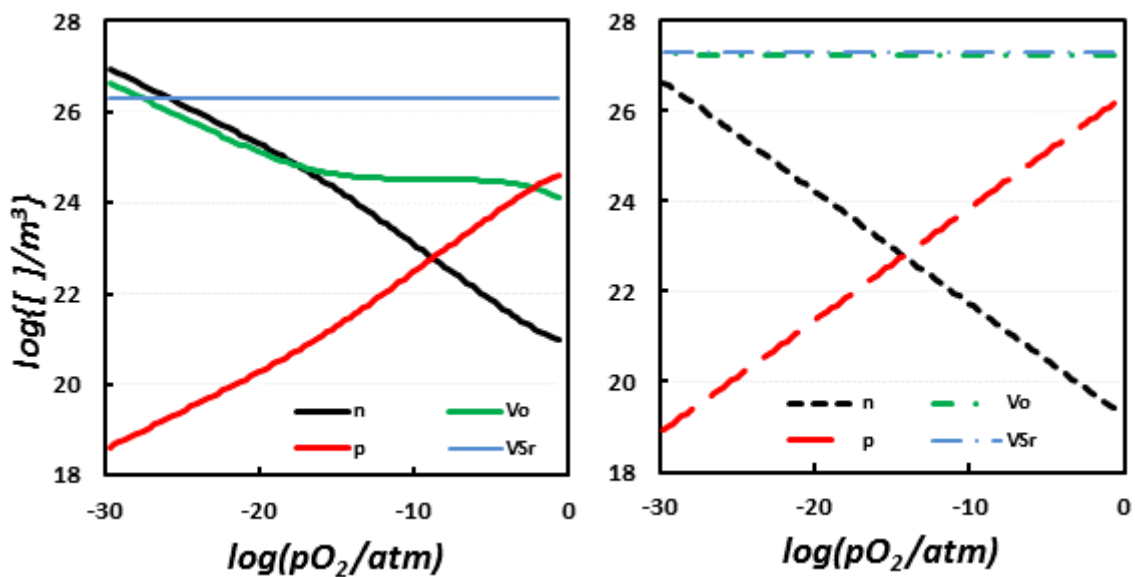


Figura 4.14 Diagrama de defeitos previsto para a composição Sr<sub>1-y</sub>Ti<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+δ</sub> para uma temperatura de 1273K. A cheio y=0. A tracejado y=0,005.

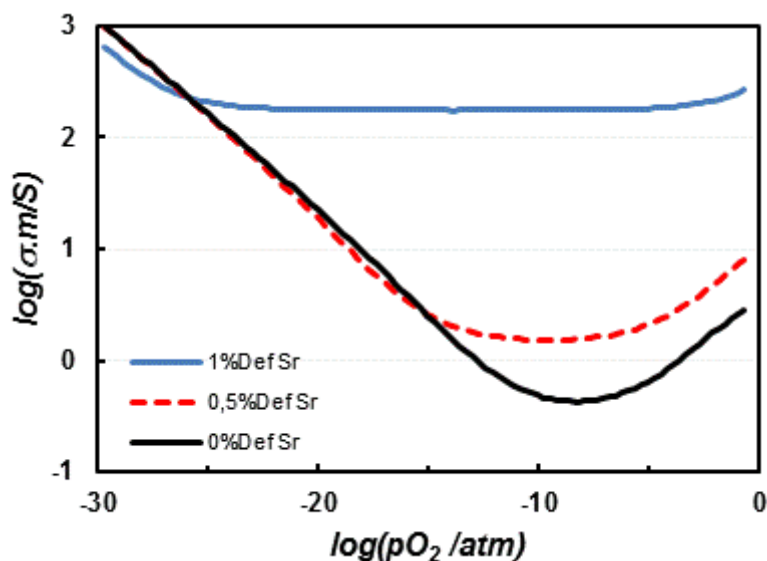


Figura 4.15 Previsões para a evolução da condutividade em amostras de composições do tipo Sr<sub>1-y</sub>Ti<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3+δ</sub> para uma temperatura de 1273K.

Em amostras de composições com adição elevada de dador, e por comparação com o observado na composição com 1% molar de nióbio, há diferenças notórias entre amostras de composições com deficiência de estrôncio e sem deficiência em estrôncio, Figura 4.16. Tais diferenças são especialmente evidentes para temperaturas mais elevadas e para pressões parciais de oxigênio reduzida. Nessas condições, as composições com deficiência de estrôncio apresentam um patamar de condutividade, com valores de condutividade idênticos para todas as composições com deficiência estudadas. Tal evidência parece indicar que a deficiência efetiva nas amostras não está diretamente relacionada com a estequiometria nominal prevista pelas proporções entre precursores, sendo a deficiência efetiva em Sr<sub>1-δ</sub>Ti<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>3±δ</sub> reduzida. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que os valores de δ efetivos serão inferiores a 3% molares, de acordo aliás com o já referido por outros autores (Eror and Balachandran, 1982, Witek et al., 1984). Assim sendo, as amostras D3Nb10, D5Nb10 e D10Nb10 apresentarão uma perovesquite ligeiramente deficiente em estrôncio e segundas fases mais ou menos evidentes, correspondendo a diferenças na razão Sr/(Ti + Nb) dessas amostras. Tal fato é fortemente suportado pela quase não variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de deficiência, Tabela 4.1, aliás como também já foi mencionado por outros autores (Blennow et al., 2006). No entanto, refira-se que os valores relativos de condução exibidos pelas diferentes amostras devem ser analisados com um certo cuidado uma vez que existem diferenças na porosidade

das diferentes amostras, Tabela 4.1, e tal influencia inevitavelmente as propriedades elétricas e a própria cinética da reoxidação. Esta conclusão deverá ser reforçada pela análise de outro tipo de resultados, como sejam os difratogramas de raios-X destas composições.

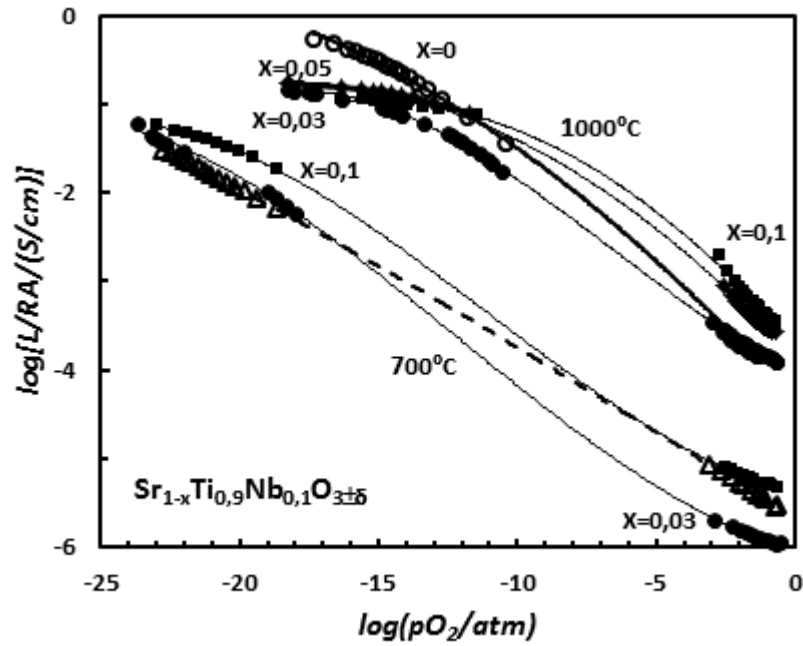


Figura 4.16 Evolução da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio a 1000°C e a 700°C para amostras de composição  $Sr_{1-x}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$ . Símbolos ocios para a composição sem deficiência e estrôncio.

Tabela 4.1 Parâmetros de rede, densidade teórica, densidade de pastilhas sinterizadas a 1200°C por um período de 4 horas e densidade relativa das mesmas amostras para composições de fórmula genérica Sr<sub>1-y</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3±δ</sub>.

| Composição   | Notação | $a_0$<br>(Å) | $\rho_{teor}$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Ciclo<br>térmico<br>1200C/4h<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Densidade<br>relativa<br>(%) |
|--|---------|--------------|---------------------------------------|--|------------------------------|
| SrTiO <sub>3</sub>   | STO     | 3,895        | 5,157                                 | 2,722  | 52.8                         |
| SrTi <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>                   | Nb1     | 3,895        | 5,168                                 | 2,679  | 51.8                         |
| Sr <sub>0,995</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> | D0.5Nb1 | 3,891        | 5,170                                 | 2,892  | 55.9                         |
| Sr <sub>0,99</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>  | D1Nb1   | 3,900        | 5,127                                 | 2,705  | 52.8                         |
| Sr <sub>0,97</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>  | D3Nb1   | 3,891        | 5,118                                 | 2,696  | 52.7                         |
| Sr <sub>0,95</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>  | D5Nb1   | 3,903        | 5,025                                 | 2,827  | 56.3                         |
| SrTi <sub>0,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>                     | Nb10    | 3,918        | 5,292                                 | 2,583  | 48.8                         |
| Sr <sub>0,97</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>   | D3Nb10  | 3,906        | 5,166                                 | 2,614  | 50.6                         |
| Sr <sub>0,95</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>   | D5Nb10  | 3,894        | 5,182                                 | 2,808  | 54.2                         |
| Sr <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>    | D10Nb10 | 3,904        | 5,045                                 | 2,782  | 55.1                         |

O estudo de composições com adição de 1% molar de nióbio e excesso de estrôncio ( $Sr_{1,005}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3+\delta} - Sr1005Nb1$ ) revelou resultados bem díspares dos apresentados na literatura (Balachandran and Eror, 1982). De fato nos resultados obtidos para esta composição as diferenças são apreciáveis comparando com os resultados das composições com ou sem deficiência de estrôncio, Figura 4.17. A condução eletrônica do tipo-n assume valores significativamente inferiores aos exibidos para as outras composições com dador e a condução toma valores da ordem dos apresentados pela composição estequiométrica sem dopante, sendo este mais um forte indício do sequestro de dador por parte de óxido de estrôncio eventualmente segregado. Contudo, as composições com dador apresentam supressão da componente tipo-p e, de certo modo, alteração na localização da transição n-p correspondente ao mínimo de condutividade.



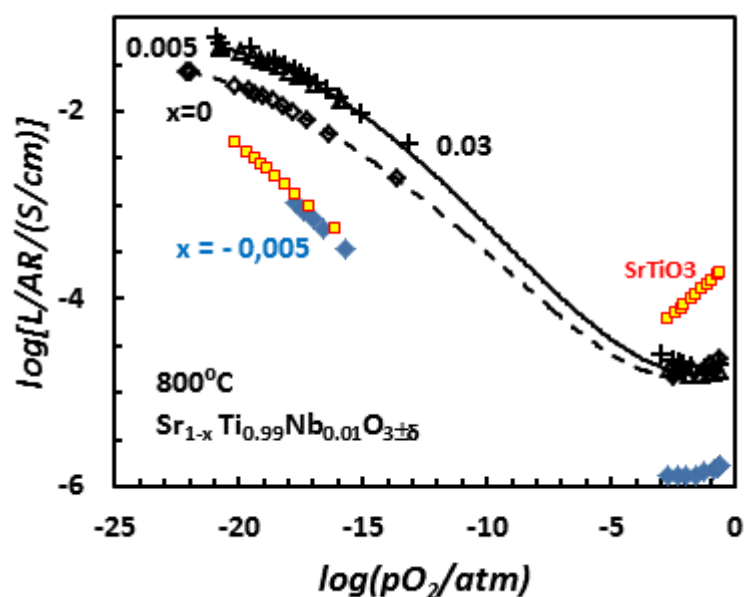


Figura 4.17 Condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para amostras de composição  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3\pm\delta}$  ou de composição  $\text{SrTiO}_3$  a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .

Os espectros de EDS da composição  $\text{Sr}_{100}\text{Nb}_1$  sinterizada a elevada temperatura para realçar eventuais segregações, evidenciam de forma clara a presença de fases ricas em estrôncio à superfície, Figura 4.18. No entanto, por EDS não é possível identificar teores de nióbio mais elevados nessas mesmas fases, certamente pelo fato desta composição conter um baixo teor de nióbio. No entanto, a realização de difração de raios-X a amostras desta composição, Figura 4.19, salienta de maneira inequívoca a formação de fases ricas em estrôncio e nióbio para gamas de temperatura de sinterização bastante alargadas. Tais fases tanto são evidentes a temperaturas de  $1500^\circ\text{C}$ , temperatura recorrentemente utilizada para conseguir a identificação de fases por microscopia eletrônica de varrimento, como também se manifestam indubitavelmente a  $1200^\circ\text{C}$ , temperatura mais utilizada na produção de amostras porosas para caracterização elétrica.

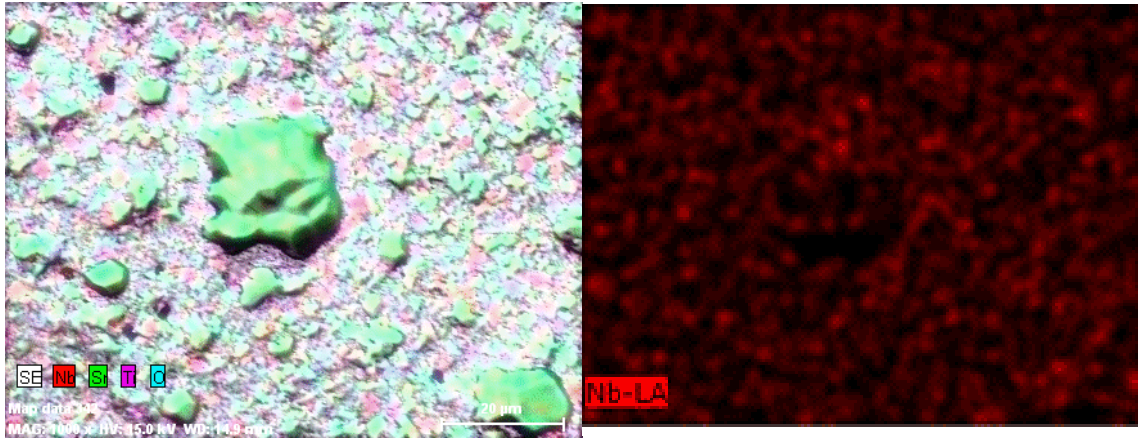


Figura 4.18 Espectro de EDS de uma amostra de composição Sr1005Nb1 sinterizada a 1600°C por um período de 4 horas.

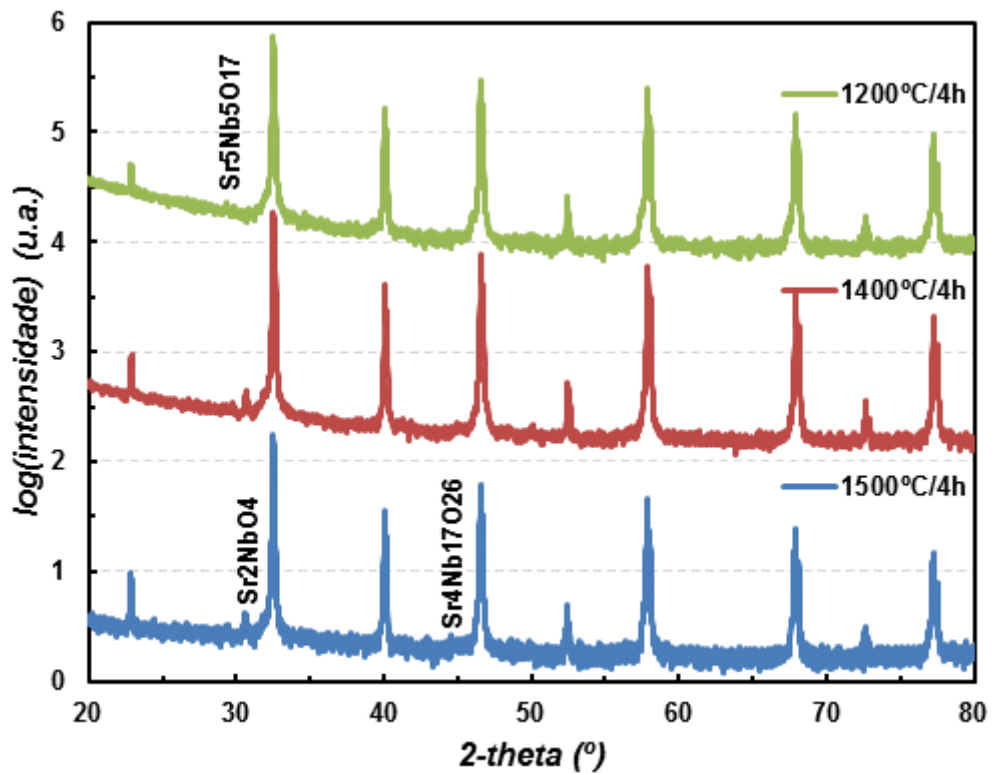


Figura 4.19 Espectros de DRX da composição Sr1005Nb1.

#### 4.5. Explicações possíveis para o aparecimento da componente tipo-p em condições oxidantes

Os desvios verificados para estas regiões de elevada pressão parcial de oxigénio em amostras com adição de 1% molar de nióbio poderão advir de diversas razões.

Considerando o diagrama de defeitos previsto para esta composição, Figura 4.20, pode-se verificar que tais desvios não são expectáveis sem congelamento de defeitos, nomeadamente, de lacunas de estrôncio. Admitindo congelamento de lacunas de estrôncio para uma temperatura de 1623K, como referido por alguns autores (Moos and Hardtl, 1997), já será plausível o levantamento de condutividade tipo-p. Contudo, as previsões na Figura 4.21 sugerem que as alterações no comportamento elétrico com a variação da pressão parcial de oxigénio seriam muito acentuadas, o que também não se verifica. Ou seja, ou o congelamento de lacunas de estrôncio não é tão severo como o previsto ou os parâmetros utilizados no cálculo dos diagramas não se ajustam ao comportamento real.

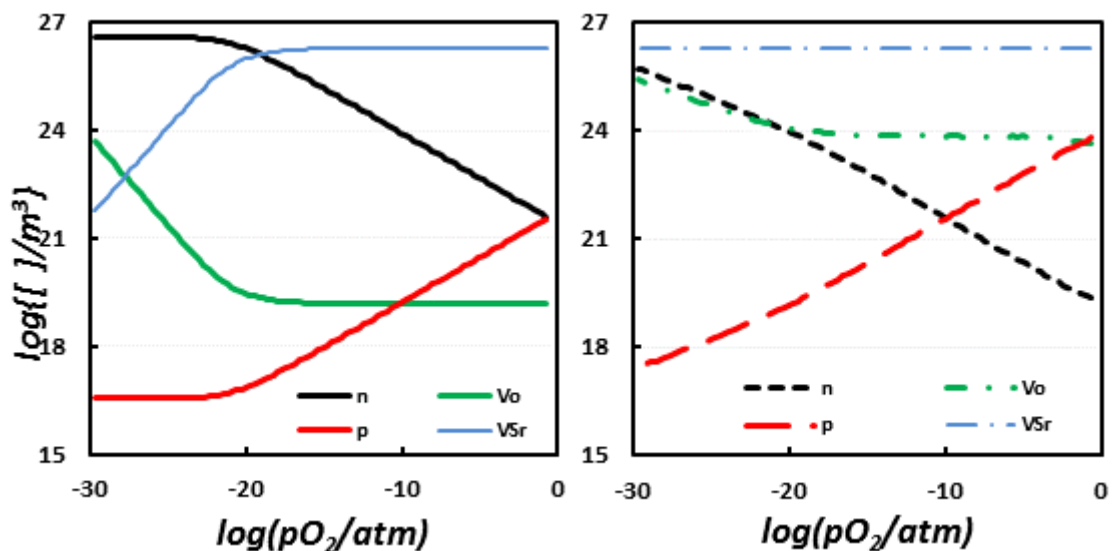


Figura 4.20 Diagrama de defeitos previsto para a composição Nb1 a 1073K. A cheio não considerando congelamento de defeitos. A tracejado observando congelamento de defeitos abaixo dos 1623K.

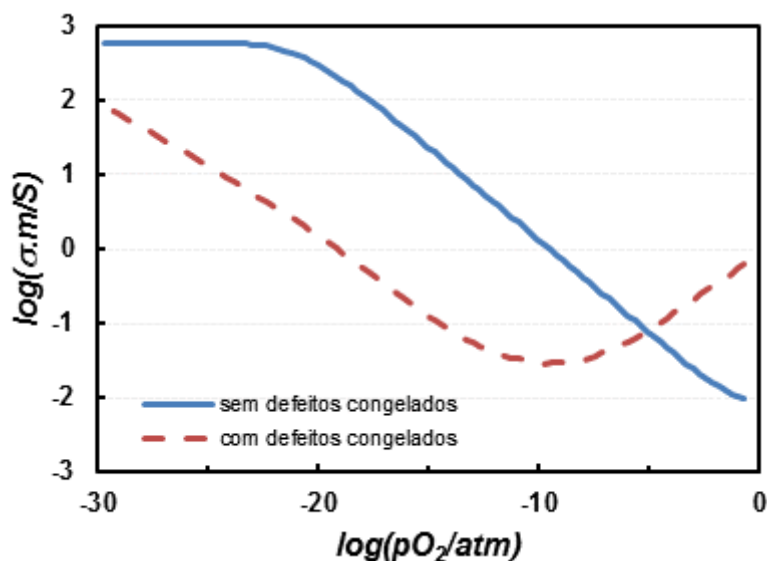
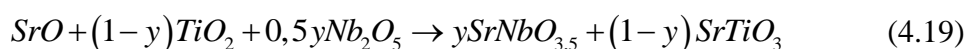


Figura 4.21 Estimativa para a condutividade a 1073K com base nos anteriores diagramas de defeitos.

Outra possível razão para a diminuição do efeito do dador nesta composição poderá ser o sequestro de nióbio por óxido de estrôncio “livre”. Tal reação é descrita pela equação seguinte:



Como se pode ver no diagrama de fases binário  $SrO - Nb_2O_5$  apresentado a seguir, é possível a ocorrência de fase líquida a cerca de 1300°C, isto é, aproximadamente 100°C abaixo do eutético  $SrO - TiO_2$ . Deste modo, pode admitir-se reação entre o óxido de estrôncio e o óxido de nióbio. Deste modo, e como é ilustrado nas Figuras 4.23 e 4.24, uma diminuição de nióbio incorporado na perovesquite tornaria possível o aparecimento de condução eletrônica do tipo-p para pressões parciais de oxigênio próximas das observadas em ar.

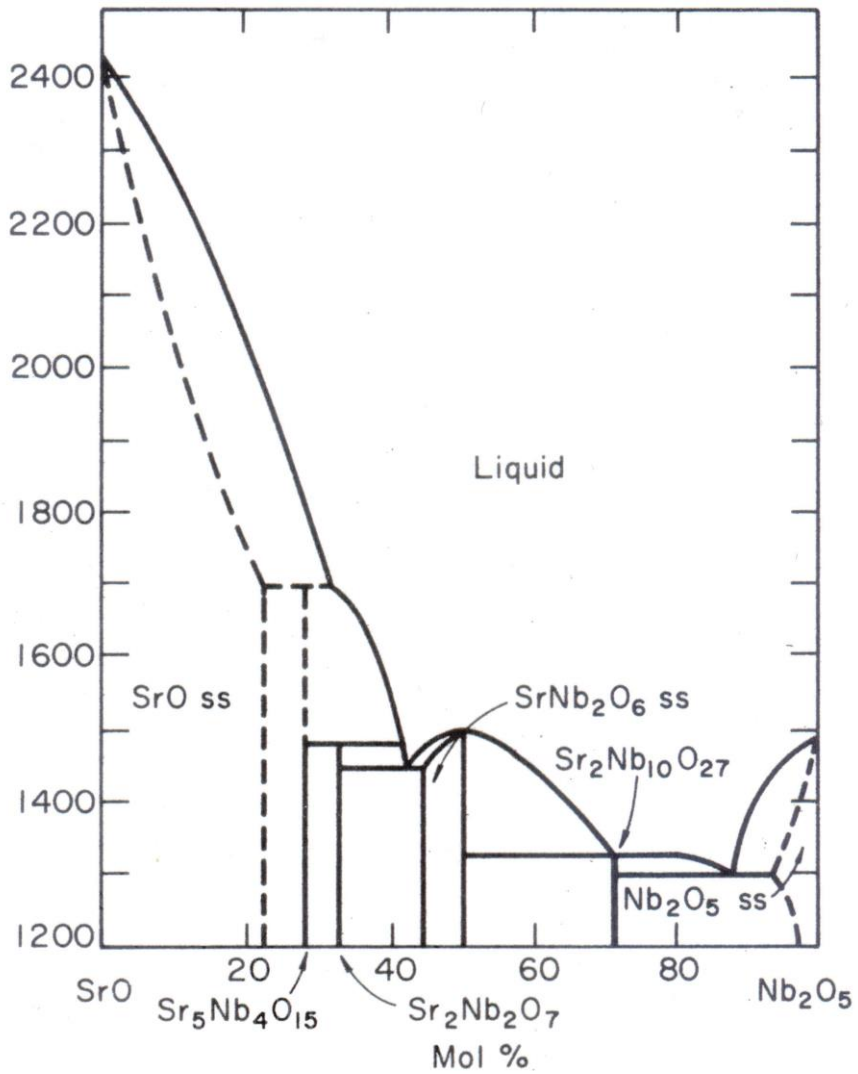


Figura 4.22 Diagrama binário  $SrO-Nb_2O_5$  (Carruthe.Jr and Grasso, 1970).

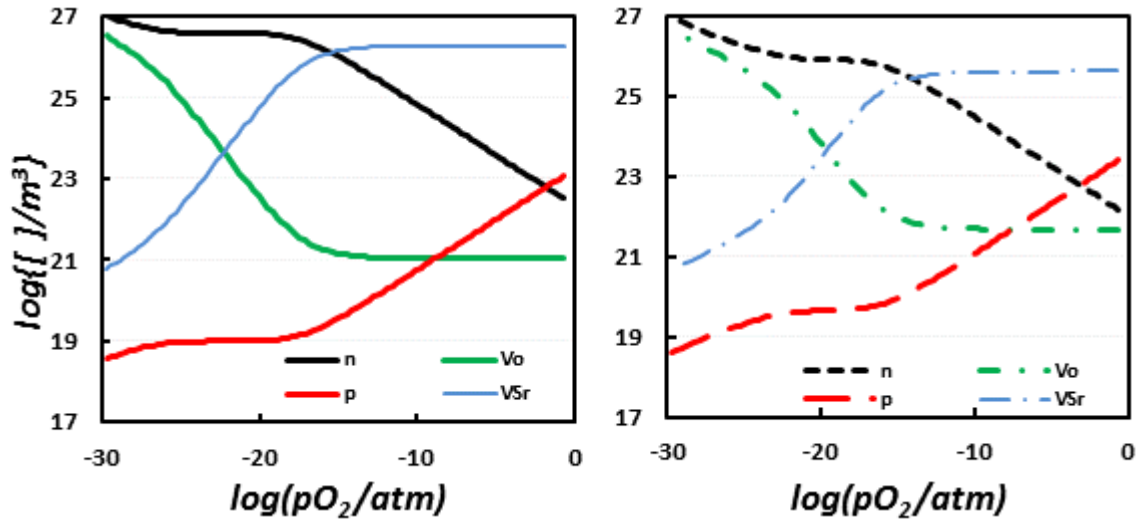


Figura 4.23 Diagrama de defeitos previsto para a composição  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3+\delta}$  para uma temperatura de 1273K. A cheio e à esquerda  $x=0,01$ . A tracejado e à direita  $x=0,002$ .

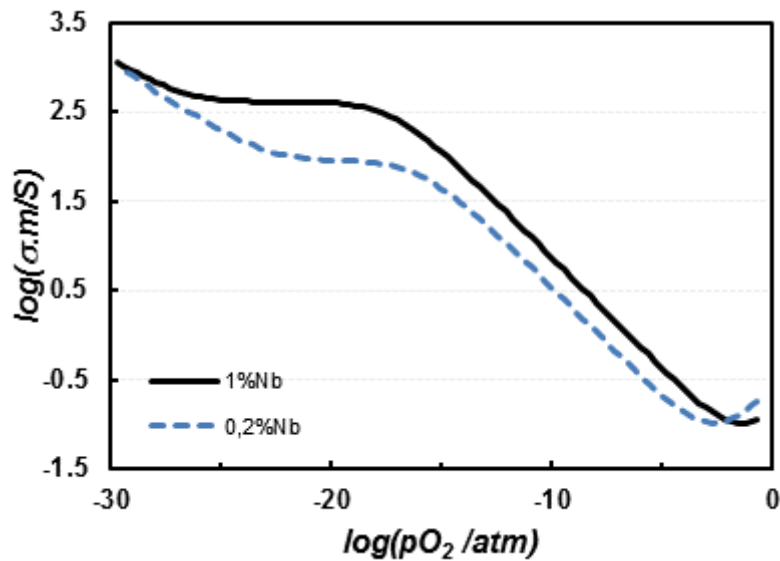


Figura 4.24 Efeitos na condutividade a 1273K previstos em função do teor de dador.

Foram realizados difratogramas de raios-X a diversas amostras de composições  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{3\pm\delta}$  ou  $\text{Sr}_{1-z}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  com  $y$  a tomar valores de 0; 0,005; 0,01; 0,03 ou 0,05 e  $z$  igual a 0; 0,03; 0,05 ou 0,1, apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26, não se tendo detetado fases secundárias para as composições com 1% molar de nióbio e valores de  $x$  menores do que 0,03, encontrando-se quantidades consideráveis de rutilo para valores de  $x$

maiores ou iguais a 0,03. Tais valores são bastante superiores aos relatados por Baurer e coautores (Baeurer et al., 2009) que referem a presença de vestígios de rutilo para valores de deficiência em estrôncio superiores a 0,4% molar em amostras de titanato de estrôncio não dopadas. Note-se que estes teores em aditivo dador são razoavelmente baixos pelo que os teores de segundas fases produzidos poderão ser inferiores ao limite de detecção do equipamento. Assim sendo, e numa tentativa de extremar as condições foram realizados ensaios de difração de raios-X em amostras de composição  $Sr_{1-z}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$ . Para estas composições são detetadas segundas fases em todas as composições excetuando a composição com  $z=0$  que não apresenta evidência clara de segregações. Realce-se a presença de fases ricas em estrôncio e em nióbio, dando assim evidência que a proposta de alteração do comportamento elétrico por sequestro de dador poderá ser correta. Note-se ainda a presença de fases com distintas razões A/B para cada composição onde se verificam segregações, isto é, para composições com excesso de catião A são encontradas segundas fases mais ricas em catião B e vice-versa, tal como também é relatado por outros autores para composições de titanato de estrôncio com nióbio e diferentes razões  $Sr/Ti$  (superiores e inferiores a 1) (Bochentyn et al., 2012).

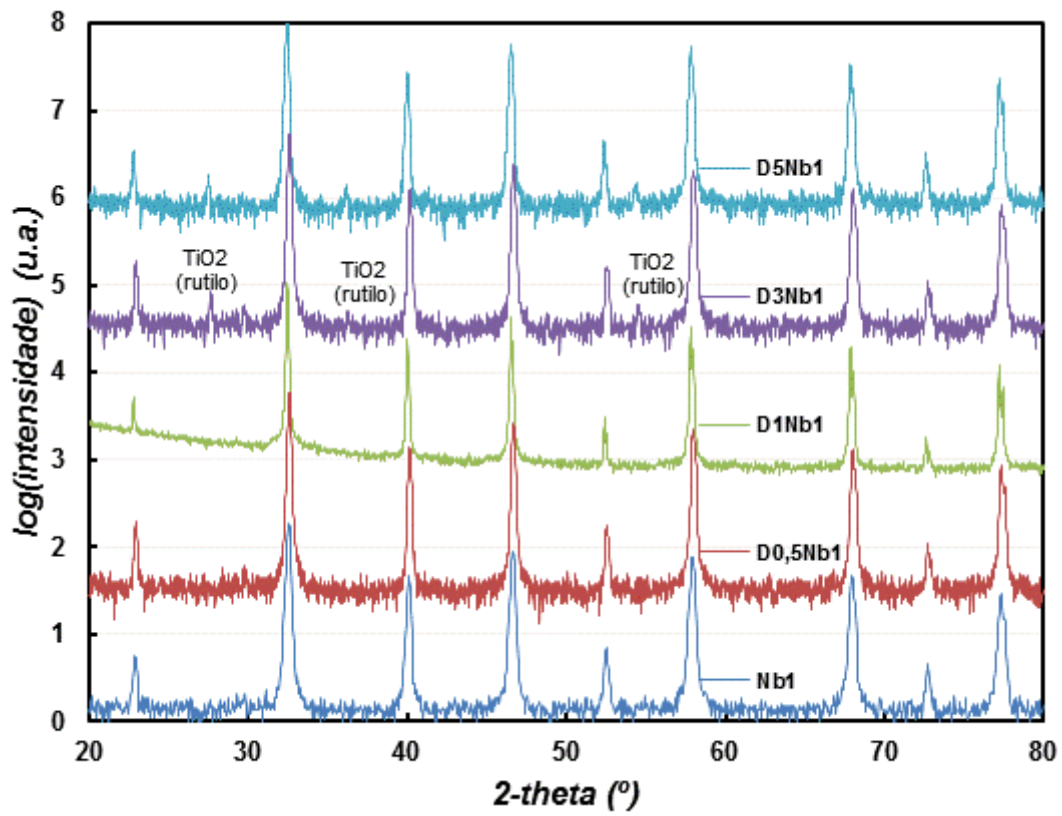


Figura 4.25 Difratoogramas de raios-X para amostras das composições  $\text{D}_x\text{Nb}_1$  sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  por um período de 4 horas e com taxas de arrefecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



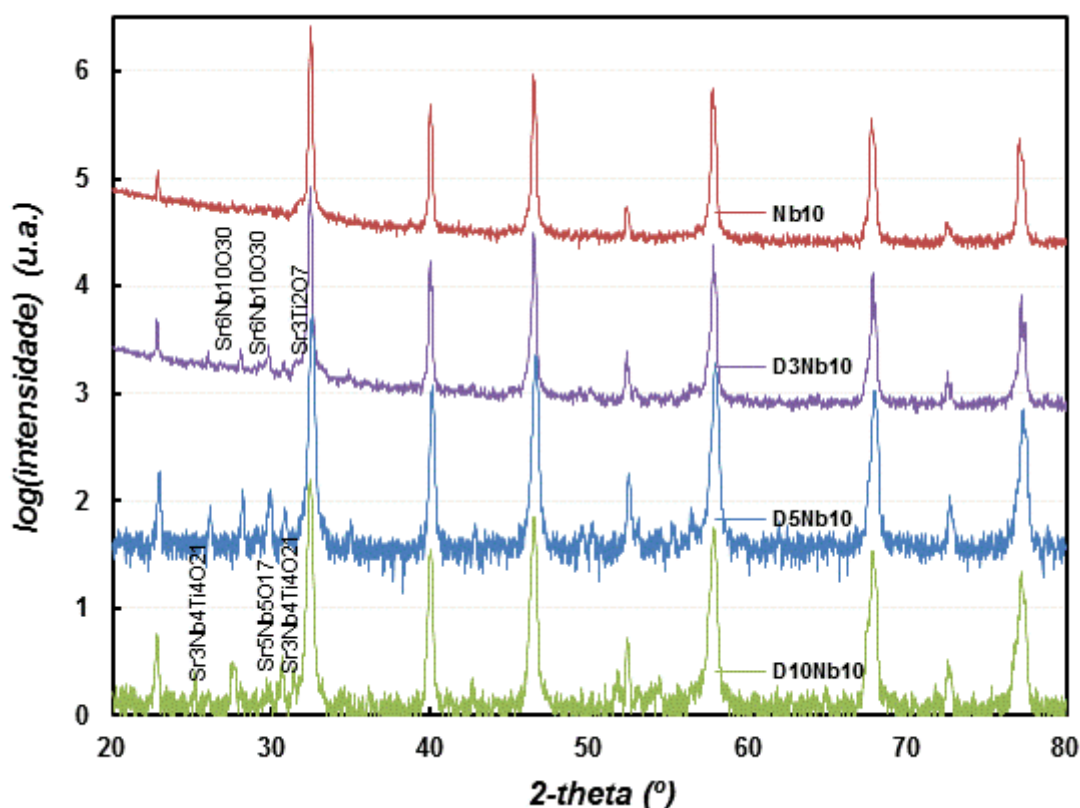


Figura 4.26 Difratoogramas de raios-X para amostras das composições  $D_x\text{Nb}_{10}$  sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  por um período de 4 horas e com taxas de arrefecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Recorrendo a microscopia eletrônica de varrimento constata-se, que para amostras sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ , se obtém um grão fino, micrométrico, não sendo detetada a presença de segundas fases, Figura 4.27. Contudo, é detetável a presença de fases ricas em estrôncio em amostras processadas a temperaturas superiores quando não é compensada a adição de nióbio com deficiência na posição A da rede da perovskite (Figura 4.28), possibilitando assim a ocorrência de sequestro de nióbio pelo estrôncio. É ainda claro, que por microscopia eletrônica de varrimento não é perceptível qualquer heterogeneidade de composição na amostra  $D5\text{Nb}_{10}$ , apesar de a tentativa de compensação do dador com deficiência de estrôncio não resultar perfeita, como evidenciam os difratogramas de raios-X. Já quando a percentagem de deficiência de estrôncio pretendida é manifestamente excessiva, composição  $D10\text{Nb}_{10}$ , ocorre de forma evidente a presença de agulhas bastante ricas em nióbio. Deste modo, têm-se indicações que o teor efetivo de dador será diminuído em relação à estequiometria nominal. Considerando, que a amostra foi sinterizada a

1200°C, é improvável a formação de fase líquida e não estão reunidas condições para a homogeneização de eventuais heterogeneidades resultantes da reação no estado sólido.

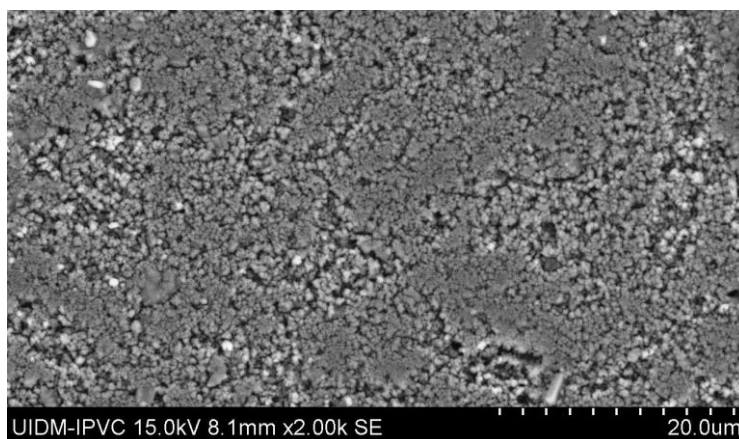
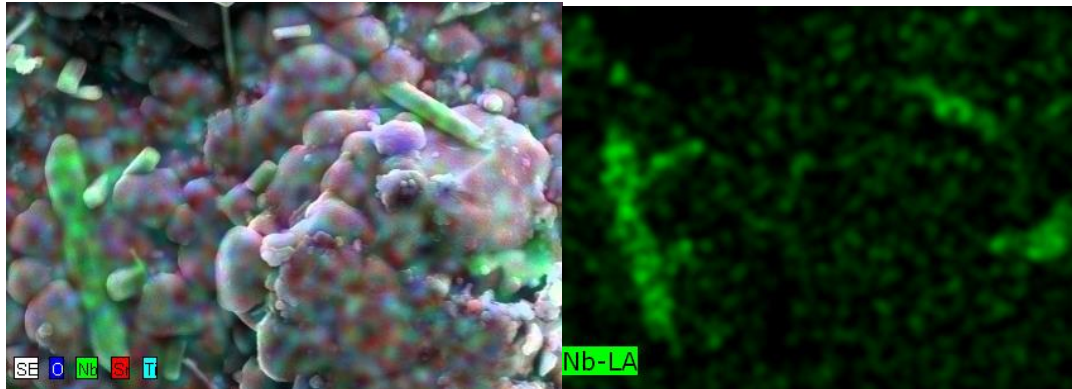
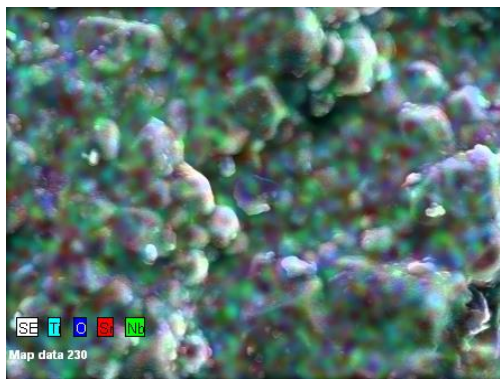


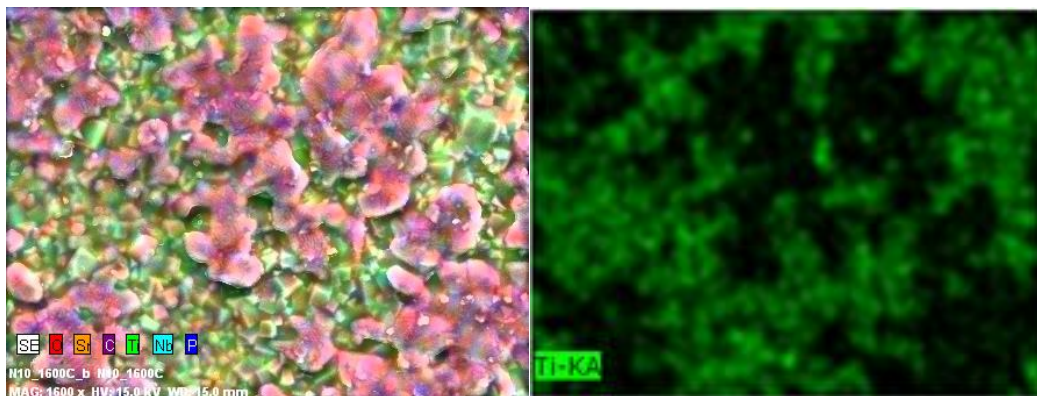
Figura 4.27 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varrimento de uma amostra de composição D3Nb10 sinterizada a 1200°C por um período de 4 horas.



D10Nb10 - 1600°C



D5Nb10 - 1600°C



Nb10 – 1600°C

Figura 4.28 Imagens de microscopia eletrônica de varrimento e mapas de espectroscopia de dispersão de energia de amostras de composição D5Nb10 e Nb10 sinterizadas a 1600°C por um período de 4 horas com taxas de arrefecimento de 5°C/min.

