

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE
SrTiO₃ DOPADAS COM TERRAS-RARAS

André Silva Chaves

Orientador: **Maria Virginia Gelfuso - UNIFEI**

Co-orientador: **Daniel Thomazini - UNIFEI**

Itajubá, 11 de Abril de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE
 SrTiO_3 DOPADAS COM TERRAS-RARAS

André Silva Chaves

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de *Doutor em Materiais para Engenharia*.

Orientador: Maria Virgínia Gelfuso - UNIFEI

Co-orientador: Daniel Thomazini - UNIFEI

Curso: **Doutorado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Itajubá, 11 de abril de 2017

M.G. – Brasil

Ficha catalográfica

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE
SrTiO₃ DOPADAS COM TERRAS-RARAS

André Silva Chaves

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Maria Virginia Gelfuso

Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Prof. Dr. Manuel Henrique Lente

Prof. Dr. Rossano Gimenes

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres

Itajubá, 11 de abril de 2017

Aos meus pais: Benedito (em memória) e Rosângela

E a minha esposa Fabiana T. N. Chaves.

E aos meus filhos Pedro e Julia.

Agradecimentos

À Deus por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis, me apoiando nas dificuldades e participando nas conquistas.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

À minha esposa Fabiana Teresinha Gonçalves Nogueira pelo carinho e dedicação em me motivar a cada dia a superar os obstáculos do percurso.

À professora orientadora Maria Virginia Gelfuso por acreditar em mim, proporcionando uma experiência única de trabalhar em um laboratório de pesquisa com toda a orientação necessária para o meu processo de formação.

Ao professor Daniel Thomazini, pela co-orientação, paciência, amizade e acima de tudo por me ensinar de que somos capazes de atingir nossas metas mais audaciosas mediante a dedicação, estudo e comprometimento.

Em especial à Olívia de Andrade Raponi pela contribuição nas atividades práticas, amizade, companheirismo e grande colaboração nas discussões sobre os problemas enfrentados no decorrer do trabalho.

À todos os professores e funcionários, em especial os técnicos (Toninho, Marcos e Jonas) dos quais sempre lembrarei quando me referir a este período de pós-graduação.

Aos colegas de laboratório que conquistei durante o doutorado.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a BG E&P Brasil Ltda - uma subsidiária da Shell, por meio da Cláusula de Investimentos em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, constante dos contratos para Exploração, Desenvolvimento e Produção de Petróleo e Gás Natural.

À CAPES, à FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Materiais cerâmicos com propriedades termoelétricas são estudados com o objetivo de serem implementados na fabricação de módulos termoelétricos, porém ainda é necessário aumentar a eficiência (η) da conversão de energia térmica em elétrica. Com esse objetivo, nesse trabalho foram sintetizados pós cerâmicos de SrTiO_3 (STO-semicondutor tipo n) puro e dopados com elementos terras raras utilizando diferentes técnicas de síntese, visando produzir nanopartículas cerâmicas para que fossem, posteriormente, usadas na produção de cerâmicas com tamanhos de grãos reduzidos. Para tanto, diferentes metodologias de sinterização também foram empregadas com o propósito de obter cerâmicas com microestruturas bem distintas para que fosse avaliado o comportamento das diversas propriedades termoelétricas em função do tamanho de grão das cerâmicas. As técnicas de síntese empregadas foram a reação em estado sólido (RES), método hidrotermal assistido por micro-ondas (MHT) e síntese por ultrassom (USS). Para aumentar a condutividade elétrica das cerâmicas, e consequentemente a eficiência de conversão termoelétrica, foram realizadas dopagens no sítio A, ocupado pelo íon estrôncio, com elementos terras raras. Foram adicionadas as proporções em mol de 4% La ou 4%Nd e foi também realizada uma co-dopagem adicionando 2%La e 2%Nd. A partir dos pós cerâmicos, amostras foram compactadas em forma de discos e as sinterizações das cerâmicas foram realizadas, ao ar (STO-AR), em forno convencional resistivo e em forno de micro-ondas. Avaliou-se também a eficácia na melhora das propriedades termoelétricas empregando atmosfera redutora (10%vol H_2/N_2) nas etapas de calcinação e sinterização utilizando forno resistivo (STO-ATM). Observou-se que o controle de atmosfera foi mais eficiente na sinterização que na calcinação, pois a condutividade térmica das cerâmicas dopadas com terras raras (STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd) e sinterizadas em forno resistivo, com atmosfera redutora, apresentaram respostas semelhantes às encontradas na literatura (1 – 10 W/m.K). Porém as cerâmicas apresentaram comportamento elétrico isolante ($10^3\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em comparação com dados de literatura ($10^2\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). A cerâmica com os melhores resultados de propriedades termoelétricas foi a STO-02La02Nd-AR-ATM, que apresentou valores de ZT da ordem de 10^{-6} .

Palavras-chave: SrTiO_3 , Reação em estado sólido, micro-ondas, Síntese por ultrassom, atmosfera redutora.

Abstract

Ceramic materials with thermoelectric properties are studied with the aim of being applied in thermoelectric modules, but it is necessary to improve the thermal into electrical conversion efficiency (η). The main goal of this study was produce ceramic powders of SrTiO₃ (n-type semiconductor) pure and doped with rare earth elements by solid state reaction (RES), microwave assisted hydrothermal method (MHT) and ultrasound (USS) techniques. These techniques were chosen aiming to obtaining ceramic nanoparticles, that can be later used in the production of ceramic bodies with reduced grain size. In this way, different sintering techniques were also chosen to obtain sintered ceramic bodies with reduced grain sizes, to evaluate the thermoelectric properties related to grain size. To increase the electrical conductivity, and consequently the efficiency, A-site doping with rare earth elements were performed using 4% La or 4% Nd and a combination of both elements (2%La and 2% Nd). From these ceramic powders, disc samples were sintered, in air (STO-AR), in conventional and microwave ovens. Also, the effect of reducing atmosphere (10%vol H₂/N₂) during calcination and sintering stages was also evaluated and related to its efficiency in improving the thermoelectric properties (STO-ATM). It was observed a more representative effect in the sintering stage. The thermal conductivity of doped ceramics was similar to the ones found in literature (1-10 W/mK). However, the ceramics presented an electrical insulating behavior (10⁻³S.cm⁻¹) in comparison to the values obtained in literature (10²S.cm⁻¹). The STO-02La02Nd-AR-ATM ceramic presented the best thermoelectric performance, with ZT ~10⁻⁶.

Keywords: SrTiO₃, Solid state reaction, Microwave, sonochemical synthesis, reducing atmosphere.

Participação em Eventos

59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Calcinação e Sinterização de Titanato de Estrôncio por Irradiação de Micro-ondas. 2015. (Congresso).

58º Congresso Brasileiro de Cerâmica (58ºCBC). Pós cerâmicos de SrTiO₃ dopados com terras raras obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. 2014 (Congresso).

57º Congresso Brasileiro de Cerâmica (57º CBC). Síntese de pós cerâmicos de titanato de estrôncio nanométricos obtidos pela técnica de ultrassom, 2013 (Congresso).

6th International Conference on Electroceramics (ICE/2013). Ultrasound Synthesis of SrTiO₃. 2013 (Congresso).

20º CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais). Síntese de os cerâmicos termoelétricos utilizando o processo hidrotermal assistido por micro-ondas. 2012 (Congresso).

Publicações em Periódicos

SILVA CHAVES, ANDRÉ; BERTI, THALITA GONÇALVES; DE ANDRADE RAPONI, OLÍVIA; GELFUSO, MARIA VIRGINIA; THOMAZINI, DANIEL. Strontium Titanate Ceramics Obtained by Conventional and Microwave Methods. Materials Science Forum (Online), v. 775-776, p. 445-449, 2014.

SILVA CHAVES, ANDRÉ; DE ANDRADE RAPONI, OLÍVIA; GELFUSO, MARIA VIRGINIA; THOMAZINI, DANIEL. Synthesis of Strontium Titanate Nanoparticles Prepared by Ultrasonic Irradiation. Materials Science Forum (Online), 2014.

SILVA CHAVES, ANDRÉ; DE ANDRADE RAPONI, OLÍVIA; GELFUSO, MARIA VIRGINIA; THOMAZINI, DANIEL. Ultrasonic Synthesis of SrTiO₃. Advanced Materials Research, 2014.

CHAVES, A. S.; DE ANDRADE RAPONI, OLÍVIA; GELFUSO, MARIA VIRGINIA; THOMAZINI, DANIEL. Pure and La³⁺/Nd³⁺ Doped SrTiO₃ Powders Obtained by Solid State Reaction and Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis. Materials Science Forum (Online), v. 820, p. 167-171, 2015.

CHAVES, A. S.; GELFUSO, MARIA VIRGINIA; THOMAZINI, DANIEL. Pure and Doped SrTiO₃ Powders Obtained by Ultrasonic Synthesis. Materials Science Forum (Online), v. 869, p. 3-7, 2016.

Chaves, A. S.; GELFUSO, M. V.; THOMAZINI, D. Microwave Irradiation Applied to Calcination and Sintering of Strontium Titanate Ceramics. Materials Science Forum (Online), v. 881, p. 24-29, 2016.

Sumário

Resumo.....	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Abreviações e Símbolos	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Termoeletricidade: Conceitos Gerais	3
2.2 Eficiência termoelétrica.....	6
2.3 Dispositivos ou Módulos Termoelétricos	9
2.4 Cerâmicas utilizadas em Módulos Termoelétricos (TE).....	10
2.4.1 Reação em Estado Sólido (RES)	13
2.4.2 Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (MHT)	13
2.4.3 Síntese por Ultrassom (USS).....	14
2.4.4 Sinterização Convencional (cS).....	15
2.4.5 Sinterização Híbrida usando Micro-ondas (MW)	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1 Síntese dos pós cerâmicos	19
3.1.1 Reação em Estado Sólido (RES)	19

3.1.2	Síntese não-convencional	19
3.1.2.1	Pó coprecipitado (CP)	19
3.1.2.2	Hidrotermal assistido por micro-ondas (MHT)	20
3.1.2.3	Síntese por Ultrassom (USS)	20
3.2	Preparação das Cerâmicas	20
3.2.1	Prensagem das amostras	20
3.2.2	Sinterização Convencional (cS).....	21
3.2.3	Sinterização por Micro-ondas (MW).....	21
3.2.4	Procedimentos de amostras com atmosfera controlada.....	21
3.3	Caracterizações.....	23
3.3.1	Difração de raio-X (DRX).....	23
3.3.2	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG)	24
3.3.3	Dilatometria (DIL).....	24
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.3.5	Densidade Geométrica das cerâmicas	25
3.3.6	Caracterizações Termoelétricas	26
3.3.6.1	Caracterização Térmica	26
3.3.6.2	Caracterização Elétrica (DC)	27
3.3.6.3	Caracterização do Coeficiente de Seebeck	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Pó cerâmico a base de SrTiO ₃	29
4.1.1	ATG/ATD dos pós obtidos por RES	29

4.1.2	ATG/ATD dos pós coprecipitados	32
4.1.3	Análise estrutural por difração de raios-X (DRX).....	36
4.1.4	Parâmetros de rede e tamanho de cristalito dos pós cerâmicos	40
4.2	Pastilhas cerâmicas de STO puro e dopado com terras raras	41
4.2.1	Dilatometria das pastilhas cerâmicas.....	41
4.3	Influência da dopagem no tamanho de grão.....	43
4.4	Análise da microestrutura por MEV	45
4.5	Condutividade térmica	55
4.6	Condutividade elétrica.....	59
4.7	Influência de atmosfera redutora nas cerâmicas	62
4.7.1	Condutividade elétrica (σ).....	62
4.7.2	Medidas do coeficiente de Seebeck.....	66
4.7.3	Figura de Mérito	69
5.	CONCLUSÕES	71
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

Lista de Figuras

Figura 1- Ilustração do funcionamento de um módulo termoelétrico.	3
Figura 2 – Níveis energéticos de semicondutores degenerados e não degenerados.....	7
Figura 3 – Eficiência energética em termos do coeficiente de Seebeck de diferentes materiais: isolantes, semicondutores e metálicos.	7
Figura 4 – Eficiência de diferentes materiais, não degenerados, degenerados e metálicos.	8
Figura 5 - Eficiência na geração de energia por diferentes métodos comparados com o ciclo de Carnot.	9
Figura 6 – Modelo de um módulo termoelétrico.....	10
Figura 7 – Representação de uma estrutura perovskita (ABO_3).....	11
Figura 8 – Estrutura em camadas do $Ca_3Co_4O_9$	12
Figura 9 – Processo de densificação e engrossamento de grão.	15
Figura 10 - Polarização de moléculas de água devido a interação com micro-ondas.	16
Figura 11 – Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados na produção e caracterização das amostras de STO puras e dopadas.	18
Figura 12 – Fluxograma para comparação da influência da atmosfera redutora nas etapas de calcinação e sinterização das cerâmicas $SrTiO_3$ (RES) puras e dopadas.	22
Figura 13 - Representação da disposição da amostra e termopares no interior do forno para a medição de resistividade.....	27
Figura 14 – Análise térmica (ATG e ATD) do $SrCO_3$	29
Figura 15 –Análise térmica do precursor TiO_2	30
Figura 16 – Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do pó de $SrTiO_3$ obtido a partir do método RES.	31
Figura 17 – Análise térmica dos pós-cerâmicos de titanato de estrôncio puro e dopados com	

terras raras, obtidos a partir do RES.....	32
Figura 18 – Análise térmica ATG e ATD do pó coprecipitado obtido a partir do $Ti(C_4H_9O)_4$	33
Figura 19 – Análise térmica (TG e ATD) do pó de carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) coprecipitado.	34
Figura 20 – Análise térmica TG e ATD do pó de STO coprecipitado.	35
Figura 21 - Análise térmica dos pós co-precipitados de titanato de estrôncio puro e dopados com terras raras.....	36
Figura 22 – Difratoformas de raios-X dos pós de STO obtido pelas rotas RES, MHT e USS.	37
Figura 23 – Difratoforma de raios-X dos pós de STO-04La obtido pela rota RES, MHT e USS.....	38
Figura 24 - Difratoformas de raio-X dos pós de STO-04Nd obtido pela rota RES, MHT e USS.....	38
Figura 25 - Difratoformas de raios-X dos pós de STO-02La02Nd obtidos pela rota RES, MHT e USS.	39
Figura 26 – Derivada da curva de dilatométrica das cerâmicas à verde.	42
Figura 27 – Curva de retração da amostra STO em função da temperatura e do tempo de sinterização, curva (α) retração da espessura em função da temperatura; (β) curva isotérmica retração em função do tempo.....	42
Figura 28 - Micrografias eletrônica de varredura dos pós a) STO (RES), b) STO (MHT), c) STO (USS), (d) STO-04La (RES), (e) STO-04La (MHT) e (f) STO-04La (USS).....	45
Figura 29 - Micrografias dos pós a) STO-04Nd (RES), b) STO-04Nd (MHT), c) STO-04Nd (USS), (d) STO-02La02Nd (RES), (e) STO-02La02Nd (MHT) e (f) STO-02La02Nd (USS).	46
Figura 30 – Micrografia da cerâmica STO (MWS).....	46