#### 4.6. Dependência da condutividade em função da razão ar/combustível

Apesar de tudo, e quando se pretende perceber se estes materiais são adequados à utilização como sensores de oxigênio do tipo lambda, constata-se que a composição com

adição de 10% molar de nióbio tem um desempenho bastante satisfatório, com uma variação da condutividade em função da razão ar/combustível ( $\lambda$ ) sem extremos e com um salto de cerca de 3 ordens de grandeza na região próxima de  $\lambda=1$ , zona de particular relevo, Figura 4.29. Mesmo a composição com teor mais baixo de nióbio apresenta uma alteração da sua condutividade de cerca de 2 ordens de grandeza na região de superior importância, quando  $\lambda=1$ . Contudo, para valores de  $\lambda$  superiores a 1 a variação de condutividade não é monótona. Tal é contrariado com a introdução de deficiência de estrôncio, como é perfeitamente perceptível na Figura 4.30. Já a composição estequiométrica apresenta, como esperado, um mínimo de condutividade na proximidade de  $\lambda = 1$  sendo desadequada para este tipo de aplicação.

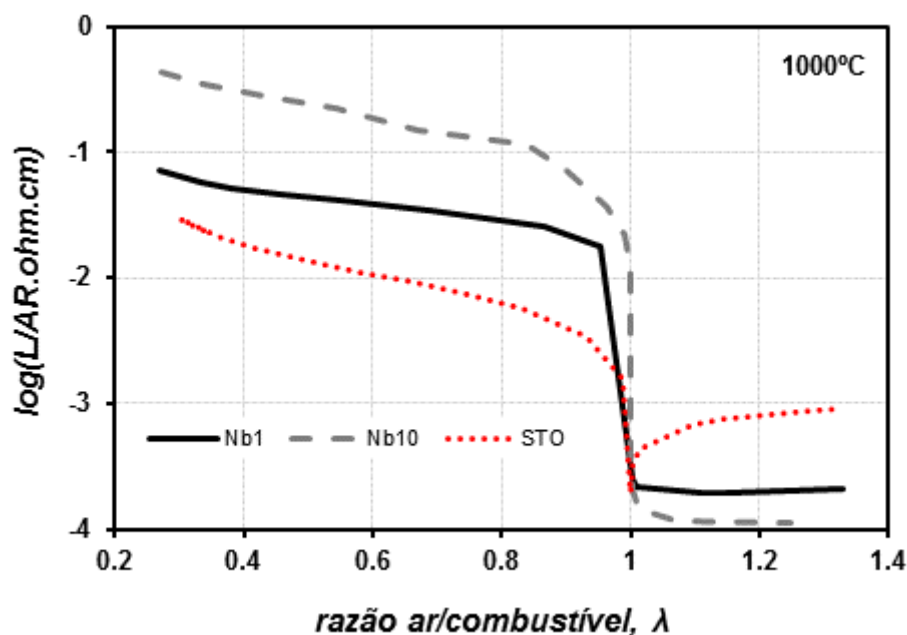


Figura 4.29 Variação da condutividade com a razão ar/combustível para amostras porosas com e sem dador.

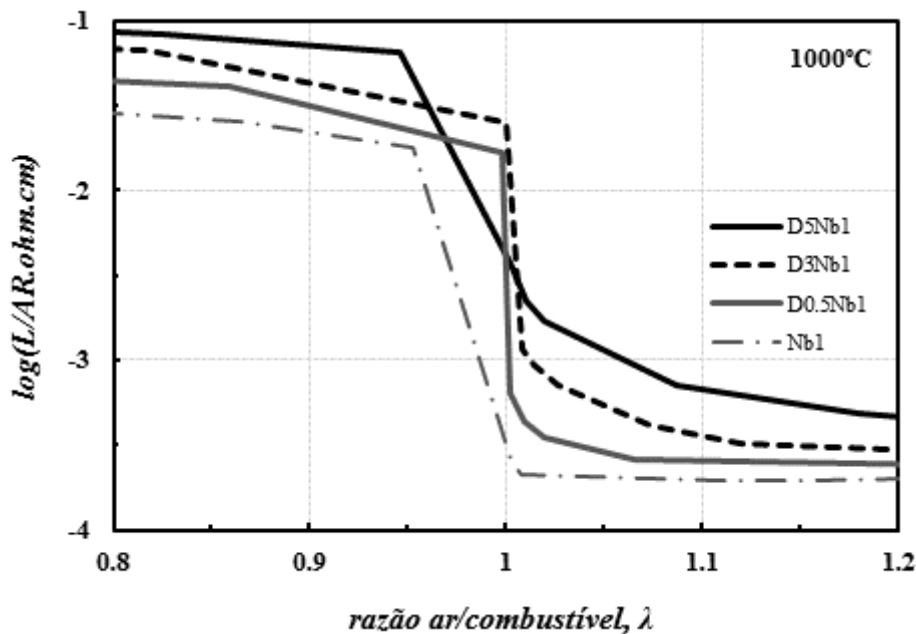


Figura 4.30 Variação da condutividade com a razão ar/combustível para amostras porosas com dador de composição DxNb1 (x=0; 0,005; 0,03 ou 0,05).

#### 4.7. Conclusões

A introdução de deficiência de estrôncio na rede da perovesquite parece ocorrer em teores bastante reduzidos uma vez que a alteração dos perfis de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, para perovesquites não dopadas, não acontece com a dependência prevista.

A introdução de dador suprime o patamar na dependência do logaritmo da condutividade com o logaritmo da pressão parcial de oxigênio para valores algo elevados de dador. Contudo, a introdução de elevadas concentrações de dador podem implicar a ocorrência de segregações e eventuais diminuições da estabilidade destes materiais quando sujeitos às condições normais de trabalho.

A introdução de dador promove a ocorrência de segregação de óxido de estrôncio. Tal segregação promove interação com o aditivo dador, sequestrando-o e tornando o efeito da dopagem no comportamento elétrico bastante mais ténue. A introdução de deficiência de estrôncio na perovesquite é uma solução bastante pertinente para este problema. A ocorrência destas segregações é bastante evidente, por difração de raios-X e por

microscopia eletrônica de varrimento e EDS, quando se extremam as composições e as condições de sinterização.

A utilização das composições com dador, preferencialmente com valores superiores a 1% molar, mostram-se adequadas para a utilização como sensores lambda no que respeita à variação de condutividade observada para condições próximas de  $\lambda = 1$ . Contudo, deverá sempre garantir-se que tais materiais tenham uma rápida resposta às variações de pressão parcial de oxigênio na atmosfera circundante. Neste tipo de materiais, esta ulterior condição deve requerer amostras porosas. Refira-se ainda, que os ensaios deveriam ser realizados em condições em que as alterações da atmosfera pudessem ocorrer em escalas de tempo da ordem do milissegundo, algo que, infelizmente, não pôde ser recriado neste trabalho.

## **5. Resposta redox de filmes à base de SrTiO<sub>3</sub>**

O fabrico de sensores sobre a forma de filmes é bastante usual para a produção destes dispositivos. Um dos processos de obter filmes é a serigrafia destes sobre um substrato. Tal processo permite conseguir filmes de maneira simples e económica. Contudo, tal processo obriga a uma queima dos mesmos para a obtenção de aderência do filme ao substrato. Por tal motivo, é de extrema relevância estudar variáveis como a temperatura de queima dos filmes, o tempo de residência à temperatura de queima, bem como escolher o veículo serigráfico e a concentração de sólidos a utilizar para conseguir a otimização das propriedades dos filmes assim produzidos. Neste capítulo é dado um especial enfoque à gama de temperatura de queima dos filmes e à influência que tal queima tem no comportamento elétrico dos filmes, de composição estequiométrica ou com adição de um dador, nomeadamente, na velocidade de resposta dos filmes e no perfil de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio dos mesmos.

Analisa-se ainda o papel do substrato no comportamento dos filmes. Tal análise é realizada para verificar se há interferência do substrato na avaliação da condutividade do filme e sobre a eventual introdução de uma capacidade parasita no circuito.

É ainda avaliado o comportamento de filmes produzidos a partir de pós obtidos por mecanossíntese por comparação com filmes da mesma composição obtidos pelo convencional método de reação no estado sólido. Os filmes de idêntica composição têm comportamento semelhante quer sejam os pós processados por reação de estado sólido ou por mecanossíntese.

### **5.1. Filmes de titanato de estrôncio não dopado**

Os resultados obtidos são para a maioria dos filmes estudados semelhantes, em termos qualitativos, aos observados em amostras cilíndricas ou monocristais destes materiais (Kawada et al., 1998, Ohtaki et al., 1998, Ohly et al., 2001). Como pode ser observado na Figura 5.1, para pressões parciais de oxigénio próximas de ar verifica-se um decréscimo de condutividade com a diminuição da pressão parcial de oxigénio, fenómeno típico de uma dependência da condutividade eletrónica de tipo-p com a pressão parcial de oxigénio, até se atingir um mínimo de condutividade. Com a continuação da diminuição da pressão parcial de oxigénio a resistência começa a diminuir transitando para uma



dependência  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$  ou com declive  $-1/4$  na dependência log-log, como é típico para um fenómeno de condução eletrónica de tipo-n.

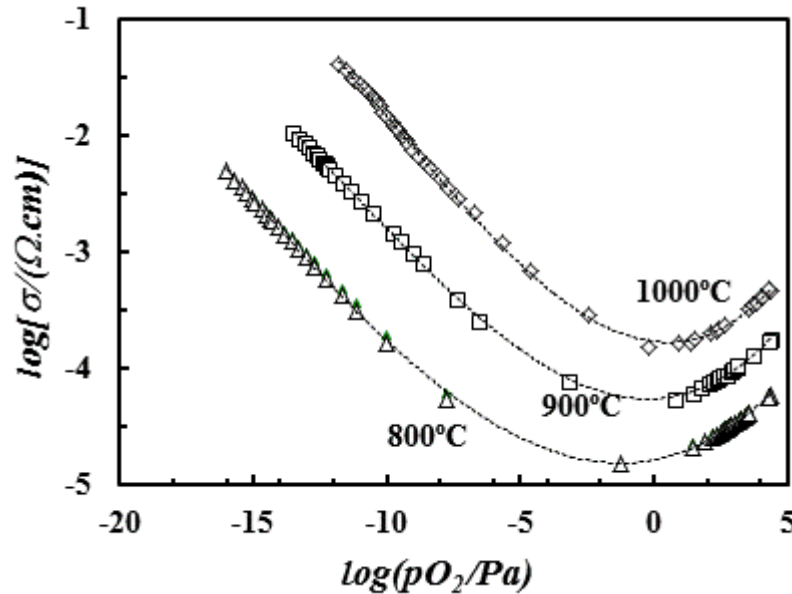


Figura 5.1 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para um filme de SrTiO<sub>3</sub> (*filme ST\_sput*), depositado por *sputtering* (Tabela 5.1), a três diferentes temperaturas, com representação gráfica dos ajustes teóricos (Equação (5.1)) e indicação do declive no ramo das pressões parciais de oxigénio mais redutoras.

Verifica-se ainda uma diminuição da pressão parcial de oxigénio à qual ocorre o mínimo de condutividade com a diminuição da temperatura do ensaio. Esta dependência está de acordo com o que é esperado para o comportamento elétrico deste material (Moos et al., 2000).

Na zona de pressões parciais de oxigénio próximas de ar, verifica-se um aumento da condutividade do filme com a pressão parcial de oxigénio, como previsto, mas o valor do declive calculado utilizando este tipo de representação gráfica é inferior ao valor típico de  $1/4$  para condução eletrónica do tipo-p. Os valores observados para este filme são de 0,18 e de 0,16 para as temperaturas de 1000 e 800°C, respetivamente. Tal desvio poderá ocorrer devido à proximidade do mínimo de condutividade desta região de pressões parciais de oxigénio, à ocorrência de alguma reação do filme com o substrato à

temperatura de realização dos ensaios, a uma reoxidação demasiado rápida do forno de medidas durante o ensaio ou devido a uma incorreta avaliação da resistência do filme.

Os ajustes apresentados na figura anterior foram efetuados segundo uma lei genérica:

$$\sigma = \sigma_{n,1} \times pO_2^{-\frac{1}{4}} + \sigma_{o,1} + \sigma_{p,1} \times pO_2^{+\frac{1}{4}} \quad (5.1)$$

onde  $\sigma_{O,1}$ ,  $\sigma_{n,1}$  e  $\sigma_{p,1}$  representam a condutividade iónica por iões de oxigénio, a condutividade eletrónica tipo-n e tipo-p, respetivamente, para uma pressão parcial de oxigénio unitária (1Pa) e  $pO_2$  é a pressão parcial de oxigénio. É evidente, pela análise da Figura 5.1, que esta proposição teórica se ajusta bastante bem aos resultados obtidos pelo que se pode concluir que esta lei é aplicável ao sistema em questão. É necessário ter algum cuidado na obtenção do valor de  $\sigma_{o,1}$  com este ajuste, dado que com a utilização desta técnica experimental o sensor de oxigénio falha na gama intermédia de  $pO_2$ , justamente onde o número de transporte iónico seria mais elevado (Marques and Wirtz, 1992, Wirtz and Marques, 1992).

Este filme apresenta uma espessura muito fina (4,55 $\mu$ m), grão fino (inferior a 0,15 $\mu$ m) e regular e uma elevada densificação, como é ilustrado na Figura 5.2. Apresenta ainda algumas microfissuras, com ocorrência nas zonas de menor espessura, eventualmente resultantes de tensões termomecânicas criadas durante os sucessivos aquecimentos e arrefecimentos que o filme sofreu. A baixa porosidade do filme poderá implicar dificuldades no estabelecimento do equilíbrio do filme com a atmosfera que o rodeia, embora este efeito só tenha sido relatado para composições com dadores (Slater et al., 1997, Feighery et al., 2001, Irvine et al., 1996, Slater and Irvine, 1999, Abrantes et al., 1999a), inviabilizando o seu uso como sensor de oxigénio devido à apresentação de tempos de resposta alargados.

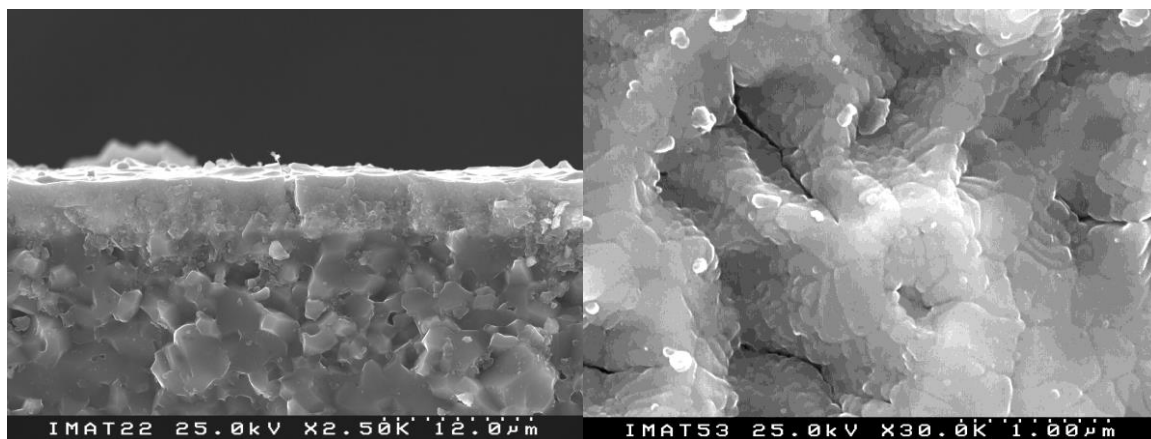


Figura 5.2 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da superfície e de uma vista em corte do filme *FST\_sput* obtido por *sputtering* (Tabela 5.1).

Os resultados das medidas elétricas, obtidos em filmes de titanato de estrôncio não dopado depositados por serigrafia, são fortemente dependentes das condições de processamento dos mesmos. Com a variação da temperatura de queima e do tempo de residência dos filmes a essa temperatura conseguiu-se a obtenção de microestruturas bastante distintas e consequentes diferenças no comportamento elétrico e na resposta a variações de composição da atmosfera. Na figura seguinte são apresentados os resultados do filme *FST\_1400\_30*, queimado a 1400°C, com um tempo de residência a esta temperatura de 30 minutos. Também neste filme é evidente o perfil das curvas em *V*, sendo a condutividade eletrônica de tipo-n predominante na região de baixas pressões parciais de oxigênio e a condutividade eletrônica de tipo-p responsável principal pela condutividade na gama de altas pressões estudada. Tal como no filme depositado por *sputtering*, o declive neste tipo de representação na gama de pressões mais redutoras aproxima-se do valor  $-1/4$ . Novamente, na zona de pressões parciais de oxigênio mais próxima de ar, os declives observados apresentam diferenças relevantes em relação com o valor de  $1/4$  teoricamente esperado para materiais com esta composição.

Com o intuito de esclarecer este último ponto, e dado que os valores das resistências medidas são relativamente elevados, foram realizados ensaios com o objetivo de determinar a resistência dos substratos de alumina com o propósito de verificar se a sua presença não interfere nas medidas realizadas.

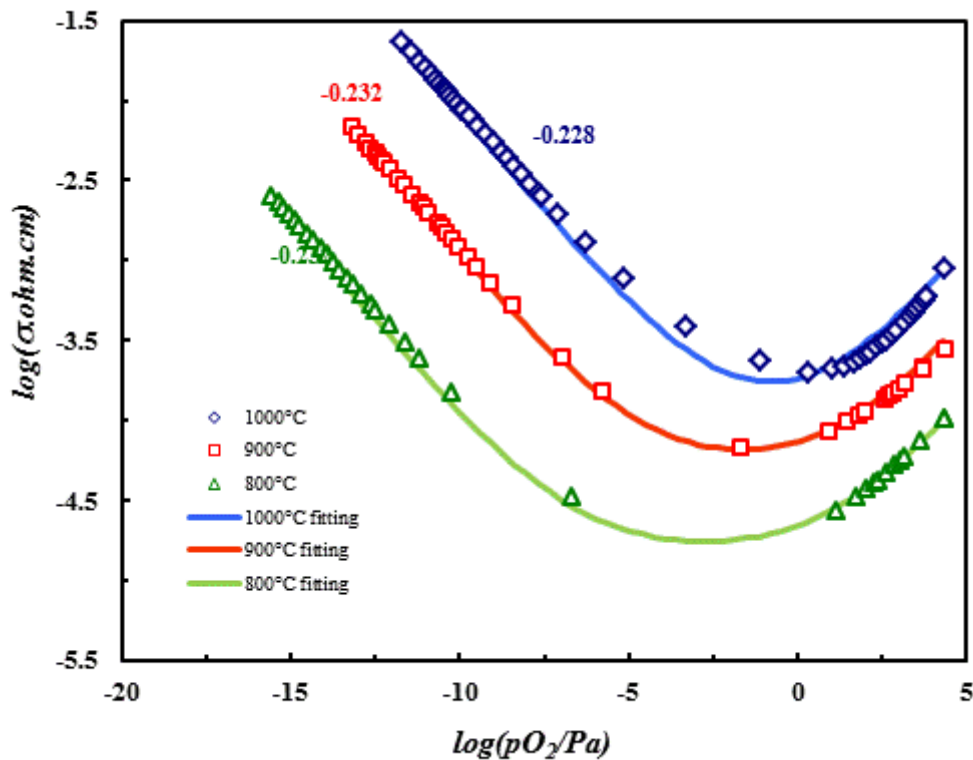


Figura 5.3 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio do filme FST\_1400\_30 (Tabela 5.1) para as temperaturas de 800, 900 e 1000°C. Representação dos ajustes teóricos segundo a Equação (5.1).

Este filme apresenta características microestruturais bastante distintas do filme depositado por *sputtering* (Figura 5.4). Contrariamente ao filme depositado por *sputtering* este filme apresenta uma elevada porosidade, tamanho médio de grão cerca de 5 vezes superior e espessura cerca de 10 vezes superior. Admitindo a possibilidade de ocorrência de efeitos transientes, seria importante verificar qual destas características microestruturais desempenharia o papel mais relevante, em função dos mecanismos dominantes. Em filmes densos o tempo de resposta pode ser determinado pela espessura ( $X$ ) caso se verifique a seguinte relação entre os coeficientes de transferência à superfície ( $K_s$ ) e o coeficiente de autodifusão de oxigênio ( $D_o^*$ )  $K_s X / D_o^* < 1$ .

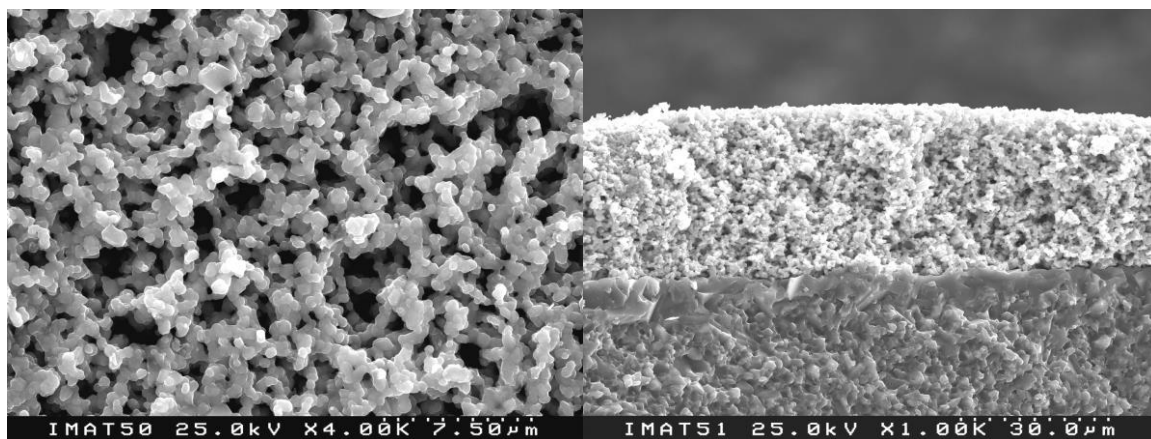


Figura 5.4 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da superfície e de perfil do filme FST\_1400\_30 obtido por serigrafia (Tabela 5.1). A queima do filme foi efetuada a 1400°C com um tempo de residência de 30 minutos.

Depois de utilizadas tão diversas condições de obtenção de filmes de titanato de estrôncio em substratos de alumina seria necessário caracterizar eletricamente os filmes obtidos e verificar se os valores de resistência e capacidade por eles desenvolvidos serão duma ordem de grandeza que permitisse avaliá-los e aferir ainda se a sua dependência com a pressão parcial de oxigênio é análoga à evidenciada pelas amostras densas desta composição.

Pela análise dos mesmos verifica-se que apresentam valores mensuráveis numa extensa gama de condições de temperatura e de pressão parcial de oxigênio. Tal como em amostras densas (Abrantes, 2000, Ohtaki et al., 1998) ou cristais simples (Kawada et al., 1998, Moos and Hardtl, 1995, Ohly et al., 2001) a evolução da sua condutividade com a pressão parcial de oxigênio apresenta um perfil em V. Tal perfil indica que a condução eletrônica é predominante para todo o domínio de pressões parciais de oxigênio e de temperatura estudados. Na zona de pressões parciais de oxigênio próximas de ar predomina a condução eletrônica do tipo-p e para pressões parciais de oxigênio redutoras a condutividade eletrônica do tipo-n prevalece.

Os resultados obtidos para os diferentes filmes, Figuras 5.5 e 5.6, demonstram novamente uma variação pouco significativa com as condições de preparação do filme para filmes depositados por serigrafia. Contudo, apesar de pouco significativas tais discrepâncias não são desprezáveis. Essas diferenças são suficientes para impedir a

caracterização de alguns filmes à temperatura de 800°C devido aos elevados valores de resistência por eles evidenciados.

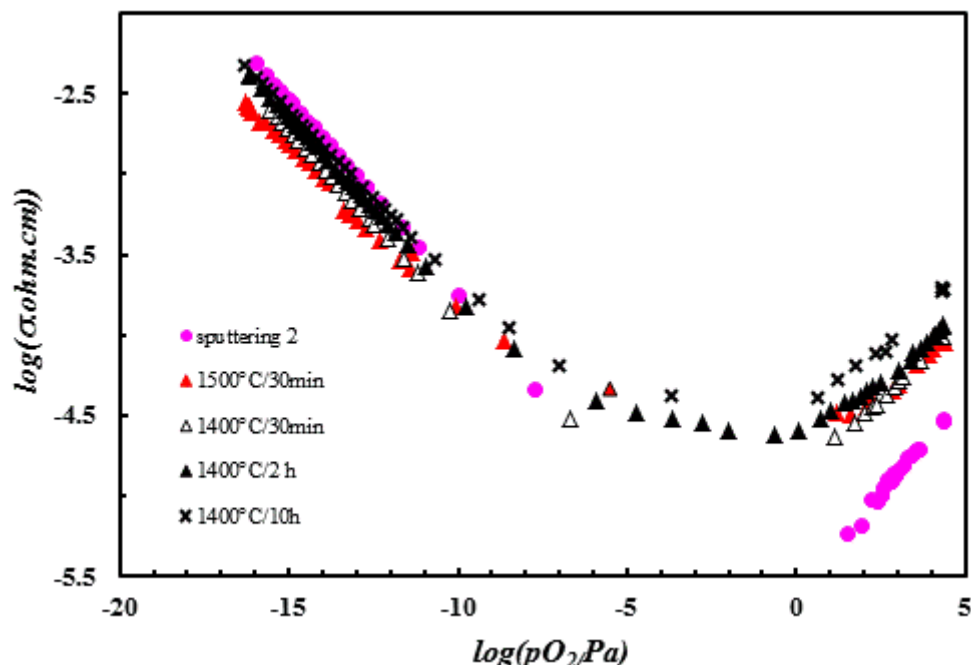


Figura 5.5 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para diversos filmes de titanato de estrôncio em substrato de alumina a 800°C.

As condições de processamento dos filmes parecem afetar mais a componente tipo-p da condutividade eletrônica do que a condutividade eletrônica tipo-n que apresenta valores mais semelhantes para os diferentes filmes estudados. Tal fenómeno já tinha sido relatado para amostras densas na literatura (Abrantes et al., 1997a). Tal explicará a razão da menor condutividade tipo-p do filme depositado por *sputtering*. Saliente-se ainda, que esta baixa condutividade do filme depositado por *sputtering* dificulta a obtenção da sua correta condutividade o que se traduz em alguma dispersão dos resultados deste filme para pressões parciais de oxigênio próximas de ar.

A temperatura de queima dos filmes que apresenta melhores resultados (condutividade elétrica superior) é de 1400°C com um tempo de patamar relativamente prolongado. Acima desta temperatura o desempenho do filme piora provavelmente devido a uma reação excessiva deste com o substrato e para temperaturas inferiores o desempenho também é inferior devido certamente a uma insuficiente coesão entre os grãos do filme.

Para a referida temperatura de 1400°C o aumento do tempo de queima a esta temperatura é benéfico, até períodos de queima de 2 horas. Tal sugere, mais uma vez, que o aumento de coesão do filme, traduzido numa redução da sua porosidade, promove uma condutividade mais elevada no filme não implicando para esta temperatura uma reação demasiado extensa do filme com o substrato que degradaria as suas propriedades elétricas.

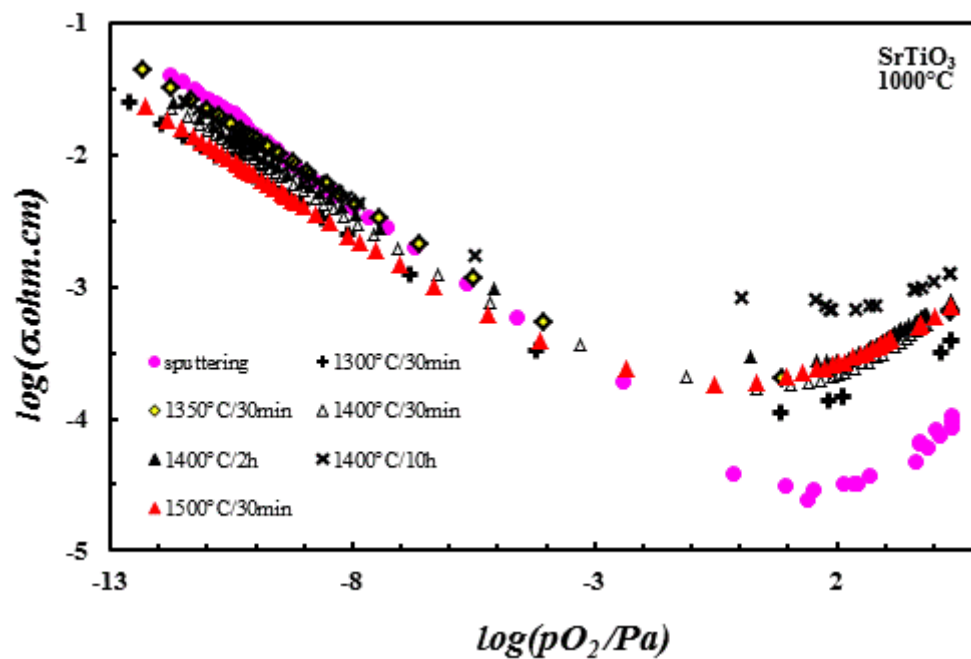


Figura 5.6 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para diversos filmes de titanato de estrôncio em substrato de alumina a 1000°C.

Na Tabela 5.1 são apresentados diversos parâmetros que caracterizam o comportamento dos filmes de titanato de estrôncio.

Tabela 5.1 Diversos parâmetros avaliados para os filmes de titanato de estrôncio.

| Parâmetros                     | Atmosfera<br>e/ou<br>temperatura  | FST_sput<br>sputtering | FST_1500_30<br>scrigrafia<br>1500°C/30min | FST_1450_30<br>scrigrafia<br>1450°C/30min | FST_1400_30<br>scrigrafia<br>1400°C/30min | FST_1400_120<br>scrigrafia<br>1400°C/2h | FST_1400_600<br>scrigrafia<br>1400°C/10h | FST_1350_30<br>scrigrafia<br>1350°C | FST_1300_30<br>scrigrafia<br>1300°C |
|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------|---|---|---|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Energia de<br>ativação<br>(eV) | em ar                             | 1,65                   | 1,79                                      | 1,81                                      | 1,71                                      | 1,78                                    | 1,70                                     | 1,99                                | 2,11                                |
|                                | Em N <sub>2</sub>                 | 2,11                   | 1,82                                      | --  | 1,90                                      | 1,84                                    | 1,97                                     | --                                  | --                                  |
| Declive                        | em N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> | 1,30                   | 1,00                                      | 1,21                                      | 1,14                                      | 1,13                                    | 1,09                                     | 1,13                                | 1,36                                |
|                                | 800°C                             | -0,232                 | -0,231                                    | --  | -0,232                                    | -0,221                                  | -0,209                                   | --                                  | --                                  |
|                                | 900°C                             | -0,233                 | -0,210                                    | -0,217                                    | -0,232                                    | -0,220                                  | -0,210                                   | -0,233                              | -0,228                              |
| Declive                        | 1000°C                            | -0,245                 | -0,199                                    | -0,222                                    | -0,228                                    | -0,224                                  | -0,217                                   | -0,230                              | -0,220                              |
|                                | 800°C                             | 4,94E-07               | 2,36E-07                                  | --  | 3,12E-07                                  | 3,71E-07                                | 3,94E-07                                 | --                                  | --                                  |
| $\sigma_{n,1}$                 | 900°C                             | 4,52E-06               | 2,23E-06                                  | 5,7×10 <sup>-6</sup>                      | 3,38E-06                                  | 3,76E-06                                | 4,05E-06                                 | 5,7×10 <sup>-6</sup>                | 2,9×10 <sup>-6</sup>                |
|                                | 1000°C                            | 4,71E-05               | 1,97E-05                                  | 4,7×10 <sup>-5</sup>                      | 2,65E-05                                  | 2,91E-05                                | 3,40E-05                                 | 4,0×10 <sup>-5</sup>                | 2,2×10 <sup>-5</sup>                |
| $\sigma_{p,1}$                 | 800°C                             | 3,74E-06               | 6,48E-06                                  | --  | 7,23E-06                                  | 8,18E-06                                | 1,35E-05                                 | --                                  | --                                  |
|                                | 900°C                             | 1,18E-05               | 2,34E-05                                  | 1,6×10 <sup>-5</sup>                      | 2,20E-05                                  | 2,40E-05                                | 2,71E-05                                 | 1,7×10 <sup>-5</sup>                | 1,3×10 <sup>-5</sup>                |
| $\sigma_{o,1}$                 | 1000°C                            | 3,34E-05               | 5,86E-05                                  | 5,2×10 <sup>-5</sup>                      | 6,47E-05                                  | 5,78E-05                                | 7,21E-05                                 | 5,3×10 <sup>-5</sup>                | 3,5×10 <sup>-5</sup>                |
|                                | 800°C                             | 1,22E-05               | 2,49E-05                                  | --  | 1,47E-05                                  | 2,36E-05                                | 3,32E-05                                 | --                                  | --                                  |
| $\sigma_{o,1}$                 | 900°C                             | 3,01E-05               | 5,40E-05                                  | 1,5×10 <sup>-4</sup>                      | 4,90E-05                                  | 6,70E-05                                | 2,12E-04                                 | 5,3×10 <sup>-5</sup>                | 2,1×10 <sup>-5</sup>                |
|                                | 1000°C                            | 6,66E-05               | 1,45E-04                                  | 3,9×10 <sup>-4</sup>                      | 9,25E-05                                  | 1,66E-04                                | 5,06E-04                                 | 1,3×10 <sup>-4</sup>                | 6,0×10 <sup>-5</sup>                |



São apresentados os valores das energias de ativação dos filmes nas diferentes atmosferas em questão. Este parâmetro pode servir como indicador do mecanismo de condução predominante e aferir do seu domínio na gama de temperaturas estudada. A variação deste valor para diferentes gamas de temperatura pode indicar, por exemplo, o controlo da componente tipo-p por fronteiras de grão resistivas. São também expressos os valores dos declives na zona de baixas pressões parciais de oxigénio numa representação de  $\log(\textit{condutividade})$  em função de  $\log(pO_2)$ , com o intuito de aferir da coincidência do comportamento observado em filmes com o comportamento referido para esta composição na literatura. São ainda presentes os valores para as componentes de condutividade eletrónica tipo-p e tipo-n e para a componente iónica destes filmes obtidas por ajuste de acordo com a Equação (5.1) com o desígnio de avaliar a influência das condições de processamento nestas propriedades.

Os valores da energia de ativação para todos os filmes em atmosfera de ar ou em azoto situam-se entre os 1,65-2,11eV. Constata-se ainda que os valores são mais elevados quando em atmosfera moderadamente redutora, de azoto. Na literatura estão referidos valores de 0,92eV para grão e 1,06eV para fronteira de grão para composições com adição de óxido de ferro (Rodewald et al., 2001), entre 0,6 e 0,9eV para monocristais, para amostras cerâmicas 0,85–1,15 eV e 1,2–1,4eV para filmes da mesma composição (Moos et al., 2000). Além disso, Denk et alia (Denk et al., 1997) referem valores de cerca 1,45eV atribuídos a processos interfaciais elétrodo/material associando-o à formação de uma camada de depleção de Schottky resultante da ocorrência de uma fronteira de grão mais rica em titânio. Abrantes et alia (Abrantes et al., 2000a) referem valores de 0,99eV para a energia de ativação do grão de amostras densas de titanato de estrôncio não dopado e de 1,47eV para a fronteira de grão. Os resultados obtidos superam significativamente os valores referidos em (Denk et al., 1997) sugerindo que para esta gama de temperaturas predomina o efeito da interface.

Quando em atmosfera fortemente redutora, (por exemplo, 95% de azoto e 5% de hidrogénio), a energia de ativação baixa substancialmente para valores entre 1 e 1,3eV correspondente a comportamento tipo-n. Apesar de ser habitualmente referido que a condução pelo grão prevalece a temperaturas elevadas e a condução pela fronteira de grão a temperaturas inferiores, dada as diferentes energias de ativação, esta evidência só será válida em ar e não em atmosfera redutora. Neste caso, a condução será preferencial pelas

fronteiras de grão, visto serem os filmes constituídos por grãos de pequeno diâmetro, o que implica maior contributo de condução ao longo das fronteiras de grão sendo concordante com os resultados reportados para amostras cerâmicas com diferentes tamanhos de grão (Abrantes et al., 2002). O esquema ilustrativo da condução preferencial por fronteiras de grão e o circuito equivalente proposto estão representados na próxima figura.

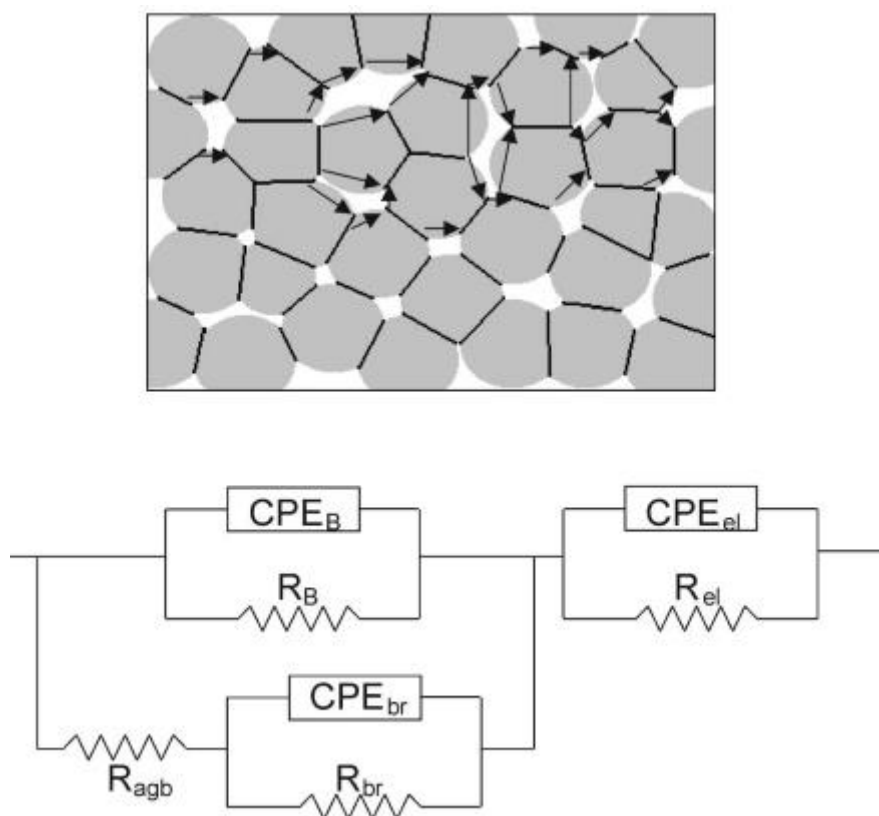


Figura 5.7. Representação esquemática de condução preferencial pelas fronteiras de grão em amostras porosas e circuito equivalente proposto (Abrantes et al., 2002).

Os declives na região de baixas pressões parciais de oxigénio variam entre valores de  $-0,199$  e  $-0,248$ . Os valores mais elevados são apresentados pelo filme de *sputtering* e pelos filmes depositados por serigrafia queimados a temperaturas inferiores. No caso dos filmes queimados a  $1400^\circ\text{C}$  o aumento do tempo de queima a esta temperatura provoca um abaixamento do valor do declive, ou seja, um maior afastamento entre o observado e o previsto para este tipo de composição. Tal sugere a ocorrência de reação com o substrato envolvendo a introdução de  $\text{Al}^{3+}$  no filme atuando como aceitador (Hwang and Han, 2001,

Menesklou et al., 1999) implicando um aumento da condutividade iónica ou a condução paralela no substrato de alumina como se verá adiante.

Na região de mais elevadas pressões parciais de oxigénio os valores de declive observados têm uma maior variação, entre 0,15 e 0,25, resultante de serem avaliados numa zona mais estreita de pressões parciais de oxigénio decorrente da proximidade do mínimo de condutividade para estes materiais. Pode ainda resultar do maior papel da contribuição iónica para a condução com o abaixamento da temperatura devido a diferenças nas energias de ativação. No caso em apreço a tendência observada pode refletir também o grau de interação entre o substrato e o filme obtendo-se valores mais próximos de 1/4 para o filme depositado por *sputtering* e para os filmes depositados por serigrafia sinterizados a mais baixa temperatura.

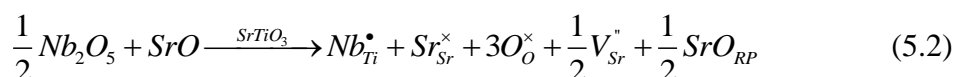
Esta ocorrência encontra-se abundantemente relatada na literatura. Moos et alia (Moos et al., 2000) referem um abaixamento de 1/4 para 1/5 do declive com a adição do aceitador óxido de ferro ao titanato de estrôncio. Ivers-Tiffée et alia (Menesklou et al., 1999, Ivers-Tiffée et al., 2001) obtêm declives próximos de 1/4, mas inferiores, para filmes espessos de cerâmicos com composição  $Sr(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$ . E Moos et alia (Moos et al., 2003) relatam a utilização de uma camada intermédia entre o substrato e o filme por forma a garantir um melhor desempenho por parte deste. Com esta camada intermédia, de sacrifício, elevam o declive de 0,16 para 0,23, claramente mais aproximado do valor de 0,25 esperado para este material nesta gama de pressões parciais de oxigénio.

## 5.2. Filmes com aditivo dador (óxido de nióbio)

Foram produzidos diversos filmes de titanato de estrôncio com adições de nióbio. Como está abundantemente referido na literatura (Slater et al., 1997, Feighery et al., 2001, Abrantes et al., 1999a, Brzozowski and Castro, 2004, Kim et al., 2000, Cho and Johnson, 1994, Sanchez and Stashans, 2003) a introdução de um dador vai aumentar a zona de domínio de condução eletrónica do tipo-n podendo inclusive torná-la na única zona observada entre uma pressão parcial de oxigénio bastante reduzida e ar numa gama alargada de temperaturas. No caso ideal, numa representação do tipo logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigénio, pretende-se uma

região de declive igual a  $-1/4$  para sensores de oxigénio numa vasta gama de pressão parcial de oxigénio.

Foram preparados vários filmes com diferentes percentagens de dador no sentido de tentar obter o compromisso entre as propriedades elétricas dos filmes e a reatividade dos mesmos com o substrato. Como é referido em (Abrantes, 2000), a utilização de 10%atom de nióbio proporcionaria um declive mais próximo de  $-1/4$  em escalas  $\log \sigma$  vs  $\log(pO_2)$ . Contudo, a introdução de teores de dador elevados pode originar segregação de óxido de estrôncio, sobretudo à superfície e em condições oxidantes, de acordo com a Equação (5.2):



representando  $Nb_{Ti}^{\bullet}$  a incorporação do nióbio no lugar de rede do titânio e  $SrO_{RP}$  a precipitação de óxido de estrôncio, com a possibilidade de estar associada a fases do tipo Ruddlesden-Popper constituídas por camadas do tipo  $SrTiO_3.nSrO$  junto das fronteiras de grão.

A segregação da espécie atómica A em perovesquites  $ABO_3$ , nomeadamente de titanatos, está abundantemente referida na literatura (Jin et al., 2003, Jia et al., 2003, Horvath et al., 1996). Tal separação provoca diferenças na composição entre o interior e a superfície com conseqüente variação das propriedades dos materiais nas diferentes zonas (Seaton and Leach, 2004). Essas variações tanto podem refletir enriquecimento de AO à superfície (Jia et al., 2003, Jin et al., 2003) ou excesso de  $BO_2$  (Gunhold et al., 2004) por sublimação da composição segregada. Esta variação na composição pode ter efeitos decisivos no funcionamento de um sensor nomeadamente nos tempos de resposta e na seletividade dos mesmos (Korotcenkov et al., 2004b, Korotcenkov et al., 2003, Mandayo et al., 2002).

Para estas composições foram preparados vários filmes depositados por serigrafia, uma técnica relativamente simples e conveniente para a produção de filmes espessos (Stojanovic et al., 2004), sendo depois sinterizados a várias temperaturas compreendidas na gama 1300-1500°C. Estas temperaturas são superiores às referidas por B. Su e coautores (Su et al., 2003) para a composição  $(Ba,Sr)TiO_3$  mas para as composições estudadas de

$SrTi_{1-x}Nb_xO_{3+\delta}$  (com  $x=0,01, 0,05$  e  $0,10$ ) as temperaturas inferiores a 1300°C referidas por estes investigadores revelaram-se insuficientes para promover a necessária adesão do filme ao substrato de alumina. Foram ainda testadas diversas configurações para os elétrodos de platina, por cima do filme, por baixo do filme e simultaneamente por cima e por baixo do filme, não se tendo verificado diferenças significativas na resposta elétrica com distintas configurações dos elétrodos. Por isso, os resultados apresentados adiante referem-se à configuração de elétrodos depositados sobre os filmes.

Os resultados obtidos revelam valores de condutividade não muito distintos para os diferentes teores utilizados de aditivos como é possível verificar para os resultados a 800°C representados na Figura 5.8. Foram realizados ensaios para temperaturas na gama 800–1000°C, frequentemente usada na avaliação deste tipo de sensores (Xu et al., 2000, Cerda et al., 2002a, Lundstrom, 1996). A condutividade do filme de composição  $SrTi_{0,95}Nb_{0,05}O_{3+\delta}$  é ligeiramente superior à exibida pelas duas restantes composições para toda a gama de pressões parciais de oxigénio estudada pelo que foi esta a escolhida para a realização de um estudo mais exaustivo da influência das condições de preparação dos filmes, temperatura de sinterização e tempo de residência a essa temperatura, na microestrutura e nas respostas elétricas dos respetivos filmes.

Os declives apresentados por estes filmes na região mais redutora são aproximadamente iguais a  $-1/5$ . Este valor desvia-se ligeiramente do valor esperado pela análise da química de defeitos para estes materiais ( $-1/4$ ). O valor de  $-1/5$  poderá traduzir a transição do declive esperado para um patamar de condutividade controlada pelo aditivo dador, como se referiu no Capítulo 4.

Saliente-se ainda o aumento da condutividade observado com o aumento da pressão parcial de oxigénio para a zona próxima de ar ( $\log(pO_2) \approx 4,4$ ). Este efeito não era esperado (Abrantes, 2000), especialmente nos filmes de maior teor de dador. Esta circunstância pode advir de uma reação do filme com o substrato de alumina promovendo a incorporação de Al<sup>3+</sup> na composição do filme como aditivo aceitador suprimindo o efeito do dador e originando o aparecimento da contribuição tipo-p ou da condutividade iónica por iões oxigénio (Dunyushkina et al., 1999, Marion et al., 1999, Steinsvik et al., 1997).

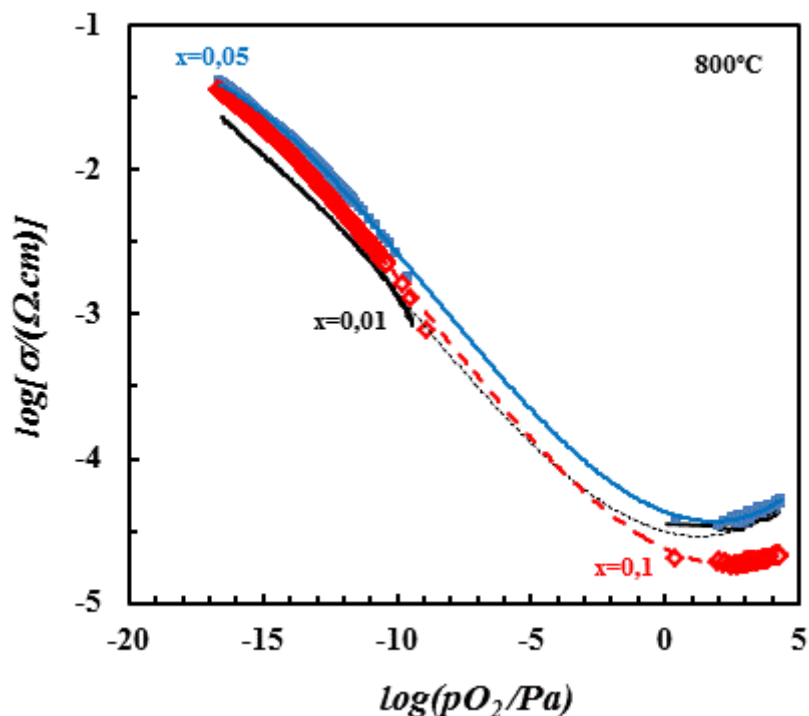


Figura 5.8 Representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio para filmes de composição SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, onde x=0,01, 0,05 e 0,10, sinterizados a 1300°C por um período de 30 minutos, a uma temperatura de 800°C.

Foram produzidos diversos filmes de titanato de estrôncio com 5%atom de nióbio na posição B da perovesquite com o intuito de obter uma variação linear do logaritmo da condutividade com o logaritmo da pressão parcial de oxigênio numa gama alargada de pressões. Os filmes foram produzidos por serigrafia testando-se diferentes condições de processamento (tipo de tela, densidade da suspensão e tipo de veículo serigráfico), temperatura de sinterização e tempo de residência a essa temperatura, para avaliar efeitos do processamento nas microestruturas e conseqüente efeito no desempenho dos filmes como sensores de oxigênio. A Tabela 5.1 apresenta as condições de processamento dos diversos filmes e as suas características microestruturais.

Tabela 5.1 Diferentes características de filmes depositados por serigrafia de  $SrTi_{0,95}Nb_{0,05}O_{3+\delta}$ .

| FILME        | Condições de processamento (temperatura de sinterização e tempo de residência) | Tamanho de grão (µm) | % de poros (estimada) | Energia de ativação em ar (eV) |
|--------------|--|----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| FN5_1450_10  | 1450°C/10min   | 2,0                  | 3                     | 2,02                           |
| FN5_1450_120 | 1450°C/120min  | 1,8                  | 4                     | 1,68                           |
| FN5_1450_600 | 1450°C/600min  | 2,9                  | 1                     | 2,17                           |
| FN5_1400_10  | 1400°C/10min   | 1,0                  | 19                    | 2,13                           |
| FN5_1400_30  | 1400°C/30min   | 1,7                  | 11                    | 2,20                           |
| FN5_1400_600 | 1400°C/600min  | 1,9                  | 9                     | 2,24                           |
| FN5_1350_10  | 1350°C/10min   | 0,3                  | 18                    | 2,40                           |
| FN5_1350_30  | 1350°C/30min   | 0,3                  | 20                    | 2,31                           |
| FN5_1350_120 | 1350°C/120min  | 1,1                  | 15                    | 2,17                           |
| FN5_1350_600 | 1350°C/600min  | 1,6                  | 11                    | 2,23                           |
| FN5_1300_30  | 1300°C/30min   | 0,4                  | 35                    | --                             |

Em contraste com a composição estequiométrica observa-se maior variação de características microestruturais dos filmes da composição com adição de nióbio em função das condições de queima dos diversos filmes. Como consequência, as variações no comportamento elétrico dos filmes também são substancialmente mais acentuadas. Com estas condições de processamento foram conseguidos filmes com porosidades a oscilar entre os 3% e os 35% e variações no tamanho de grão de quase uma ordem de grandeza (Figura 5.9).

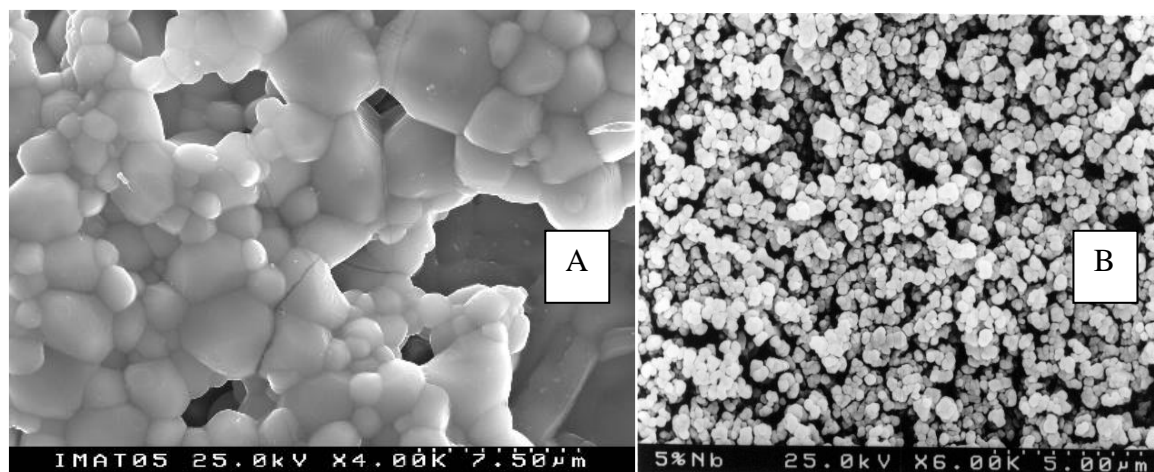


Figura 5.9 Imagens de microscópio eletrônico de varrimento da superfície de 2 filmes de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio.

A – FN5\_1450\_10 (1450°C / 10min); B – FN5\_1300\_30 (1300°C / 30min).

Tal como observado na representação de Arrhenius (apresentada no próximo subcapítulo), para estes filmes, existe uma grande variedade de respostas à variação da pressão parcial de oxigénio. Nesta composição, numa representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigénio observa-se uma variação monótona em quase toda a gama estudada, Figura 5.10, exceto para os filmes de menor porosidade onde é notório um acentuado efeito transiente, tal como se espera em amostras densas desta composição ou de composições similares contendo dador (Capítulo 4).

Como se pode constatar, os declives exibidos pelos diferentes filmes nesta representação são bastante dependentes das condições de processamento dos mesmos. Filmes sinterizados a temperaturas mais elevadas ou por períodos mais prolongados de tempo exibem declives menos acentuados. Esta observação poderá ocorrer devido à ocorrência de uma resposta menos rápida do filme mantendo condições de não equilíbrio próximas do patamar de condutividade tipo-n controlado pelo teor de aditivo dador (Abrantes, 2000, Meyer et al., 2002).

Os declives observados para estes filmes a 800°C oscilam entre  $-0,099$  e  $-0,245$ , Tabela 5.2. Tendo em consideração que para os filmes mais porosos os declives são bastante aproximados de  $-1/4$  será lícito considerar que o desfasamento observado nos restantes filmes é devido à resposta lenta destes à alteração da atmosfera circundante. Portanto, nesta composição a escolha das condições de queima dos filmes tem um papel



importante considerando a necessidade de conjugar dois requisitos antagônicos, isto é, a exigência de ter filmes bem aderentes ao substrato e a exigência de porosidade suficiente para aumentar a área de contacto com a atmosfera ambiente com a finalidade de se obter uma resposta suficientemente rápida.

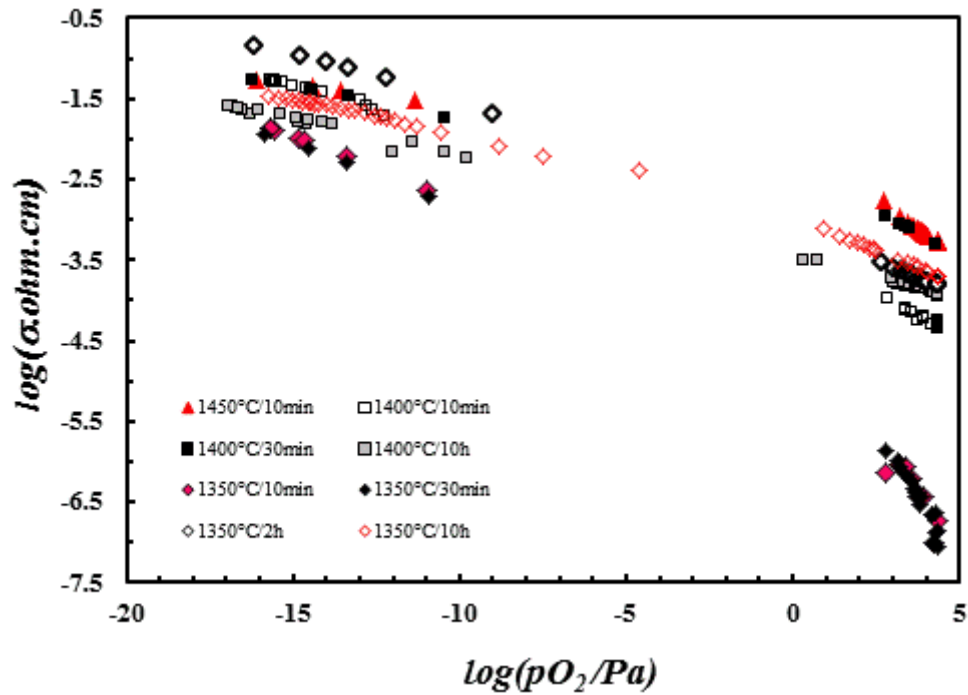


Figura 5.10 Resultados de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio a 800°C para diversos filmes de titanato de estrôncio com 5% de nióbio.

Tabela 5.2 Declives, dos resultados dos diferentes filmes de composição SrTi<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>, obtidos numa representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigénio, a 800°C.

| Filme   | FN5_1450_10 | FN5_1400_10 | FN5_1400_30 | FN5_1400_600 | FN5_1350_10 | FN5_1350_30 | FN5_1350_120 | FN5_1350_600 |
|---------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Declive | -0,100      | -0,153      | -0,099      | -0,112       | -0,233      | -0,245      | -0,150       | -0,111       |

O efeito produzido pelo aumento do tempo de patamar à temperatura de queima dos filmes é bastante pronunciado para as temperaturas mais elevadas de processamento mas para temperaturas menos severas o seu efeito é menos acentuado permitindo o seu uso para controlar as características microestruturais dos filmes e consequentemente a sua resposta elétrica, Figuras 5.11-5.12. Contudo, mesmo para a temperatura de 1350°C a utilização de patamares muito prolongados não é aconselhável porque se constata que os filmes produzidos nessas condições perdem a propriedade primordial de conseguirem um rápido reequilíbrio com a variação de pressão parcial de oxigénio na atmosfera. Para a temperatura de 1450°C é de todo desaconselhável a utilização de patamares de sinterização dado o forte efeito destrutivo observado. Tal deverá relacionar-se com o facto de se operar a uma temperatura superior à temperatura de 1440 +/- 20°C correspondente ao eutético que ocorre para composições ligeiramente mais ricas em titânia do que o titanato de estrôncio estequiométrico (Cocco and Massazza, 1963). Esta situação ocorre naturalmente na fronteira de grão onde diversos autores já referiram a segregação de titânio para perovesquites deste tipo (Denk et al., 1997, Stemmer et al., 2000). Contudo, há autores que referem a segregação do dopante (Wilcox et al., 1995) e não da titânia.

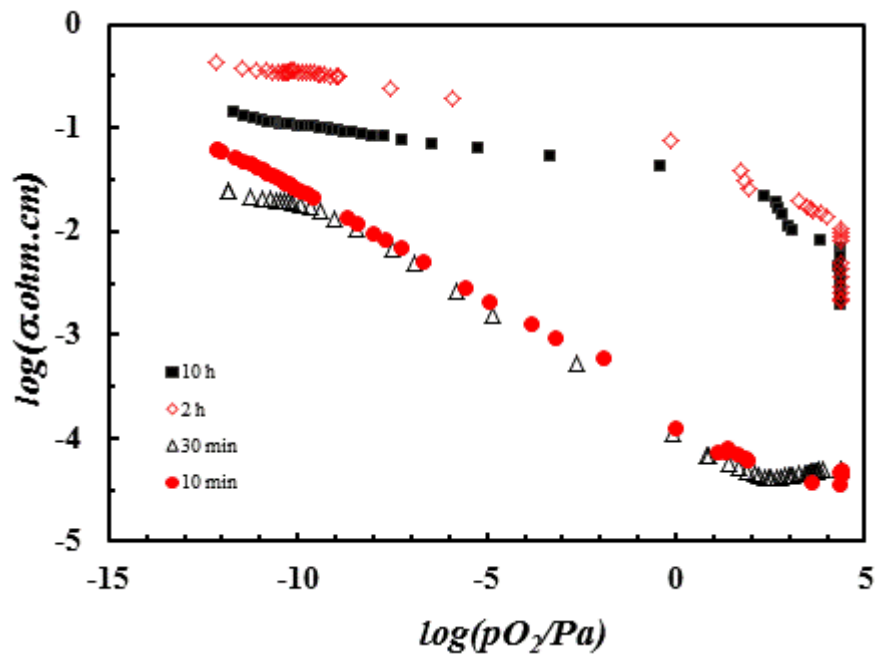


Figura 5.11 Efeito do tempo de patamar em filmes sinterizados a 1350°C de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. Medidas a 800°C.

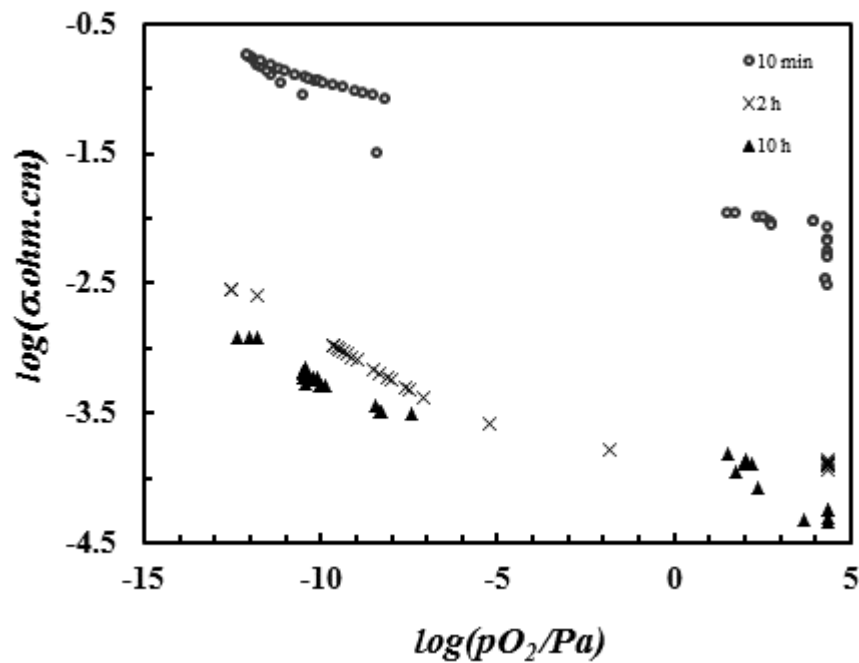


Figura 5.12 Efeito do tempo de patamar em filmes sinterizados a 1450°C de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio. Medidas realizadas a 900°C.

### **5.3. Univocidade entre a resposta elétrica de filmes e a pressão parcial de oxigénio**

As amostras produzidas a partir da composição de titanato de estrôncio sem dopantes apresentam curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio com um perfil em V. Como tal, ou o seu uso é limitado a uma região compreendida entre condições oxidantes e inertes ou a condições bastante redutoras. A utilização deste material neste estudo tem também a função de permitir balizar a relação entre respostas de filmes e de amostras cerâmicas e também para avaliar o impacto da reatividade com o substrato. Verifica-se que a composição estequiométrica é menos reativa e, pelo mesmo motivo, as variações microestruturais não são tão extensas. A adição de um dador (óxido de nióbio) permite a extensão da dependência linear entre o logaritmo da condutividade e o logaritmo da pressão parcial de oxigénio para uma gama compreendida entre ar e pressões parciais de oxigénio bastante redutoras dependendo da temperatura de utilização pretendida para o sensor. Contudo, a resposta a variações bruscas de pressão parcial de oxigénio de composições com aditivo dador é extraordinariamente dependente das características microestruturais dos filmes sendo imprescindível a existência de uma porosidade relevante para que a resistência elétrica do filme traduza eficazmente a pressão parcial de oxigénio da atmosfera circundante. Na figura seguinte são apresentados resultados ilustrativos das preocupações agora explicitadas.

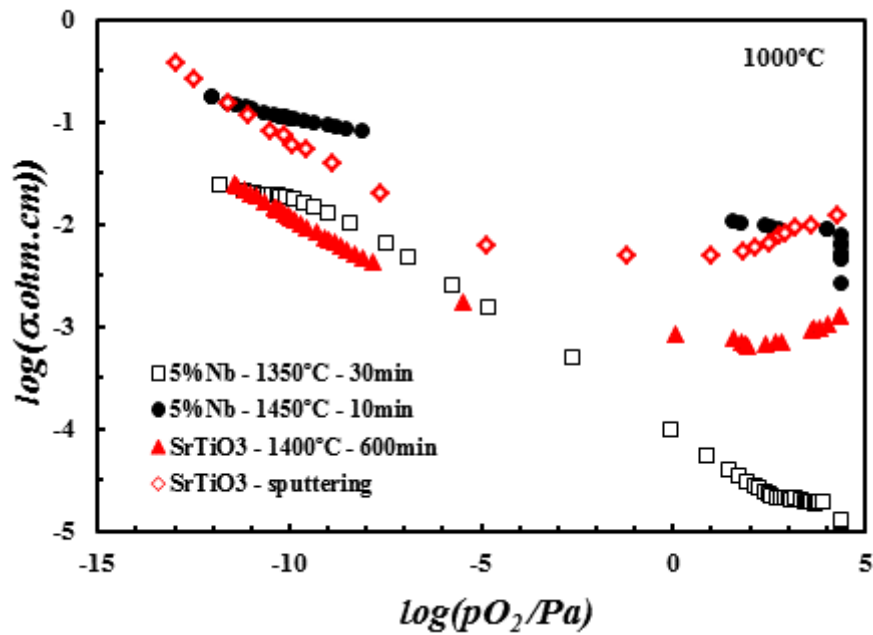


Figura 5.13 Representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio para diversos filmes de titanato de estrôncio estequiométrico e com adição de 5%atom de nióbio.

#### 5.4. Dependência da temperatura de funcionamento

Os resultados de condutividade em função da temperatura e em ar obtidos para os filmes de titanato de estrôncio estequiométrico apresentam uma variação monótona quando apresentados como o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura (Figura 5.14). Tal sugere que o mecanismo de condução se mantém para a gama de temperaturas estudada. No caso em apreço os principais transportadores serão buracos de elétron. Este tipo de comportamento está abundantemente referido na literatura para perovskites deste tipo (McColm and Irvine, 2001a, Kim et al., 1999, Rodewald et al., 1999, Yoo and Song, 2000).

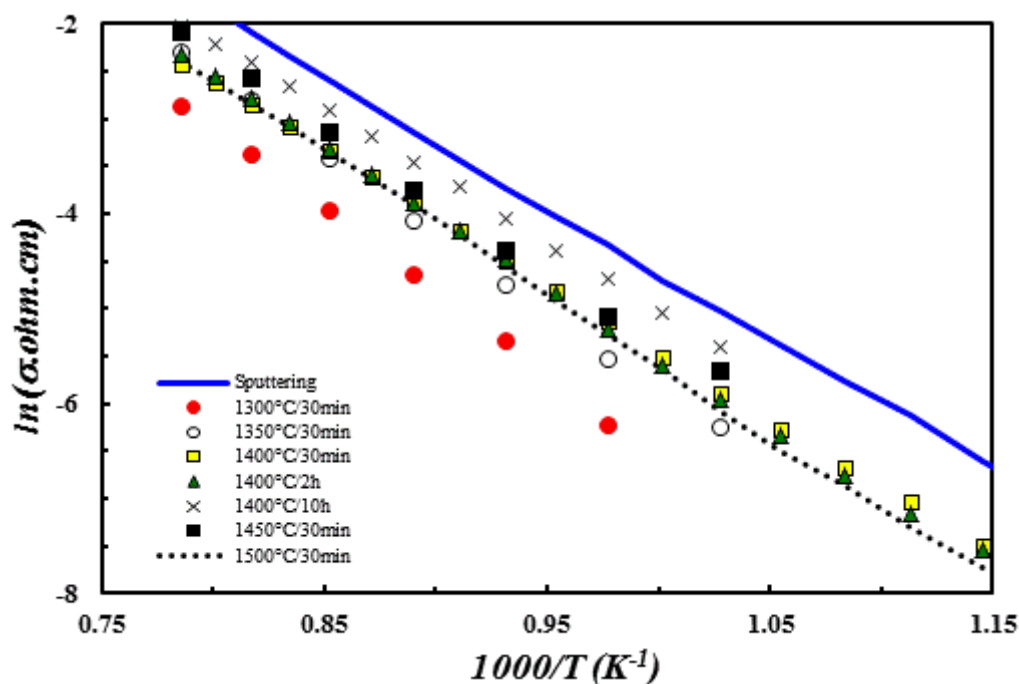


Figura 5.14 Condutividade de filmes de titanato de estrôncio não dopado em ar com diferentes condições de processamento.

Os valores mais elevados de condutividade são apresentados por um dos filmes depositados por *sputtering*. Consta-se ainda que os valores de condutividade da maioria dos filmes são aproximados com a exceção do referido filme de *sputtering* e dos filmes depositados por serigrafia e queimados a 1400°C por um período de 10 horas e a 1300°C durante 30 minutos. Tal revela a pequena reatividade desta composição que não sofre variações apreciáveis mesmo para uma gama alargada de temperaturas de queima (1300–1500°C) e com patamares compreendidos entre 0,5 e 10 horas. De fato, os tamanhos de grão observados são essencialmente submicrométricos e as maiores diferenças observadas ocorrem principalmente na porosidade dos filmes, como se pode verificar na figura seguinte.

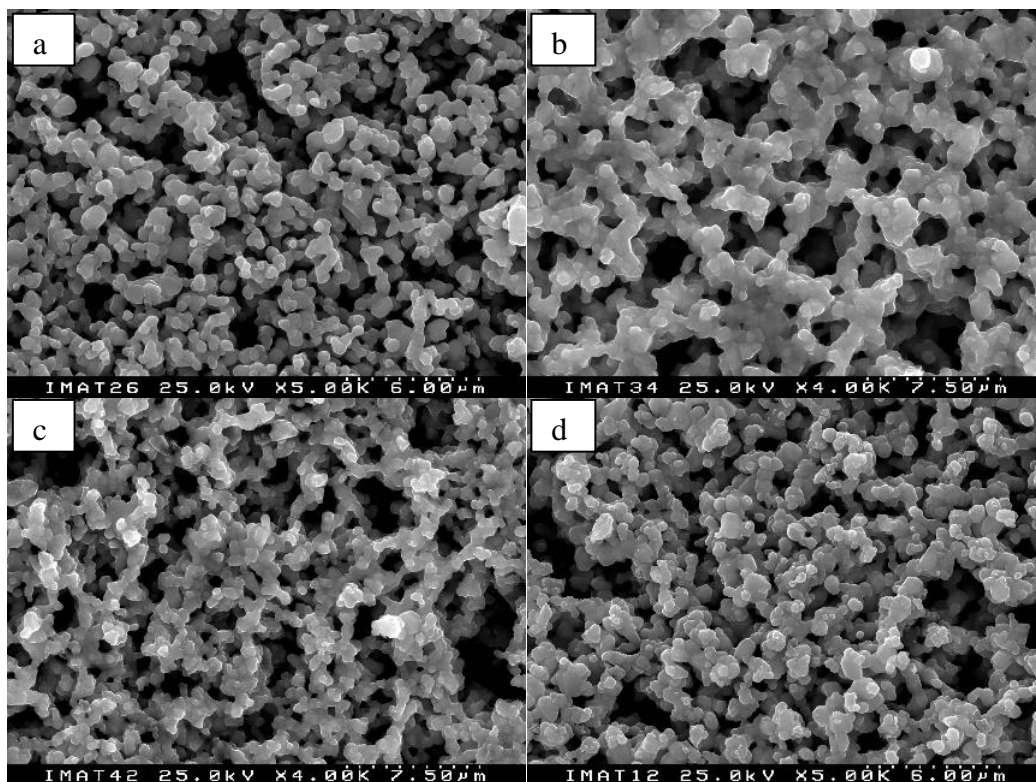


Figura 5.15 Imagens de microscópio eletrônico de varrimento (MEV) de diferentes filmes de titanato de estrôncio queimados a 1400°C com diferentes tempos de residência e do filme queimado a 1300°C durante 30 minutos.

a) 30 minutos; b) 120 minutos; c) 600 minutos e d) 1300°C/30 minutos.

A maior condutividade exibida pelo filme depositado por *sputtering* deverá ser consequência direta da elevada densidade do filme (Figura 5.2) enquanto a condutividade incipiente do filme sinterizado a mais baixa temperatura se deverá provavelmente à frágil ligação entre os diferentes grãos resultante de uma temperatura de queima insuficiente. A fraca adesão deste último filme foi evidente durante as diversas etapas de manuseamento, ocorrendo facilmente a sua separação do substrato. O outro filme referido, obtido por queima a 1400°C durante 10 horas, apresenta elevada condutividade resultado da boa adesão ao substrato e consolidação sem contudo degradar o filme, como observado no filme obtido a mais elevadas temperaturas (1500°C).

Os resultados de condutividade apresentados numa representação de Arrhenius, Figura 5.16, mostram variações até quatro ordens de grandeza entre filmes com 5% atom de nióbio processados com condições distintas. Os valores de condutividade mais elevados, com consequente possibilidade de funcionarem a temperaturas menores, são observados em filmes sinterizados às temperaturas mais elevadas por períodos de tempo curtos ou por

filmes queimados a temperaturas mais baixas por intervalos de tempo mais alargados. Tal dever-se-á ao aumento da densificação dos filmes e ao aumento do tamanho de grão, com conseqüente redução do número de fronteiras de grão, sem, no entanto, ocorrer a degradação do filme provocada pela reação excessiva do mesmo com o substrato de alumina. Das temperaturas de sinterização utilizadas a que produz filmes consistentemente mais condutores, independentemente do tempo de patamar utilizado, é a temperatura de 1400°C. Para a temperatura de 1450°C qualquer aumento do tempo de queima a essa temperatura produz uma degradação extraordinária das propriedades elétricas dos filmes e para a temperatura menos elevada qualquer beneficiação das propriedades do filme parece já necessitar de tempos de patamar excessivos. Concluindo, para os pós e condições de processamento utilizados a temperatura mais indicada para a produção de filmes com esta composição é cerca de 1400°C.

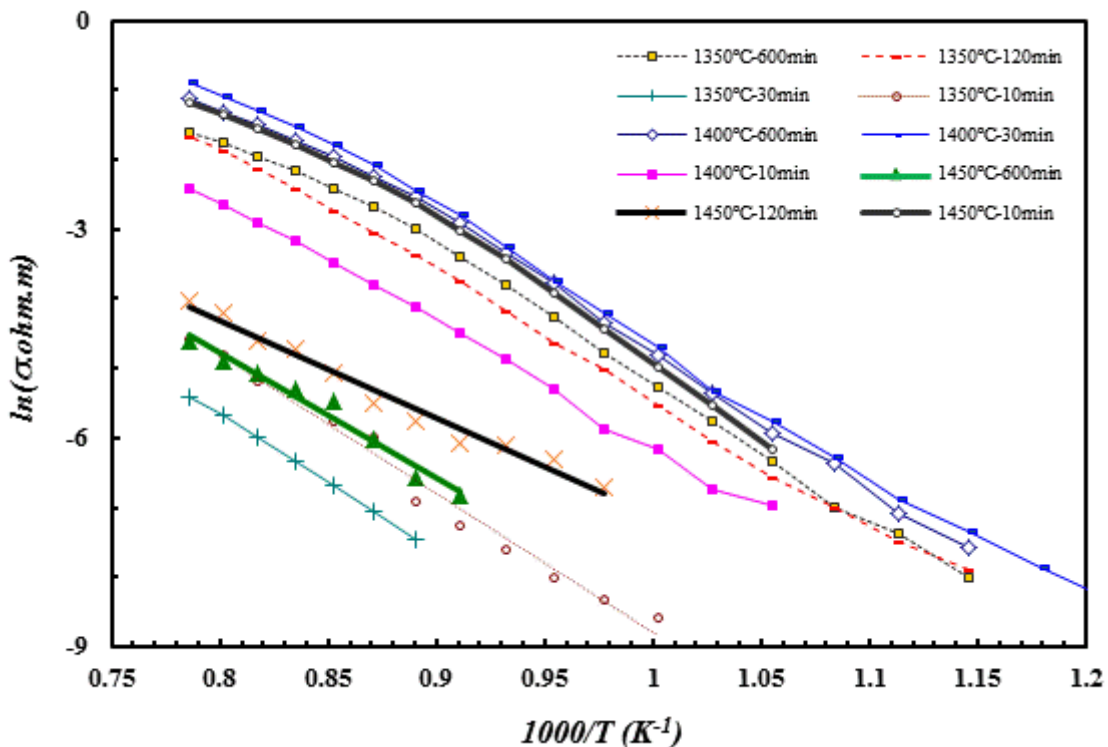


Figura 5.16. Representação de Arrhenius para os diferentes filmes de titanato de estrôncio com adições de 5%atom de nióbio em ar.



Também estes filmes apresentam segmentos de reta de coeficiente de correlação muito próximo da unidade, para a gama de temperaturas avaliada, na representação de Arrhenius. Tal como nos filmes de titanato de estrôncio as energias de ativação obtidas superam os valores das energias de ativação relatadas na literatura para estes materiais, Tabela 5.2. À semelhança do que ocorria nos filmes de composição estequiométrica os valores apresentados da energia de ativação representarão o comportamento da interface superficial. Verifica-se uma diminuição da energia de ativação para um aumento das temperaturas de sinterização dos filmes.

Em atmosfera fortemente redutora gerada pela passagem de um caudal de composição 5% H<sub>2</sub> – 95% N<sub>2</sub>, as energias de ativação baixam substancialmente para valores de 0,363–0,614 eV (Figura 5.17). Estes valores são da mesma razão dos valores referidos para os cristais simples na literatura (Moos et al., 2000). Constata-se ainda de forma evidente a degradação dos filmes sujeitos a temperaturas e tempos de queima elevados que apresentam condutividades elétricas bem inferiores.

Nas diversas composições estudadas, composição estequiométrica e composições com adição de diferentes concentrações de dador, as energias de ativação diferem significativamente de 0 eV pelo que é notória a necessidade de um controlo rigoroso da temperatura a que os sensores se encontram a funcionar para definir corretamente a pressão parcial de oxigénio que se pretende avaliar.

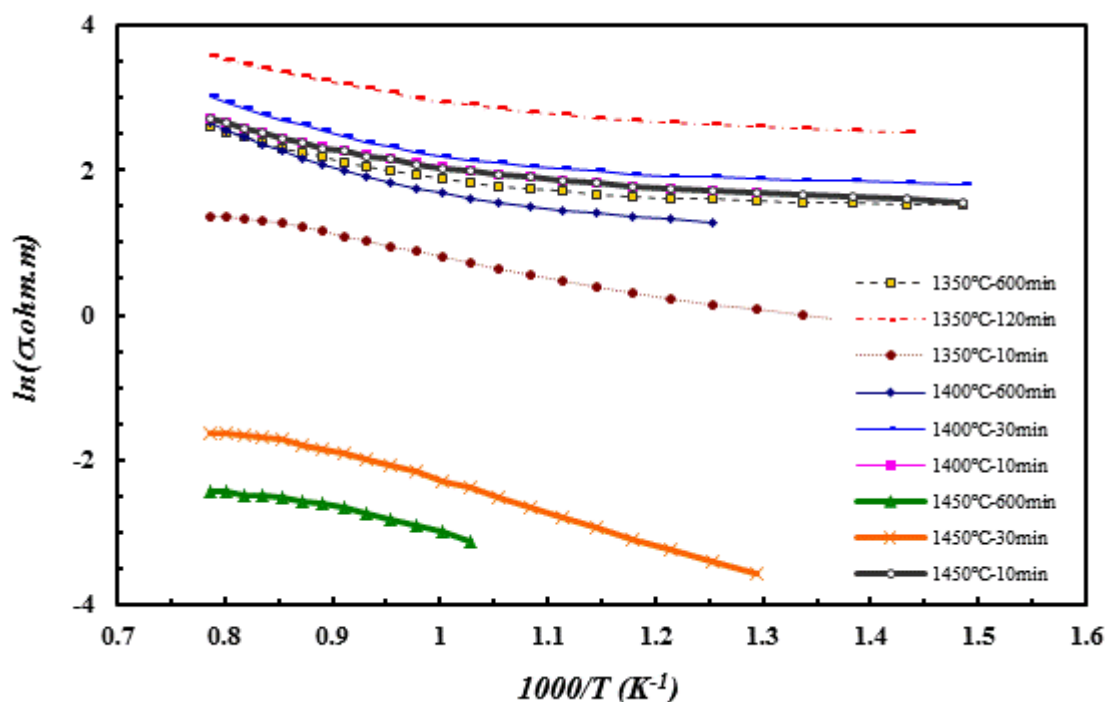


Figura 5.17. Representação de Arrhenius para os diferentes filmes de titanato de estrôncio com adições de 5% atom de nióbio em atmosfera de  $5\% \text{H}_2 - 95\% \text{N}_2$ .

## 5.5. Interação com o substrato

### 5.5.1 Durante a queima

A reação do filme com o substrato pode ter como consequência um aumento da condutividade iônica, com eventual formação de um patamar de condutividade constante para uma determinada gama de pressões parciais de oxigênio ou um deslocar da pressão parcial de oxigênio à qual ocorre o mínimo de condutividade, dado que pode resultar na incorporação do íon  $\text{Al}^{3+}$  na rede da perovskite funcionando como um dopante aceitador. Esta é uma hipótese plausível dado que a estrutura da perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) pode acomodar uma grande variedade de catiões metálicos em ambas as posições A ou B (Ohtaki et al., 1998, Navas et al., 1999, Oswald et al., 1993). Segundo as regras de Goldschmidt, em estruturas do tipo  $\text{ABO}_3$  o elemento A ou B pode ser substituído por um dopante que não difira mais de 15% no valor do raio iônico (Varhegyi et al., 1998). Contudo, a reação

excessiva pode levar à inutilização do filme pela completa deterioração das suas propriedades elétricas.

Para estimar a possível interferência da alumina no desempenho dos filmes de titanato de estrôncio com adições do dador nióbio decorrente da reação entre estas composições e o substrato foram produzidas diversas amostras resultantes da mistura íntima dos dois pós sinterizada a diferentes temperaturas por diferentes períodos de tempo. As condições de processamento destas pastilhas estão descritas na Tabela 5.3.

Tal como em amostras densas de titanato de estrôncio com adição de nióbio os espécimes resultantes de condições mais severas de processamento e consequente maior densificação apresentam uma resposta lenta quando sujeitas a variações da pressão parcial de oxigênio. Para contornar esta dificuldade sem, contudo, diminuir a temperatura de produção das amostras para que estas fossem sinterizadas em condições semelhantes ou mais extremas do que as que iriam ser utilizadas na produção dos filmes foi adicionada fécula de batata cuja combustão promoverá um atraso na densificação das pastilhas. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Condições de processamento das amostras de 50% de titanato de estrôncio com 5%atom de nióbio com 50% de alumina. Apresentação de alguns resultados.

| Pastilha      | Temperatura de processamento e tempo de residência a essa temperatura | Adição de fécula | Densidade das amostras (g/cm <sup>3</sup> ) | Energia de ativação em ar (eV) |
|---------------|---|------------------|---|--------------------------------|
| AL/N5_1450_15 | 1450°C / 15 minutos   | Não              | 4,256                                       | 1,66                           |
| AL/N5_1450_60 | 1450°C / 60 minutos   | Sim (5%)         | 3,850                                       | 1,62                           |
| AL/N5_1350_60 | 1350°C / 60 minutos   | Sim (5%)         | 3,060                                       | 1,36                           |
| AL/N5_1350_15 | 1350°C / 15 minutos   | Não              | 3,505                                       | --                             |
| AL/N5_1300_15 | 1300°C / 15 minutos   | Não              | 2,615                                       | 1,25                           |

Pela análise dos difratogramas de raios-X realizados não foi verificada a presença de nenhuma terceira fase até aos 1350°C, temperatura superior à previamente utilizada para a produção dos filmes cujos resultados de  $\log(\sigma)$  vs.  $\log(pO_2)$  estão apresentados na Figura 5.8. A partir desta temperatura é observável o aparecimento de algumas fases extra

com o desaparecimento dos picos correspondentes ao corindo (alumina), Figura 5.18. A  $1450^\circ\text{C}$  ocorre o desaparecimento total do corindo e aparecem diversas fases, nomeadamente,  $\text{SrTiO}_{2,72}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{Al}_{32}\text{O}_{51}$ ,  $\text{SrO}$  e uma outra fase de alumina. A existência de uma forte reação, entre a alumina e o titanato de estrôncio com adição de nióbio, já era conhecida da sinterização de amostras desta última a elevada temperatura, sendo que na produção de amostras densas de titanato de estrôncio com adições de nióbio a amostra que contacta com a placa de alumina utilizada como mobília de forno é uma amostra de sacrifício. Para a adesão dos filmes ao substrato de alumina esta reatividade elevada representa uma propriedade desejável na tentativa de realizar a sua produção a temperaturas não demasiado elevadas sem risco de ocorrência de descasque do filme e sem o aparecimento de fissuras, o que provocaria a inutilização deste (Brankovic et al., 2004).