Figura 31 – Micrografia da cerâmica STO-04La (MWS).....	47
Figura 32 - Micrografia da cerâmica STO-04Nd (cS).....	47
Figura 33 - Micrografia da cerâmica STO-02La02Nd (cS).	48
Figura 34 – Micrografias das cerâmicas (a) STO-cS, (b) STO-MWS, (c) STO-04La (cS), (d) STO-04La (MWS), (e) STO-04Nd (cS), (f) STO-04Nd (MWS), (g) STO-02La02Nd (cS) e (h) STO-02La02Nd (MWS).....	49
Figura 35 – Micrografias das cerâmicas: (a) STO-RES-cS, (b) STO-04La- RES-cS, (c) STO-04Nd-RES-cS e (d) STO-02La02Nd-RES-cS.....	51
Figura 36 - Micrografias das cerâmicas (a) STO-MHT-cS, (b) STO-04La-MHT-cS, (c) STO-04Nd-MHT-cS e (d) STO-02La02Nd-MHT-cS.....	53
Figura 37 - Micrografias das cerâmicas (a) STO-USS-cS, (b) STO-04La-USS-cS, (c) STO-04Nd-USS-cS e (d) STO-02La02Nd-USS-cS.....	54
Figura 38 – Condutividade térmica das cerâmicas obtidas pela RES de STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd.	55
Figura 39 – Condutividade térmica do SrTiO ₃	56
Figura 40 – Condutividade Térmica em função da temperatura da amostra de SrTiO ₃ realizada neste trabalho e de uma referência recente [68].	56
Figura 41 - Condutividade térmica das cerâmicas obtidas pela MHT de STO-cS, STO-04La-cS, STO-04Nd-cS e STO-02La02Nd-cS.....	57
Figura 42 - Condutividade térmica das cerâmicas obtidas pela USS de STO-cS, STO-04La-cS, STO-04Nd-cS e STO-02La02Nd-cS.....	58
Figura 43 – Condutividade elétrica das cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopadas obtidas pela RES.....	59
Figura 44 - Condutividade elétrica de amostras dopadas com La com fórmula mínima $LaxSr1 - xTiO3$	60
Figura 45 – Condutividade elétrica das cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopadas	

obtidas pela MHT.	61
Figura 46 – Condutividade elétrica de amostras dopadas com La e vacâncias no sítio A com fórmula mínima $Sr_{1-3x}La_xTiO_3 - \delta$	61
Figura 47 - Condutividade elétrica das cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopadas obtidas pela USS.....	62
Figura 48 – Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-AR-AR, STO-AR-ATM e STO-ATM-ATM.....	63
Figura 49 - Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-04La-AR-AR, STO-04La-AR-ATM e STO-04La-ATM-ATM.	64
Figura 50- Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-04Nd-AR-AR, STO-04Nd-AR-ATM e STO-04Nd-ATM-ATM.....	65
Figura 51 - Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-02La02Nd-AR-AR, STO-02La02Nd -AR-ATM e STO-02La02Nd -ATM-ATM.	66
Figura 52 – Seebeck das amostras STO-04La-AR-ATM e STO-04La-ATM-ATM em função da temperatura.	67
Figura 53 - Seebeck das amostras STO-04Nd-AR-ATM e STO-04Nd-ATM-ATM em função da temperatura.	68
Figura 54 - Seebeck das amostras STO-02La02Nd-AR-ATM e STO-02La02Nd-ATM-ATM em função da temperatura.....	69
Figura 55 – Figura de Mérito da cerâmica STO-02La02Nd-AR-ATM.	70

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetro de rede para dos pós cerâmicos STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd obtidos por RES, MHT e USS.....	40
Tabela 2 – Tamanho de cristalito para os pós cerâmicos obtidos por diferentes métodos de sínteses.....	41
Tabela 3 – Tamanho de grão e temperatura de sinterização do STO puro e dopado.	44
Tabela 4 – Densidade das cerâmicas sinterizadas em forno convencional comparadas com a densidade teórica calculada.	44
Tabela 5 – Tamanhos de grãos de STO puro e dopados sinterizados no forno convencional e micro-ondas (MW).	50
Tabela 6 - Tamanhos de grãos de STO sinterizado no forno convencional obtidos por RES, MHT e USS.	52
Tabela 7 – Densidade das cerâmicas sinterizadas em forno convencional obtidas pela RES, MHT e USS.	52

Abreviações e Símbolos

UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
SrTiO ₃	STO
Sr _{0,96} La _{0,04} TiO ₃	STO-04La
Sr _{0,96} Nd _{0,04} TiO ₃	STO-04Nd
Sr _{0,96} La _{0,02} Nd _{0,02} TiO ₃	STO-02La02Nd
Ca ₃ Co ₄ O ₉	CCO
TE	Termoelétricos
RES	Reação em estado sólido
MHT	Hidrotermal assistido por micro-ondas
USS	Síntese por ultrassom
DRX	Difração de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
LFA	<i>Laser Flash Apparatus</i>
CP	Pó coprecipitado
cS	Sinterização convencional
MW	Sinterização por micro-ondas
ZT	Figura de Mérito
S	Coefficiente de Seebeck
PF	Fator de Potência
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
η	Eficiência de conversão
σ	Condutividade Elétrica

κ	Condutividade Térmica
κ_L	Condutividade Térmica pela rede cristalina
κ_e	Condutividade Térmica por elétrons
κ_p	Condutividade Térmica por buracos
κ_{eff}	Condutividade Térmica efetiva
n	Concentração de portadores de carga
e	Carga do elétron
μ	Mobilidade dos portadores de carga
L	Constante de Lorent
ε	Campo elétrico
μ_n	Mobilidade dos elétrons
μ_p	Mobilidade dos buracos
τ_n	Tempo de relaxação dos elétrons
τ_p	Tempo de relaxação dos buracos
TG	Análise Termogravimétrica
ATD	Análise Térmica Diferencial
DIL	Análise de Dilatometria
k_B	Constante de Boltzmann
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATM	Atmosfera redutora

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia derivadas de combustíveis fósseis não renováveis está conduzindo a sociedade a um colapso devido às mudanças climáticas e ao esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração. A necessidade de substituir, ao menos parcialmente, essa fonte energética por outra renovável e menos poluente deve-se à capacidade do planeta em absorver gases oriundos da combustão do petróleo [1,2]. As fontes renováveis para obtenção de energia elétrica (solar, eólica e geotérmica) apresentam altos custos de produção ($\approx \$1W^{-1}$) [3]. Contudo, fontes energéticas pouco exploradas, na forma de calor, podem ser encontradas em enormes quantidades em residências, automóveis e indústrias. No caso dos automóveis com motores a combustão, que são os principais emissores de poluentes para a atmosfera [4], aproximadamente 30 a 40% do combustível é convertida em energia cinética, enquanto que 60 a 70% da energia é dissipada, sendo 30% na refrigeração do veículo e 40% na exaustão dos gases [5].

O reaproveitamento da energia na forma de calor é uma alternativa para diminuir a dependência de energias não renováveis. Os dispositivos capazes de converter energia térmica em energia elétrica são chamados de termoelétricos. Desde a descoberta desse efeito em materiais metálicos, no século XIX por Thomas J. Seebeck, alternativas têm sido investigadas para melhorar a eficiência dessa conversão de energia com outros tipos de materiais [5].