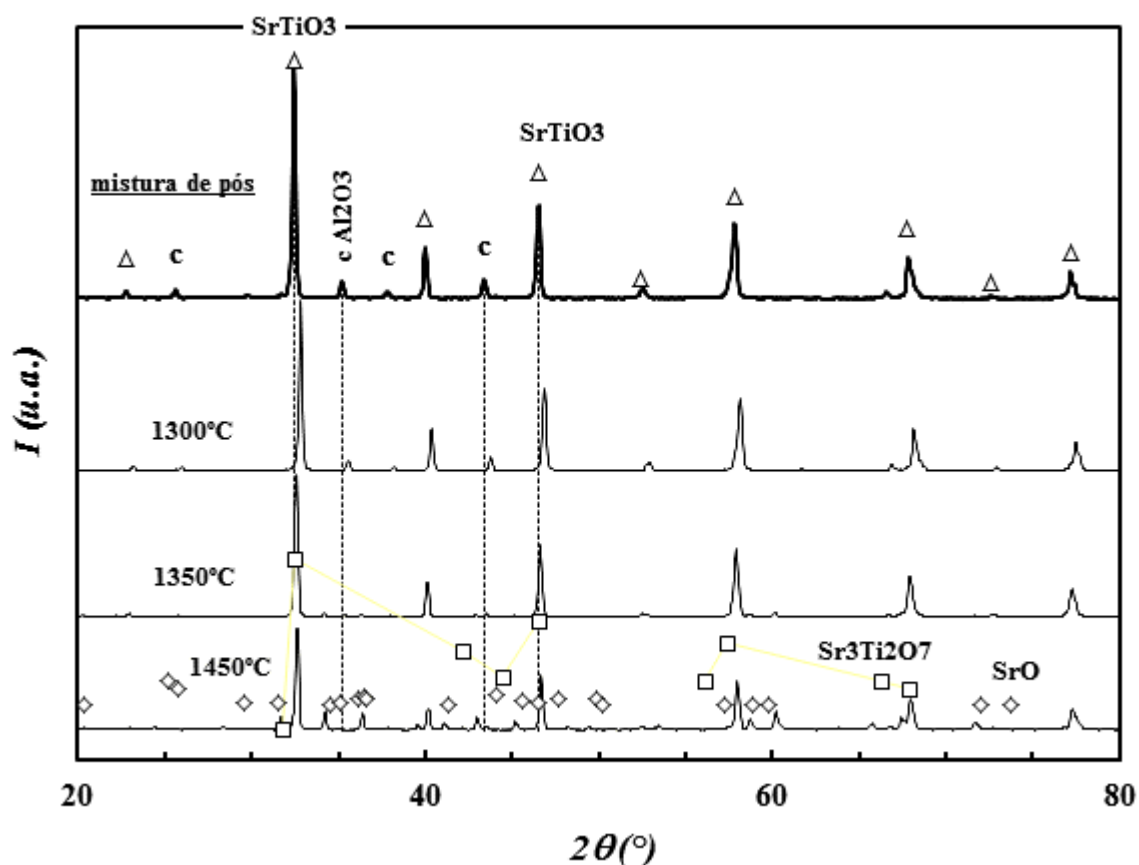


Figura 5.18 Resultados de difração de raios-X para a mistura dos pós de alumina com titanato de estrôncio com adição de nióbio para diferentes condições de processamento.

Foram realizadas medidas elétricas sobre estas amostras sendo os resultados obtidos apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20. Na representação de Arrhenius os resultados são representados por segmentos de reta com coeficientes de correlação próximos da unidade sugerindo o predomínio de um único processo de condução na gama de temperaturas avaliada. As energias de ativação oscilam entre os valores de 1,75eV para a amostra com maior porosidade e os 2,32eV para a amostra de maior densidade. Tal como ocorria com os filmes de titanato de estrôncio estequiométrico estes valores são ligeiramente mais elevados do que os valores referidos na literatura.

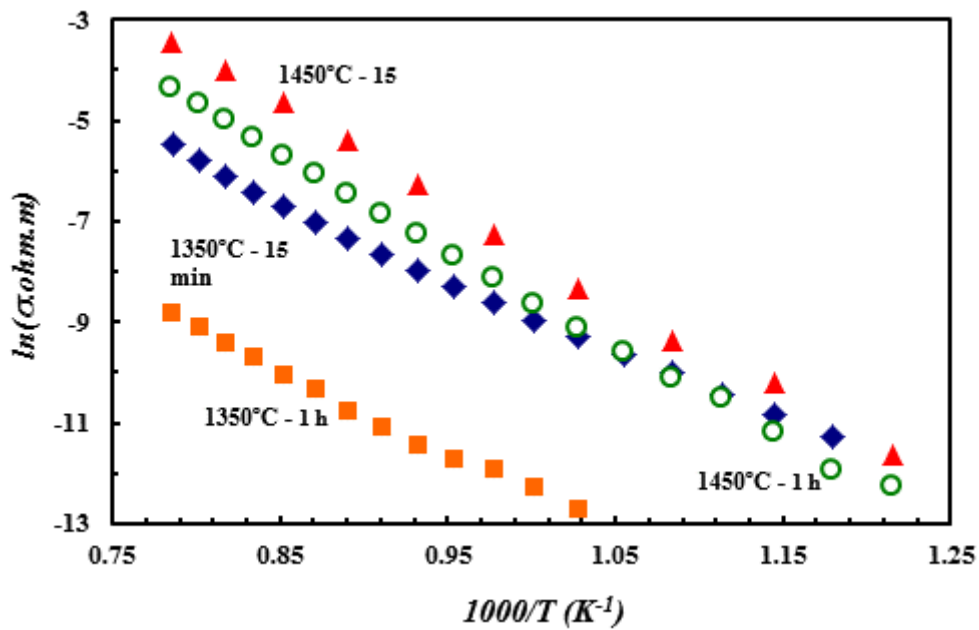


Figura 5.19 Representação de Arrhenius para diferentes amostras de misturas de 50% de alumina com 50% de titanato de estrôncio com adição de 5% atom de nióbio.

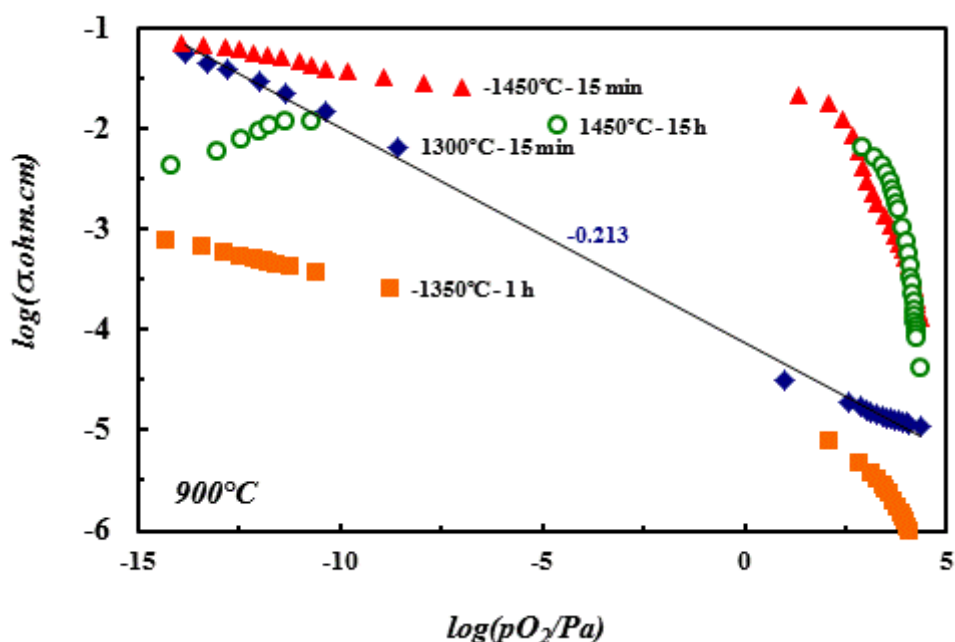


Figura 5.20 Gráfico da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para diferentes amostras de misturas de 50% de alumina com 50% de titanato de estrôncio com adição de 5% atom de nióbio.

Na Figura 5.20 é evidente o contraste apresentado pela amostra de maior porosidade com os resultados das amostras de densidade mais elevada. É evidente a ocorrência de fenómenos transientes nas amostras de maior densidade em confronto com a elevada velocidade de recuperação da amostra de densidade inferior. A ocorrência destes fenómenos transientes em perovesquites de titanato de estrôncio com um dador está amplamente documentada na literatura (Slater et al., 1997, Feighery et al., 2001, Irvine et al., 1996, Slater and Irvine, 1999, Abrantes et al., 1999a). A pastilha AL/N5\_1300\_15 apresenta uma diminuição de condutividade com o aumento da pressão parcial de oxigênio que na sua representação  $\log(\sigma)$  vs.  $\log(pO_2)$  apresenta um declive muito próximo de  $-1/4$  previsto para o titanato de estrôncio com adição de um dador. A ligeira diferença poderá estar relacionada com uma reoxidação incompleta do material mesmo referindo-se a uma amostra com um teor de porosidade superior a 30%. Contudo, não é perceptível um aumento de condutividade para pressões parciais de oxigênio próximas de ar sendo evidente que é a fase de titanato de estrôncio que reflete o tipo de resultados obtidos.

Foram realizados ensaios de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) nestas amostras e os resultados demonstram a existência nítida de duas zonas distintas

correspondentes a alumina e a titanato de estrôncio com adição de nióbio. Dado que se trata de uma mistura em partes iguais, é assegurada a percolação ao longo de toda a amostra da composição de titanato de estrôncio que produz os resultados apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20 anteriormente exibidos. Mesmo em condições severas de processamento o comportamento observado é exclusivo do titanato de estrôncio não se verificando alteração sensível com a presença/reação com a fase mais resistiva, a alumina.

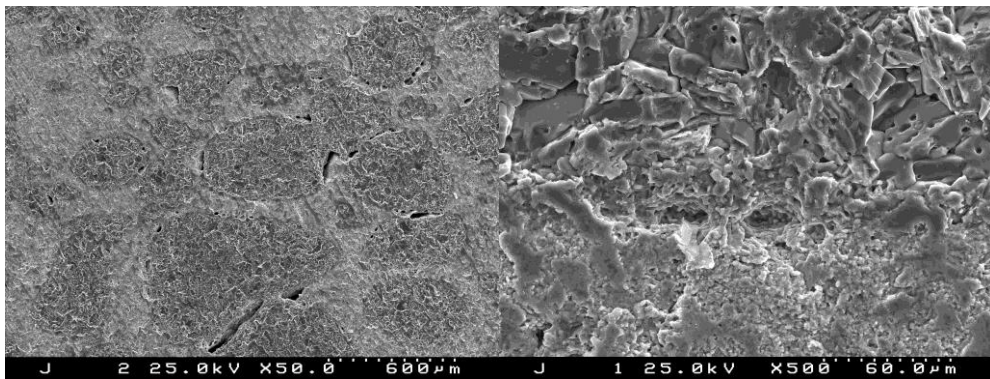


Figura 5.21 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pastilha AL/N5\_1450\_15 (1450°C/15min).

### 5.5.2 Compatibilidade de coeficientes de expansão térmica

Alguns dos filmes processados por serigrafia apresentavam uma moderada tendência para descascar resultante de uma deficiente reação com o suporte. A hipótese de tal se verificar pela incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) entre os dois materiais é pouco viável. Amostras densas de titanato de estrôncio apresentaram valores de  $\alpha$  de cerca de  $19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  entre 20 e 1000°C enquanto a alumina tem valores reportados entre os  $8-9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (Chester, 1983, Italiana, 1993) e avaliados de cerca de  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , Figura 5.22, no mesmo intervalo de temperaturas. Como tal, o efeito que previsivelmente ocorreria por este motivo seria o fendilhamento. Contudo, tal efeito não foi constatado nos estudos realizados.

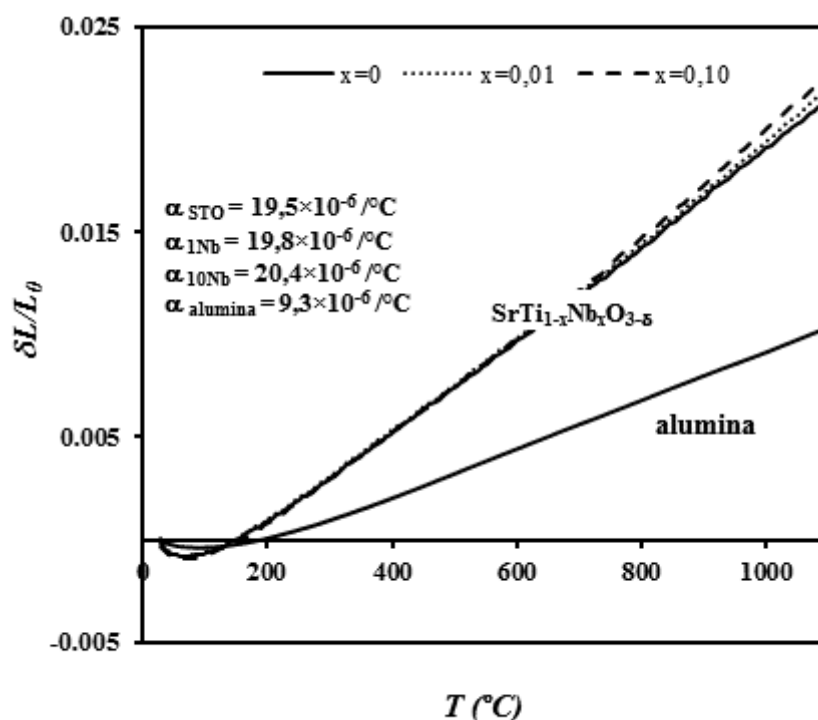


Figura 5.22 Resultados de dilatométrias realizadas a amostras sinterizadas de diversas composições de titanato de estrôncio e de alumina da ALCOA.

### 5.5.3 Comportamento elétrico

São bem conhecidas as propriedades isoladoras da alumina. A alumina utilizada na preparação dos substratos dos filmes é de elevada pureza, sendo por isso expectáveis resistências elevadas e ausência de interferência nos valores de resistência medidos. No entanto, tendo em conta os resultados anteriormente apresentados esta hipótese necessita de ser verificada. Com o intuito de avaliar a neutralidade do substrato denso de alumina na condutividade medida aquando da realização de medidas elétricas em filmes sobre eles depositados foram realizados diversos ensaios a amostras de alumina sobre variadíssimas condições. Foi estudado o efeito da pressão parcial de oxigénio, da temperatura (com especial ênfase na gama entre os 700 e os 1000°C) e da geometria dos elétrodos na condutividade elétrica determinada para a alumina. As geometrias avaliadas, com representação esquemática na Figura 5.23, são as usuais para a medida de amostras de



formato cilíndrico e a geometria habitualmente utilizada na determinação dos valores da resistência em filmes.

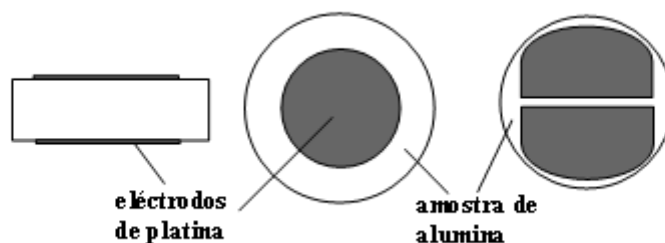


Figura 5.23 Representação esquemática da disposição dos eléctrodos de platina nas medidas de condutividade eléctrica da alumina da ALCOA. Nas medidas convencionais de amostras cilíndricas, os 2 desenhos mais à esquerda, foram utilizados diferentes diâmetros de eléctrodos. No desenho mais à direita está representada a distribuição espacial usualmente utilizada na determinação da resistência dos diferentes filmes.

Os resultados obtidos confirmam o carácter resistivo da alumina (Figura 5.24). De facto, mesmo para a temperatura de 1000°C o valor da condutividade da alumina medido é bastante baixo, entre os  $5.99 \times 10^{-4}$  e os  $13.76 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$  dependendo da configuração utilizada. Contudo, estes valores são ligeiramente mais elevados do que  $5.00 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ , valor referido na literatura (Samsonov, 1973). Tais discrepâncias podem ser devidas à utilização de diferentes métodos na sua determinação, à eventual presença de impurezas na alumina e a diferentes condições de processamento da alumina com conseqüente obtenção de espécimes com densidade e tamanho de grão distintos. Saliente-se que valores de condutividade elevados são contrários à pretensão de utilizar substratos sem interferência na determinação das propriedades eléctricas dos filmes.

Dado que as medidas são realizadas sobre filmes de pequena espessura e conseqüentemente de baixa área, em certas condições os valores de resistência por eles evidenciados são relativamente elevados, comparáveis aos valores apresentados pela alumina. Tal situação ocorrerá para situações de pressão parcial de oxigénio próximas de ar ou moderadamente redutoras, ou seja, no caso da composição estequiométrica próximo da pressão parcial de oxigénio onde ocorre o mínimo de condutividade e para os filmes com adição de nióbio para gamas de pressão próximas de ar dado que estas composições apresentam condutividade do tipo-n nas gamas de pressões parciais de oxigénio estudadas.

Como a energia de ativação da alumina é claramente superior aos valores relatados para o titanato de estrôncio, para a alumina de 2,483eV na literatura (Samsonov, 1973) e entre 1,716 e 2,080eV medidos neste trabalho e cerca de 1eV para o titanato de estrôncio (Rodewald et al., 2001, Denk et al., 1997, Denk et al., 1995), este fator de correção é mais relevante a mais alta temperatura. Assim sendo é necessário proceder a uma reavaliação dos valores de resistência medidos para obter corretamente a condutividade do material estudado.

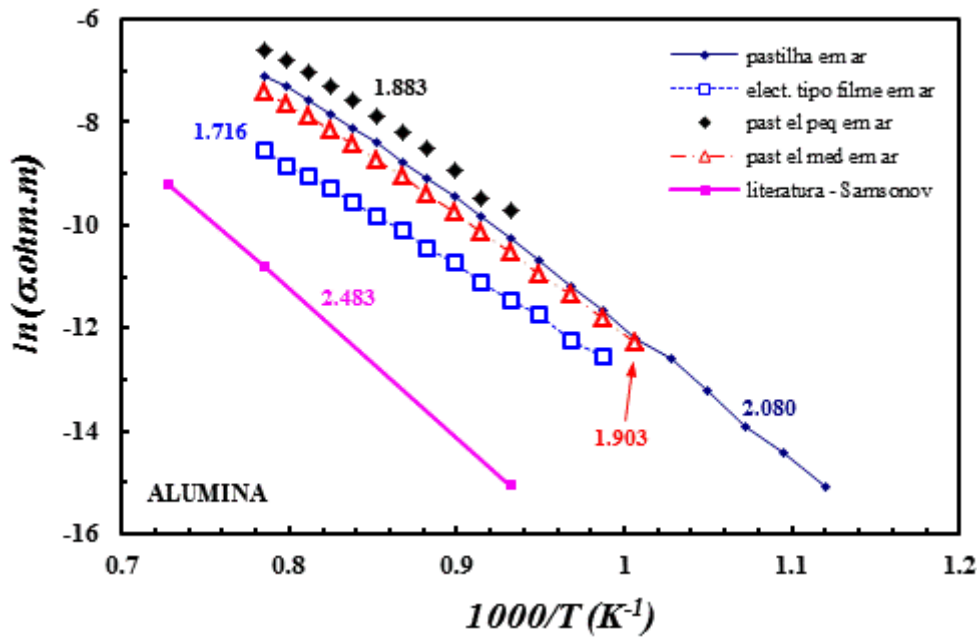


Figura 5.24 Representação do tipo Arrhenius da alumina para pastilhas com elétrodos de diferentes configurações e para valores tabelados na literatura.

Para uma completa correção dos valores da resistência medidos é necessário verificar como varia a condutividade da alumina com a pressão parcial de oxigênio. Na Figura 5.25 está representada a variação do logaritmo da condutividade com o logaritmo da pressão parcial de oxigênio. Verifica-se para pressões moderadamente redutoras uma diminuição da condutividade da alumina com a diminuição da pressão parcial de oxigênio seguido de uma zona de condutividade constante para pressões ainda mais redutoras. Comparando o perfil destas curvas com o perfil das curvas do titanato de estrôncio, não dopado ou com adição de nióbio, constata-se que é na região de pressão parcial próxima de ar que a interferência do substrato poderá assumir maior relevância dado que é a zona onde

a alumina apresenta maior condutividade e o titanato de estrôncio valores de resistência mais elevados.

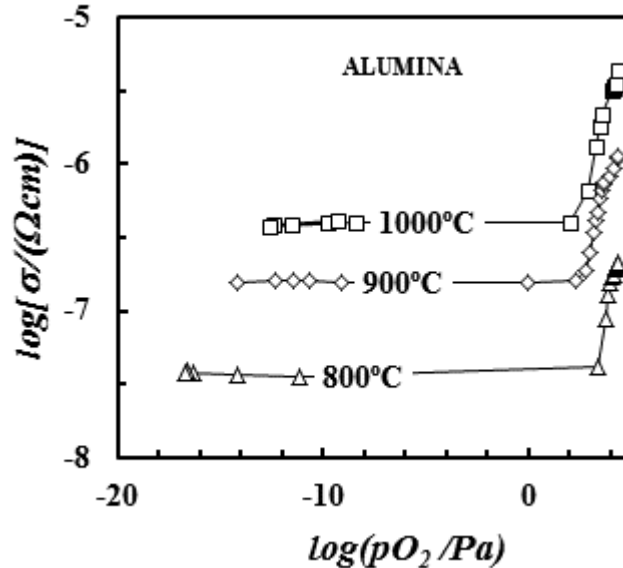


Figura 5.25 Curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para uma pastilha de alumina cilíndrica com elétrodos de platina de média dimensão ( $\varnothing \cong 1\text{cm}$ ). Ensaio para as temperaturas de 800, 900 e 1000°C.

#### 5.5.4 Modelo para compensação elétrica devida ao substrato

Para proceder à eliminação do efeito do substrato no valor da resistência medida foi ajustada uma função polinomial às curvas de condutividade da alumina em função da pressão parcial de oxigênio. Conjugando esta função polinomial com a distância entre elétrodos e a largura dos mesmos é estimado o valor da resistência do substrato. Considerando, então, que a medida realizada expressa o resultado de 2 elementos (RC) combinados em paralelo, para a obtenção do valor da resistência do filme utiliza-se a expressão  $1/R_M = 1/R_F + 1/R_S$  donde:

$$R_F = \frac{R_S \times R_M}{R_S - R_M} \quad (5.3)$$

onde  $R_M$  é a resistência medida,  $R_F$  é a resistência do filme e  $R_S$  a resistência do substrato de alumina para as condições de temperatura e pressão parcial de oxigênio à qual a medida foi realizada. De acordo com esta assunção foram recalculados os valores de resistência

obtidos. Os resultados corrigidos para o filme FST\_1400\_30 estão representados na Figura 5.26. Como era previsto as maiores diferenças são verificadas para as pressões parciais de oxigénio mais elevadas onde a condutividade da alumina e a resistência dos filmes é mais elevada.

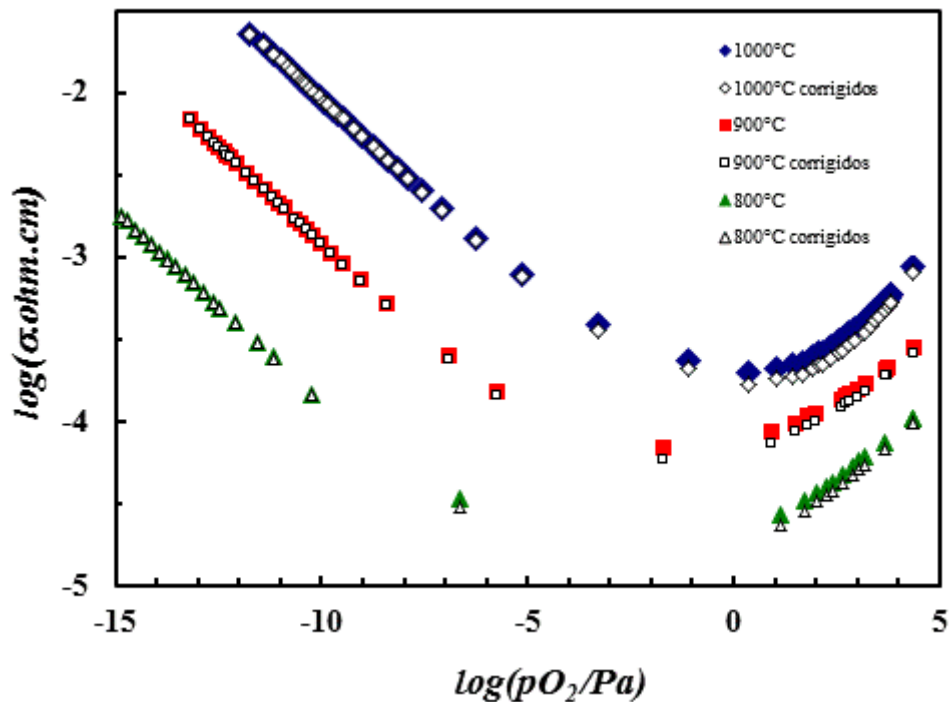


Figura 5.26 Curvas de condutividade em função da pressão parcial de oxigénio a 3 diferentes temperaturas para o filme FST\_1400\_30. A cheio as curvas sem correção e com os símbolos ocios a representação tendo em conta o efeito do substrato de alumina.

Este filme tem uma boa condutividade pelo que as diferenças entre os valores com correção e sem correção não são muito relevantes, mas filmes sinterizados a temperaturas mais extremas, que apresentarão condutividades mais incipientes já revelarão diferenças mais notórias. Filmes de titanato de estrôncio dopados com dadores, como por exemplo o nióbio, que apresentam para esta gama de temperaturas e pressões parciais de oxigénio condutividade do tipo-n, provavelmente, revelarão um efeito parasita do substrato mais acentuado.

Procedimento idêntico foi considerado para as curvas de condutividade em função do inverso da temperatura (curvas de Arrhenius). Na Figura 5.27, estão representados os resultados obtidos para o filme FST\_1400\_30. Verifica-se que não existem diferenças consideráveis para os valores obtidos em ar mas quando o varrimento é realizado em azoto, como a condutividade é inferior porque o filme se encontra próximo do seu mínimo de condutividade, as diferenças já não são desprezáveis. Tal afigurar-se-á mais relevante para filmes que possuam valores de condutividade inferiores aos apresentados por este filme. Em atmosfera de azoto com 5% de hidrogénio, fortes condições redutoras, esta correção é perfeitamente irrelevante.

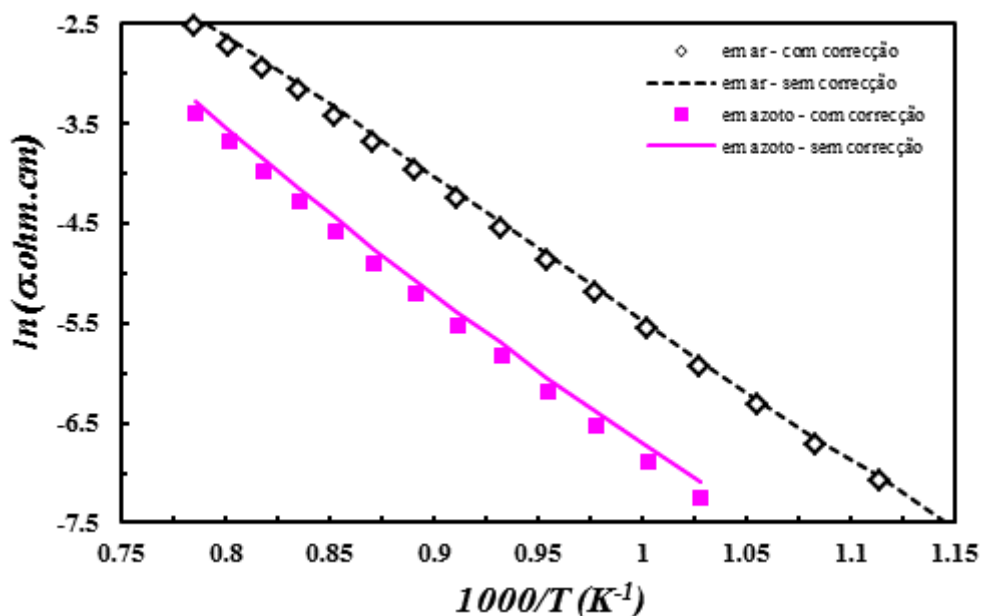


Figura 5.27 Representação das curvas de Arrhenius para o filme FST\_1400\_30 em duas atmosferas distintas, ar e azoto.

### 5.6. Introdução de capacidade parasita pelo substrato

As microestruturas obtidas por *MEV* mostram que a densidade relativa dos filmes obtidos por serigrafia aumenta com o aumento da temperatura de queima dos mesmos, Figura 5.28. A indicação mais óbvia disto é a diferença obtida para as espessuras de filmes depositados de uma mesma suspensão por uma tela idêntica quando queimados a

temperaturas distintas. Este facto afeta também os resultados das medidas elétricas, explicando assim as diferenças ilustradas na Figura 5.29. Estas medidas foram obtidas em filmes com eléctrodos em configuração no mesmo plano. A espessura foi medida como sendo a distância inter-eléttodos e a área foi assumida como resultado da multiplicação da largura do eléctrodo pela espessura do filme.

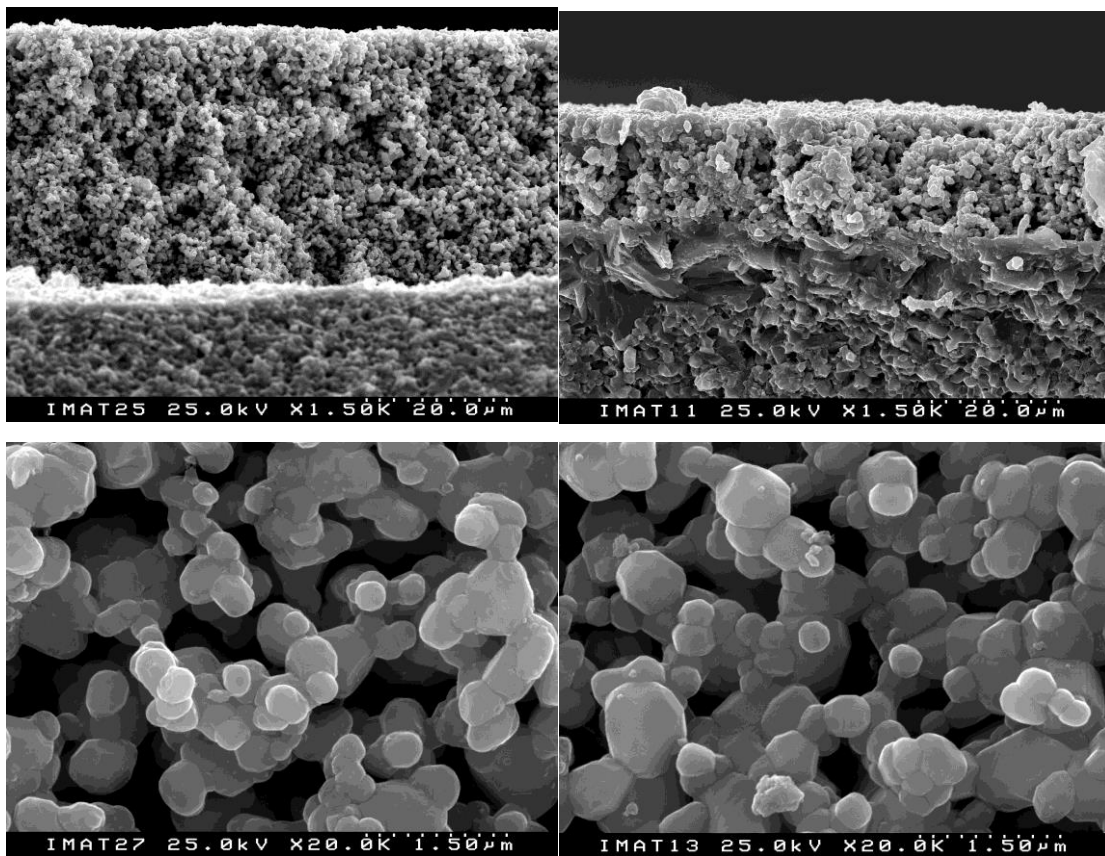


Figura 5.28 Microestruturas adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) de filmes de composição STO obtidos por serigrafia queimados por 30 minutos a 1300°C (esquerda) e 1400°C (direita).

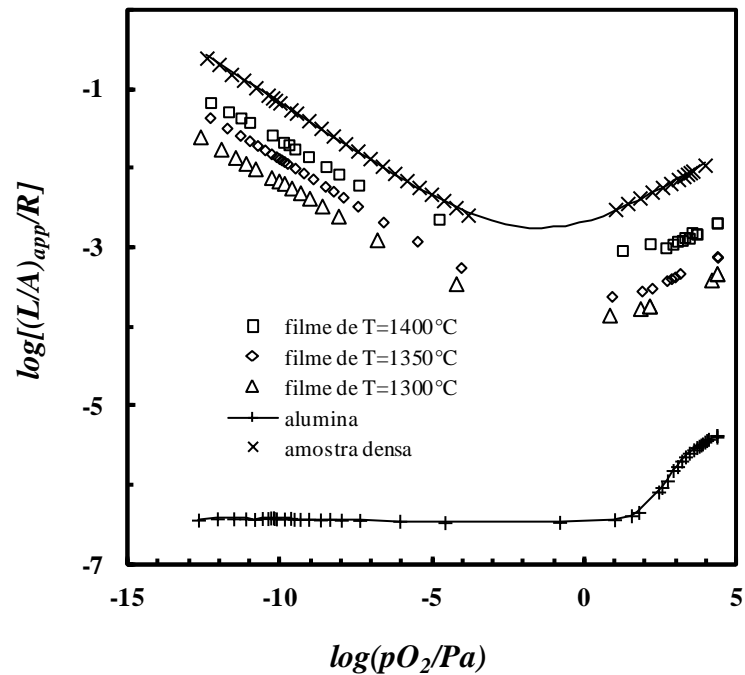


Figura 5.29 Caracterização elétrica a 1000°C de filmes de composição STO obtidos por serigrafia queimados a 1300°C (triângulos), 1350°C (diamantes) e 1400°C (quadrados). As correspondentes curvas de condutividade para uma amostra densa de titanato de estrôncio (×) e para o substrato de alumina (+) são também apresentadas.

As medidas de condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio, Figura 5.29, sugerem a esperada transição de condução eletrônica do tipo-p para o tipo-n nos filmes porosos com a redução da atmosfera envolvente, tal como sucede nas amostras de titanato de estrôncio em volume. As diferenças observadas entre os dois tipos de amostras podem ser atribuídas à maior porosidade dos filmes. Os efeitos da temperatura de queima na densificação dos filmes são confirmados pelas significativas diferenças obtidas nos valores de resistência, sem grandes alterações observadas na gama de pressões parciais de oxigênio onde se processa a transição de condução eletrônica do tipo-p para tipo-n, ou seja, o mínimo de condutividade. Pela Figura 5.29 também se verifica que a condutividade elétrica da alumina é ordens de grandeza inferior à condutividade do titanato de estrôncio, especialmente significativa na gama de pressões redutoras, devido ao incremento da condução eletrônica do tipo-n no titanato de estrôncio. Contudo, apesar de tamanha diferença nas condutividades destes materiais, o substrato de alumina pode afetar as medidas com configuração no mesmo plano, tal como apresentado na Figura 5.26.

Saliente-se que as diferenças obtidas para o filme e para o substrato são razoavelmente inferiores quando as medidas são realizadas em ar ou numa atmosfera de azoto, Figura 5.30. O comportamento converge então para o comportamento de uma associação em paralelo das resistências do filme e do substrato. A contribuição da alumina engrandece quando a temperatura aumenta devido à superior energia de ativação exibida pelo material do substrato. De facto, a interferência do substrato de alumina é menos crítica em condições redutoras devido ao aumento da condutividade eletrónica do tipo-n do titanato de estrôncio.

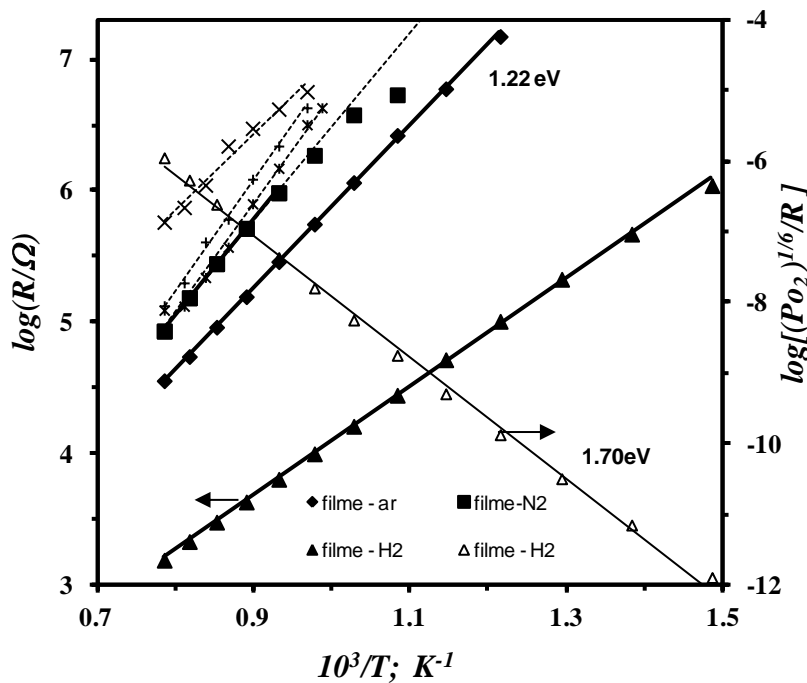


Figura 5.30 Dependência com a temperatura da resistência de um filme, com elétrodos no mesmo plano, obtido por serigrafia em ar (diamantes), em azoto (quadrados) e em atmosfera redutora de 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub> (triângulos). A escala da esquerda apresenta a dependência da temperatura da condutividade eletrónica do tipo-n depois de realizada a compensação devida a alterações da pressão parcial de oxigénio  $\sigma_{n,1} = \sigma_n (pO_2)^{1/6} = (L/A)_{ef} (pO_2)^1 / R$ . Os resultados correspondentes para o substrato de alumina são apresentados com (+), (\*) e (x) para medidas em ar, azoto e 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub>.



Resultados obtidos por espectroscopia de impedâncias revelam com maior evidência diferença de comportamento entre filmes com configuração de elétrodos no mesmo plano e amostras em volume (densas). Embora o comportamento de amostras em volume tenda a ser controlado pelas fronteiras de grão, os espectros de impedância mostram uma clara separação entre as contribuições do grão e das fronteiras de grão. Pelo contrário, os espectros de impedância obtidos para filmes serigrafados sugerem uma única contribuição microestrutural. Embora amostras porosas deste material cerâmico ainda mostrem evidência da contribuição de grão, esta reduz-se e aparece para uma gama muito elevada de frequências, tal como se pode observar na Figura 5.31. Este fenómeno é consistente com dados publicados na literatura (Steil et al., 1997), e pode ser percebido como o resultado de uma constrição na passagem da corrente devida à existência de reduzidos contactos entre grãos, ou seja, número reduzido de fronteiras de grão. A contribuição do grão, em amostras porosas, é claramente identificada quando se utilizam as representações dos módulos, como demonstrado na Figura 5.32. Saliente-se que o pico para as contribuições do grão é deslocado para maiores frequências com o aumento da temperatura e não pode ser observado para temperaturas superiores aos 450°C.

Embora a porosidade provoque uma depressão no pico do arco de grão numa representação do módulo (Figura 5.32), este pico é ainda óbvio para condições onde tal já é pouco claro para as representações usuais de  $Z''$  em função de  $Z'$ . Deste modo, tentou-se também a identificação da contribuição do grão em filmes através das representações do módulo. De facto, a sua presença é sugerida pela descontinuidade que ocorre a altas frequências e para baixas temperaturas de medida, Figura 5.33. Realmente, esta contribuição é muito ténue devido à elevada porosidade dos filmes, e o pico principal observado nas representações do módulo deve ser atribuído a interfaces internas. Contribuindo para tal, numa representação alternativa de  $-\log(4\pi fZ''(A/L)\epsilon_0)$  em função de  $Z' A/L$ , observar-se-á para o valor da frequência de relaxação do grão um valor de ordenada igual ao logaritmo decimal da permitividade relativa do material (constante dielétrica). Para o titanato de estrôncio são referidos valores de cerca de 300 (Parida et al., 2012, Askeland and Phulé, 2003), o que implica valores do logaritmo decimal de aproximadamente 2,5. Como se pode verificar pela análise da Figura 5.34, esses valores só são encontrados para amostras densas ou porosas, e em nenhuma situação de temperatura ou pressão parcial de oxigénio tal é obtido nos filmes. Assim sendo, como os filmes

apresentam grão fino e são sempre porosos, o efeito observado por espectroscopia de impedâncias dos mesmos parece ser devido a um fenômeno de interface.

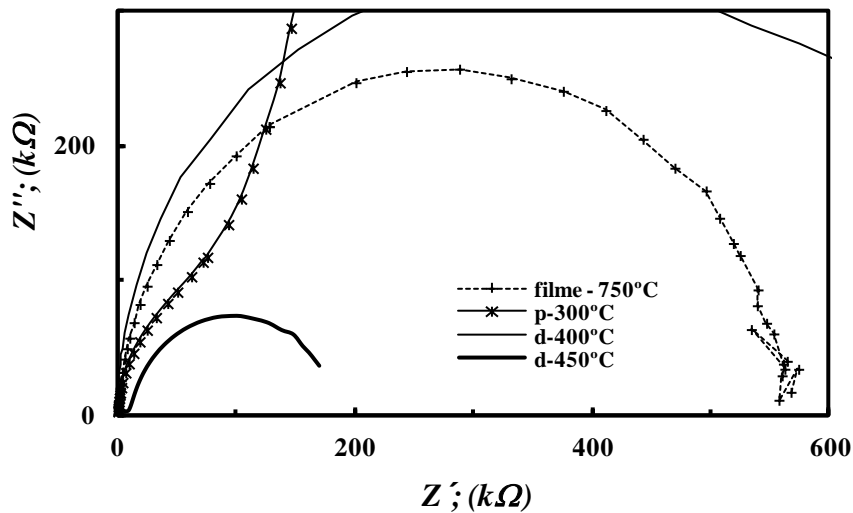


Figura 5.31 Espectros de impedância, a 750°C, para um filme obtido por serigrafia, uma amostra densa a 400 e 450°C e uma amostra porosa a 300°C.