Inicialmente, os materiais termoelétricos foram desenvolvidos sobre pares metálicos em ligas de bismuto e antimônio. Em 1930, surgiram os semicondutores para aplicações termoelétricas que proporcionaram um ganho de dez vezes na eficiência na conversão de energia [6]. No entanto, observando que os dispositivos termoelétricos poderiam ter ampla aplicação em ambientes mais extremos, como em altas temperaturas, seria necessário buscar um material que tenha um ponto de fusão maior que os apresentados pelos semicondutores intermetálicos. Desse modo, as cerâmicas avançadas proporcionam vantagens para essa aplicação devido à alta estabilidade térmica por serem quimicamente inertes e pelas suas características refratárias. As cerâmicas, geralmente, possuem uma densidade mais baixa, elevada dureza, excelente resistência à oxidação e baixa toxicidade comparada com os metais [7]. Assim, os materiais cerâmicos com propriedades termoelétricas se apresentam como uma alternativa muito atrativa. No entanto, a atual dificuldade de utilização de materiais

cerâmicos, em comparação aos semicondutores, está relacionada com a sua baixa eficiência em converter energia térmica em elétrica, a qual está relacionada com a Figura de Mérito (ZT). Em condições de temperatura ambiente, o semicondutor de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) apresenta $ZT = 1,1$, a 300K [8], enquanto a cerâmica de titanato de estrôncio (puro) apresenta $ZT \sim 0,05$ a $\sim 300\text{K}$ e $0,3$ a 1000K [9].

Previsões teóricas e experimentais em laboratório sugerem que as propriedades termoelétricas são intensificadas com materiais nanoestruturados e com a inserção de dopantes na rede cristalina, proporcionando um aumento na eficiência termoelétrica [10]. Aliando estas metodologias alternativas de síntese e sinterização de cerâmicas, o resultado foi a produção de cerâmicas nanoestruturadas, nas quais foram avaliadas as propriedades de condutividade térmica (κ), e condutividade elétrica (σ), sendo a última propriedade pouco influenciada pela redução granulométrica [11].

1.1 Objetivos

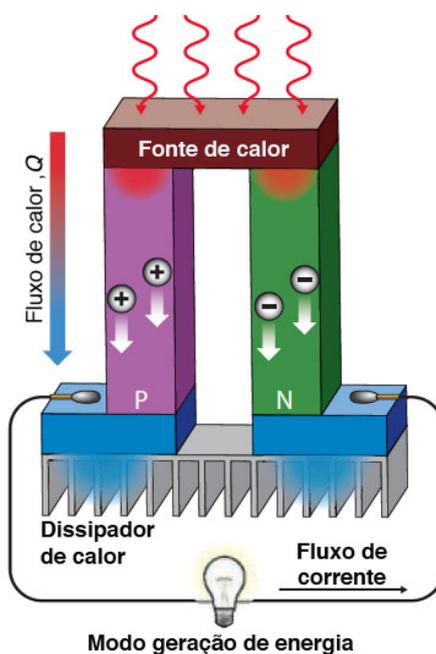
O objetivo dessa Tese foi obter pós cerâmicos a base de SrTiO_3 (tipo n) puro e dopados com elementos terras raras (Lantânio e Neodímio), utilizando diferentes técnicas de síntese e de sinterização, ao ar e com o uso de atmosfera redutora (10% vol H_2/N_2) para produzir cerâmicas nanoestruturadas, com as melhores propriedades termoelétricas possíveis.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 Termoeletricidade: Conceitos Gerais

Os dispositivos termoelétricos são aqueles capazes de gerar uma corrente elétrica quando submetidos a um gradiente de temperatura, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Ilustração do funcionamento de um módulo termoelétrico.



Fonte: [12].

O parâmetro que quantifica a eficiência dos dispositivos termoelétricos é a Figura de Mérito (ZT), que é diretamente proporcional à condutividade elétrica (σ), ao coeficiente de Seebeck (S) e a temperatura absoluta (T) que é a média da temperatura entre a fonte quente e fria, e inversamente proporcional à condutividade térmica (κ), como apresentado na Eq. 1[13]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

Sendo que o fator de potência (PF) é uma variável que influencia os valores de Figura de Mérito e que leva em consideração apenas o coeficiente de Seebeck (S) e a condutividade elétrica (σ), de acordo com a Eq. 2:

$$PF = S^2\sigma \quad (2)$$

Uma referência da Figura de Mérito para aplicações comerciais é $ZT = 4$, que equivale a um rendimento de 30% do limite teórico (ciclo de Carnot), enquanto que os termoeletricos (TE) atualmente operam em 10% do limite teórico. A eficiência (η) em um material termoeletrico é calculada de acordo com a Eq. 3 [13–16]:

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \cdot \frac{(M - 1)}{(M + T_2/T_1)} \quad (3)$$

Sendo T_1 e T_2 as temperaturas da fonte quente e fria, respectivamente e M definido de acordo com a Eq. 4 [17]:

$$M = (1 + ZT)^{1/2} \quad (4)$$

Desse modo, a eficiência (η) é definida em termos da Figura de Mérito, considerando o limite $ZT \gg 1$, $\eta \rightarrow \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$ que é a eficiência termodinâmica ideal. Frequentemente, a eficiência é dada em porcentagem da eficiência do ciclo de Carnot [18].

O coeficiente de Seebeck (S) é definido como a razão entre a diferença de potencial (ΔV) gerada e a diferença de temperatura ($\Delta T = T_1 - T_2$). Esse coeficiente é proveniente da contribuição de três diferentes parcelas que compõe a Eq. 5:

$$S = S_\phi + S_d + S_f \quad (5)$$

Sendo S_ϕ a componente devido a função trabalho entre os contatos do termoeletrico que deve ser considerado, principalmente em aplicações termoiônicas, e os detalhes desse efeito ainda são extensivamente investigados. S_d é devido à corrente de difusão de portadores de carga, sendo essa a parcela dominante em aplicações termoeletricas. S_f é resultado da interação entre portadores de cargas e os fônons.

O cálculo de S pode ser realizado de acordo com Eq. 6:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (6)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, e é a carga do elétron, h é a constante de Planck,

m^* é a massa efetiva, T a temperatura absoluta e n é a concentração de portadores.

Outra propriedade que influencia os valores de ZT é a condutividade térmica (κ) dos materiais, que é quantificada pela soma das contribuições da condutividade térmica dos portadores de carga (κ_e) e da rede cristalina (κ_L), conforme Eq. 7:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \quad (7)$$

Analisando as equações, observa-se que uma das formas para aumentar a Figura de Mérito de um material consiste em diminuir a condutividade térmica atribuída à rede cristalina (κ_L) que minimiza o transporte de calor por meio de fônons ao longo do material. Desta forma, o transporte de calor ocorre predominantemente através dos portadores de carga elétrica. A contribuição da condutividade eletrônica como componente da condutividade térmica através dos portadores de carga (κ_e), representa 1/3 da condutividade elétrica total [19]. Essa pode ser calculada através da lei de Wiedemann-Franz, conforme Eq. 8 [20]:

$$\kappa_e = LT\sigma \quad (8)$$

Onde L é a constante de Lorentz, T temperatura e σ a condutividade elétrica. A constante de Lorentz pode ser calculada pela Eq. 9:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (9)$$

Sendo $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ para os elétrons livres e a condutividade elétrica (σ) expressa pela Eq. 10:

$$\sigma = n e \mu \quad (10)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga. A concentração e a mobilidade dos portadores variam em função da temperatura e podem ser medidos experimentalmente através do efeito Hall.

A mobilidade dos portadores (μ) é a capacidade de um portador de se deslocar na presença de um campo elétrico (\mathcal{E}), sendo que para os elétrons a mobilidade é representada por μ_n e para os buracos μ_p . A mobilidade para elétrons e buracos, respectivamente, é dada pelas Eq. 11 e 12:

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_e} \quad (11)$$

$$\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p} \quad (12)$$

onde m_e e m_p representam a massa dos elétrons e buracos, respectivamente.

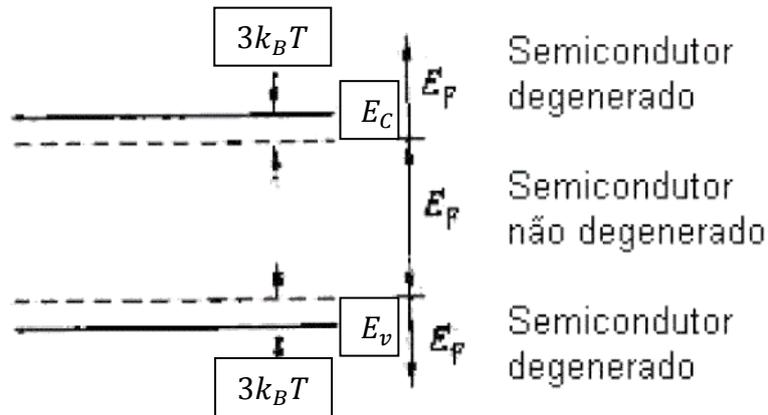
Esses parâmetros estão relacionados com o tempo de relaxação (τ), o qual é definido como o tempo médio entre a colisão entre dois portadores na rede cristalina, sendo que a relaxação pode ser definida tanto de elétrons τ_n quanto de buracos sendo τ_p . O tempo de relaxação pode ser estimado pela regra de Matthiessen, que estabelece que os diferentes mecanismos de espalhamentos são independentes e aditivos, conforme Eq. 13[21]:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \quad (13)$$

2.2 Eficiência termoelétrica

Os materiais cerâmicos com propriedades termoelétricas podem ser não-degenerados, no qual a energia associada ao nível de Fermi é maior que $3k_B T$ da banda de condução (BC) ou de valência (BV). Enquanto que os materiais ditos degenerados apresentam valores da energia de Fermi próximos ou inferiores a $3k_B T$ para a BC ou BV, dependendo de qual região ocorre a condução dos portadores majoritários do material. Na Figura 2 são representados em termos dos níveis energéticos os materiais degenerados e não degenerados.

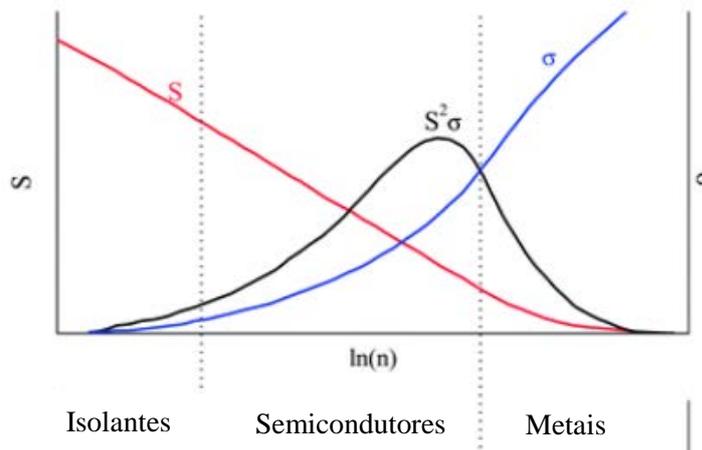
Figura 2 – Níveis energéticos de semicondutores degenerados e não degenerados.



Fonte: [22]

A obtenção de materiais cerâmicos degenerados é possível através da dopagem que promove um aumento na concentração de portadores de carga e conseqüentemente uma diminuição no coeficiente de Seebeck como pode ser observado na Figura 3.

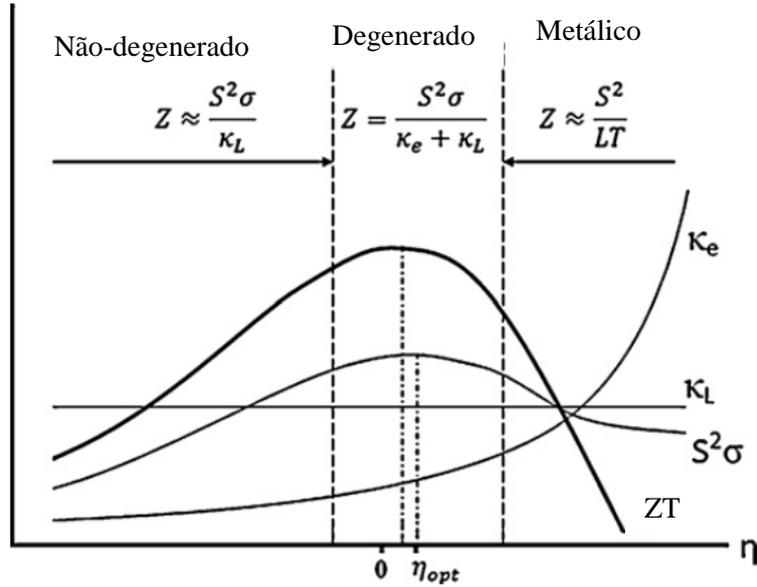
Figura 3 – Eficiência energética em termos do coeficiente de Seebeck de diferentes materiais: isolantes, semicondutores e metálicos.



Fonte: [19]

Para maximizar ZT é necessário avaliar a contribuição do PF e as componentes que compõe a condutividade térmica (κ) de acordo com a concentração de portadores, como representado na Figura 4.

Figura 4 – Eficiência de diferentes materiais, não degenerados, degenerados e metálicos.



Fonte: [10].

Na Figura 4, dois tipos de materiais são importantes: os não degenerados na qual a condutividade térmica é devida principalmente a κ_L podendo ser desprezada a parcela devido à κ_e em decorrência da baixa concentração de portadores de carga, conforme Eq. 14:

$$Z \cong \frac{S\sigma^2}{\kappa_L} \quad (14)$$

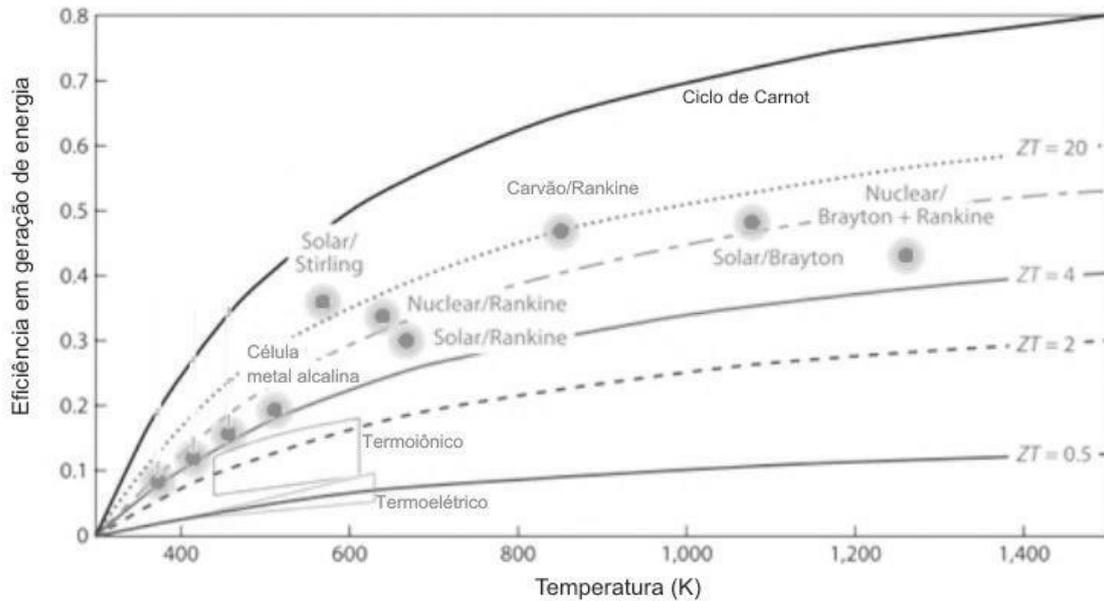
Para os materiais degenerados a condutividade térmica devido a concentração de portadores de carga não pode ser desprezada, pois representam uma parcela significativa da condutividade térmica total, conforme Eq. 15:

$$Z = \frac{S\sigma^2}{\kappa_L + \kappa_e} \quad (15)$$

Na Figura 4, é possível determinar a concentração de portadores n_{ideal} que proporciona a maior Figura de Mérito, sendo que essa é obtida com materiais degenerados, que é um indicativo que a dopagem dos materiais cerâmicos podem proporcionar um aumento da eficiência na conversão de energia térmica em elétrica.