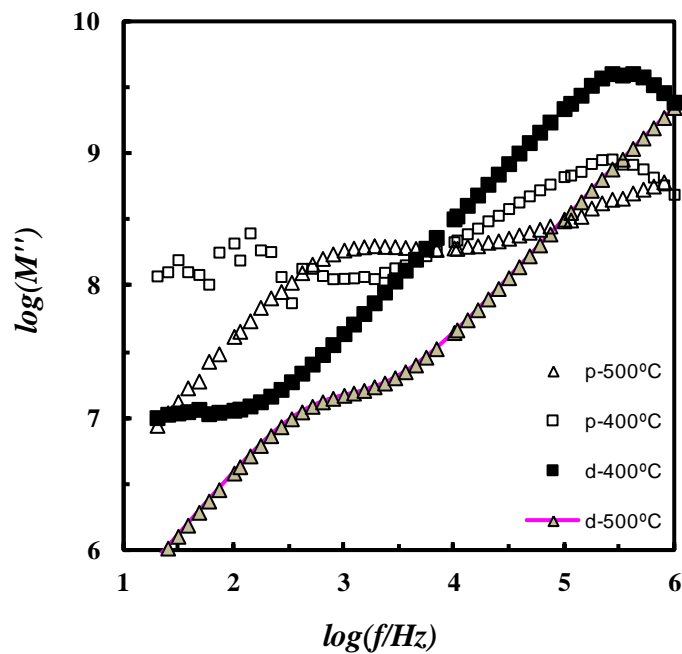


Figura 5.32 Módulo vs. Frequência para uma amostra porosa (símbolos abertos) e para amostras densas (símbolos fechados) a 400°C (quadrados) e 500°C (triângulos).

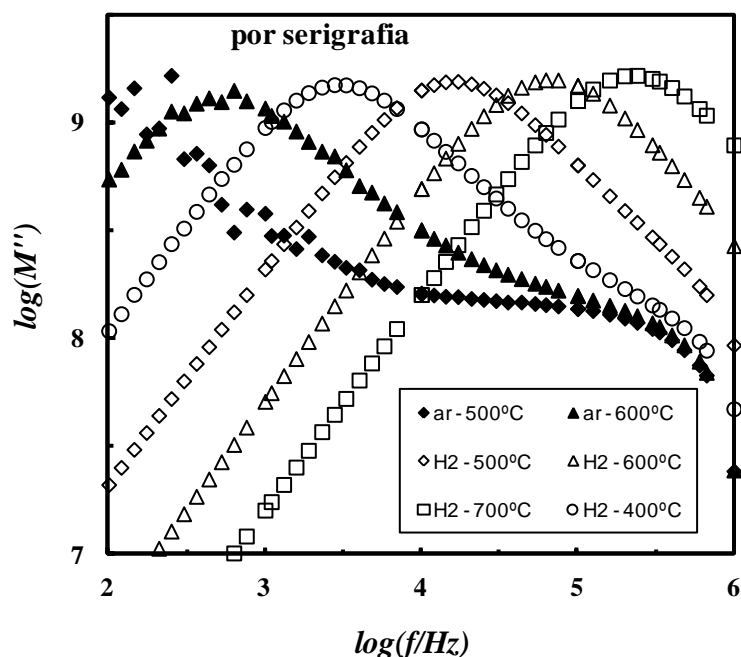


Figura 5.33 Representação do módulo em função da frequência para filmes serigrafados em ar (símbolos fechados) e em atmosfera redutora gerada por um caudal de 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub>.

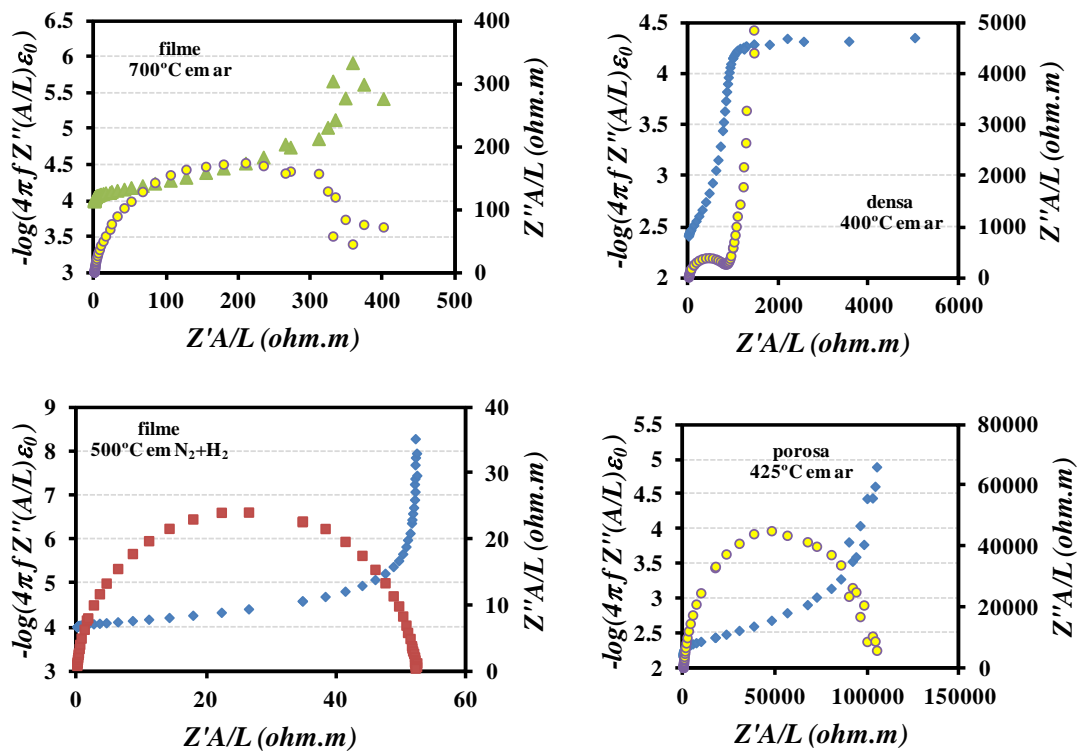


Figura 5.34 Representação alternativa para amostras densas, porosas e para filmes de titanato de estrôncio.

Apesar das diferenças na amplitude do pico principal na representação do módulo, Figura 5.32, a sua localização em termos da gama de frequências indica uma similar dependência da temperatura para a frequência de relaxação, ou seja, tratar-se-á do mesmo fenómeno. Tal observação é consistente com os efeitos opostos esperados decorrentes das mudanças do fator geométrico efetivo  $(A/L)_{ef}$  na capacitância do grão  $C_G \approx (A/L)_{ef} \epsilon_0 \epsilon_r$  e resistência  $R_G \approx \rho / (A/L)_{ef}$ , resultando uma frequência de relaxação  $f_G = (2\pi R_G C_G)^{-1} \approx (2\pi \epsilon_0 \epsilon_r \rho_G)^{-1}$ , que deverá ser praticamente independente da geometria. Assim sendo, a frequência de relaxação do grão é ligeiramente superior a 10<sup>5</sup> Hz a 400°C e bastante superior a 10<sup>6</sup> Hz a 500°C para amostras densas ou porosas. A Figura 5.33 sugere uma frequência de relaxação bastante inferior para filmes, obtendo-se valores para a capacitância superiores aos esperados considerando as alterações ao fator geométrico  $(A/L)_{ef}$ . Estas diferenças, algo surpreendentes, podem ser atribuídas a efeitos decorrentes de uma capacitância parasita imposta pelo substrato de alumina e/ou pelo equipamento, como mencionado adiante. Os efeitos da capacitância parasita imposta pelo equipamento estão relatados na literatura (Abrantes et al., 2003).

Embora as frequências de relaxação das fronteiras de grão possam também ser de algum modo inferiores para filmes comparativamente a amostras densas, como identificado pela confrontação das Figuras 5.31 e 5.32, estas diferenças são muito inferiores em relação às obtidas para o comportamento do grão, provavelmente devido ao facto da capacitância da fronteira de grão assumir valores próximos aos valores máximos impostos pelas capacitâncias parasitas devidas à combinação do substrato de alumina com o equipamento de medida, como ilustrado na Figura 5.35.

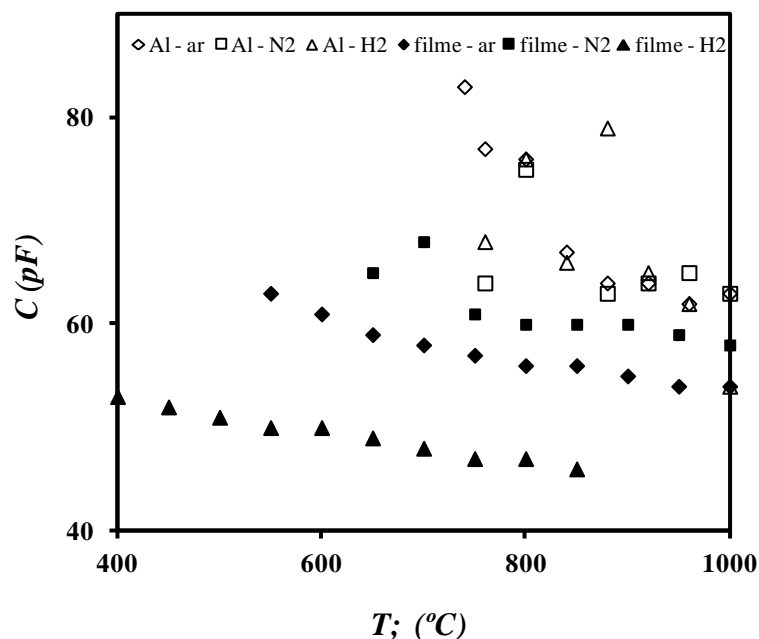


Figura 5.35 Valores de capacitância obtidos pelo ajuste de espectros de impedância de filmes serigrafados (símbolos fechados) em ar (diamantes), azoto (quadrados) e em 5%H<sub>2</sub>+95%N<sub>2</sub> (triângulos). Resultados para o substrato de alumina com elétrodos em configuração no mesmo plano são também apresentados (símbolos abertos).

Os efeitos combinados da capacitância parasita imposta pelo substrato de alumina e pelo equipamento de medida podem também explicar as diferenças entre os espectros de impedância obtidos para amostras porosas e para filmes, incluindo as representações do módulo (Figuras 5.32 e 5.33). Uma demonstração razoável é apresentada na Figura 5.36, que compara os dados de impedância a 450°C, para uma amostra cerâmica porosa, com o comportamento previsto para uma amostra porosa com uma capacitância parasita em paralelo ( $C_{\text{parasita}} = 1, 10 \text{ e } 100\text{pF}$ ). É assumido que as características microestruturais (tamanho de grão médio, porosidade, etc.) do filme se assemelham aquelas da amostra porosa, que a espessura do filme é de cerca de 20µm, com elétrodos com 10mm de largura e uma distância entre elétrodos de 5mm. Assim, é esperado que o fator geométrico decresça de  $A/L=13\text{mm}$  para uma amostra cerâmica porosa para cerca de 40µm para o filme, produzindo valores de cerca de 2MΩ e 7,1MΩ para as resistências referentes às contribuições do grão e das interfaces internas, respectivamente, e cerca de 1,11pF e 5,3pF para os correspondentes valores de capacitância. Os resultados, da Figura 5.36 mostram

que a descontinuidade referente ao grão é progressivamente diminuída à medida que a capacitância parasita aumenta de valor, lembrando as diferenças obtidas nas representações dos módulos para cerâmicos porosos (Figura 5.32) e filmes (Figura 5.33).

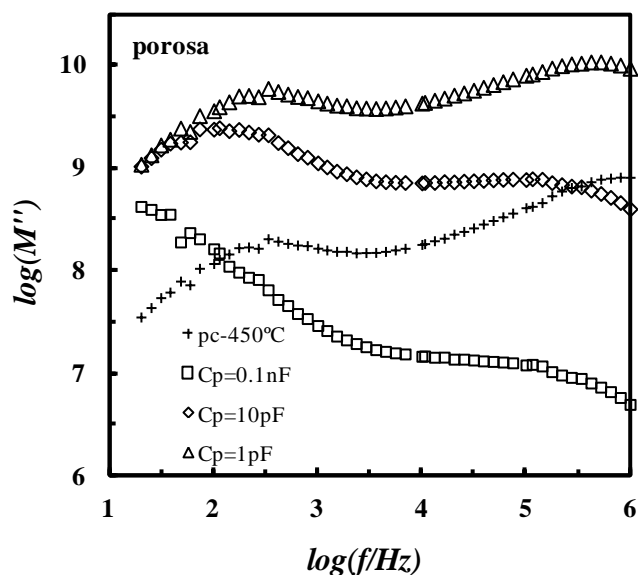


Figura 5.36 Representação do módulo para uma amostra porosa a 450°C (+) e as correspondentes previsões para um filme serigrafado com 10mm de largura e uma espessura de 20µm, com uma distância entre elétrodos de 5mm, porosidade e tamanhos de grão idênticos à da amostra porosa, em paralelo com uma capacitância parasita de 1pF (triângulos), 10pF (círculos) e 100pF (quadrados).

### 5.7. Resposta transiente

Outro dos parâmetros fundamentais a ter em conta quando se pretende produzir um sensor para análise da pressão parcial de oxigénio é o tempo de resposta deste a uma mudança súbita do parâmetro a analisar. No caso presente foi feita a avaliação da resposta do filme a uma mudança brusca da pressão parcial de oxigénio medindo a resistência do filme na transição de uma atmosfera bastante redutora, cerca de  $1 \times 10^{-12}$  Pa, conseguida pela passagem de um caudal de 95% de azoto e 5% de hidrogénio pelo forno, para uma atmosfera de  $2,16 \times 10^{-4}$  Pa resultante da passagem de um caudal bastante elevado de ar. Os espectros de impedância são realizados com um intervalo mínimo de 1 minuto devido ao próprio tempo que a medida demora a realizar-se dado que é efetuado um varrimento da impedância entre uma frequência de 1MHz e 20Hz ou 1KHz. Assim sendo, a realização de

medidas a frequência constante é a alternativa a seguir, tendo o cuidado de escolher corretamente a frequência a que a medida será realizada. Nos filmes da composição com dador este tempo despendido na medição acaba por não ter particular importância devido aos efeitos transientes abundantemente referidos na literatura para composições deste género. Contudo, na câmara encontra-se um sensor de oxigénio potenciométrico de zircónia estabilizada com ítria, o tipo de sensor comercialmente mais divulgado, que permite realizar a comparação com a evolução da resposta do material em estudo.

A utilização de um suporte de alumina para substrato dos filmes em análise oferece a vantagem de limitar a variação de temperatura do filme na transição do caudal de azoto mais hidrogénio para o forte caudal de ar utilizado para alterar a pressão parcial de oxigénio na câmara do forno devido à baixa condutividade térmica da alumina. No entanto, tal tipo de substrato não é tecnologicamente desejável por este mesmo motivo, devido à sua elevada inércia térmica o sensor não atinge rapidamente a temperatura de funcionamento nem se adapta em tempo útil a uma variação de temperatura, sendo nesse sentido desenvolvidos variados esforços no sentido de desenvolver placas de baixo consumo de energia e reduzida inércia térmica (Vincenzi et al., 2001).

Pelos resultados obtidos verifica-se que as condições de processamento dos filmes têm nesta propriedade uma importância decisiva. Tipicamente os resultados têm um aspeto semelhante ao representado na Figura 5.37. Neste gráfico é manifesto que a resposta do filme é rápida na gama de tempos estudada, embora a resposta do sensor deva ser rápida ao nível do milissegundo (ms) (Vincenzi et al., 2001, Meixner et al., 1995, Gerblinger et al., 1995) para possibilitar uma gestão eficaz de um motor de combustão, por exemplo, a sua variação de condutividade observada é abrupta e o aspeto da curva de condutividade em função do tempo tem uma forma análoga aos resultados produzidos pelo sensor padrão de zircónia. Contudo, é perceptível nos resultados de 800°C a passagem por um mínimo de condutividade, o que já não é verificável à temperatura mais elevada. Esta ocorrência sugere a dependência de um processo de difusão com conseqüente diminuição da rapidez do restabelecimento de um valor de resistência estável com o abaixamento da temperatura. No entanto, este fenómeno não parece determinante para se observarem diferenças significativas na obtenção de um valor constante para a resistência do filme.

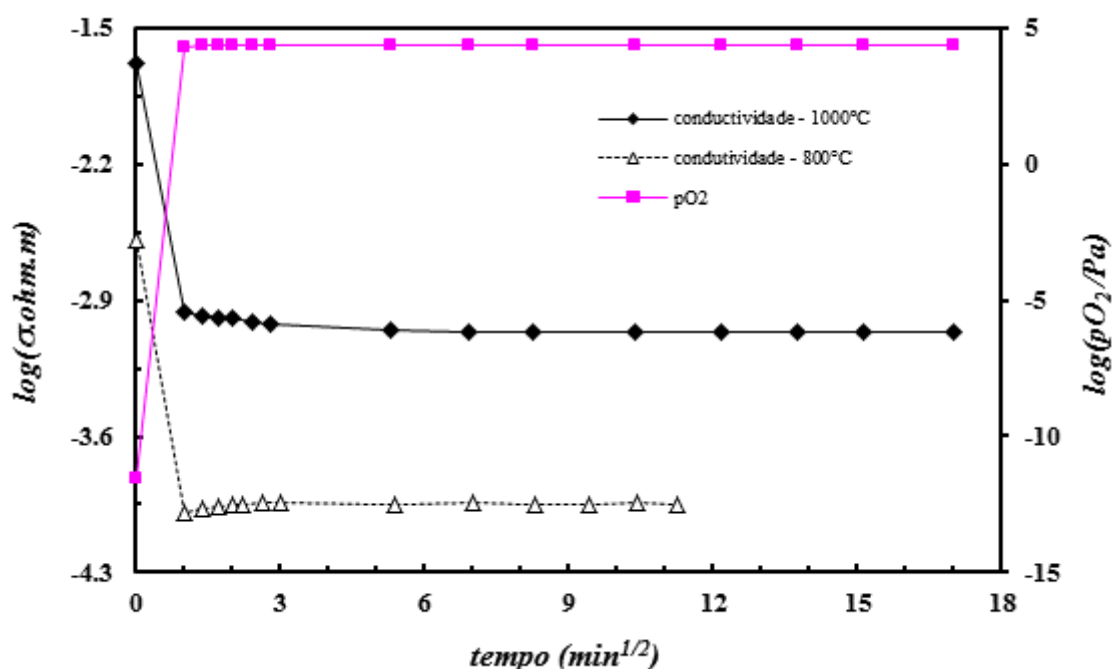


Figura 5.37 Representação da variação da condutividade com uma variação súbita da pressão parcial de oxigênio para um filme de titanato de estrôncio depositado por serigrafia num substrato de alumina e queimado a uma temperatura de 1400°C por um período de 2 horas (FST\_1400\_120).

A sensibilidade dos filmes é bastante elevada observando-se uma variação de resistência significativa com a alteração da pressão parcial de oxigênio. Tal já era constatado na representação do logaritmo da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio. Contudo, estes testes são normalmente efetuados com variações inferiores da pressão parcial de oxigênio (Gerblinger et al., 1996).

Quando os filmes apresentam valores de resistência mais elevados na zona de pressões parciais de oxigênio intermédias, como o equipamento realiza impedâncias somente até uma frequência de 20Hz e porque o ruído se torna mais elevado, existem por vezes algumas dificuldades na determinação exata do valor da resistência exibido pelos filmes.

A resposta dos filmes à variação brusca da pressão parcial de oxigênio é bastante promissora para os filmes depositados por serigrafia, como se pode verificar pela análise da Tabela 5.4. A temperatura de queima de 1400°C parece ser a ideal para a produção de sensores de oxigênio dada a boa combinação das suas propriedades elétricas com a



observada boa adesão ao substrato. Para temperaturas de queima superiores e para tempos de residência muito elevados a 1400°C a resposta dos filmes não é tão rápida presumivelmente devido à menor porosidade dos mesmos. O mesmo efeito é observado de maneira exacerbada no filme depositado por *sputtering*, por isso mesmo este filme apresenta o pior registo neste parâmetro.

Alguns autores (Korotcenkov et al., 2004a) referem ainda existir correlação entre a resistência exibida por filmes de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o tempo de resposta dos mesmos. Atribuem estes autores a filmes com uma maior resistência um melhor tempo de resposta para gases redutores, como o hidrogénio ou o monóxido de carbono, e piores tempos de resposta a gases oxidantes como, por exemplo, o ozono. Este efeito também explica o pior desempenho do filme depositado por *sputtering* ao passar de uma atmosfera fortemente redutora para o ambiente oxidante.

Alguns dos filmes permanecem com resistências bastante superiores aos valores medidos na realização das curvas de Arrhenius. Esta ocorrência poderá significar uma degradação do filme/eléctrodo com o decorrer das avaliações das propriedades eléctricas ou pode significar a existência de um processo lento de oxidação do filme acentuado pela passagem por um mínimo de condutividade e por baixos valores da componente iónica da condutividade desta composição em toda a gama de pressões parciais de oxigénio.

Tabela 5.4 Resultados dos tempos de resposta para os diferentes filmes de titanato de estrôncio não dopados.

| Filme        | Condições de queima  | Temperatura (°C) | Tempo até obtenção de 90% do valor da resistência (min) | Observações   |
|--------------|----------------------|------------------|---|---|
| FST_1500_30  | 1500°C<br>30 minutos | 800              | 39  | --  |
|              |                      | 1000             | 10  | --  |
| FST_1400_30  | 1400°C<br>30 minutos | 800              | 1   | Valores da resistência superiores aos obtidos nos Arrhenius   |
|              |                      | 1000             | 1   |   |
| FST_1400_120 | 1400°C<br>2 horas    | 800              | 1   | --  |
|              |                      | 1000             | 1   | Valor ligeiramente superior ao registado nos Arrhenius        |
| FST_1400_600 | 1400°C<br>10 horas   | 800              | 1   | Valor ligeiramente inferior ao medido nos Arrhenius           |
|              |                      | 1000             | 8   | --  |
| FST_sput     | --                   | 800 e 1000       | --  | Valores são sempre muito superiores aos obtidos nos Arrhenius |

No caso de filmes com adição de nióbio, como se pode verificar pelos resultados apresentados na Tabela 5.5, os tempos de resposta observados para os diferentes filmes são bastante elevados com a exceção de alguns filmes sinterizados a temperaturas intermédias por períodos não demasiadamente prolongados. O tipo de resposta é semelhante ao apresentado por amostras densas deste material sendo os resultados obtidos discordantes dos observados por Meyer et alia (Meyer and Waser, 2004) que observam respostas rápidas de filmes espessos de titanato de estrôncio com um dador e atribuem essa resposta rápida a um fenómeno extremo que ocorre à superfície dos grãos. Segundo estes autores, dependendo da pressão parcial de oxigénio, a alta concentração de lacunas de estrôncio junto às interfaces produz uma forte depleção de eletrões na vizinhança da fronteira de grão e conseqüentemente uma variação significativa da resistência geral do material. Assim sendo, a resposta rápida do sensor é atribuída à reação controlada de formação ou aniquilação de lacunas de estrôncio na interface e não está dependente de um processo de difusão das lacunas pela rede do material.

Contudo, nos resultados apresentados na Tabela 5.5 não é notória uma diferença acentuada entre os valores obtidos para a temperatura de 1000°C e a temperatura menos elevada estudada (800°C). Por esta evidência ressalta que o fenómeno manifestado não seja um fenómeno controlado por um processo de difusão. Os resultados obtidos, Figura 5.38, apresentam uma primeira zona de resposta bastante rápida seguida de uma variação da condutividade com uma dependência linear da raiz quadrada do tempo. Portanto, os resultados apresentados sugerem uma combinação dos dois tipos de processos enunciados.

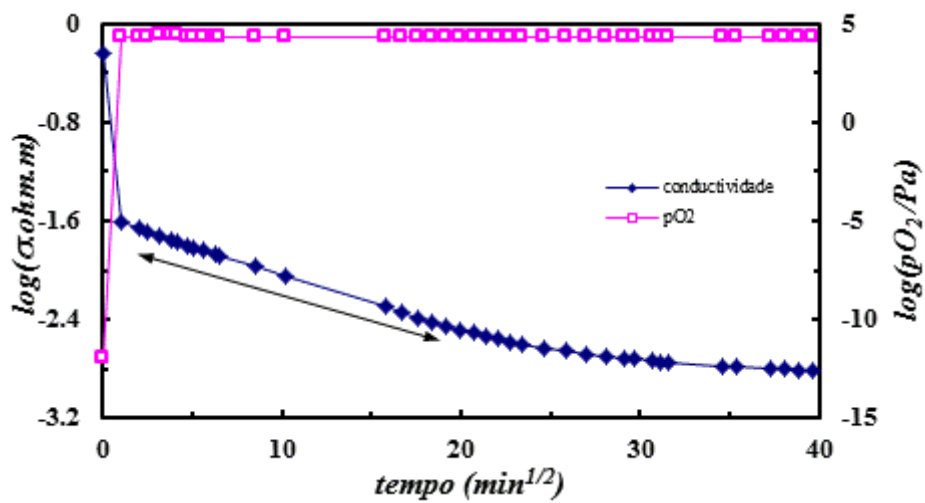


Figura 5.38 Resultados de condutividade em função da raiz quadrada do tempo para uma alteração brusca da atmosfera a 1000°C para o filme FN5\_1350\_120, de titanato de estrôncio com adição de 5%atom de nióbio sinterizado a 1350°C por um período de 2 horas.

Tabela 5.5 Diferentes características de filmes de SrTi<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,05</sub>O<sub>3+δ</sub>.

| FILME        | Condições de processamento (temperatura de sinterização e tempo de residência) | Tamanho de grão estimado (μm) | Porcentagem de poros (estimada) | Energia de ativação em ar (eV) | Temperatura de medida (°C) | Tempo de resposta até obtenção de 90% do valor da resistência inicial (min) |
|--------------|--|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---|
| FN5_1450_10  | 1450°C/<br>10min   | 1,98                          | 2,90                            | 2,020                          | --                         | --  |
| FN5_1450_120 | 1450°C/<br>120min  | 1,81                          | 3,86                            | 1,682                          | --                         | --  |
| FN5_1450_600 | 1450°C/<br>600min  | 2,94                          | 1,16                            | 2,172                          | --                         | --  |
| FN5_1400_10  | 1400°C/<br>10min   | 1,00                          | 19,36                           | 2,126                          | --                         | --  |
| FN5_1400_30  | 1400°C/<br>30min   | 1,70                          | 11,38                           | 2,195                          | 800                        | ≈324  |
|              |  |                               |                                 |                                | 1000                       | 587   |
| FN5_1400_600 | 1400°C/<br>600min  | 1,88                          | 8,90                            | 2,241                          | 800                        | >1327   |
|              |  |                               |                                 |                                | 1000                       | >1109   |
| FN5_1350_10  | 1350°C/<br>10min   | 0,27                          | 17,65                           | 2,399                          | 800                        | >746  |
|              |  |                               |                                 |                                | 1000                       | >448  |
| FN5_1350_30  | 1350°C/<br>30min   | 0,33                          | 20,07                           | 2,306                          | 800                        | >143  |
|              |  |                               |                                 |                                | 1000                       | 5   |
| FN5_1350_120 | 1350°C/<br>120min  | 1,08                          | 14,70                           | 2,169                          | 800                        | >671  |
|              |  |                               |                                 |                                | 1000                       | 730   |
| FN5_1350_600 | 1350°C/<br>600min  | 1,55                          | 10,63                           | 2,229                          | 800                        | 1*  |
|              |  |                               |                                 |                                | 1000                       | 251   |
| FN5_1300_30  | 1300°C/<br>30min   | 0,41                          | 35,47                           | --                             | --                         | --  |

\* - Valor já corresponde a 90% do valor final, parece estável, mas difere do valor previsto não demonstrando tendência a atingir a resistência esperada.

### 5.8. Filmes com pós produzidos por mecanossíntese

Numa tentativa de obter pós com diferentes características, nomeadamente, com diferente tamanho de grão, e por esse motivo distintas reatividades, e provavelmente uma melhor homogeneidade composicional, foram processados pós por mecanossíntese. Filmes elaborados a partir destes pós deverão proporcionar a utilização de mais baixas

temperaturas de queima e, assim sendo, permitir a obtenção de filmes porosos de tamanho de grão substancialmente inferior e provável melhoria no que diz respeito à obtenção de equilíbrio célere entre os filmes e a atmosfera que os rodeia.

O que se afigura perfeitamente evidente, Figuras 5.39 e 5.40, é que é óbvia a menor granulometria de filmes obtidos a partir de pós processados por mecanossíntese. Contudo, também é evidente que existe uma maior aglomeração dos grãos nos filmes cujos pós provêm da mecanossíntese e uma heterogeneidade bastante superior. Tal dever-se-á à superior reatividade aquando do processo de queima e mesmo a uma maior dificuldade em obter uma correta dispersão da suspensão. Aliás, para se conseguir realizar corretamente a operação de serigrafia foi necessária a troca do veículo serigráfico.

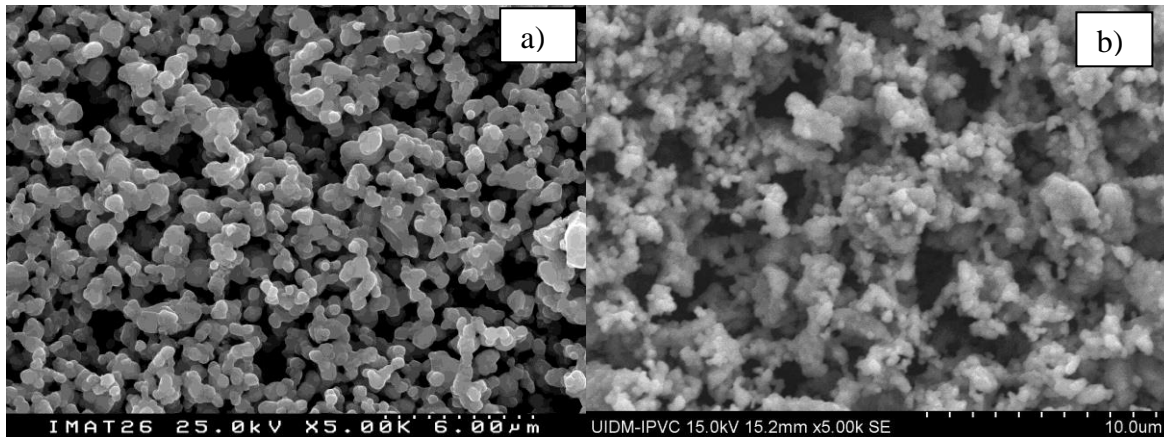


Figura 5.39 Comparação entre 2 filmes de composição estequiométrica queimados a 1300°C com um patamar de 30 minutos.

- a) Pós obtidos por reação do estado sólido;
- b) Pós obtidos por mecanossíntese.

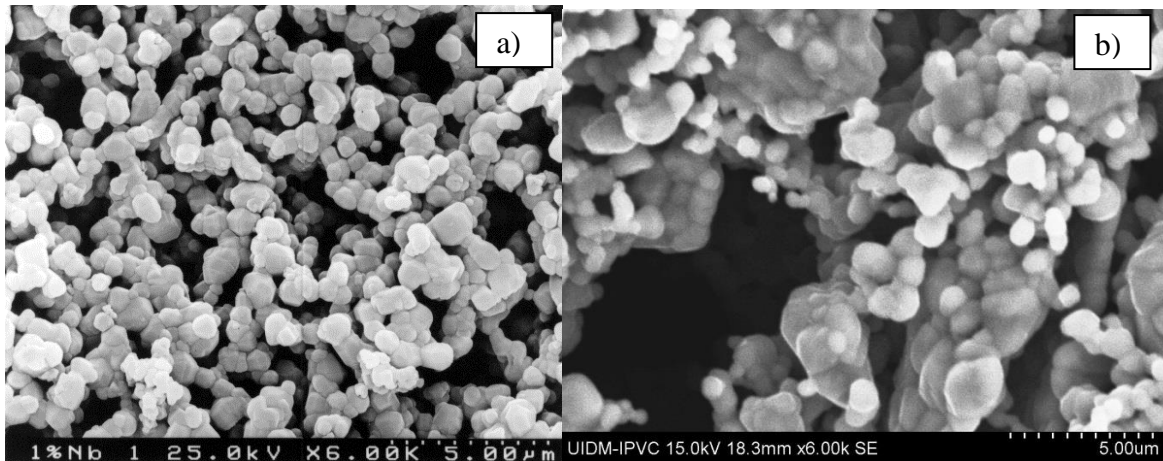


Figura 5.40 Comparação entre 2 filmes de titanato de estrôncio com adição de 1% atom de nióbio queimados a 1300°C.

- a) Pós obtidos por reação do estado sólido;
- b) Pós obtidos por mecanossíntese.

Os resultados obtidos na caracterização elétrica dos diversos filmes apresentam características bem singulares e claramente associadas ao processamento que os pós ou os filmes sofreram. Assim sendo, filmes provenientes de pós obtidos por mecanossíntese, apresentam valores de condutividade inferiores, Figuras 5.41 e 5.42, e declives mais pronunciados decorrentes do uso de temperaturas de processamento menos severas. Deste modo, os filmes são menos compactos, o que lhes confere menores valores de condutividade e a reação com o substrato é menos intensa o que configura mínimos de condutividade mais acentuados nos filmes não dopados, por não incorporação de Al<sup>3+</sup> como aceitador, e declives mais constantes, nas composições dopadas, até pressões parciais de oxigênio próximas do ar.

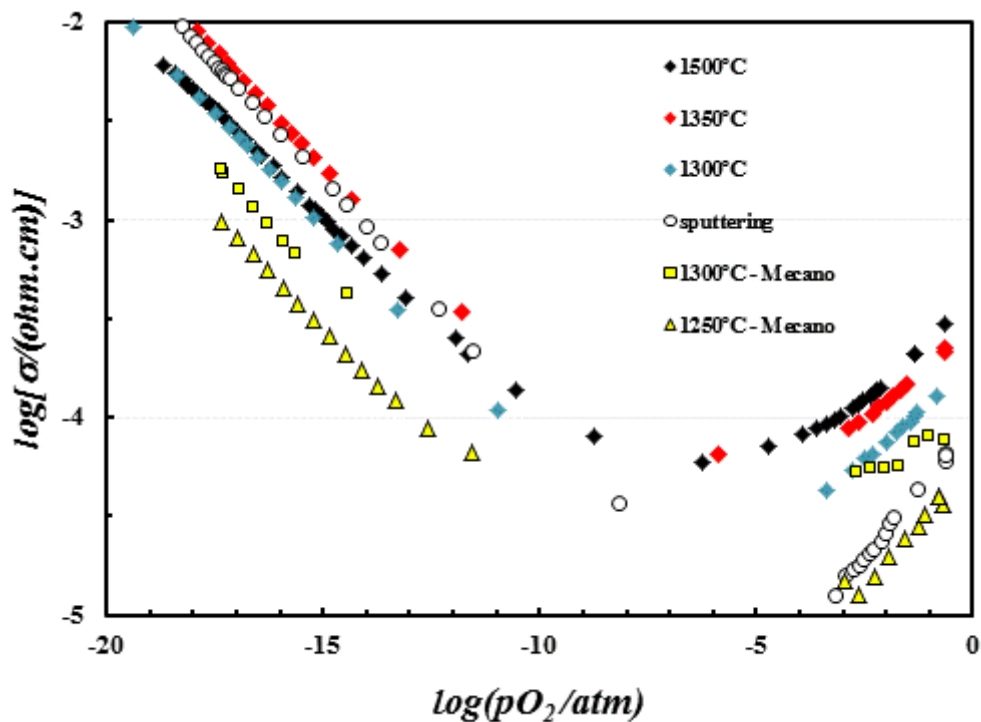


Figura 5.41 Condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, a 900°C, para diversos filmes não dopados.

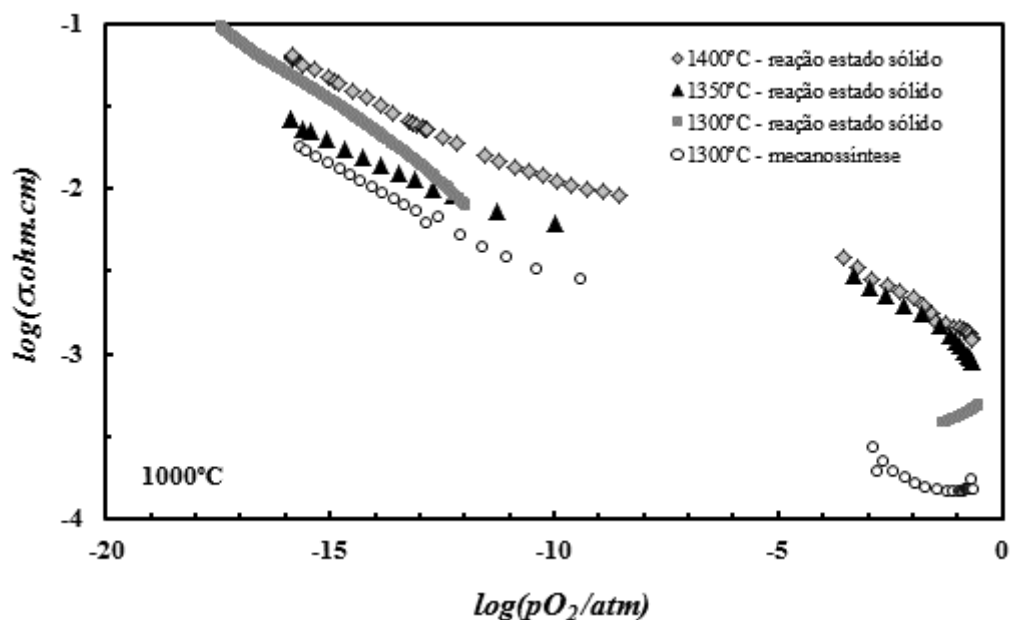


Figura 5.42 Condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para diversos filmes com adição de 1% atom de nióbio.

O que também se constata é que a gama de temperaturas de queima de filmes, suscetível de ser utilizada com pós obtidos por mecanossíntese, é bastante inferior à possível de ser empregue com pós obtidos por reação do estado sólido. Esta limitação decorre do facto de a elevada reatividade destes pós não permitir a utilização de temperaturas de queima muito elevadas (superiores a 1350°C) que promoveriam uma reação superior à desejada e que a adesão ao substrato também não é conseguida para temperaturas de queima inferiores a 1250°C, e mesmo a esta temperatura a adesão não se revelou a mais adequada.

## 5.9. Conclusões

A reatividade com o substrato de filmes da composição com dador é bastante superior à da composição não dopada. Consequentemente, com a composição não dopada consegue-se a obtenção de filmes com uma gama mais alargada de propriedades microestruturais e de propriedades elétricas.

A composição com dador sob a forma de filmes continua a exhibir, para a quase totalidade das condições de processamento estudadas, uma resposta lenta a uma mudança de atmosfera (pressão parcial de oxigénio) tal como ocorria com amostras densas deste material. Por esta razão a sua utilização como sensor de oxigénio revela-se problemática. A composição não dopada apresenta um tempo de resposta aceitável na maior parte das condições estudada. Contudo, a preparação de filmes por *sputtering* produz filmes com resposta demasiado lenta pelo que é completamente desaconselhada. Realce-se ainda a não unicidade da representação gráfica do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão parcial de oxigénio. Por este motivo, e por questões de simplicidade, sensores desta composição só deverão ser utilizados para pressões parciais de oxigénio entre ar e atmosferas moderadamente redutoras.

A utilização destes materiais como sensores capacitivos é completamente inviável dado não existir nenhuma dependência entre os valores de capacidade exibidos e a pressão parcial de oxigénio. Os valores de capacidade medidos são claramente superiores aos valores publicados na literatura para o grão e não se enquadram de maneira clara com os resultados publicados para as fronteiras de grão ou interfaces nestes materiais.



Apesar das grandes diferenças na resistividade (de ordens de grandeza) entre a alumina e o titanato de estrôncio, as medidas de filmes de titanato de estrôncio com eletrodos no mesmo plano são ainda afetadas pelos substratos de alumina, mesmo para espessuras de filme relativamente elevadas.

Além disso, a resposta dielétrica de filmes ou mesmo amostras porosas é muito diferente do correspondente comportamento de cerâmicos de titanato de estrôncio em volume.

Representações do módulo obtidas para filmes mostram usualmente uma única contribuição que pode ser atribuída a superfícies internas. O comportamento do grão só será revelado por uma descontinuidade na gama de elevadas frequências, nas temperaturas de ensaio mais baixas.

As diferenças entre amostras cerâmicas em volume e filmes são imputadas a uma interferência produzida por uma capacitância parasita em paralelo devida ao substrato de alumina e/ou ao equipamento de medida, distorcendo o esperado comportamento para as contribuições microestruturais com valores de capacitância da ordem dos 10pF ou inferiores.

O comportamento elétrico obtido por filmes com medidas em configuração de eletrodos no mesmo plano é razoavelmente semelhante às simulações previstas pela associação de uma capacitância parasita em paralelo com amostras porosas.

As condições de processamento dos filmes serigrafados são decisivas na determinação do comportamento elétrico dos mesmos. Há um mínimo de temperatura de queima necessário para que ocorra uma boa aderência do filme com o substrato de alumina mas a utilização de temperaturas demasiado elevadas ou de tempos de residência muito prolongados promove uma séria degradação do comportamento elétrico dos filmes. Uma das razões desta degradação emana da eliminação de porosidade dos filmes, que condições severas de processamento provocam, implicando que a resposta destes a alterações da atmosfera ocorra de maneira lenta e inadequada. A outra razão, e aquela que apresenta maior impacto, é a resultante da reação entre o filme e o substrato resultado de severas condições de processamento que promove a incorporação do cátion Al<sup>3+</sup> no filme, que vai atuar como aceitador, mudando drasticamente o comportamento elétrico do filme. Quando esta reação é extensa, o mínimo de condutividade torna-se menos evidente devido ao

aparecimento de um patamar de condutividade iónica. Desta maneira, a gama de pressões parciais de oxigénio em que o sensor pode ser utilizado é severamente diminuída.