Na Figura 5, são apresentadas as eficiências de diferentes métodos de geração de energia comparadas ao ciclo de Carnot.

Figura 5 - Eficiência na geração de energia por diferentes métodos comparados com o ciclo de Carnot.

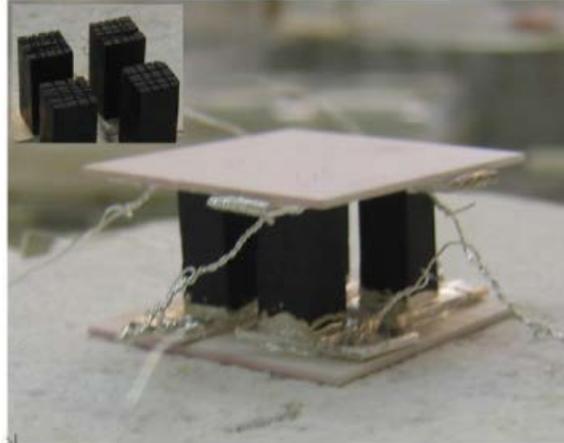


Fonte: [3].

2.3 Dispositivos ou Módulos Termoelétricos

Os dispositivos ou módulos termoelétricos são compostos por dois materiais, sendo que em um deles, o portador de cargas majoritário é representado por elétrons e para o segundo material a predominância é de buracos, denominados tipo n e tipo p, respectivamente. Quando esses dois materiais formam uma junção que seja submetida a um gradiente de temperatura, é observada a geração de uma corrente elétrica, conforme modelo de módulo termoelétrico apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Modelo de um módulo termoelétrico.



Fonte: [12].

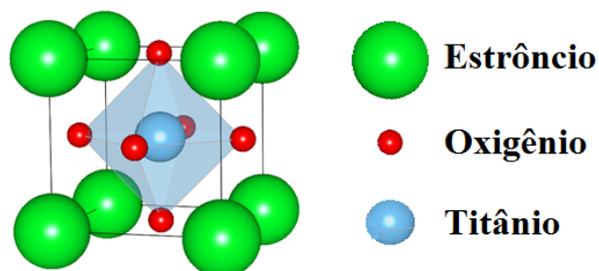
2.4 Cerâmicas utilizadas em Módulos Termoelétricos (TE)

A seleção dos materiais que compõem o módulo TE é feito a partir de uma análise da estabilidade térmica, tendo em vista que a temperatura máxima de operação deste dispositivo é limitada ao material de menor temperatura de fusão. O coeficiente de Seebeck, a condutividade elétrica e térmica também são parâmetros relevantes na escolha dos materiais a serem utilizados na construção de um módulo.

O titanato de estrôncio (STO) é um material com grande potencial para aplicações termoelétricas devido as suas propriedades eletrônicas, estabilidade química e aspectos estruturais, sendo que esse material pode ser obtido por uma diversidade de métodos de síntese [23–26]. O STO estequiometricamente balanceado apresenta uma energia de banda gap de 3,2 eV e o comportamento de condução similar ao material metálico pode ser obtido com a dopagem. A dopagem do STO tem sido investigada desde 1980, através de trabalhos que estudaram a inserção do Lantânio na rede cristalina [27–29].

O SrTiO_3 é uma cerâmica tipo n que possui uma estrutura perovskita cúbica representada pela fórmula ABO_3 , a temperaturas acima de 105K [30]. Os cátions do sítio A estão localizados nos vértices do cubo, enquanto os cátions do sítio B encontram-se no centro da estrutura cúbica e o oxigênio no centro das faces, conforme observado na Figura 7 [31,32].

Figura 7 – Representação de uma estrutura perovskita (ABO_3).



Fonte: Adaptado de [33].

Para aplicações termoelétricas é necessário conciliar a propriedade de estabilidade física a altas temperaturas das cerâmicas com a eficiência dos semicondutores. Assim, busca-se desenvolver cerâmicas nanoestruturadas, pois com a redução do tamanho de grãos há a diminuição da condutividade térmica (κ), sem influenciar significativamente na condutividade elétrica (σ), resultando em um aumento de ZT [13,33].

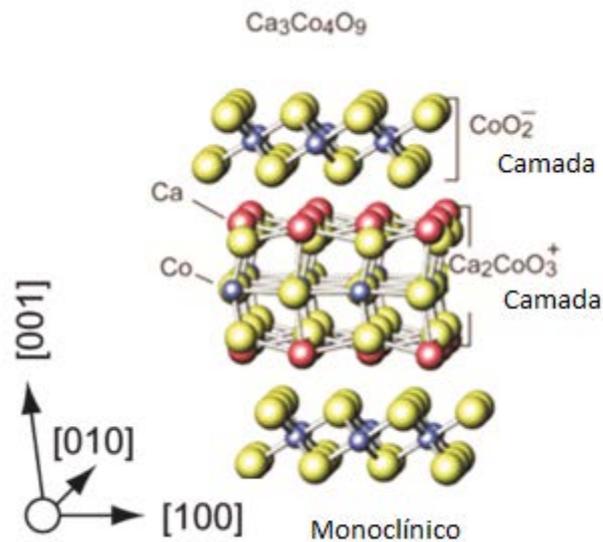
A dopagem do titanato de estrôncio com elementos terras raras (La^{+3} , Nd^{+3} , Er^{+3} e Yb^{+3}) em substituição do íon de estrôncio no sítio A, é capaz de reduzir o tamanho do cristalito nos pós cerâmicos de $SrTiO_3$ (STO) [34]. Essa redução é uma maneira de maximizar os efeitos de nucleação e diminuir a atuação dos mecanismos de crescimento de grãos na sinterização. Em estudos anteriores, a porcentagem em mol dessa substituição na ordem de 4% pois foi aquela que apresentou a maior potencialidade do efeito termoelétrico e, conseqüentemente, maior ZT [35].

A dopagem por substituição dos cátions no sítio A ou B por outros elementos com diferentes relações entre raio/carga podem apresentar composição do tipo: $A_{1-x}A'_xBO_3$ ou $AB_{1-x}B'_xO_3$, assim, essas dopagens apresentam alterações na estrutura cristalina e principalmente na estrutura eletrônica dessas cerâmicas [36].

Além da dopagem no sítio A, o STO também pode ser dopado no sítio B, substituindo-se o íon de titânio (Ti^{+4}) por nióbio (Nb^{+5}). Essa dopagem promove a redução do tamanho do cristalito dos pós cerâmicos com 8% em mol de Nb^{5+} [27]. Contudo, a maior Figura de Mérito (ZT) de um óxido semiconductor tipo n reportado atualmente é o $SrTiO_3$ dopado com 20% em mol de Nb, na qual $ZT = 0,37$ a 1000K [37,38].

A eficiência de um módulo termoelétrico é determinada pela Figura de Mérito dos materiais que o compõe, tipo n e tipo p. Desse modo, é importante também investigar rotas de sínteses e dopagens para materiais tipo p. O $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) é uma cerâmica, tipo p, que possui uma simetria cristalina monoclínica com a e c iguais e b diferente. A estrutura é composta por duas camadas externas de CoO^{2-} e um de $\text{Ca}_2\text{CoO}_3^+$, conforme Figura 8.

Figura 8 – Estrutura em camadas do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.



Fonte: [39].

O CCO possui uma Figura de Mérito $ZT = 0,87$ a 973K [9], que é maior que a do STO, sendo que a condução por buracos (tipo p) ocorre predominantemente na camada de CoO^{2-} , contribuindo para uma melhora na eficiência do módulo termoelétrico constituído por CCO e STO [40].

Para aumentar o fator ZT através da redução no tamanho de grãos de materiais cerâmicos, além da dopagem, têm sido propostas a utilização de algumas técnicas de síntese de pós. As características destes pós produzidos são fortemente dependentes do método de síntese escolhido e influenciam no processamento da cerâmica. As principais características que distinguem os métodos de síntese estão relacionadas com os cristallitos obtidos, que tem como principais características: tamanho, distribuição, forma, grau de aglomeração, composição química e pureza [41].

Metodologias não convencionais para a produção das cerâmicas eletroeletrônicas, como o método hidrotermal assistido por micro-ondas e síntese por ultrassom são tidos

como métodos alternativos ao método convencional (reação em estado sólido - RES). Diferentes técnicas de síntese e processamento são utilizadas para obter cerâmicas de SrTiO₃ [24,25]. A seguir são detalhados os principais métodos abordados na literatura.

2.4.1 Reação em Estado Sólido (RES)

A síntese por Reação em Estado Sólido (RES) é realizada iniciando a mistura dos precursores em proporções estequiométricas em um moinho de bolas. A mistura, em geral é feita em via úmida, na qual são controlados os parâmetros de velocidade de rotação do moinho, quantidade de meios de moagem e tempo de mistura uma vez que estes influenciam no tamanho e homogeneidade da distribuição do tamanho das partículas formadas [42]. Após a mistura o pó é seco, obtendo-se uma mistura física dos precursores [41].

A decomposição de sólidos ou reações químicas entre sólidos são referenciadas na literatura como calcinação. Geralmente, o tratamento requer altas temperaturas e longos períodos de tempo para completa cristalização da fase cerâmica [43]. Por esta razão verifica-se uma grande dificuldade na obtenção de pós finos obtidos pela reação em estado sólido, ou seja, a alta atividade destes pós com tamanhos de cristalitos inferiores a 1µm, ocasionam uma grande tendência de interação superficial favorecendo a formação de aglomerados. Como consequência, a formação de aglomerados irá influenciar de forma negativa a compactação uniforme do pó.

O pó pode ser compactado em um molde utilizando uma prensa uniaxial, uma prensa isostática, ou ainda empregando o uso de prensagem a quente. O processo de conformação por prensagem uniaxial é bastante utilizado para materiais cerâmicos devido ao baixo custo e elevada produtividade [44].

2.4.2 Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (MHT)

A precipitação de soluções químicas sob condições hidrotermal é conhecida há décadas como um método para síntese de pós finos de partículas cristalinas a partir de precursores óxidos [42]. O termo hidrotermal foi inicialmente utilizado pelo geólogo britânico, Roderick Murchison (1792 – 1871), o qual descreve o termo como a ação da água a elevados valores de temperatura e pressão que proporcionam mudanças na crosta terrestre com a formação de várias rochas e minerais [45].

A técnica hidrotermal tornou-se conhecida como uma maneira de simular condições naturais existentes na crosta terrestre e também para a síntese desses materiais em laboratórios. O sucesso dessa técnica pode ser atribuída ao rápido desenvolvimento de equipamentos para aplicações na síntese pelo método hidrotermal, e também pelo grande número de pesquisadores que têm contribuído para a compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos nesse processo [46].

Morey e Niggli definem a síntese hidrotermal como um método no qual precursores são submetidos à ação da água, a temperaturas, geralmente, acima da temperatura crítica da água (~370°C) em ambientes fechados com altas pressões [47].

Para aumentar a cinética de cristalização pode-se introduzir micro-ondas, na qual a combinação é conhecida como síntese hidrotermal assistida por micro-ondas [48].

O procedimento consiste no aquecimento dos precursores que podem ser sais, óxidos ou pós metálicos em uma solução ou suspensão. Esse aquecimento é realizado a partir da interação da solução com micro-ondas que apresentam valores de frequência próximos de 2,45 GHz. A energia destas micro-ondas são transferidas para a solução, contida em um vaso de reator, através da ressonância e relaxação que proporciona um rápido aquecimento [49]. Esse aquecimento gera uma expansão dos fluidos dentro do reator a qual gera o aumento de pressão que pode atingir valores de até 100MPa [50]. Comparada com outros processos de aquecimento, a metodologia que emprega as micro-ondas apresenta grande eficiência pois a transferência de energia acontece com incidência direta das micro-ondas sobre a amostra proporcionando altas taxas de aquecimento [51]. Como consequência, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é uma metodologia que se apresenta como uma rota alternativa para a obtenção de pós de cerâmicas avançadas produzindo partículas com formas e tamanhos controlados, em escala nanométrica [52].

2.4.3 Síntese por Ultrassom (USS)

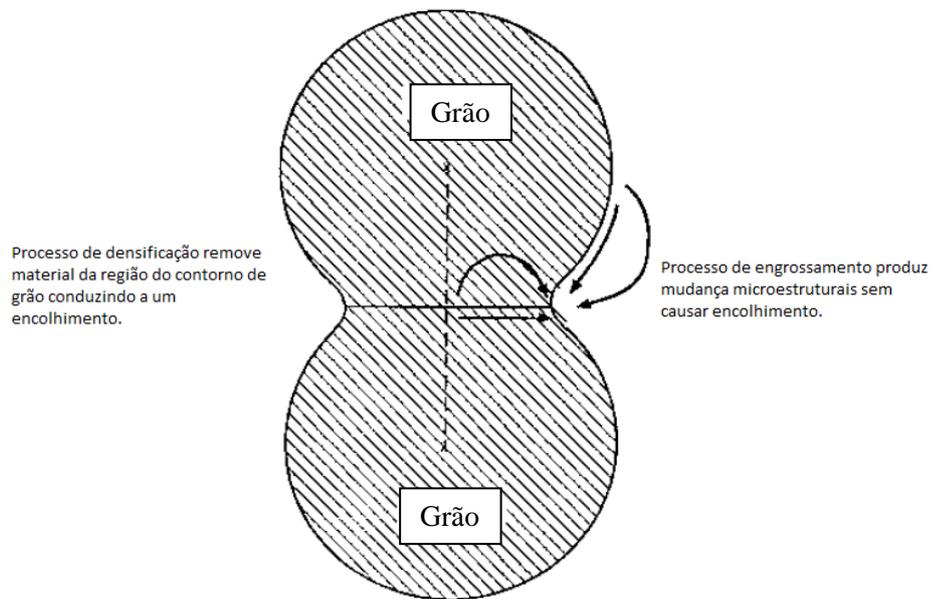
A síntese por ultrassom ocorre quando a solução ou suspensão é submetida à irradiação de ondas mecânicas de alta frequência (de 20kHz – 10MHz) [53]. Essa irradiação gera cavitações acústicas (formação, crescimento e colapso das bolhas) que é o mecanismo responsável pela quebra das ligações químicas dos precursores. No estágio de formação das bolhas ocorre uma difusão de vapor do soluto no volume da bolha até um volume máximo no qual ocorre o colapso, atingindo temperaturas extremamente

altas, variando de 5.000 a 25.000K [54]. Estas elevadas temperaturas, combinadas com altas taxas de resfriamento (da ordem de 10^{11} K/s), favorecem a nucleação e dificultam o processo de crescimento de partículas, sendo assim, uma técnica eficaz na obtenção de pós finos quimicamente homogêneos.