Com as condições de processamento adequadas, a serigrafia é uma técnica de processamento pouco dispendiosa passível de ser utilizada no fabrico de sensores resistivos de oxigénio.

## **6. Interação com o dióxido de carbono e a humidade**

A pretendida aplicação dos materiais à base de titanatos de estrôncio como sensores resistivos lambda implica preocupações quanto a possíveis efeitos secundários resultantes da reatividade com os principais gases de queima, designadamente gases ricos em dióxido de carbono e humidade, combinados com variações de condições *redox*. Estas preocupações também se justificam pela frequência com que são relatadas alterações à superfície de amostras de titanato de estrôncio (sobretudo com adição de dadores), sendo tais alterações induzidas por mudanças nas condições *redox* (Cumming et al., 2011, Yaremchenko et al., 2014). Tais alterações podem ser metaestáveis, em virtude da lenta resposta do material com a atmosfera circundante, decorrente da baixa mobilidade catiónica, mesmo a temperaturas consideravelmente elevadas. A conseqüente variação lenta do comportamento elétrico em relação aos valores iniciais pode inviabilizar a utilização como sensores. Além dos efeitos *redox*, tais alterações à superfície também podem resultar, ou pelo menos ser condicionadas por reações superficiais com os gases atmosféricos, envolvendo preferencialmente fases ricas num dos constituintes do material (*SrO*). Assim sendo, neste capítulo proceder-se-á à deteção de carbonato de estrôncio e de hidróxido de estrôncio nas diferentes composições estudadas, e mesmo em composições produzidas intencionalmente com excesso de óxido de estrôncio com o único intuito de maximizar a possibilidade de ocorrência deste fenómeno. Avaliar-se-á ainda a eficácia da introdução de deficiência de catião na posição A da perovesquite na prevenção da eventual ocorrência de carbonato/hidróxido de estrôncio nestas composições.

### 6.1. Resultados experimentais

Como previsto no diagrama de equilíbrio apresentado no Capítulo 3 e referido por diversos autores (Brandao et al., 2011, Esposito et al., 2012, Kathiraser et al., 2013) a estabilidade de perovesquites pode ser limitada quando expostas a atmosferas onde existe a presença de dióxido de carbono, com riscos de ocorrência da carbonatação à superfície (Figura 6.1). Tal carbonatação poderá comprometer a estabilidade destes materiais, influenciar reações de troca de oxigénio com a atmosfera e alterar as suas propriedades elétricas, com efeitos no tempo de resposta como sensor de oxigénio. Note-se que diversos autores sugeriram que a presença de óxido de estrôncio à superfície destes materiais promove alterações na transferência de oxigénio à superfície (Jung and Tuller, 2012, Huber

et al., 2012, Crumlin et al., 2012). Por este mesmo motivo, foram produzidas amostras com diferentes níveis de deficiência de estrôncio, com o intuito de avaliar os seus efeitos na carbonatação.

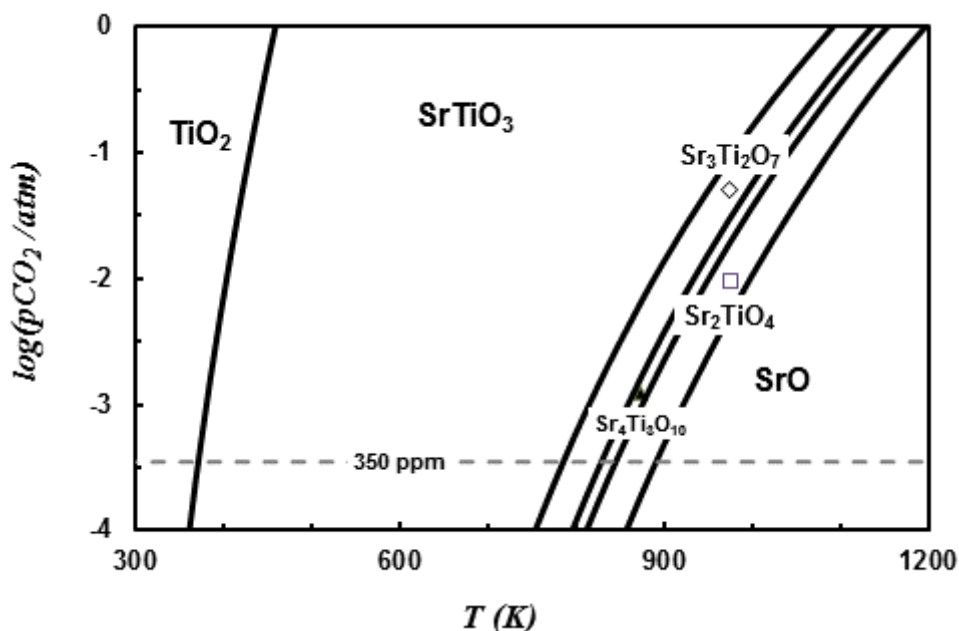


Figura 6.1. Diagrama de potencial químico para o sistema  $SrO-TiO_2$  apresentando as fases estáveis à carbonatação em função da temperatura e da pressão parcial de dióxido de carbono.

Foram realizados diversos ensaios com o intuito de perceber qual a influência da composição (especificamente da contribuição do teor do aditivo dador e da introdução de deficiência catiónica na posição A da rede da perovskite), da temperatura, da atmosfera e do tempo de exposição no processo de carbonatação do material. Nas duas figuras seguintes são apresentados os resultados de difração de raios-X de pós de composições  $D_xNb_1$  ( $x=0,5; 3$  ou  $5$ ) e de composições  $D_yNb_{10}$  ( $y=3; 5$  ou  $10$ ) envelhecidos em ar por um período de cerca de 10 anos, onde  $D_x$  ou  $y$  denota o teor de deficiência do catião A da perovskite. Nestas amostras são nitidamente perceptíveis as presenças de segundas fases relacionadas de algum modo com a relação (deficiência em Sr)/(teor em Nb), sendo que para amostras onde esta relação é superior a  $1/2$  aparecem maioritariamente fases mais ricas em estrôncio ou niobatos de estrôncio e para razões inferiores a  $1/2$  observa-se a presença de rutilo ou titanatos de estrôncio com razão  $Sr/Ti$  inferior a 1. No entanto, é de

salientar que em amostras deficientes em estrôncio tanto aparece rutilo como compostos  $Sr_xNb_yO_{x+2,5y}$ , tal como já reportado por Kusz e coautores (Bochenty et al., 2012) para amostras de composição  $Sr_{0,95}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-\delta}$ . Refira-se, no entanto, que no presente caso tal também poderá resultar de uma insuficiente homogeneização da amostra. O que também é perceptível é a presença de SrCO<sub>3</sub> nas composições de maior teor de aditivo dador, em concordância com a maior tendência a segregar SrO ou algumas fases do tipo RP, ocorrendo tal com maior relevo na composição D<sub>3</sub>Nb<sub>10</sub>, ou seja, destas a que tem menor deficiência de estrôncio. A composição com maior deficiência em estrôncio, D<sub>10</sub>Nb<sub>10</sub>, não apresenta sinais evidentes da presença de carbonato de estrôncio indicando que a principal premissa desta composição foi conseguida. Nas amostras de teor de aditivo igual a 1% molar de nióbio não é tão clara a ocorrência de carbonato de estrôncio, sendo também menos relevante a presença de segundas fases. Tal indicará menor ocorrência destes fenómenos e consequentemente também maior dificuldade na sua deteção. Deste modo a escolha para o estudo de composições mais extremadas, tanto em deficiência de estrôncio como em teor de dopante, revelar-se-á provavelmente mais indicada para a caracterização dos fenómenos partindo do princípio da sua ocorrência em todos os casos e da maior facilidade de deteção em situações mais extremadas.

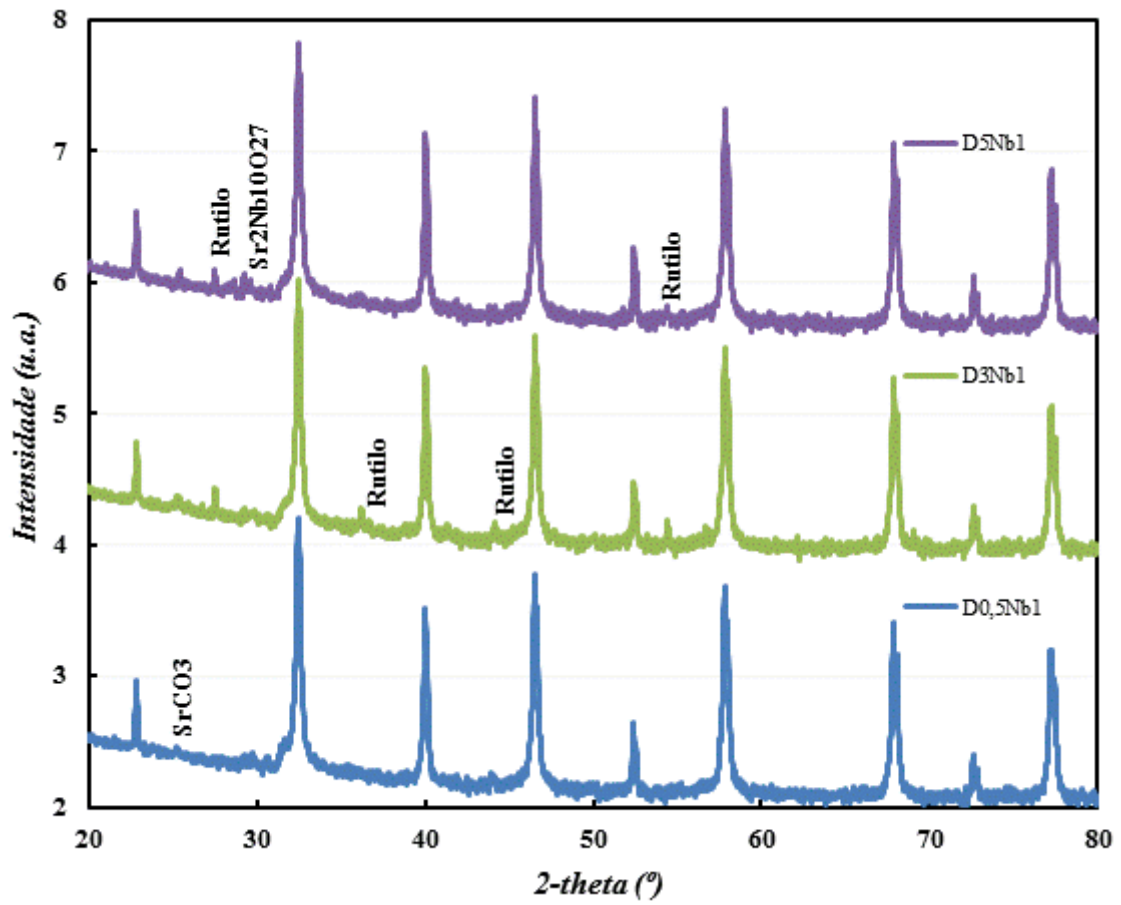


Figura 6.2 Difractogramas de raios-X de pós calcinados envelhecidos (cerca de 10 anos) de composição  $D_x\text{Nb}_1$  ( $x=0,5; 3$  ou  $5$ ).

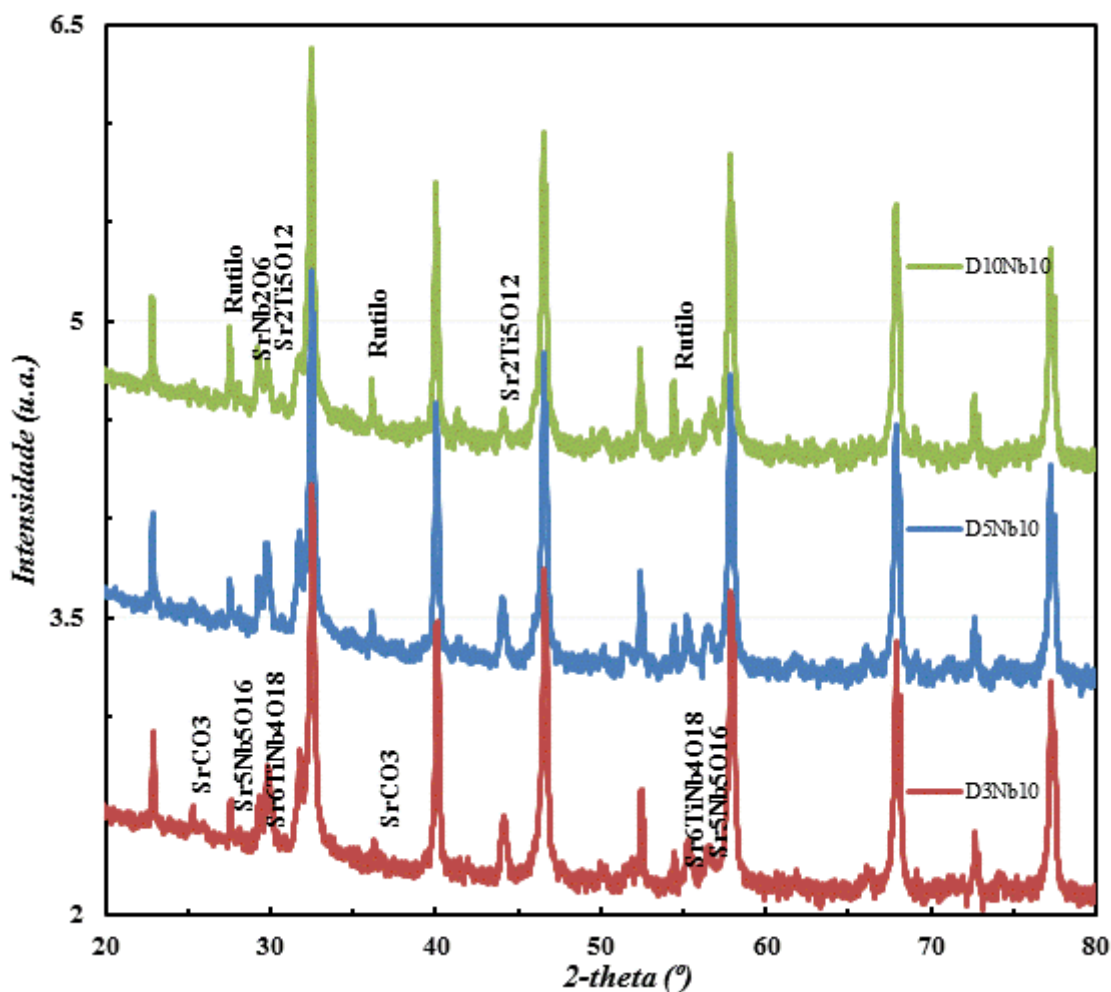


Figura 6.3 Difratomogramas de raios-X de pós calcinados de composição  $\text{D}_y\text{Nb}_{10}$  ( $y=3; 5$  ou  $10$ ), após envelhecimento durante cerca de 10 anos.

Na figura seguinte podem comparar-se os difratogramas de raios-X de pastilhas de composição  $\text{D}_5\text{Nb}_{10}$  sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  novas e envelhecidas em ar durante cerca de 10 anos. Os resultados não demonstram claramente evidência de carbonatação notando-se, no entanto, ligeiros traços de carbonato de estrôncio na amostra envelhecida. Tal revelará da pertinência do uso de deficiência em estrôncio para evitar a ocorrência de fases ricas em estrôncio ou fases do tipo Ruddlesden-Popper ou indicará que a utilização de uma temperatura de processamento superior (à da temperatura de calcinação) promoverá uma reação mais extensiva dos pós e conseqüentemente permitirá uma menor presença de  $\text{SrO}$  por combinar disponível para reagir com o dióxido de carbono. Poderá ainda indiciar, que apesar das pastilhas apresentarem uma porosidade considerável, cerca de 40%, a superfície



das mesmas, disponível para a reação, é substancialmente inferior e conseqüentemente a quantidade de carbonato de estrôncio reagido será inferior e de mais difícil detecção.

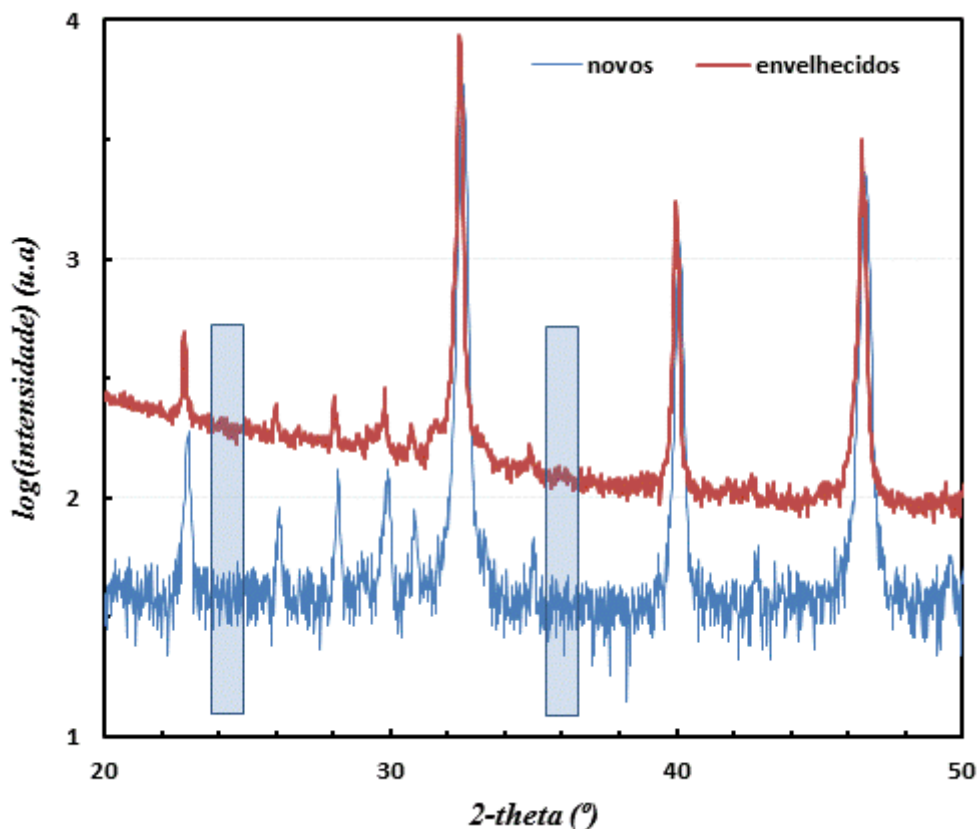


Figura 6.4 Comparação entre os difratogramas de raios-X de amostras, novas e envelhecidas cerca de 10 anos, de composição  $D_5Nb_{10}$  sinterizadas a  $1200^{\circ}C$  pelo período de 4 horas. Zona a sombreado identifica a localização de 2 dos principais picos de  $SrCO_3$ .

Quando se submetem pós calcinados, a  $1300^{\circ}C$  por um período de 4 horas, de composição Nb10, ou seja, a composição com maior tendência a apresentar fases ricas em estrôncio, a uma atmosfera rica em dióxido de carbono resultante da passagem de um caudal de dióxido de carbono pela câmara de um forno a  $200^{\circ}C$  durante cerca de 12 horas, não parecem ocorrer quaisquer alterações, como se pode constatar pela análise dos seguintes difratogramas de raios-X. Deste modo, ou a quantidade de fases que eventualmente se formaram é reduzida não permitindo a sua detecção ou pelo fato destes

pós terem sido calcinados a uma temperatura superior estarão mais inertizados ou o tempo de exposição foi demasiado reduzido para provocar a sua carbonatação.

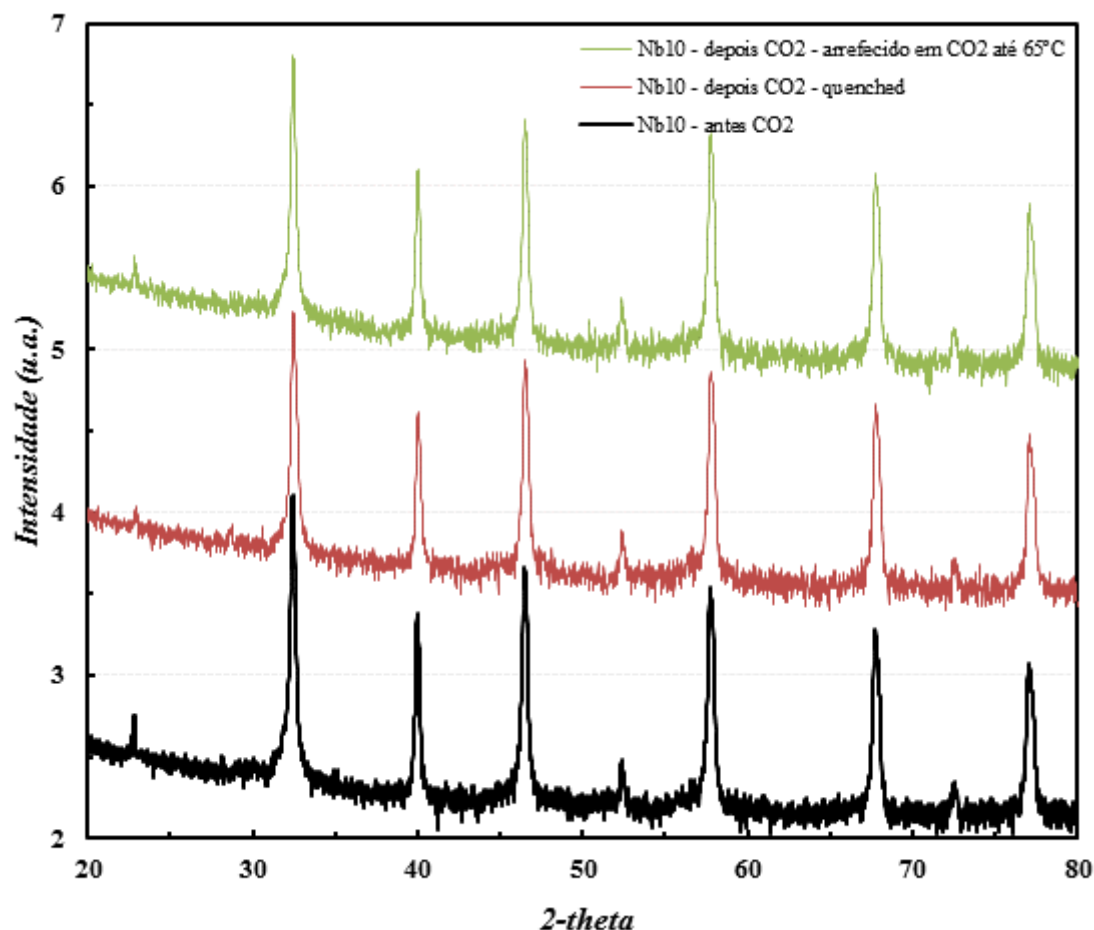


Figura 6.5 Difratomogramas de raios-X de pós novos calcinados a 1300°C de composição Nb10 com e sem exposição a uma atmosfera de dióxido de carbono num forno a 200°C e pelo período de 12 horas.

Recorrendo a uma técnica mais potente para revelar a presença de carbonatos nestes materiais, a espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier, constata-se que pós calcinados a 1100°C de diversas composições, tanto  $D_xNb_1$  como  $D_yNb_{10}$ , apresentam evidências claras da presença de carbonato não aparentando ser a introdução de deficiência em estrôncio eficaz na sua prevenção. Também é detetada a presença de hidróxidos em todas as composições sendo para estes compostos em particular importante o teor de

deficiência em estrôncio para a composição mais forte adição de dador. Para esta composição a deficiência em estrôncio parece ser fortemente inibidora da formação de hidróxido.

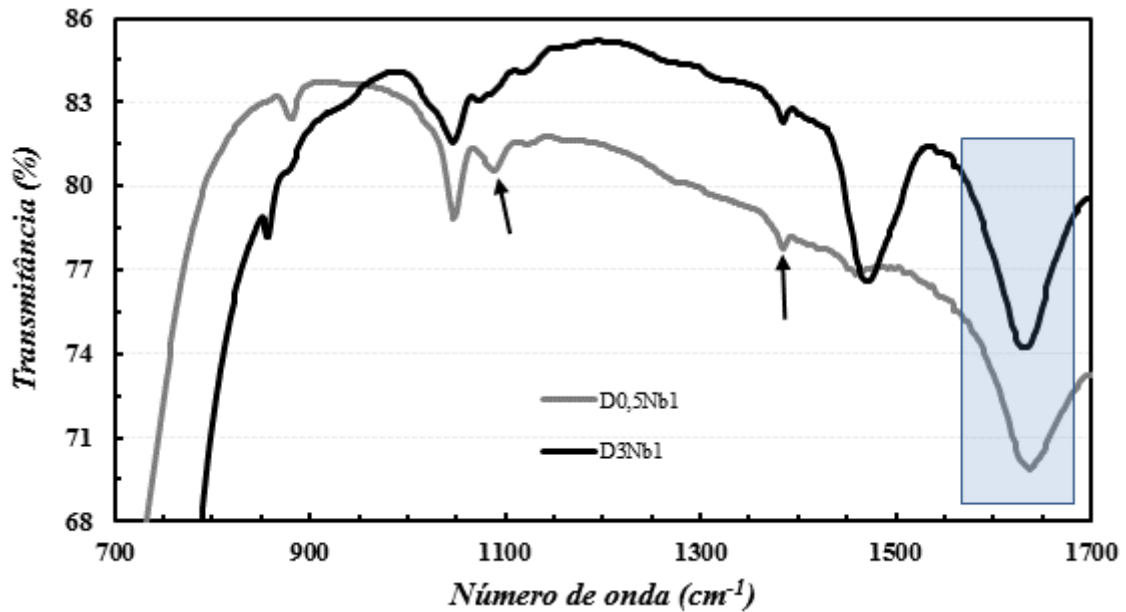


Figura 6.6 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de pós calcinados a 1100°C de composição  $Sr_{1-x}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3\pm\delta}$  (com  $x=0,005$  ou  $0,03$ ) sujeitos a uma atmosfera de dióxido de carbono a 200°C por várias horas. Setas assinalam picos de  $SrCO_3$  e zonas sombreadas atribuíveis à presença de hidróxidos.

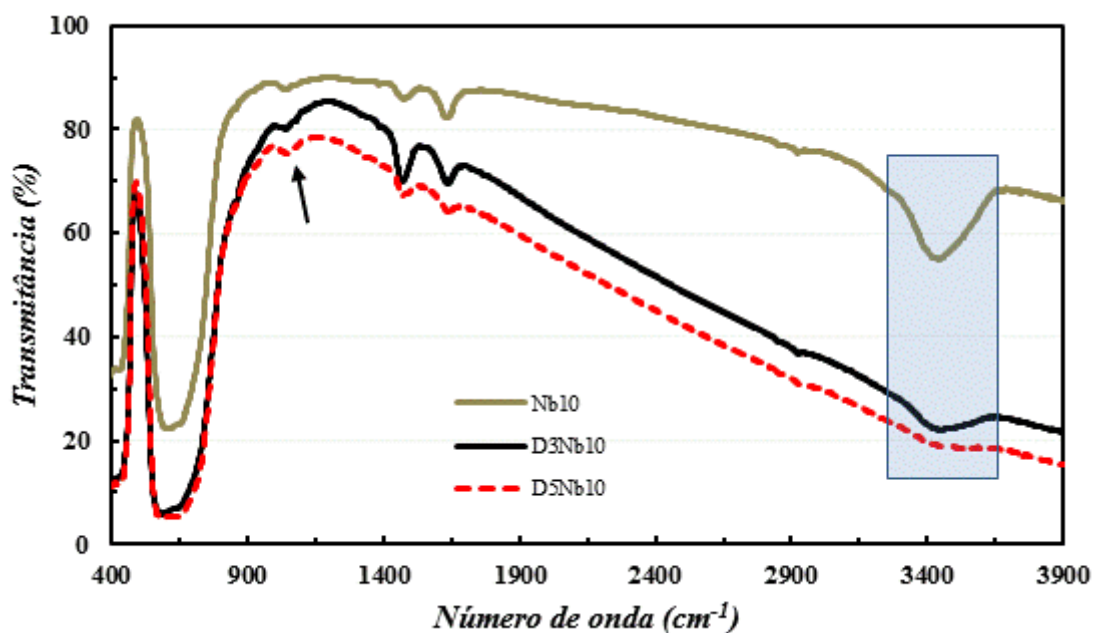


Figura 6.7 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de pós calcinados a 1100°C de composição  $Sr_{1-x}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$  (com  $x=0, 0,03$  ou  $0,05$ ) sujeitos a uma atmosfera de dióxido de carbono a 200°C por várias horas. Setas assinalam picos de SrCO<sub>3</sub> e zonas sombreadas picos de hidróxidos.

A introdução de deficiência de estrôncio parece ter um impacto mais forte na prevenção da formação de hidróxido de estrôncio do que na formação de carbonato de estrôncio (comparação da Figura 6.1 com a Figura 6.8). Como se sabe, a carbonatação do óxido de estrôncio é mais provável do que a sua hidratação e a introdução de deficiência em estrôncio, limitando a quantidade de óxido de estrôncio “livre”, acaba por apresentar efeitos mais salientes na deteção da presença de hidróxidos de estrôncio do que na presença do carbonato de estrôncio. Note-se ainda que a presença de carbonatos é mais ou menos evidente para amostras de qualquer composição não processadas acima dos 1100°C. Tal indicará a presença inevitável de óxido de estrôncio não sendo a introdução de deficiência em estrôncio eficaz ou porque a estrutura da perovskite não a suporta ou porque a esta temperatura não temos uma reação completa dos pós. Isto também poderá indicar problemas de homogeneidade da mistura a esta temperatura resultantes do processo de produção de pós utilizado, neste caso a reação do estado sólido. É ainda aparente que a elevação da temperatura dos pós a temperaturas iguais ou superiores a 1200°C promove a sua “inertização”, não sendo para os casos estudados detetada a presença de carbonato de

estrôncio. Tal evidência é completamente confirmada quando se analisa os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier de uma das composições mais propensas a apresentarem compostos ricos em estrôncio (Nb10), Figura 6.9. As diferenças obtidas entre amostras desta composição sinterizadas a 1100 e 1300°C e expostas a atmosferas ricas em dióxido de carbono são evidentes tendo basicamente sido suprimidos os picos correspondentes a carbonatos ou hidróxidos na amostra processada à temperatura de 1300°C.

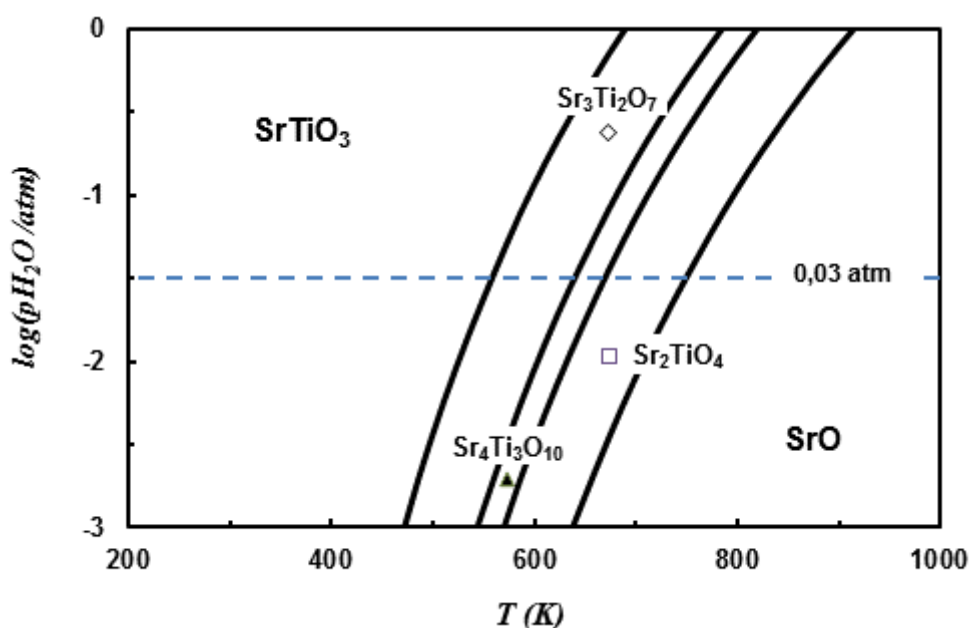


Figura 6.8. Diagrama de potencial químico para o sistema  $SrO-TiO_2$  apresentando as fases estáveis à formação de hidróxido em função da temperatura e da pressão parcial de vapor de água.

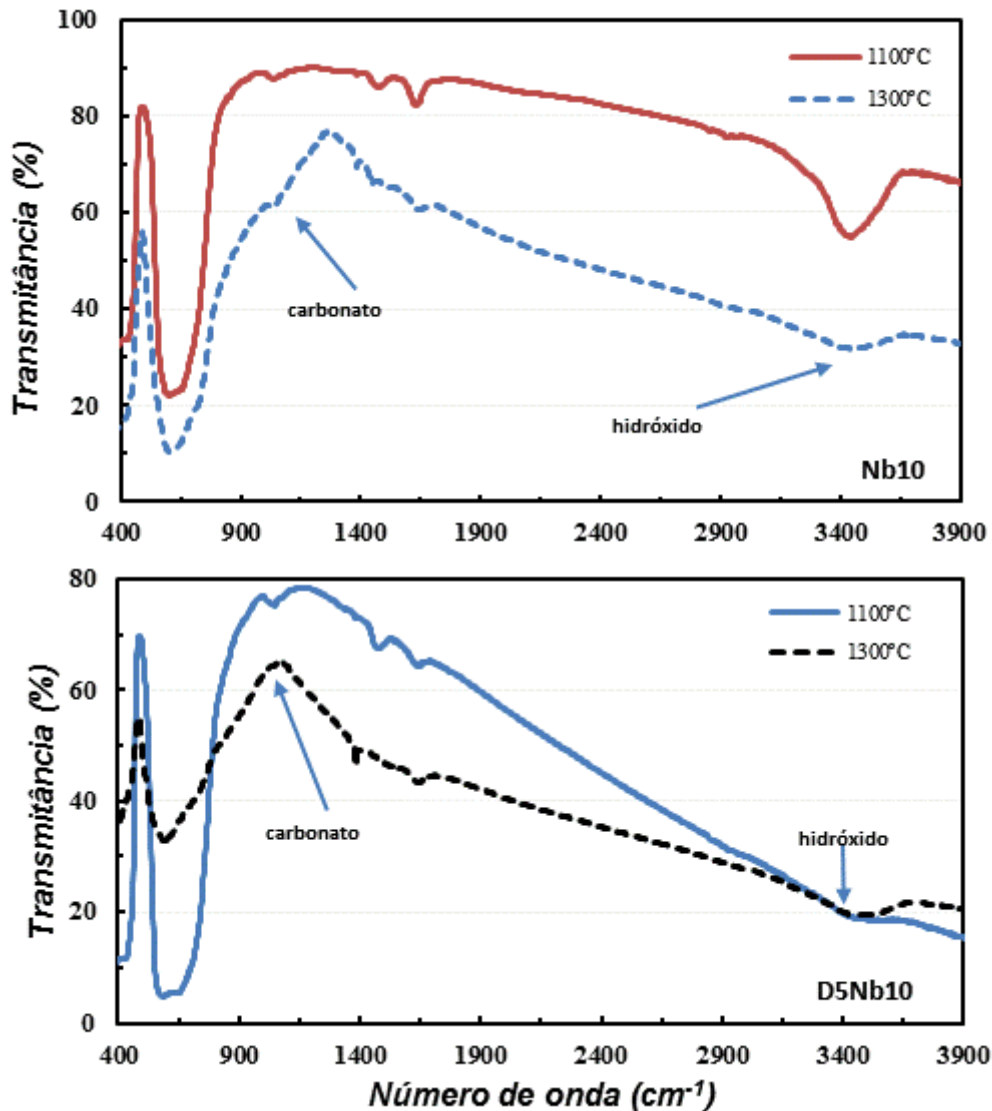


Figura 6.9 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de pós calcinados a 1100°C e a 1300°C de composição  $Sr_{1-x}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3\pm\delta}$  (com  $x=0$  ou  $0,05$ ) sujeitos a uma atmosfera de dióxido de carbono a 300°C por várias horas.

## 6.2. Conclusões

A estabilidade química desta família de materiais é amplamente referenciada (Pinheiro et al., 2014, Zhou et al., 2014). Contudo, perovskites com elevados teores de dador promovem a segregação de óxido de estrôncio. Se tal não for compensado, poderá ocorrer a formação de carbonato de estrôncio nesta família de materiais. No entanto, estas evidências só serão efetivas, ou detetadas, para tempos de exposição prolongados e para teores de dador elevados. Saliente-se contudo, que para as composições em questão nunca

foi verificado qualquer alteração do comportamento elétrico com possível causa nesta reação de carbonatação.





## **7. Conclusões e propostas de trabalhos futuros**

O desenvolvimento desta dissertação terá ficado aquém de algumas expectativas. Desde logo, porque os métodos de processamento foram demasiado convencionais, propensos a falta de homogeneidade e pouco adequados para um rigoroso controlo das características microestruturais. Por isso, não foram devidamente conclusivos os estudos dos efeitos microestruturais e de outros fatores determinados por interfaces filme/substrato, apesar de terem sido desenvolvidos formalismos adequados para a sua caracterização por espectroscopia de impedância. Estes estudos são uma prioridade imediata para o autor desta dissertação.

Também persistem dúvidas quanto à adequação dos materiais estudados tendo em vista as condições de funcionamento dos sensores de oxigénio usados no controlo da razão lambda, designadamente a própria razão lambda e temperaturas de operação. Os motores *diesel* operam com razão lambda  $\approx 1,8$  e os correspondentes gases de queima atingem temperaturas na gama 650°C-850°C (Sanson et al., 2010). Estas condições diferem significativamente das condições de operação de motores a gasolina, que trabalham com fatores lambda entre 1 e 1,16, com conseqüentemente aumento de temperaturas dos gases de exaustão a cerca de 1100°C (Liu et al., 2014). As condições de queima em caldeira ou esquentadores a gás também correspondem, geralmente, a elevado excesso de ar, com razão lambda (também conhecida como razão de equivalência) que pode aproximar-se de  $\lambda=2$  (Czerski and Strugala, 2014), porventura para garantir a eliminação de vestígios de CO. Contudo, espera-se que novos conceitos tais como a queima em leitos porosos e a combustão catalítica permitam redução drástica da razão lambda para melhorar a eficiência e diminuir as emissões de NO<sub>x</sub>. Por isso, pretendeu-se o desenvolvimento de materiais para sensores com resposta mais adequada para combustão próxima da razão estequiométrica, em detrimento das condições convencionais de queima com elevado excesso de ar frequentes na combustão *diesel* e nas aplicações domésticas. Espera-se que a estabilização das condições de queima possa superar a dependência inversa entre a temperatura dos gases de queima e a razão lambda, tornando mais pertinente o controlo a temperaturas próximas do pico de temperatura, como sugerem alguns autores (Liu et al., 2014). Na prática, os atuais sensores lambda de tipo potenciométricos operam a temperaturas na gama 300-400°C, de modo a manter condições menos agressivas e maior durabilidade dos sensores (Riegel et al., 2002, Moos, 2005). A aposta em sensores resistivos, com elevada estabilidade a mais altas temperaturas pretende facilitar o controlo

*in situ*. De fato, grande parte dos estudos de funcionamento destes materiais para sensores resistivos já decorre a temperaturas entre os 700 e os 1100°C (Ivers-Tiffée et al., 2001, Moos et al., 2003, Sanson et al., 2010, Moos et al., 2000). Contudo, estes dispositivos são geralmente concebidos na forma de filmes espessos, sendo necessário acautelar a compatibilidade química e acordo de expansões térmicas entre o filme e o substrato, além das preocupações relativas à interferência do substrato na resposta elétrica (abordada no Capítulo 5). Importa igualmente garantir que a resposta do sensor não sofre alterações por interdifusão entre o filme e o substrato. Por exemplo, a contaminação de filmes de  $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$  com alumina poderá alterar a química de defeitos e a resposta elétrica dos materiais, em virtude do caráter aceitador do contaminante. A utilização prolongada a altas temperaturas também pode conduzir a alterações microestruturais, com efeito na resposta elétrica e conseqüente necessidade de recalibração. Por isso, alguns autores (Moos et al., 2011) sugeriram princípios de funcionamento baseados na medição do coeficiente de Seebeck, ou outra propriedade independente de alterações microestruturais. Deste modo, justifica-se o estudo do envelhecimento a temperaturas relativamente elevadas e a continuidade de estudos de compatibilidade entre os filmes à base de titanato de estrôncio e o substrato.

Na fase final do desenvolvimento dos trabalhos conducentes a esta dissertação foi iniciado um estudo dos efeitos combinados das temperaturas de sinterização e da velocidade de arrefecimento no comportamento elétrico dos materiais estudados. Os resultados preliminares entretanto obtidos evidenciam alterações de propriedades dependentes das condições de arrefecimento, previsivelmente por congelamento parcial da química de defeitos que determina essas alterações de propriedades. Nestes estudos recorreu-se a elétrodos quase pontuais de Pt e o comportamento elétrico sob polarização anódica ( $\eta > 0$ ) e catódica ( $\eta < 0$ ) sugere que uma das principais contribuições é determinada pela interface  $\text{SrTi}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3\pm\delta}/\text{Pt}$ , com uma dependência corrente-polarização característica de barreiras de Schottky (Kawada et al., 1999). Admite-se que um melhor conhecimento da natureza destas interfaces conduza a um modelo adequado para interpretar os efeitos microestruturais e interfaciais e a sua dependência das condições de processamento, incluindo a metaestabilização durante o arrefecimento. Note-se ainda que o estudo de interfaces  $\text{SrTi}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3\pm\delta}/\text{Pt}$  pode contribuir para novas potenciais aplicações de materiais à base de titanato de estrôncio, tais como memórias não voláteis, com base em comutação

resistiva bipolar (Marchewka et al., 2014). Por todas estas razões, justifica-se a continuação deste estudo.

Os estudos relativos à adequação das propriedades de materiais à base de titanato às condições de operação dos sensores lambda, bem como os correspondentes condicionalismos determinados pelo processamento, também podem enquadrar-se noutras aplicações de materiais à base de SrTiO<sub>3</sub>. Em muitas destas aplicações sobressai a necessidade de ajustar propriedades aos requisitos e condições de operação e o desempenho pode requerer alterações estruturais, microestruturais e de química de defeitos, de modo a adequar as propriedades às aplicações pretendidas. Destaca-se, aqui, um conjunto de aplicações a temperaturas intermédias ou elevadas, cujas condições de operação se situam entre condições de equilíbrio e condições de metaestabilidade, com analogias relativamente às condições de utilização de sensores lambda. Entre essas aplicações a temperaturas intermédias, encontram-se os termoeletrônicos à base de titanato de estrôncio, pela dependência do processamento em condições exigentes (altas temperaturas e condições redutoras) e potencial aplicabilidade na conversão termoeletrica do calor sensível de gases de queima, e os materiais de eletrodo para pilhas de combustíveis SOFC, cujo desempenho pode ser melhorado por processamento em condições redutoras a alta temperatura, sendo também condicionada pelas condições *redox* de operação. Em ambos os casos, pode ocorrer degradação de propriedades, eventualmente relacionáveis com alterações estruturais e/ou microestruturais muito lentas. Por isso, estas são áreas de interesse futuro para o autor desta dissertação.

**Bibliografia**

---

- ABE, O. & SUZUKI, Y. 1996. Mechanochemically assisted preparation of BaTiO<sub>3</sub> powder. *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2*, 225, 563-568.
- ABRANTES, J., FERREIRA, A., LABRINCHA, J. & FRADE, J. 1997a. Electrical conductivity of Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3-δ</sub> materials. *Ionics*, 3, 436-441.
- ABRANTES, J. C. C. 2000. Sensores de oxigénio à base de SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>: Efeitos microestruturais e comportamento transiente. *Tese de Doutoramento*. Universidade de Aveiro.
- ABRANTES, J. C. C., FEIGHERY, A. J., LABRINCHA, J. A. & FRADE, J. R. 1999a. Onset of Resistive Internal Interfaces in SrTi<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>3+delta</sub> Materials on Changing from Reducing to Oxidising Conditions and on Cooling. *Ionics*, 5, 410-414.
- ABRANTES, J. C. C. & FRADE, J. R. 2003a. DefChem - Defect Chemistry Simulations.
- ABRANTES, J. C. C. & FRADE, J. R. 2003b. ISA - Impedance Spectroscopy Analysis. 1.2 ed.
- ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A. & FRADE, J. R. 1997b. Combined Effects of A-Site Deficiency and Dopant Content on the Transport Properties of Nb-Doped Strontium Titanate. *Ionics*, 3, 16-22.
- ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A. & FRADE, J. R. 1999b. Evaluation of SrTi<sub>1-y</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>3+delta</sub> materials for gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 56, 198-205.
- ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A. & FRADE, J. R. 2000a. Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 1603-1609.
- ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A. & FRADE, J. R. 2000b. Representations of impedance spectra of ceramics - Part II. Spectra of polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 35, 965-976.
- ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A. & FRADE, J. R. 2002. Behavior of strontium titanate ceramics in reducing conditions suggesting enhanced conductivity along grain contacts. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1683-1691.
- ABRANTES, J. C. C., LEVCHENKO, A., SHLYAKHTINA, A. V., SHCHERBAKOVA, L. G., HOROVISTIZ, A. L., FAGG, D. P. & FRADE, J. R. 2006. Ionic and electronic conductivity of Yb<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7-x/2</sub> materials. *Solid State Ionics*, 177, 1785-1788.
- ABRANTES, J. C. C., PEREZ-COLL, D., NUNEZ, P. & FRADE, J. R. 2003. On the use of multichannel data acquisition of impedance spectra. *Ionics*, 9, 370-374.
- AGARWAL, S. & SHARMA, G. L. 2002. Humidity sensing properties of (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> thin films grown by hydrothermal-electrochemical method. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 85, 205-211.
- AKHTAR, M. J., AKHTAR, Z. U. N., JACKSON, R. A. & CATLOW, C. R. A. 1995. COMPUTER-SIMULATION STUDIES OF STRONTIUM-TITANATE. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 421-428.
- ALCOA 2005. Características técnicas das aluminas comerciais da ALCOA.
- ALKIRE, R. C. & KOLB, D. M. 2003. *Advances in electrochemical science and engineering*, Ed. Wiley - VCH.

- AMARAL, L., SENOS, A. M. R. & VILARINHO, P. M. 2009. Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics. *Materials Research Bulletin*, 44, 263-270.
- AMARAL, L. M. D. A. 2012. *Desenho microestrutural de electrocerâmicos à base de titanatos*. Universidade de Aveiro.
- ANDERWOOD, E. 1970. *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- AOKI, M., CHIANG, Y. M., KOSACKI, I., LEE, I. J. R., TULLER, H. & LIU, Y. P. 1996. Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1169-1180.
- ARGIRUSIS, C., JOMARD, F., WAGNER, S. F., MENESKLOU, W. & IVERS-TIFFEE, E. 2011. Study of the oxygen incorporation and diffusion in Sr(Ti<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Solid State Ionics*, 192, 9-11.
- ASKELAND, D. R. & PHULÉ, P. P. 2003. *The science and engineering of materials*, Pacific Grove, Calif. : Thomson Brooks/Cole.
- BAE, C., PARK, J.-G., KIM, Y.-H. & JEON, H. 1998. Abnormal Grain Growth of Niobium-Doped Strontium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 3005-3009.
- BAEURER, M., KUNGL, H. & HOFFMANN, M. J. 2009. Influence of Sr/Ti Stoichiometry on the Densification Behavior of Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 601-606.
- BAEURER, M., STOERMER, H., GERTHSEN, D. & HOFFMANN, M. J. 2010. Linking Grain Boundaries and Grain Growth in Ceramics. *Advanced Engineering Materials*, 12, 1230-1234.
- BALACHANDRAN, U. & EROR, N. G. 1982. ON THE DEFECT STRUCTURE OF STRONTIUM-TITANATE WITH EXCESS SRO. *Journal of Materials Science*, 17, 2133-2140.
- BALAYA, P., AHRENS, M., KIENLE, L., MAIER, J., RAHMATI, B., LEE, S. B. & SIGLE, W. 2006. Synthesis and characterization of nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 2804-2811.
- BALE, C. W., PELTON, A. D., THOMPSON, W. T., ERIKSSON, G., HACK, K., CHARTRAND, P., DECTEROV, S., MELANÇON, J. & PETERSEN, S. 1976-2007. Factsage 5.5 chemical thermodynamic database. [www.factsage.com](http://www.factsage.com): Thermfact and GTT-Technologies.
- BARSOUM, M. 1997. *Fundamentals of ceramics*, Singapura, McGraw-Hill.
- BATTLE, P. D., GREEN, M. A., LASKEY, N. S., MILLBURN, J. E., MURPHY, L., ROSSEINSKY, M. J., SULLIVAN, S. P. & VENTE, J. F. 1997. Layered Ruddlesden-Popper manganese oxides: Synthesis and cation ordering. *Chemistry of Materials*, 9, 552-559.
- BAUERLE, J. E. 1969. STUDY OF SOLID ELECTROLYTE POLARIZATION BY A COMPLEX ADMITTANCE METHOD. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, 2657-&.
- BAURER, M., SHIH, S. J., BISHOP, C., HARMER, M. P., COCKAYNE, D. & HOFFMANN, M. J. 2010. Abnormal grain growth in undoped strontium and barium titanate. *Acta Materialia*, 58, 290-300.
- BEGIN-COLIN, S., GIROT, T., LE CAER, G. & MOCELLIN, A. 2000. Kinetics and mechanisms of phase transformations induced by ball-milling in anatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 149, 41-48.

## Bibliografia

- BELOV, D. A., SHLYAKHTINA, A. V., STEFANOVICH, S. Y., SHCHEGOLIKHIN, A. N., KNOTKO, A. V., KARYAGINA, O. K. & SHCHERBAKOVA, L. G. 2011. Antiferroelectric phase transition in pyrochlore-like  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -delta ( $x=0, 0.1$ ) high temperature conductors. *Solid State Ionics*, 192, 188-194.
- BERBENNI, V. & MARINI, A. 2004. Mechanical activation of calcium titanate formation from  $\text{CaCO}_3$ - $\text{TiO}_2$  mixtures. *Journal of Materials Science*, 39, 5279-5282.
- BERBENNI, V., MARINI, A. & BRUNI, G. 2001a. Effect of mechanical activation on the preparation of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ceramics from the solid state system  $\text{SrCO}_3$ - $\text{TiO}_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 329, 230-238.
- BERBENNI, V., MARINI, A. & BRUNI, G. 2001b. Effect of mechanical milling on solid state formation of  $\text{BaTiO}_3$  from  $\text{BaCO}_3$ - $\text{TiO}_2$  (rutile) mixtures. *Thermochimica Acta*, 374, 151-158.
- BERRY, F. J., WYNN, P., JIANG, J. Z. & MORUP, S. 2001. Formation of perovskite-related structures  $\text{CaMO}_3$  ( $M = \text{Sn}, \text{Ti}$ ) by mechanical milling. *Journal of Materials Science*, 36, 3637-3640.
- BLENNOW, P., HAGEN, A., HANSEN, K. K., WALLENBERG, L. R. & MOGENSEN, M. 2008a. Defect and electrical transport properties of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Solid State Ionics*, 179, 2047-2058.
- BLENNOW, P., HANSEN, K. K., WALLENBERG, L. R. & MOGENSEN, M. 2006. Effects of Sr/Ti-ratio in  $\text{SrTiO}_3$ -based SOFC anodes investigated by the use of cone-shaped electrodes. *Electrochimica Acta*, 52, 1651-1661.
- BLENNOW, P., HANSEN, K. K., WALLENBERG, L. R. & MOGENSEN, M. 2007. Synthesis of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  by a modified glycine-nitrate process. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3609-3612.
- BLENNOW, P., HANSEN, K. K., WALLENBERG, L. R. & MOGENSEN, M. 2008b. NIOBIUM-DOPED STRONTIUM TITANATES AS SOFC ANODES. *Advances in Solid Oxide Fuel Cells Iii*, 28, 203-214.
- BOCHENTYN, B., KARCZEWSKI, J., GAZDA, M., JASINSKI, P. & KUSZ, B. 2013. Interactions between components of  $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3-\text{delta}}$ -YSZ and  $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3-\text{delta}}$ -CeO<sub>2</sub> composites. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 210, 538-545.
- BOCHENTYN, B., KARCZEWSKI, J., MIRUSZEWSKI, T., KRUPA, A., GAZDA, M., JASINSKI, P. & KUSZ, B. 2012. Donor-substituted  $\text{SrTi}_{1+x}\text{O}_{3-\text{delta}}$  anodes for SOFC. *Solid State Ionics*, 225, 118-123.
- BOUKAMP, B. A. 1986. A NONLINEAR LEAST-SQUARES FIT PROCEDURE FOR ANALYSIS OF IMMITTANCE DATA OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS. *Solid State Ionics*, 20, 31-44.
- BRANDAO, A., MONTEIRO, J. F., KOVALEVSKY, A. V., FAGG, D. P., KHARTON, V. V. & FRADE, J. R. 2011. Guidelines for improving resistance to CO<sub>2</sub> of materials for solid state electrochemical systems. *Solid State Ionics*, 192, 16-20.
- BRANKOVIC, G., BRANKOVIC, Z., VARELA, J. A. & LONGO, E. 2004. Strontium titanate films prepared by spray pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 989-991.
- BRZOWSKI, E. & CASTRO, M. S. 2004. Influence of  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Sb}_{3+}$  dopants on the defect profile, PTCR effect and GBBL characteristics of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2499-2507.

- CARRUTHE JR & GRASSO, M. 1970. PHASE EQUILIBRIA RELATIONS IN TERNARY SYSTEM BAO-SRO-NB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 117, 1426-&.
- CERDA, J., ARBIOL, J., DEZANNEAU, G., DIAZ, R. & MORANTE, J. R. 2002a. Perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 84, 21-25.
- CERDA, J., ARBIOL, J., DIAZ, R., DEZANNEAU, G. & MORANTE, J. R. 2002b. Synthesis of perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process. *Materials Letters*, 56, 131-136.
- CHAN, N. H., SHARMA, R. K. & SMYTH, D. M. 1981. NON-STOICHIOMETRY IN SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 128, 1762-1769.
- CHANDRASEKHAR, K. D., DAS, A. K. & VENIMADHAV, A. 2012. Spin glass behaviour and extrinsic origin of magnetodielectric effect in non-multiferroic La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> nanoparticles. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 24.
- CHANG, H.-Y., WANG, S.-H., WANG, Y.-M., LAI, C.-W., LIN, C.-H. & CHENG, S.-Y. 2012. Novel core-shell structure of perovskite anode and characterization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 7771-7778.
- CHESTER, J. H. 1983. *Refractories: Production and properties*, Inprint of Luton (Designers and Printers) Limited.
- CHIANG, Y. M. & TAKAGI, T. 1990. GRAIN-BOUNDARY CHEMISTRY OF BARIUM-TITANATE AND STRONTIUM-TITANATE .1. HIGH-TEMPERATURE EQUILIBRIUM SPACE-CHARGE. *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 3278-3285.
- CHINARRO, E., JURADO, J. R., FIGUEIREDO, F. M. & FRADE, J. R. 2003. Bulk and grain boundary conductivity of Ca<sub>0.97</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-delta</sub> materials. *Solid State Ionics*, 160, 161-168.
- CHO, S. G. & JOHNSON, P. F. 1994. EVOLUTION OF THE MICROSTRUCTURE OF UNDOPED AND Nb-DOPED SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science*, 29, 4866-4874.
- CHRISTIE, G. M. & VANBERKEL, F. P. F. 1996. Microstructure - Ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes. *Solid State Ionics*, 83, 17-27.
- CHUNG, S. Y. & KANG, S. J. L. 2000. Effect of dislocations on grain growth in strontium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2828-2832.
- CHUNG, S. Y. & KANG, S. J. L. 2003. Intergranular amorphous films and dislocations-promoted grain growth in SrTiO<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, 51, 2345-2354.
- COCCO, A. & MASSAZZA, F. 1963. *Ann. Chim. (Rome)*, 53.
- CRANK, J. 1979. *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press - Oxford.
- CRUMLIN, E. J., MUTOLO, E., LIU, Z., GRASS, M. E., BIEGALSKI, M. D., LEE, Y.-L., MORGAN, D., CHRISTEN, H. M., BLUHM, H. & SHAO-HORN, Y. 2012. Surface strontium enrichment on highly active perovskites for oxygen electrocatalysis in solid oxide fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 5, 6081-6088.
- CUMMING, D. J., KHARTON, V. V., YAREMCHENKO, A. A., KOVALEVSKY, A. V. & KILNER, J. A. 2011. Electrical Properties and Dimensional Stability of Ce-Doped SrTiO<sub>3-delta</sub> for Solid Oxide Fuel Cell Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2993-3000.



- CZERSKI, G. & STRUGALA, A. 2014. The Energy Efficiency of Hot Water Production by Gas Water Heaters with a Combustion Chamber Sealed with Respect to the Room. *Water*, 6, 2394-2411.
- DEMYDOV, D. & KLABUNDE, K. J. 2004. Characterization of mixed metal oxides (SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>) synthesized by a modified aerogel procedure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 165-172.
- DENK, I., CLAUS, J. & MAIER, J. 1997. Electrochemical investigations of SrTiO<sub>3</sub> boundaries. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 3526-3536.
- DENK, I., MUNCH, W. & MAIER, J. 1995. Partial conductivities in SrTiO<sub>3</sub>: Bulk polarization experiments, oxygen concentration cell measurements, and defect-chemical modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 3265-3272.
- DOCQUIER, N. & CANDEL, S. 2002. Combustion control and sensors: a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28, 107-150.
- DUNYUSHKINA, L. A., DEMIN, A. K. & ZHURAVLEV, B. V. 1999. Electrical conductivity of iron-doped calcium titanate. *Solid State Ionics*, 116, 85-88.
- DUNYUSHKINA, L. A., GORBUNOV, V. A., BABKINA, A. A. & ESINA, N. O. 2003. High-temperature electrical transport in Al-doped calcium and strontium titanates. *Ionics*, 9, 67-70.
- EL BRIAK-BENABDESLAM, H., GINEBRA, M., VERT, M. & BOUDEVILLE, P. 2008. Wet or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD-CaO reaction kinetics. *Acta BioMaterialia*, 4, 378-386.
- EROR, N. G. & BALACHANDRAN, U. 1981. SELF-COMPENSATION IN LANTHANUM-DOPED STRONTIUM-TITANATE. *Journal of Solid State Chemistry*, 40, 85-91.
- EROR, N. G. & BALACHANDRAN, U. 1982. ELECTRICAL-CONDUCTIVITY IN STRONTIUM-TITANATE WITH NONIDEAL CATIONIC RATIO. *Journal of Solid State Chemistry*, 42, 227-241.
- ESPOSITO, V., SOGAARD, M. & HENDRIKSEN, P. V. 2012. Chemical stability of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> in oxygen permeation applications under exposure to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 227, 46-56.
- EVANS, I. R., HOWARD, J. A. K., SRECKOVIC, T. & RISTIC, M. M. 2003. Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 38, 1203-1213.
- FAGG, D. P., KHARTON, V. V., FRADE, J. R. & FERREIRA, A. A. L. 2003. Stability and mixed ionic-electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O<sub>3-δ</sub> perovskites. *Solid State Ionics*, 156, 45-57.
- FEIGHERY, A. J., ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, J. M. F. & FRADE, J. R. 2001. Microstructural effects on the electrical behaviour of SrTi<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>3+δ</sub> materials on changing from reducing to oxidising conditions. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 75, 88-94.
- FERGUS, J. W. 2007. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 123, 1169-1179.
- FERRO 1992. Technical sheet (Properties of serigraphic screen).
- FLEIG, J. 2000. The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances. *Solid State Ionics*, 131, 117-127.
- FLEIG, J. 2002. The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data. *Solid State Ionics*, 150, 181-193.

- FLEIG, J. & MAIER, J. 1996a. Finite element calculations of impedance effects at point contacts. *Electrochimica Acta*, 41, 1003-1009.
- FLEIG, J. & MAIER, J. 1996b. Point contacts in solid state ionics: Finite element calculations and local conductivity measurements. *Solid State Ionics*, 86-8, 1351-1356.
- FLEIG, J. & MAIER, J. 1999. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: Validity and limits of the brick layer model. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 693-696.
- FLEIG, J., PHAM, P., SZTULZAFIT, P. & MAIER, J. 1998. Inhomogeneous current distributions at grain boundaries and electrodes and their impact on the impedance. *Solid State Ionics*, 113, 739-747.
- FRADE, J. R. 1997. Theoretical solutions for solid state reactions with variable temperature. *Solid State Ionics*, 101, 373-379.
- FRADE, J. R., KHARTON, V. V., YAREMCHENKO, A. & NAUMOVICH, E. 2004. Methane to syngas conversion - Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials. *Journal of Power Sources*, 130, 77-84.
- FRANK, M. L., FULKERSON, M. D., PATTON, B. R. & DUTTA, P. K. 2002. TiO<sub>2</sub>-based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O<sub>2</sub> concentrations at high temperatures. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 87, 471-479.
- FUENTES, R. O., CHINARRO, E., FIGUEIREDO, F. M., SOARES, R., MARQUES, F. M. B. & FRADE, J. R. 2006. Processing of submicrometric CaTi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-delta</sub> ceramics by mechanical activation. *Journal of Materials Science*, 41, 7393-7400.
- GEORGE, C. N., THOMAS, J. K., JOSE, R., KUMAR, H. P., SURESH, M. K., KUMAR, V. R., WARIAR, P. R. S. & KOSHY, J. 2009. Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 711-715.
- GERBLINGER, J., HEPPEL, U. & MEIXNER, H. 1996. Accurate sensors offering unrestricted recalibration and long-term stability for determining high temperatures on the basis of gas-sensitive effects of different gases on metal oxides. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 34, 224-228.
- GERBLINGER, J., LAMPE, U. & MEIXNER, H. 1995. SENSITIVITY MECHANISM OF METAL-OXIDES TO OXYGEN DETECTED BY MEANS OF KINETIC-STUDIES AT HIGH-TEMPERATURES. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 25, 639-642.
- GERBLINGER, J. & MEIXNER, H. 1990. ELECTRICAL-CONDUCTIVITY OF SPUTTERED FILMS OF STRONTIUM-TITANATE. *Journal of Applied Physics*, 67, 7453-7459.
- GERBLINGER, J. & MEIXNER, H. 1991. FAST OXYGEN SENSORS BASED ON SPUTTERED STRONTIUM-TITANATE. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 4, 99-102.
- GODICKEMEIER, M., MICHEL, B., ORLIUKAS, A., BOHAC, P., SASAKI, K., GAUCKLER, L., HEINRICH, H., SCHWANDER, P., KOSTORZ, G., HOFMANN, H. & FREI, O. 1994. EFFECT OF INTERGRANULAR GLASS-FILMS ON THE ELECTRICAL-CONDUCTIVITY OF 3Y-TZP. *Journal of Materials Research*, 9, 1228-1240.

- GOMANN, K., BORCHARDT, G., GUNHOLD, A., MAUS-FRIEDRICH, W., LESAGE, B., KAITASOV, O. K. & BAUMANN, H. 2003. Cation transport and surface reconstruction in lanthanum doped strontium titanate at high temperatures. *In: KNAUTH, P. T. J. M. T. E. T. H. L. (ed.) Solid State Ionics-2002.*
- GOMEZ-YANEZ, C., BENITEZ, C. & BALMORI-RAMIREZ, H. 2000. Mechanical activation of the synthesis reaction of BaTiO<sub>3</sub> from a mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders. *Ceramics International*, 26, 271-277.
- GONG, W. P. & JIN, Z. P. 2002. Thermodynamic description of BaO-SrO-TiO<sub>2</sub> system. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 26, 403-418.
- GUIDI, V., BUTTURI, M. A., CAROTTA, M. C., CAVICCHI, B., FERRONI, M., MALAGU, C., MARTINELLI, G., VINCENZI, D., SACERDOTI, M. & ZEN, M. 2002. Gas sensing through thick film technology. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 84, 72-77.
- GUNHOLD, A., GOMANN, K., BEUERMAN, L., KEMPTER, V., BORCHARDT, G. & MAUS-FRIEDRICH, W. 2004. Changes in the surface topography and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>(110) single crystals heated under oxidizing and reducing conditions. *Surface Science*, 566, 105-110.
- HARA, T., ISHIGURO, T. & SHINOZAKI, K. 2010a. Annealing Effects on Sensitivity of Atomic-Layer-Deposited SrTiO<sub>3</sub>-Based Oxygen Sensors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49.
- HARA, T., ISHIGURO, T. & SHINOZAKI, K. 2010b. Oxygen-Concentration-Dependent Electrical Resistances of SrTiO<sub>3</sub>-Based Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49.
- HARA, T., ISHIGURO, T., WAKIYA, N. & SHINOZAKI, K. 2009. Oxygen sensitivity of perovskite-type dielectric thin films. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 161, 142-145.
- HEINEN, B. & WASER, R. 1998. Influence of the thickness and area of NiCr/Ag electrodes on the characteristics of BaTiO<sub>3</sub>- ceramic based positive-temperature-coefficient thermistors. *Journal of Materials Science*, 33, 4603-4608.
- HENNINGS, D. F. K., JANSSEN, R. & REYNEN, P. J. L. 1987. CONTROL OF LIQUID-PHASE-ENHANCED DISCONTINUOUS GRAIN-GROWTH IN BARIUM-TITANATE. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 23-27.
- HODAK, S. K., SUPASAI, T., WISITSORAT, A. & HODAK, J. H. 2010. Design of Low Cost Gas Sensor Based on SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 7236-7238.
- HORVATH, G., GERBLINGER, J., MEIXNER, H. & GIBER, J. 1996. Segregation driving forces in perovskite titanates. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 32, 93-99.
- HUBER, A.-K., FALK, M., ROHNKE, M., LUERSSSEN, B., GREGORATTI, L., AMATI, M. & JANEK, J. 2012. In situ study of electrochemical activation and surface segregation of the SOFC electrode material La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> +/-delta. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 751-758.
- HUI, S. Q. & PETRIC, A. 2002. Electrical conductivity of yttrium-doped SrTiO<sub>3</sub>: influence of transition metal additives. *Materials Research Bulletin*, 37, 1215-1231.
- HUNGRIA, T., ALGUERO, M., HUNGRIA, A. B. & CASTRO, A. 2005. Dense, fine-grained Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering. *Chemistry of Materials*, 17, 6205-6212.

- HUNGRIA, T., LISONI, J. G. & CASTRO, A. 2002. Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ruddlesden-Popper phase synthesis by milling routes. *Chemistry of Materials*, 14, 1747-1754.
- HUNGRIA, T., MACLAREN, I., FUESS, H., GALY, J. & CASTRO, A. 2008. HREM studies of intergrowths in Sr<sub>2</sub>[Sr<sub>n-1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] Ruddlesden-Popper phases synthesized by mechanochemical activation. *Materials Letters*, 62, 3095-3098.
- HWANG, J. H. & HAN, Y. H. 2001. Defect chemistry of Er-doped BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, 140, 181-186.
- HWANG, S. L. & CHEN, I. W. 1990. GRAIN-SIZE CONTROL OF TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS USING THE SPACE-CHARGE CONCEPT. *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 3269-3277.
- IRVINE, J. T. S., SLATER, P. R. & WRIGHT, P. A. 1996. Synthesis and Electrical Characterisation of the Perovskite Niobate-Titanates, Sr<sub>1-x/2</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3-delta</sub>. *Ionics*, 2, 213-216.
- ITALIANA, S. C. 1993. Società Ceramica Italiana - I materiali refrattari ed il loro impiego nell'industria ceramica. *Faenza Editrice*.
- IVERS-TIFFEE, E., HARDTL, K. H., MENESKLOU, W. & RIEGEL, J. 2001. Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas control. *Electrochimica Acta*, 47, 807-814.
- JIA, C. L., CONTRERAS, J. R., SCHUBERT, J. & LENTZEN, M. 2003. Introduction and characterization of interfacial defects in SrRuO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> multilayer films. *Journal of Crystal Growth*, 247, 381-386.
- JIN, G., CHOI, G., LEE, W. & PARK, J. 2011. Gas Sensing Property of Perovskite SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-delta</sub> Fabricated by Thick Film Planar Technology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 1738-1741.
- JIN, H. Z., ZHU, J., EHRHART, P., FITSILIS, F., JIA, C. L., REGNER, S., URBAN, K. & WASER, R. 2003. An interfacial defect layer observed at (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interface. *Thin Solid Films*, 429, 282-285.
- JO, S. H., MURALIDHARAN, P. & KIM, D. K. 2008. Electrical characterization of dense and porous nanocrystalline Gd-doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics*, 178.
- JUNG, W. & TULLER, H. L. 2012. Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes. *Energy & Environmental Science*, 5, 5370-5378.
- JURADO, J. R., COLOMER, M. T. & FRADE, J. R. 2000. Electrical characterization of Sr<sub>0.97</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-delta</sub> by complex impedance spectroscopy: I, materials with low iron contents. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2715-2720.
- KAISER, W. J. & LOGOTHETIS, E. M. 1983. Exhaust gas oxygen sensors based on TiO<sub>2</sub>. *SAE Paper*.
- KARCZEWSKI, J., RIEGEL, B., MOLIN, S., WINIARSKI, A., GAZDA, M., JASINSKI, P., MURAWSKI, L. & KUSZ, B. 2009. Electrical properties of Y<sub>0.08</sub>Sr<sub>0.92</sub>Ti<sub>0.92</sub>Nb<sub>0.08</sub>O<sub>3-delta</sub> after reduction in different reducing conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 496-499.
- KATHIRASER, Y., WANG, Z., YANG, N.-T., ZAHID, S. & KAWI, S. 2013. Oxygen permeation and stability study of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>O<sub>3-delta</sub> (LSCG) hollow fiber membrane with exposure to CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and He. *Journal of Membrane Science*, 427, 240-249.
- KAWADA, T., IIZAWA, N., TOMIDA, M., KAIMAI, A., KAWAMURA, K., NIGARA, Y. & MIZUSAKI, J. 1999. High temperature transport properties at metal/SrTiO<sub>3</sub> interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 687-691.

- KAWADA, T., WATANABE, T., KAIMAI, A., KAWAMURA, K., NIGARA, Y. & MIZUSAKI, J. 1998. High temperature transport properties in SrTiO<sub>3</sub> under an oxygen potential gradient. *Solid State Ionics*, 108, 391-402.
- KIM, H. S., YOON, S. P., YUN, J. W., SONG, S. A., JANG, S.-C., NAM, S. W. & SHUL, Y.-G. 2012. Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>TiO<sub>3-delta</sub>/Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-delta</sub> anode for solid oxide fuel cells running on methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 16130-16139.
- KIM, S. H., BYUN, J. D., WON, P. & KIM, Y. 1999. Effect of Na-diffusion on the electrical properties of SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science*, 34, 3057-3061.
- KIM, S. H., PARK, J. G., KIM, Y. & KIM, D. Y. 2000. Electrical investigation of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> interface using impedance spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters*, 19, 1955-1957.
- KINACI, A., SEVIK, C. & CAGIN, T. 2010. Electronic transport properties of SrTiO<sub>3</sub> and its alloys: Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> and SrTi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M = Nb, Ta). *Physical Review B*, 82.
- KOMORNICKI, S., KOZINSKI, S., MIREK, B. & REKAS, M. 1990. THE INFLUENCE OF STOICHIOMETRY ON ELECTRICAL-PROPERTIES OF STRONTIUM-TITANATE. *Solid State Ionics*, 42, 7-13.
- KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., BORIS, Y., IVANOVA, M., SCHWANK, J. & MORANTE, J. 2003. Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 436, 119-126.
- KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., CERNEAVSCHI, A., IVANOV, M., GOLOVANOV, V., CORNET, A., MORANTE, J., CABOT, A. & ARBIOL, J. 2004a. The influence of film structure on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas response. *Thin Solid Films*, 460, 315-323.
- KOROTCENKOV, G., MACSANOV, V., BRINZARI, V., TOLSTOY, V., SCHWANK, J., CORNET, A. & MORANTE, J. 2004b. Influence of Cu-, Fe-, Co-, and Mn-oxide nanoclusters on sensing behavior of SnO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*, 467, 209-214.
- KOUMOTO, K., FUNAHASHI, R., GUILMEAU, E., MIYAZAKI, Y., WEIDENKAFF, A., WANG, Y. & WAN, C. 2013. Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting. *Journal of the American Ceramic Society*, 96, 1-23.
- KOVALEVSKY, A. V., YAREMCHENKO, A. A., POPULOH, S., WEIDENKAFF, A. & FRADE, J. R. 2013. Enhancement of thermoelectric performance in strontium titanate by praseodymium substitution. *Journal of Applied Physics*, 113.
- KULKARNI, A., GIDDEY, S., BADWAL, S. P. S. & PAUL, G. 2014. Electrochemical performance of direct carbon fuel cells with titanate anodes. *Electrochimica Acta*, 121, 34-43.
- KUMAR, R. V. 1997. Some Innovative Technologies using Solid Electrolytes in Measuring Gas Compositions. *Ionics*, 3, 161-169.
- LEE, H. Y. & FREER, R. 1998. Abnormal grain growth and liquid-phase sintering in Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN40) ceramics. *Journal of Materials Science*, 33, 1703-1708.
- LEE, K. H., ISHIZAKI, A., KIM, S. W., OHTA, H. & KOUMOTO, K. 2007. Preparation and thermoelectric properties of heavily Nb-doped SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> epitaxial films. *Journal of Applied Physics*, 102.
- LEE, K. H., ISHIZAKI, A., OHTA, H. & KOUMOTO, K. 2008. Thermoelectric properties of Nb-doped SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> epitaxial films. In: KIM, I. (ed.) *Proceedings Ict 07: Twenty-Sixth International Conference on Thermoelectrics*.

- LI, J. Y., LI, S. T. & ALIM, M. A. 2006. The effect of reducing atmosphere on the SrTiO<sub>3</sub> based varistor-capacitor materials. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 17, 503-508.
- LIN, Y., LIU, M. S., GONG, J. H., CHEN, Y. F., TANG, Z. L. & ZHANG, Z. T. 2003. Grain-boundary effect in zirconia stabilized with yttria and calcia by electrical measurements. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 103, 108-114.
- LINGNER, J., LETZ, M. & JAKOB, G. 2013. SrTiO<sub>3</sub> glass-ceramics as oxide thermoelectrics. *Journal of Materials Science*, 48, 2812-2816.
- LIU, H., DONG, H., MENG, X. & WU, F. 2013. First-principles study on strontium titanate for visible light photocatalysis. *Chemical Physics Letters*, 555, 141-144.
- LIU, W. & RANDALL, C. A. 2008. Thermally Stimulated Relaxation in Fe-Doped SrTiO<sub>3</sub> Systems: II. Degradation of SrTiO<sub>3</sub> Dielectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 3251-3257.
- LIU, X. H. & BAI, H. X. 2011. Liquid-solid reaction synthesis of SrTiO<sub>3</sub> submicron-sized particles. *Materials Chemistry and Physics*, 127, 21-23.
- LIU, Y., PARISI, J., SUN, X. & LEI, Y. 2014. Solid-state gas sensors for high temperature applications - a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 9919-9943.
- LOGOTHETIS, E. M., PARK, K., MEITZLER, A. H. & LAUD, K. R. 1975. OXYGEN SENSORS USING CoO CERAMICS. *Applied Physics Letters*, 26, 209-211.
- LUNDSTROM, I. 1996. Approaches and mechanisms to solid state based sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 35, 11-19.
- MA, Q. & TIETZ, F. 2012. Comparison of Y and La-substituted SrTiO<sub>3</sub> as the anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*, 225, 108-112.
- MA, Q., TIETZ, F. & STOEVEER, D. 2011. Nonstoichiometric Y-substituted SrTiO<sub>3</sub> materials as anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 192, 535-539.
- MAKAROVA, M., DEJNEKA, A., FRANC, J., DRAHOKOUPIL, J., JASTRABIK, L. & TREPAKOV, V. 2010. Soft chemistry preparation methods and properties of strontium titanate nanoparticles. *Optical Materials*, 32, 803-806.
- MAKOVEC, D., ULE, N. & DROFENIK, M. 2001. Positive temperature coefficient of resistivity effect in highly donor-doped barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 1273-1280.
- MANDAYO, G. G., CASTANO, E., GRACIA, F. J., CIRERA, A., CORNET, A. & MORANTE, J. R. 2002. Built-in active filter for an improved response to carbon monoxide combining thin- and thick-film technologies. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 87, 88-94.
- MARCHEWKA, A., COOPER, D., LENSER, C., MENZEL, S., DU, H., DITTMANN, R., DUNIN-BORKOWSKI, R. E. & WASER, R. 2014. Determination of the electrostatic potential distribution in Pt/Fe:SrTiO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> thin-film structures by electron holography. *Scientific Reports*, 4.
- MARINA, O. A., PEDERSON, L. R., WILLIAMS, M. C., COFFEY, G. W., MEINHARDT, K. D., NGUYEN, C. D. & THOMSEN, E. C. 2007. Electrode performance in reversible solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 154, B452-B459.
- MARION, S., BECERRO, A. I. & NORBY, T. 1999. Ionic and Electronic Conductivity in CaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-delta</sub> (x=0.1-0.3). *Ionics*, 5, 385-392.
- MARQUES, F. M. B. & WIRTZ, G. P. 1992. OXYGEN FUGACITY CONTROL IN NONFLOWING ATMOSPHERES .1. EXPERIMENTAL-OBSERVATIONS IN

## Bibliografia

- CO/CO<sub>2</sub> AND O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> MIXTURES. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 369-374.
- MCCOLM, T. & IRVINE, J. 2001a. B site doped strontium titanate as a potential SOFC substrate. *Ionics*, 7, 116-121.
- MCCOLM, T. D. & IRVINE, J. T. S. 2001b. B Site Doped Strontium Titanate as a Potential SOFC Substrate. *Ionics*, 7, 116-121.
- MCCOY, M. A., GRIMES, R. W. & LEE, W. E. 1997. Phase stability and interfacial structures in the SrO-SrTiO<sub>3</sub> system. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 75, 833-846.
- MEIXNER, H., GERBLINGER, J., LAMPE, U. & FLEISCHER, M. 1995. THIN-FILM GAS SENSORS BASED ON SEMICONDUCTING METAL-OXIDES. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 23, 119-125.
- MENDELSON, M. I. 1969. AVERAGE GRAIN SIZE IN POLYCRYSTALLINE CERAMICS. *Journal of the American Ceramic Society*, 52.
- MENESKLOU, W., SCHREINER, H. J., HARDTL, K. H. & IVERS-TIFFEE, E. 1999. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO<sub>3</sub>. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 59, 184-189.
- MENESKLOU, W., SCHREINER, H. J., MOOS, R., HARDTL, K. H. & IVERS-TIFFEE, E. 2000. Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub>: Material for a temperature independent resistive oxygen sensor. *Materials of Smart Systems Iii*, 604, 305-310.
- MEYER, R., SZOT, K. & WASER, R. 1999. Restructuring the surface region of donor doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals under oxidizing conditions. *Ferroelectrics*, 224, 751-757.
- MEYER, R. & WASER, R. 2001. Advances in point defect chemistry: space charge controlled surface reactions. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1743-1747.
- MEYER, R. & WASER, R. 2004. Resistive donor-doped SrTiO<sub>3</sub> sensors: I, basic model for a fast sensor response. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 101, 335-345.
- MEYER, R., WASER, R., HELMBOLD, J. & BORCHARDT, G. 2002. Cationic surface segregation in donor-doped SrTiO<sub>3</sub> under oxidizing conditions. *Journal of Electroceramics*, 9, 103-112.
- MI, G. M., MURAKAMI, Y., SHINDO, D. & SAITO, F. 1999. Mechanochemical synthesis of CaTiO<sub>3</sub> from a CaO-TiO<sub>2</sub> mixture and its HR-TEM observation. *Powder Technology*, 105, 162-166.
- MI, G. M., SAITO, F., SUZUKI, S. & WASEDA, Y. 1998. Formation of CaTiO<sub>3</sub> by grinding from mixtures of CaO or Ca(OH)<sub>2</sub> with anatase or rutile at room temperature. *Powder Technology*, 97, 178-182.
- MIRUSZEWSKI, T., BOCHENTYN, B., KARCZEWSKI, J., GAZDA, M. & KUSZ, B. 2012. Microstructural and electrical properties of Y<sub>0.07</sub>Sr<sub>0.93-x</sub> TiO<sub>3-delta</sub> perovskite ceramics. *Central European Journal of Physics*, 10, 1202-1209.
- MIURA, N., JIN, H., WAMA, R., NAKAKUBO, S., ELUMALAI, P. & PLASHNITSA, V. V. 2011. Novel solid-state manganese oxide-based reference electrode for YSZ-based oxygen sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 152, 261-266.
- MOEBIUS, H. H. & HARTUNG, R. 2010. Solid-state potentiometric gas sensors-a supplement. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 669-673.
- MOLIN, S., LEWANDOWSKA-IWANIAK, W., KUSZ, B., GAZDA, M. & JASINSKI, P. 2012. Structural and electrical properties of Sr(Ti, Fe)O<sub>3-delta</sub> materials for SOFC cathodes. *Journal of Electroceramics*, 28, 80-87.

- MOOS, R. 2005. A brief overview on automotive exhaust gas sensors based on electroceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2, 401-413.
- MOOS, R., BISCHOFF, T., MENESKLOU, W. & HARDTL, K. H. 1997. Solubility of lanthanum in strontium titanate in oxygen-rich atmospheres. *Journal of Materials Science*, 32, 4247-4252.
- MOOS, R. & HARDTL, K. H. 1995. DEPENDENCE OF THE INTRINSIC CONDUCTIVITY MINIMUM OF SrTiO<sub>3</sub> CERAMICS ON THE SINTERING ATMOSPHERE. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 2569-2571.
- MOOS, R. & HARDTL, K. H. 1996. Electronic transport properties of Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Applied Physics*, 80, 393-400.
- MOOS, R. & HARDTL, K. H. 1997. Defect chemistry of donor-doped and undoped strontium titanate ceramics between 1000 degrees and 1400 degrees C. *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 2549-2562.
- MOOS, R., IZU, N., RETTIG, F., REISS, S., SHIN, W. & MATSUBARA, I. 2011. Resistive Oxygen Gas Sensors for Harsh Environments. *Sensors*, 11, 3439-3465.
- MOOS, R., MENESKLOU, W., SCHREINER, H. J. & HARDTL, K. H. 2000. Materials for temperature independent resistive oxygen sensors for combustion exhaust gas control. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 67, 178-183.
- MOOS, R., RETTIG, F., HURLAND, A. & PLOG, C. 2003. Temperature-independent resistive oxygen exhaust gas sensor for lean-burn engines in thick-film technology. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 93, 43-50.
- MUKHOPADHYAY, A. K., RAO, V. V. R., GHOSAL, P. & RAO, N. R. 2000. Nature of second phases present in an As-cast Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr alloy. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 91, 483-488.
- MURASHKINA, A., MARAGOU, V., MEDVEDEV, D., SERGEEVA, V., DEMIN, A. K. & TSIKARAS, P. 2012. Electrochemical properties of ceramic membranes based on SrTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-delta</sub> in reduced atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14569-14575.
- NAKAHARA, S., KIM, D.-Y., KIM, J. J. & HWANG, J. C. M. 2011. Microstructure of sputter-deposited strontium titanate films. *Journal of Electron Microscopy*, 60, 133-142.
- NAVAS, C., TULLER, H. L. & ZUR LOYE, H. C. 1999. Electrical conductivity and nonstoichiometry in doped Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 737-740.
- NERI, G., BONAVIDA, A., MICALI, G., RIZZO, G., LICHERI, R., ORRU, R. & CAO, G. 2007. Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *Sensors and Actuators B-Chemical*, 126, 258-265.
- NERI, G., MICALI, G., BONAVIDA, A., LICHERI, R., ORRU, R., CAO, G., MARZORATI, D., BORLA, E. M., RONCARI, E. & SANSON, A. 2008. FeSrTiO<sub>3</sub>-based resistive oxygen sensors for application in diesel engines. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 134, 647-653.
- OHLY, C., HOFFMANN-EIFERT, S., SZOT, K. & WASER, R. 2001. Electrical conductivity and segregation effects of doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1673-1676.
- OHLY, C., HOFFMANN-EIFERT, S. & WASER, R. 2004. Nanocrystalline alkaline earth titanates and their conductivity characteristics under changing oxygen ambients. *Journal of Electroceramics*, 13, 599-603.



## Bibliografia

- OHTA, S., NOMURA, T., OHTA, H. & KOUMOTO, K. 2005. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. *Journal of Applied Physics*, 97.
- OHTA, S., OHTA, H. & KOUMOTO, K. 2006. Grain size dependence of thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> polycrystals. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114, 102-105.
- OHTAKI, M., OZAKI, M. & EGUCHI, K. 1998. pO<sub>2</sub>-dependent nonohmic current-voltage characteristics and current-induced redox behavior of junctioned SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1165-1173.
- OKHAY, O., WU, A., VILARINHO, P. M., REANEY, I. M., RAMOS, A. R. L., ALVES, E., PETZELT, J. & POKORNY, J. 2007. Microstructural studies and electrical properties of Mg-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Acta Materialia*, 55, 4947-4954.
- OKHAY, O., WU, A., VILARINHO, P. M. & TKACH, A. 2010. Low temperature dielectric characterization of Mg-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel. *Applied Physics Letters*, 96.
- OSWALD, H. R., FELDERCASAGRANDE, S. & RELLER, A. 1993. STRUCTURE AND PROPERTIES OF PEROVSKITE-RELATED Sr-Ru-Ti-O PHASES. *Solid State Ionics*, 63-5, 565-569.
- PACHAURI, R. K. A. R., A. [CORE WRITING TEAM] 2007. IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change *In: IPCC* (ed.). Geneva, Switzerland.
- PALANIANDY, S. & JAMIL, N. H. 2009. Influence of milling conditions on the mechanochemical synthesis of CaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 894-902.
- PARIDA, S., ROUT, S. K., SUBRAMANIAN, V., BARHAI, P. K., GUPTA, N. & GUPTA, V. R. 2012. Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of Sr(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 126-134.
- PARK, C. O., FERGUS, J. W., MIURA, N., PARK, J. & CHOI, A. 2009. Solid-state electrochemical gas sensors. *Ionics*, 15, 261-284.
- PARVEEN, A., KOPPALKAR, A. R. & ROY, A. S. 2012. Surface Modified CaTiO<sub>3</sub> Loaded in Polyaniline by Sodium Dodecyl Benzene Sulphonic Acid for Humidity Sensor. *Ieee Sensors Journal*, 12, 2817-2823.
- PASIERB, P., KOMORNICKI, S. & REKAS, M. 1999. Comparison of the chemical diffusion of undoped and Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 1835-1844.
- PASIERB, P. & REKAS, M. 2009. Solid-state potentiometric gas sensors-current status and future trends. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 3-25.
- PAVLOVIC, V. P., POPOVIC, D., KRSTIC, J., DOJCILOVIC, J., BABIC, B. & PAVLOVIC, V. B. 2009. Influence of mechanical activation on the structure of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 633-639.
- PEREZ-COLL, D., MARRERO-LOPEZ, D., RUIZ-MORALES, J. C., NUNEZ, P., ABRANTES, J. C. C. & FRADE, J. R. 2007. Reducibility of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-delta</sub> in prospective working conditions. *Journal of Power Sources*, 173.
- PEREZ-COLL, D. & MATHER, G. C. 2010. Electrical transport at low temperatures in dense nanocrystalline Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 181, 20-26.

- PEREZ-COLL, D., NUNEZ, P. & FRADE, J. R. 2006. Improved conductivity of Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-delta</sub> ceramics with submicrometer grain sizes. *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A478-A483.
- PEREZ-COLL, D., NUNEZ, P., FRADE, J. R. & ABRANTES, J. C. C. 2003. Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors. *Electrochimica Acta*, 48, 1551-1557.
- PEREZ-COLL, D., SANCHEZ-LOPEZ, E. & MATHER, G. C. 2010. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 181, 1033-1042.
- PFAFF, G. 1992a. Peroxide route to synthesize strontium titanate powders of different composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 9, 121-125.
- PFAFF, G. 1992b. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TITANATE POWDERS OF DIFFERENT SINTERABILITY. *Journal of Materials Science*, 27, 1222-1226.
- PIKALOVA, E. Y., FADEEV, G. I., KALYAKIN, A. S., DEMIN, A. K. & SOMOV, S. I. 2010. Potentiometric Cells with Oxygen-Conducting Solid Electrolyte Based on Ceria. *Russian Journal of Electrochemistry*, 46, 820-826.
- PIKALOVA, E. Y., MARAGOU, V. I., DEMIN, A. K., MURASHKINA, A. A. & TSIAKARAS, P. E. 2008. Synthesis and electrophysical properties of (1-x)Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-delta+xTiO(2)</sub> (x=0-0.06) solid-state solutions. *Solid State Ionics*, 179.
- PINHEIRO, A. N., FIRMIANO, E. G. S., RABELO, A. C., DALMASCHIO, C. J. & LEITE, E. R. 2014. Revisiting SrTiO<sub>3</sub> as a photoanode for water splitting: development of thin films with enhanced charge separation under standard solar irradiation. *Rsc Advances*, 4, 2029-2036.
- POIGNANT, F. & ABELARD, P. 1999. The mechanism of oxidation in semiconducting A(=Sr, Ca, ...)TiO<sub>3</sub> ceramic materials. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 151, 103-114.
- PRIJAMBOEDI, B., TAKASHIMA, H., WANG, R., SHOJI, A. & ITOH, M. 2008. Dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> thin film prepared in a mixture of <sup>18</sup>O<sub>2</sub> and <sup>16</sup>O<sub>2</sub> gas. *Journal of Alloys and Compounds*, 449, 48-51.
- RAMAMOORTHY, R., DUTTA, P. K. & AKBAR, S. A. 2003. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science*, 38, 4271-4282.
- RHEAUME, J. M. & PISANO, A. P. 2011. A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change. *Ionics*, 17, 99-108.
- RIEGEL, J., NEUMANN, H. & WIEDENMANN, H. M. 2002. Exhaust gas sensors for automotive emission control. *Solid State Ionics*, 152, 783-800.
- RISOLD, D., HALLSTEDT, B. & GAUCKLER, L. J. 1996. The strontium-oxygen system. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 20, 353-361.
- RODEWALD, S., FLEIG, J. & MAIER, J. 1999. Measurement of conductivity profiles in acceptor-doped strontium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 797-801.
- RODEWALD, S., FLEIG, J. & MAIER, J. 2001. The distribution of grain boundary resistivities in SrTiO<sub>3</sub> polycrystals: a comparison between spatially resolved and macroscopic measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1749-1752.

## Bibliografia

- RODRIGUES, C. M. S., LABRINCHA, J. A. & MARQUES, F. M. B. 1997. Study of yttria-stabilized zirconia-glass composites by impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 4303-4309.
- ROTHSCHILD, A., LITZELMAN, S. J., TULLER, H. L., MENESKLOU, W., SCHNEIDER, T. & IVERS-TIFFEE, E. 2005. Temperature-independent resistive oxygen sensors based on  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid solutions. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 108, 223-230.
- ROTHSCHILD, A., MENESKLOU, W., TULLER, H. L. & IVERS-TIFFEE, E. 2006. Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$  solid solutions. *Chemistry of Materials*, 18, 3651-3659.
- RUDDLESDEN, S. N. & POPPER, P. 1957. NEW COMPOUNDS OF THE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  TYPE. *Acta Crystallographica*, 10, 538-540.
- RUDDLESDEN, S. N. & POPPER, P. 1958. THE COMPOUND  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  AND ITS STRUCTURE. *Acta Crystallographica*, 11, 54-55.
- RUIZ, A., ARBIOL, J., CIRERA, A., CORNET, A. & MORANTE, J. R. 2002. Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 19, 105-109.
- RUIZ, A., DEZANNEAU, G., ARBIOL, J., CORNET, A. & MORANTE, J. R. 2003a. Study of the influence of Nb content and sintering temperature on  $\text{TiO}_2$  sensing films. *Thin Solid Films*, 436, 90-94.
- RUIZ, A. M., CORNET, A. & MORANTE, J. R. 2004a. Study of La and Cu influence on the growth inhibition and phase transformation of nano- $\text{TiO}_2$  used for gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 100, 256-260.
- RUIZ, A. M., CORNET, A., SHIMANOE, K., MORANTE, J. R. & YAMAZOE, N. 2005. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals obtained from hydrothermal treatments. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 108, 34-40.
- RUIZ, A. M., SAKAI, G., CORNET, A., SHIMANOE, K., MORANTE, J. R. & YAMAZOE, N. 2003b. Cr-doped  $\text{TiO}_2$  gas sensor for exhaust  $\text{NO}_2$  monitoring. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 93, 509-518.
- RUIZ, A. M., SAKAI, G., CORNET, A., SHIMANOE, K., MORANTE, J. R. & YAMAZOE, N. 2004b. Microstructure control of thermally stable  $\text{TiO}_2$  obtained by hydrothermal process for gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 103, 312-317.
- SABATE, N., GRACIA, I., SANTANDER, J., CERDA, J., VILA, A., MORANTE, J. R. & CANE, C. 2005. Multisensor chip for gas concentration monitoring in a flowing gas mixture. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 107, 688-694.
- SAHNER, K., MOOS, R., IZU, N., SHIN, W. & MURAYAMA, N. 2006. Response kinetics of temperature-independent resistive oxygen sensor formulations: a comparative study. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 113, 112-119.
- SALINAS, E. R., PISCH, A., CHATILLON, C. B. & BERNARD, C. 2007. Mass Spectrometric Determination of Activity in  $\text{SrO-TiO}_2$  System. *ECS Transactions*, 3, 87-98.
- SAMSONOV, G. V. 1973. "The oxide handbook", New York, IFI/Plenum.
- SANCHEZ, P. & STASHANS, A. 2003. Computational study of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Materials Letters*, 57, 1844-1847.
- SANSON, A., MERCADELLI, E., RONCARI, E., LICHERI, R., ORRU, R., CAO, G., MERLONE-BORLA, E., MARZORATI, D., BONAVITA, A., MICALI, G. &

- NERI, G. 2010. Influence of processing parameters on the electrical response of screen printed SrFe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>-delta thick films. *Ceramics International*, 36, 521-527.
- SAVAGE, N., CHWIEROTH, B., GINWALLA, A., PATTON, B. R., AKBAR, S. A. & DUTTA, P. K. 2001. Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 79, 17-27.
- SCHAAK, R. E. & MALLOUK, T. E. 2002. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions. *Chemistry of Materials*, 14, 1455-1471.
- SCHMALZRIED, H. 1995. *Chemical Kinetics of Solids*, Weinheim, Germany, Verlag.
- SEATON, J. & LEACH, C. 2004. Direct measurement of electrical and compositional inhomogeneities in PTC thermistors. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1217-1220.
- SHARMA, R. K., BHATNAGAR, M. C. & SHARMA, G. L. 1997. Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO<sub>2</sub> oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 45, 209-215.
- SHIH, S.-J., LOZANO-PEREZ, S. & COCKAYNE, D. J. H. 2010. Investigation of grain boundaries for abnormal grain growth in polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Research*, 25, 260-265.
- SHIN, C.-J. & YOO, H.-I. 2007. Al-doped SrTiO<sub>3</sub>: Part II, unusual thermodynamic factor and chemical diffusivity. *Solid State Ionics*, 178, 1089-1094.
- SHLYAKHTINA, A. V., SHCHERBAKOVA, L. G., KNOTKO, A. V. & STEBLEVSKII, A. V. 2004. Study of the fluorite-pyrochlore-fluorite phase transitions in Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=Lu, Yb, Tm). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8, 661-667.
- SINCLAIR, D. C. & WEST, A. R. 1989. IMPEDANCE AND MODULUS SPECTROSCOPY OF SEMICONDUCTING BaTiO<sub>3</sub> SHOWING POSITIVE TEMPERATURE-COEFFICIENT OF RESISTANCE. *Journal of Applied Physics*, 66, 3850-3856.
- SIQUEIRA, J. R. R., SIMOES, A. Z., STOJANOVIC, B. D., PAIVA-SANTOS, C. O., SANTOS, L. P. S., LONGO, E. & VARELA, J. A. 2007. Influence of milling time on mechanically assisted synthesis of Pb<sub>0.91</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> powders. *Ceramics International*, 33, 937-941.
- SKAPIN, A. S., JAMNIK, J. & PEJOVNIK, S. 2000. Grain boundary conductance in AgCl gained by micro-contact impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 133, 129-138.
- SLATER, P. R., FAGG, D. P. & IRVINE, J. T. S. 1997. Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 2495-2498.
- SLATER, P. R. & IRVINE, J. T. S. 1999. Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterisation. *Solid State Ionics*, 120, 125-134.
- STEIL, M. C., THEVENOT, F. & KLEITZ, M. 1997. Densification of yttria-stabilized zirconia - Impedance spectroscopy analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 390-398.
- STEINSVIK, S., BUGGE, R., GJONNES, J., TAFTO, J. & NORBY, T. 1997. The defect structure of SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> (x=0-0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, 969-976.

- STEMMER, S., STREIFFER, S. K., BROWNING, N. D., BASCERI, C. & KINGON, A. I. 2000. Grain boundaries in barium strontium titanate thin films: Structure, chemistry and influence on electronic properties. *Interface Science*, 8, 209-221.
- STOJANOVIC, B. D., FOSCHINI, C. R., PEJOVIC, V. Z., PAVLOVIC, V. B. & VARELA, J. A. 2004. Electrical properties of screen printed BaTiO<sub>3</sub> thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1467-1471.
- STOJANOVIC, B. D., FOSCHINI, C. R., ZAGHETE, M. A., VEIRA, F. O. S., PERON, K. A., CILENSE, M. & VARELA, J. A. 2003. Size effect on structure and dielectric properties of Nb-doped barium titanate. *Journal of Materials Processing Technology*, 143, 802-806.
- STOJANOVIC, B. D., SIMOES, A. Z., PAIVA-SANTOS, C. O., JOVALEKIC, C., MITIC, V. V. & VARELA, J. A. 2005. Mechanochemical synthesis of barium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1985-1989.
- STURM, S., RECNIK, A. & CEH, M. 2001. Nucleation and growth of planar faults in SrO-excess SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2141-2144.
- STURM, S., RECNIK, A., SCHEU, C. & CEH, M. 2000. Formation of Ruddlesden-Popper faults and polytype phases in SrO-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Research*, 15, 2131-2139.
- SU, B., HOLMES, J. E., MEGGS, C. & BUTTON, T. W. 2003. Dielectric and microwave properties of barium strontium titanate (BST) thick films on alumina substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2699-2703.
- SUDIREDDY, B. R., BLENNOW, P. & NIELSEN, K. A. 2012. Microstructural and electrical characterization of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>-YSZ composites for solid oxide cell electrodes. *Solid State Ionics*, 216, 44-49.
- SULAEMAN, U., YIN, S. & SATO, T. 2010. Solvothermal synthesis of designed nonstoichiometric strontium titanate for efficient visible-light photocatalysis. *Applied Physics Letters*, 97.
- SULAEMAN, U., YIN, S., SATO, T. & IOP. Effect of Sr/Ti Ratio on the Photocatalytic Properties of SrTiO<sub>3</sub>. 3rd International Congress on Ceramics (ICC)/23rd Fall Meeting of the Ceramic-Society-of-Japan/20th Iketani Conference, Nov 14-18 2011 Osaka, JAPAN.
- SUN, R. R., QIN, X. Y., LI, L. L., LI, D., WANG, N. N., ZHANG, J. & WANG, Q. Q. 2012. Transport and thermoelectric properties of Sr-3(Ti<sub>0.95</sub>R<sub>0.05</sub>)(<sub>2</sub>)O-7 (R = Ta, Nb, W) oxides. *Journal of Applied Physics*, 112.
- SURYANARAYANA, C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- SZOT, K. & SPEIER, W. 1999. Surfaces of reduced and oxidized SrTiO<sub>3</sub> from atomic force microscopy. *Physical Review B*, 60, 5909-5926.
- SZOT, K., SPEIER, W., BREUER, U., MEYER, R., SZADE, J. & WASER, R. 2000. Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO<sub>3</sub> at elevated temperatures. *Surface Science*, 460, 112-128.
- TAKAHASHI, J., KAGEYAMA, K. & KODAIRA, K. 1993. MICROWAVE DIELECTRIC-PROPERTIES OF LANTHANIDE TITANATE CERAMICS. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 32, 4327-4331.
- TAYLOR, T. R., HANSEN, P. J., PERVEZ, N., ACIKEL, B., YORK, R. A. & SPECK, J. S. 2003. Influence of stoichiometry on the dielectric properties of sputtered strontium titanate thin films. *Journal of Applied Physics*, 94, 3390-3396.

- TIEFENBACH, A. & HOFFMANN, B. 2000. Influence of a crack on the electrical impedance of polycrystalline ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2079-2094.
- TOLMACHOFF, E., MEMARZADEH, S. & WANG, H. 2011. Nanoporous Titania Gas Sensing Films Prepared in a Premixed Stagnation Flame. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 21620-21628.
- TOMASHPOLSKY, Y. Y. & SADOVSKAYA, N. V. 2006. Liquid-phase model for thermally stimulated autosegregation on BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and PbTiO<sub>3</sub> surfaces. *Inorganic Materials*, 42, 1104-1109.
- TSCHOPE, A., KILASSONIA, S. & BIRNINGER, R. 2004. The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. *Solid State Ionics*, 173, 57-61.
- TSCHOPE, A., SOMMER, E. & BIRNINGER, R. 2001. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide I. Experiments. *Solid State Ionics*, 139, 255-265.
- TSUZUKI, A., KATO, K., KUSUMOTO, K. & TORII, Y. 1997. Sr/Ti ratio dependence of the dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science Letters*, 16, 1652-1653.
- TWIGG, M. V. 2007. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 70, 2-15.
- UDAYAKUMAR, K. R. & CORMACK, A. N. 1988. STRUCTURAL ASPECTS OF PHASE-EQUILIBRIA IN THE STRONTIUM-TITANIUM-OXYGEN SYSTEM. *Journal of the American Ceramic Society*, 71, C469-C471.
- VARHEGYI, E. B., JONDA, S., PERCZEL, I. V. & MEIXNER, H. 1998. AES, SIMS, XPS analysis and electrical conductance of Ta-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 47, 164-170.
- VERKERK, M. J., MIDDELHUIS, B. J. & BURGGRAAF, A. J. 1982. EFFECT OF GRAIN-BOUNDARIES ON THE CONDUCTIVITY OF HIGH-PURITY ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMICS. *Solid State Ionics*, 6, 159-170.
- VINCENZI, D., BUTTURI, M. A., GUIDI, V., CAROTTA, M. C., MARTINELLI, G., GUARNIERI, V., BRIDA, S., MARGESIN, B., GIACOMOZZI, F., ZEN, M., PIGNATEL, G. U., VASILIEV, A. A. & PISLIAKOV, A. V. 2001. Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 77, 95-99.
- WAGNER, S. F., MENESKLOU, W., SCHNEIDER, T. & IVERS-TIFFEE, E. 2004. Kinetics of oxygen incorporation into SrTiO<sub>3</sub> investigated by frequency-domain analysis. *Journal of Electroceramics*, 13, 645-651.
- WANG, C., YIN, L., ZHANG, L., QI, Y., LUN, N. & LIU, N. 2010a. Large Scale Synthesis and Gas-Sensing Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Three-Dimensional Hierarchical Nanostructures. *Langmuir*, 26, 12841-12848.
- WANG, C. C., AKBAR, S. A. & MADOU, M. J. 1998. Ceramic based resistive sensors. *Journal of Electroceramics*, 2, 273-282.
- WANG, N., HE, H., LI, X., HAN, L. & ZHANG, C. 2010b. Enhanced thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> polycrystalline ceramic by titanate nanotube addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 293-296.
- WELHAM, N. J. 1998. Mechanically induced reaction between alkaline earth metal oxides and TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Research*, 13, 1607-1613.

## Bibliografia

- WIECZOREK-CIUROWA, K., DULIAN, P., NOSAL, A. & DOMAGALA, J. 2010. Effects of reagents' nature on mechanochemical synthesis of calcium titanate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 471-477.
- WILCOX, N., RAVIKUMAR, V., RODRIGUES, R. P., DRAVID, V. P., VOLLMANN, M., WASER, R., SONI, K. K. & ADRIAENS, A. G. 1995. INVESTIGATION OF GRAIN-BOUNDARY SEGREGATION IN ACCEPTOR AND DONOR-DOPED STRONTIUM-TITANATE. *Solid State Ionics*, 75, 127-136.
- WIRTZ, G. P. & MARQUES, F. M. B. 1992. OXYGEN FUGACITY CONTROL IN NONFLOWING ATMOSPHERES .2. THEORETICAL-MODEL. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 375-381.
- WITEK, S., SMYTH, D. M. & PICKUP, H. 1984. VARIABILITY OF THE Sr/Ti RATIO IN SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 67, 372-375.
- XIAO, G., DONG, X., HUANG, K. & CHEN, F. 2011. Synthesis and characterizations of A-site deficient perovskite Sr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.8-x</sub>GaxNb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 46, 57-61.
- XU, G., JING, X., ZHANG, Y. & HUANG, B. 2009. PROPERTIES OF (Bi<sub>0.92</sub>Ce<sub>0.08</sub>)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> THIN FILMS PREPARED ON Si(100) BY CHEMICAL SOLUTION DECOMPOSITION. *Surface Review and Letters*, 16, 869-873.
- XU, Y. L., ZHOU, X. H. & SORENSEN, O. T. 2000. Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 65, 2-4.
- XUE, J., WANG, J. & WAN, D. 2000a. Nanosized barium titanate powder by mechanical activation. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 232-234.
- XUE, J. M., WAN, D. M., LEE, S. E. & WANG, J. 1999. Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 1687-1692.
- XUE, J. M., WANG, J. & WEISENG, T. 2000b. Synthesis of lead zirconate titanate from an amorphous precursor by mechanical activation. *Journal of Alloys and Compounds*, 308, 139-146.
- YAMADA, T. 1985. *Oxygen sensor*. Japan patent application.
- YAMAMOTO, M., OHTA, H. & KOUMOTO, K. 2007. Thermoelectric phase diagram in a CaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system. *Applied Physics Letters*, 90.
- YAMAOKA, N., MASUYAMA, M. & FUKUI, M. 1983. SrTiO<sub>3</sub>-BASED BOUNDARY-LAYER CAPACITOR HAVING VARISTOR CHARACTERISTICS. *American Ceramic Society Bulletin*, 62, 698-&.
- YAREMCHENKO, A. A., PATRICIO, S. G. & FRADE, J. R. 2014. Thermochemical behavior and transport properties of Pr-substituted SrTiO<sub>3</sub> as potential solid oxide fuel cell anode. *Journal of Power Sources*, 245, 557-569.
- YOKOKAWA, H., KAWADA, T. & DOKIYA, M. 1989a. CONSTRUCTION OF CHEMICAL-POTENTIAL DIAGRAMS FOR METAL-METAL-NONMETAL SYSTEMS - APPLICATIONS TO THE DECOMPOSITION OF DOUBLE OXIDES. *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 2104-2110.
- YOKOKAWA, H., KAWADA, T. & DOKIYA, M. 1989b. THERMODYNAMIC REGULARITIES IN PEROVSKITE AND K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> COMPOUNDS. *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 152-153.
- YOO, H. I. & SONG, C. R. 2000. Defect structure and chemical diffusion in BaTiO<sub>3-δ</sub>. *Solid State Ionics*, 135, 619-623.

- ZHANG, H. Z. & BANFIELD, J. F. 2002. Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania. *Chemistry of Materials*, 14, 4145-4154.
- ZHANG, T. J. & NI, H. 2002. Fabrication and electrical properties of Ba<sub>0.64</sub>Sr<sub>0.36</sub>TiO<sub>3</sub> thin films by sol-gel on platinum coated silicon. *Journal of Materials Science*, 37, 4155-4158.
- ZHAO, H., CHENG, Y., XU, N., LI, Y., LI, F., DING, W. & LU, X. 2010. Oxygen permeability of A-site nonstoichiometric Ba<sub>x</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-delta</sub> perovskite oxides. *Solid State Ionics*, 181, 354-358.
- ZHAO, N., WAN, L., CAO, L., YU, D., YU, S. & SUN, R. 2011. Dielectric enhancement of BaTiO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayer thin films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by sol-gel method. *Materials Letters*, 65, 3574-3576.
- ZHENG, H., LIU, X. Q., MENG, G. G. & SORENSEN, O. T. 2001. Fine SrTiO<sub>3</sub> and Sr(Mg<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3-delta</sub> perovskite ceramic powders prepared by a sol-precipitation process. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 12, 629-635.
- ZHENG, H. & SORENSEN, O. T. 1999. Influence of CO<sub>2</sub> in dry and wet atmospheres on the response of Mg-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramic oxygen sensors. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1987-1996.
- ZHENG, H. & SORENSEN, O. T. 2000. Integrated oxygen sensors based on Mg-doped SrTiO<sub>3</sub> fabricated by screen-printing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 65, 299-301.
- ZHOU, X., YAN, N., CHUANG, K. T. & LUO, J. 2014. Progress in La-doped SrTiO<sub>3</sub> (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells. *Rsc Advances*, 4, 118-131.
- ZHU, Q. A., XU, J. G., XIANG, S., CHEN, L. X. & TAN, Z. G. 2011. Preparation of SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. *Materials Letters*, 65, 873-875.



## Bibliografia

## **ANEXOS**

**A.1. Tabelas com reações de equilíbrio em diversos sistemas**

Tabela A. 1. Equilíbrios de duas fases no sistema SrO-TiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

| Equilíbrios de 2 fases               | Reação  |
|--------------------------------------|---|
| $TiO_{2(s)}/SrTiO_{3(s)}$            | $SrO + TiO_{2(s)} \leftrightarrow SrTiO_{3(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_1/(RT)$ ; (com $a_{TiO_2} = 1$ )                            |
| $SrO_{(s)}/SrCO_{3(s)}$              | $SrO_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow SrCO_{3(s)}$<br>$\ln(pCO_2) = \Delta G_2/(RT)$   |
| $SrTiO_{3(s)}/Sr_4Ti_3O_{10(s)}$     | $SrO + 7SrTiO_{3(s)} \leftrightarrow 2Sr_4Ti_3O_{10(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_3/(RT)$                                    |
| $SrTiO_{3(s)}/SrCO_{3(s)}$           | $SrO + SrTiO_{3(s)} + 2CO_{2(g)} \leftrightarrow 2SrCO_{3(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -2\ln(pCO_2) + \Delta G_4/(RT)$               |
| $Sr_4Ti_3O_{10(s)}/SrCO_{3(s)}$      | $SrO + 1/3Sr_4Ti_3O_{10(s)} + 7/3CO_{2(g)} \leftrightarrow 7/3SrCO_{3(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -7/3\ln(pCO_2) + \Delta G_5/(RT)$ |
| $Sr_3Ti_2O_{7(s)}/SrCO_{3(s)}$       | $SrO + 1/2Sr_3Ti_2O_{7(s)} + 5/2CO_{2(g)} \leftrightarrow 5/2SrCO_{3(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -5/2\ln(pCO_2) + \Delta G_6/(RT)$  |
| $Sr_2TiO_{4(s)}/SrCO_{3(s)}$         | $SrO + Sr_2TiO_{4(s)} + 3CO_{2(g)} \leftrightarrow 3SrCO_{3(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -3\ln(pCO_2) + \Delta G_7/(RT)$             |
| $TiO_{2(s)}/SrCO_{3(s)}$             | $SrO + CO_{2(g)} \leftrightarrow SrCO_{3(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -\ln(pCO_2) + \Delta G_8/(RT)$ ; (com $a_{TiO_2} = 1$ )                |
| $Sr_2TiO_{4(s)}/SrO_{(s)}$           | $Sr_2TiO_{4(s)} \leftrightarrow 2SrO_{(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_9/(RT)$ ; (com $a_{SrO} = 1$ )                          |
| $Sr_3Ti_2O_{7(s)}/Sr_2TiO_{4(s)}$    | $SrO + 3Sr_3Ti_2O_{7(s)} \leftrightarrow 5Sr_2TiO_{4(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_{10}/(RT)$                                |
| $Sr_4Ti_3O_{10(s)}/Sr_3Ti_2O_{7(s)}$ | $SrO + 5Sr_4Ti_3O_{10(s)} \leftrightarrow 7Sr_3Ti_2O_{7(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_{11}/(RT)$                             |
| $SrTiO_{3(s)}/Sr_4Ti_3O_{10(s)}$     | $SrO + 7SrTiO_{3(s)} \leftrightarrow 2Sr_4Ti_3O_{10(s)} + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_{12}/(RT)$                                 |

Tabela A. 2. Equilíbrios de duas fases no sistema SrO-TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

| Equilíbrios de 2 fases               | Reação  |
|--------------------------------------|---|
| $SrO_{(s)}/SrO_{2(s)}$               | $2SrO_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2SrO_{2(s)}$<br>$\ln(pO_2) = \Delta G/(RT)$  |
| $Sr_2TiO_{4(s)}/SrO_{2(s)}$          | $SrO_{(s)} + Sr_2TiO_4 + 3/2 O_{2(g)} \leftrightarrow TiO_2 + 3SrO_{2(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -3/2 \ln(pO_2) + \Delta G/(RT)$             |
| $Sr_3Ti_2O_{7(s)}/SrO_{2(s)}$        | $SrO_{(s)} + 1/2 Sr_3Ti_2O_7 + 5/4 O_{2(g)} \leftrightarrow TiO_2 + 5/2 SrO_{2(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -5/4 \ln(pO_2) + \Delta G/(RT)$    |
| $Sr_4Ti_3O_{10(s)}/SrO_{2(s)}$       | $SrO_{(s)} + 1/3 Sr_4Ti_3O_{10} + 7/6 O_{2(g)} \leftrightarrow TiO_2 + 7/3 SrO_{2(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -7/6 \ln(pO_2) + \Delta G/(RT)$ |
| $SrTiO_{3(s)}/SrO_{2(s)}$            | $SrO_{(s)} + SrTiO_3 + O_{2(g)} \leftrightarrow TiO_2 + 2SrO_{2(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -\ln(pO_2) + \Delta G/(RT)$                       |
| $TiO_{2(s)}/SrO_{2(s)}$              | $SrTiO_3 + 1/2 O_2 \leftrightarrow SrO_2 + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = -1/2 \ln(pO_2) + \Delta G/(RT)$ ; (com $a_{TiO_2} = 1$ )             |
| $Sr_2TiO_{4(s)}/SrO_{(s)}$           | $Sr_2TiO_{4(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 2SrO_{(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$ ; (com $a_{SrO} = 1$ )                              |
| $Sr_3Ti_2O_{7(s)}/Sr_2TiO_{4(s)}$    | $SrO + 3Sr_3Ti_2O_{7(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 5Sr_2TiO_{4(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$                                       |
| $Sr_4Ti_3O_{10(s)}/Sr_3Ti_2O_{7(s)}$ | $SrO + 5Sr_4Ti_3O_{10(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 7Sr_3Ti_2O_{7(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$                                    |
| $SrTiO_{3(s)}/Sr_4Ti_3O_{10(s)}$     | $SrO + 7SrTiO_{3(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 2Sr_4Ti_3O_{10(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$  |
| $TiO_{2(s)}/SrTiO_{3(s)}$            | $SrO + TiO_{2(s)} \leftrightarrow SrTiO_{3(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$ ; (com $a_{TiO_2} = 1$ )                                |

Tabela A. 3. Equilíbrios de duas fases no sistema SrO-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

| Equilíbrios de 2 fases               | Reação  |
|--------------------------------------|---|
| $TiO_{2(s)}/SrTiO_{3(s)}$            | $SrO + TiO_2 \leftrightarrow SrTiO_3$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G_1/(RT)$ ; (com $a_{TiO_2} = 1$ )                  |
| $SrO_{(s)}/Sr(OH)_{2(s)}$            | $SrO + H_2O \leftrightarrow Sr(OH)_2$<br>$\ln(pH_2O) = \Delta G/(RT)$   |
| $SrTiO_{3(s)}/Sr(OH)_{2(s)}$         | $1/2SrO + H_2O + 1/2SrTiO_3 \leftrightarrow 1/2TiO_2 + Sr(OH)_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \ln(pH_2O) + \Delta G/(RT)$     |
| $SrTiO_{3(s)}/Sr_4Ti_3O_{10(s)}$     | $SrO + 7SrTiO_{3(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 2Sr_4Ti_3O_{10(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$                  |
| $Sr_4Ti_3O_{10(s)}/Sr(OH)_{2(s)}$    | $3SrO + 7H_2O + Sr_4Ti_3O_{10} \leftrightarrow 7Sr(OH)_2 + 3TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = 7 \ln(pH_2O) + \Delta G/(RT)$ |
| $Sr_4Ti_3O_{10(s)}/Sr_3Ti_2O_{7(s)}$ | $SrO + 5Sr_4Ti_3O_{10(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 7Sr_3Ti_2O_{7(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$              |
| $Sr_3Ti_2O_{7(s)}/Sr(OH)_{2(s)}$     | $2SrO + 5H_2O + Sr_3Ti_2O_7 \leftrightarrow 5Sr(OH)_2 + 2TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = 5 \ln(pH_2O) + \Delta G/(RT)$    |
| $Sr_3Ti_2O_{7(s)}/Sr_2TiO_{4(s)}$    | $SrO + 3Sr_3Ti_2O_{7(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 5Sr_2TiO_{4(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$                 |
| $Sr_2TiO_{4(s)}/Sr(OH)_{2(s)}$       | $SrO + 3H_2O + Sr_2TiO_4 \leftrightarrow 3Sr(OH)_2 + TiO_2$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = 3 \ln(pH_2O) + \Delta G/(RT)$        |
| $Sr_2TiO_{4(s)}/SrO_{(s)}$           | $Sr_2TiO_{4(s)} \leftrightarrow TiO_2 + 2SrO_{(s)}$<br>$\ln(a_{SrO}/a_{TiO_2}) = \Delta G/(RT)$ ; (com $a_{SrO} = 1$ )        |

## **A.2. Técnicas experimentais gerais**

### **A.2.1. Avaliação da densidade**

A medição da densidade real das amostras foi realizada segundo o método de Arquimedes ou por medição do diâmetro, espessura e pesagem das respectivas amostras. Os valores obtidos foram comparados com a densidade teórica estabelecida por difração de raios-X para o cálculo da densidade relativa das amostras produzida pela sinterização.

### **A.2.2. Difração de raios-X**

Os ensaios para identificação estrutural das amostras foram realizados num difractómetro Rigaku do Departamento de Engenharia de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. Este difractómetro utiliza radiação monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ , com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a  $1,541 \times 10^{-10}$  m, obtida através de uma ampola de cobre e de um monocromador. Ou ainda num difratómetro Bruker D8 Advance Da Vinci na ESTG do Instituto Politécnico de Viana do Castelo. A radiação utilizada por este difratómetro é idêntica à atrás explicada.

Estes ensaios foram realizados sobre o pó calcinado ou sobre amostras sinterizadas, pulverizadas ou em volume. Com os difratogramas pretendia-se identificar a estrutura cristalina do material, determinar os seus parâmetros de rede e averiguar da existência de segundas fases. Com os valores dos parâmetros de rede foi calculada a densidade teórica das diferentes composições.

Foram ainda realizados ensaios usando os difratómetros Philips X'Pert (modelos MPD e MRD) com o intuito de avaliar a textura cristalográfica dos materiais.

### **A.2.3. Análises térmicas**

Foram realizadas análises térmicas gravimétricas e diferenciais sobre os pós precursores para verificar a temperatura de ocorrência de diversas reações, nomeadamente a temperatura de decomposição do carbonato de estrôncio, para validar a temperatura de calcinação da mistura dos diferentes pós doseados nas proporções adequadas. Foram também realizadas análises dilatométricas sobre amostras sinterizadas com o objetivo de determinar o seu coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ). O equipamento utilizado foi

fabricado pela Netzsch e consiste num dilatómetro modelo 402EP e de uma termobalança modelo 409EP.

#### **A.2.4. Análise granulométrica**

Foram realizados ensaios para a caracterização granulométrica dos pós no equipamento da Micromeritics modelo SediGraph 5100. O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se na Lei de Stokes e a análise da concentração das suspensões é efetuada recorrendo à utilização de raios-X.

#### **A.2.5. Microscopia eletrónica de varrimento**

Foram observadas amostras por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e para o efeito foram utilizados os microscópios Hitachi S4100 ou HitachiSU1510 com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia com um detetor Bruker Quantax 200. Foram observadas amostras em superfícies polidas e não polidas, com e sem a realização prévia de um tratamento térmico a uma temperatura dez por cento inferior à temperatura de sinterização, e em fratura.

#### **A.2.6. Microscopia eletrónica de transmissão**

O microscópio utilizado nas sessões de microscopia eletrónica de transmissão é um Hitachi H9000-NA com um potencial de aceleração de 300kV. Foram realizadas observações da superfície e do interior de amostras de composição SrTi<sub>0,99</sub>Nb<sub>0,01</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> .

#### **A.2.7. Estereologia**

A avaliação do tamanho de grão e da percentagem de porosidade de amostras e filmes de titanatos de estrôncio de diferentes composições foi determinado recorrendo a microfotografias obtidas por microscopia eletrónica de varrimento.

Consoante a variável que se pretende avaliar e a tipologia das amostras em análise se determina a técnica de estereologia a empregar (Anderwood, 1970). O método mais empregue consiste em traçar linhas aleatórias sobre a imagem da amostra a caracterizar e medir o comprimento dos segmentos de reta que atravessam cada grão aí representado. Realizando estas medidas um número razoável de vezes permite calcular o tamanho de grão e traçar um histograma com a distribuição de tamanhos. Quando as amostras são



muito densas, sem porosidade, o método pode resumir-se à avaliação exclusiva do número de fronteiras de grão por linha de teste. O tamanho médio de grão é neste caso obtido pelo quociente entre o comprimento da linha de teste e o número de fronteiras de grão observado.

A superfície de medida representa um corte na amostra, sendo cada grão seccionado em diversos planos, cuja área de intersecção com o grão varia, não exclusivamente com o tamanho desse grão mas também com a distância relativamente ao centro do grão. Para corrigir esta provável fonte de erro, através de análises estatísticas concluiu-se que é necessário multiplicar os resultados obtidos por um fator de 1,56 (Mendelson, 1969).

#### **A.2.8. Espectroscopia de eletrões (XPS)**

O equipamento utilizado para a análise da superfície de amostras de titanato de estrôncio dopadas com 1% molar de nióbio foi o VG Scientific ESCALAB 200A do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

#### **A.2.9. Condutividade em função da temperatura**

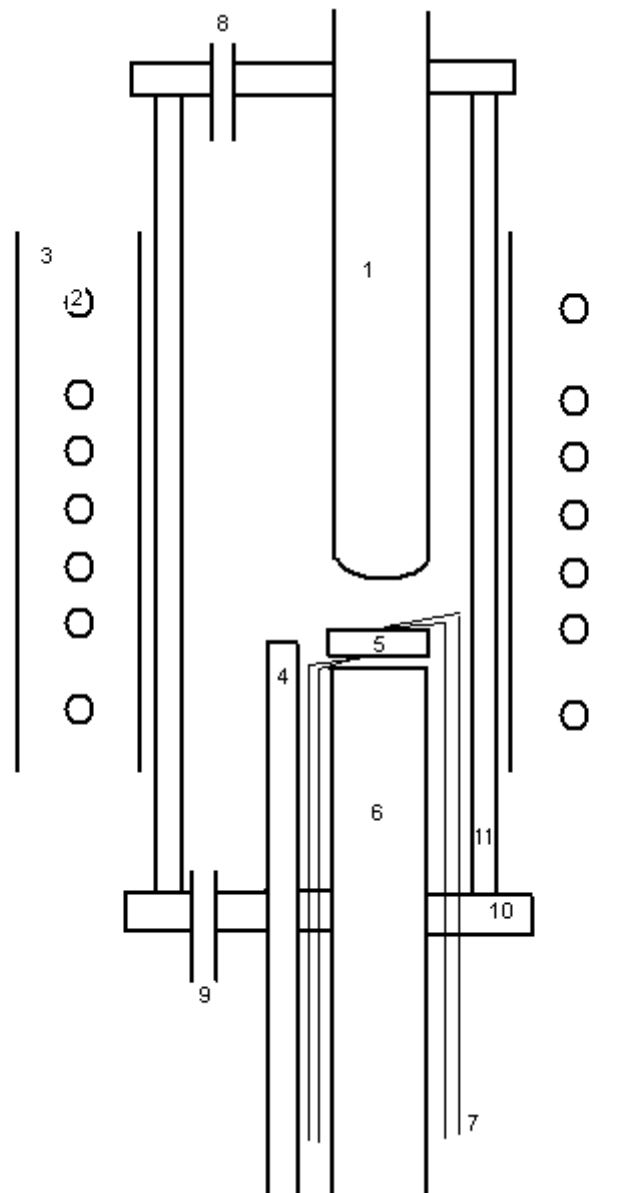
Foram realizados ensaios de condutividade em função da temperatura para diversas amostras e filmes de diferentes composições baseadas no titanato de estrôncio. Estes ensaios foram realizados em diferentes atmosferas asseguradas pela passagem de caudais de ar, de azoto, de dióxido de carbono e de azoto com cinco por cento de hidrogénio. Desta maneira, foram produzidas atmosferas muito redutoras, moderadamente redutoras e de ar. As representações produzidas por este tipo de ensaios são designadas de Curvas de Arrhenius.

#### **A.2.10. Condutividade em função da pressão parcial de oxigénio**

Este tipo de ensaios foi realizado em gamas de temperaturas entre 700-1000°C. A gama de pressões parciais de oxigénio estudada oscilou entre os  $0,21 \times 10^5$  Pa, atmosfera de ar, e valores até  $10^{-20}$  Pa a 700°C conseguidos por caudais elevados de azoto com cinco por cento de hidrogénio. Para uma gama de pressões parciais de oxigénio intermédia entre os valores atrás mencionados ocorre uma variação muito brusca do potencial químico, por este facto, nessa região, um pequeno gradiente de concentração de oxigénio implica uma

variação bastante significativa do potencial químico de oxigênio. Esta circunstância produz um desfasamento entre o sinal apresentado pelo sensor de oxigênio, de zircônia estabilizado com ítria da Tosoh Co., e a pressão parcial de oxigênio efetiva dentro da câmara do forno. Assim sendo verifica-se a ocorrência de histerese nesta zona quando se efetuam e representam ciclos completos de redução-reoxidação (Marques and Wirtz, 1992).

Este tipo de ensaios foi realizado utilizando corrente alterna. O seu uso permite anular efeitos de polarização que afetariam os valores de condutividade obtidos. Foi sempre realizado um varrimento de frequências para cada valor de pressão parcial de oxigênio para desta maneira se determinar com certeza o valor de resistência do material.



Legenda: 1- sensor de oxigênio de zircónia estabilizada com ítria; 2- elemento de aquecimento; 3- isolamento térmico do forno; 4- termopar de platina; 5- amostra em análise; 6- porta-amostras de alumina; 7- fios de platina; 8- entrada de gases; 9- saída de gases; 10- flange metálico e 11- tubo de alumina.

Figura A.1. Representação esquemática do forno de atmosfera controlada utilizado para avaliar as propriedades elétricas dos diferentes materiais.