2.4.4 Sinterização Convencional (cS)

A sinterização é a redução da energia livre superficial do pó conformado. A redução da energia livre decorre do processo de difusão atômica no corpo de prova, proporcionando um fluxo de massa dos grãos para os poros, reduzindo-os ou eliminando-os. Como consequência verifica-se o aumento de resistência mecânica da amostra sinterizada em comparação com a amostra verde [41], sendo esse processo conhecido como densificação, e pode ser ilustrado pela Figura 9:

Figura 9 – Processo de densificação e engrossamento de grão.



FONTE: [41]

Na etapa de sinterização de materiais cerâmicos com propriedades ferroelétricas pode ocorrer a formação de defeitos, que nesse estágio dificilmente podem ser reduzidas ou eliminadas, tais como: distorções na rede cristalina que podem afetar a resistência mecânica, porosidade que comprometem a densidade, constante dielétrica e condutividade térmica.

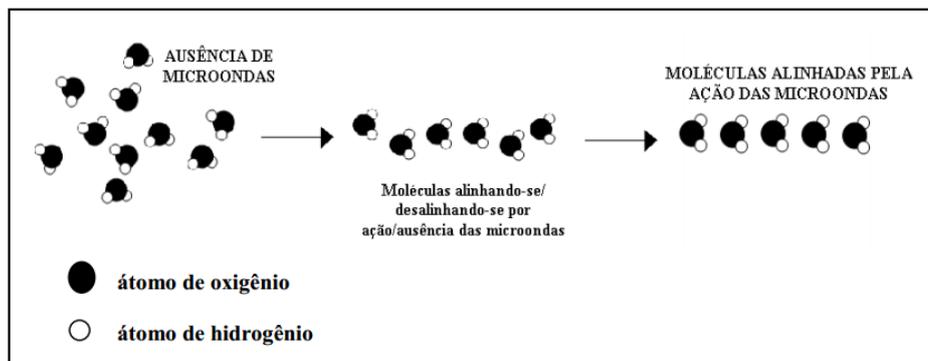
A cS apresenta duas desvantagens relacionadas com a temperatura e o tempo envolvidos no processo: (i) requer longos tempos de sinterização, implicando em altos gastos de energia [55], (ii) a temperatura de queima próxima a temperatura de fusão, que origina os mecanismos de difusão e os longos tempos favorecem o crescimento dos grãos. Como consequência a microestrutura resultante apresenta uma distribuição granulométrica heterogênea [56] prejudicando a reprodutibilidade dos parâmetros característicos da qualidade da amostra, no caso, propriedades térmicas, elétricas, dielétricas e termoelétricas.

2.4.5 Sinterização Híbrida usando Micro-ondas (MW)

A sinterização por micro-ondas (MW) se apresenta com uma técnica alternativa pois, o aquecimento não ocorre pela transferência de energia térmica na forma de irradiação/convecção, como é caracterizada na sinterização em forno convencional. A radiação eletromagnética gerada pelas micro-ondas possui comprimento de onda da ordem de 0,1 a 100cm e a frequência mais utilizada é 2450 ± 13 MHz (2,45GHz) usadas em fornos micro-ondas domésticos e recomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) [57].

Na sinterização por micro-ondas ocorre a absorção de radiação eletromagnética pela amostra proporcionando um aquecimento volumétrico que envolve a conversão de energia eletromagnética em térmica, de forma instantânea. O processo de aquecimento dos materiais com a interação com micro-ondas está relacionado com a capacidade de orientação dos dipolos sob campo elétrico, que são descritas como propriedades dielétricas [58], conforme Figura 10:

Figura 10 - Polarização de moléculas de água devido a interação com micro-ondas.



FONTE: [57]

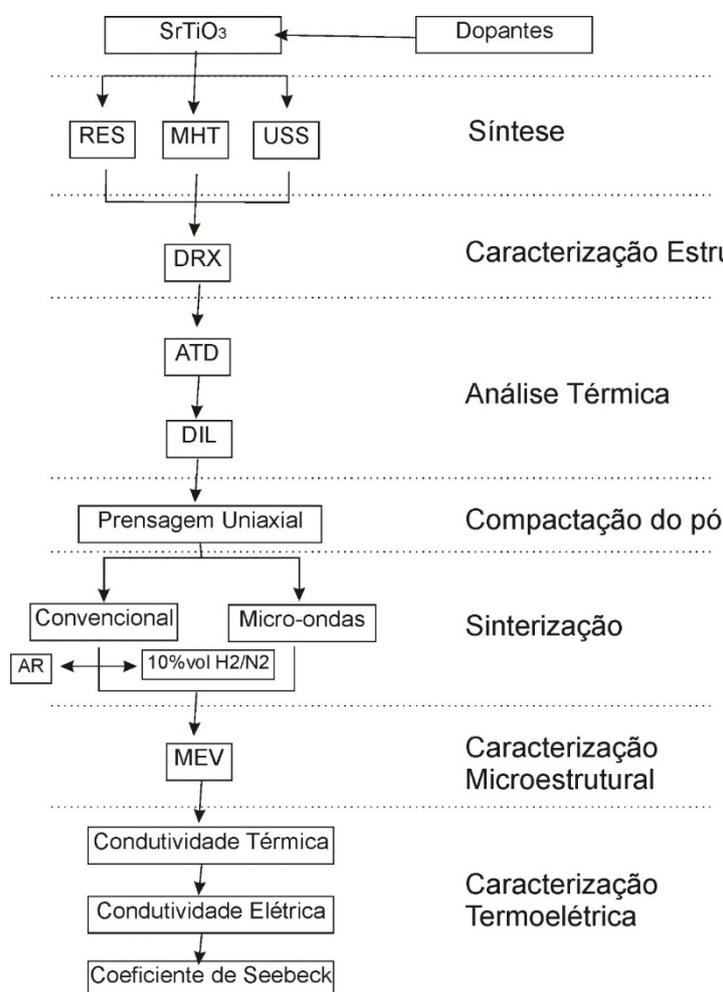
O uso de micro-ondas para sinterização é indicado quando se deseja obter um maior controle no crescimento de grão durante a sinterização, pois as altas taxas de aquecimento, de até 1.000K/min, diminuem o tempo de aquecimento e, conseqüentemente, o material fica submetido a altas temperaturas durante curtos períodos, em comparação com a sinterização em forno convencional resistivo [59–61].

A vantagem da sinterização por micro-ondas é a possibilidade de atingir altas temperaturas para sinterização. Além disso, pode-se utilizar materiais de alta perda dielétrica como substrato, que se aquecem com mais facilidade e através da condução térmica gera perdas menores de calor, proporcionando maior estabilidade na temperatura de sinterização na amostra.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pós cerâmicos de STO puro e dopados com elementos terras raras foram sintetizados através de reação em estado sólido (RES), hidrotermal assistido por micro-ondas (MHT) e por ultrassom (USS). Na Figura 11 é apresentada a sequência dos procedimentos experimentais utilizados considerando a síntese e caracterização dos pós, a obtenção e as caracterizações das amostras.

Figura 11 – Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados na produção e caracterização das amostras de STO puras e dopadas.



Fonte: Autor.

3.1 Síntese dos pós cerâmicos

3.1.1 Reação em Estado Sólido (RES)

Os precursores utilizados para a síntese por Reação em Estado Sólido foram SrCO₃ (97% - Vetec Química), TiO₂ (99,8% - Vetec Química), La₂O₃ (99,9% - Sigma-Aldrich), Nd₂O₃ (99,9% - Sigma-Aldrich). Os precursores foram misturados em proporções estequiométricas para a formação do SrTiO₃ (STO-RES), do Sr_{0,96}La_{0,04}TiO₃ (STO-04La-RES), do Sr_{0,96}Nd_{0,04}TiO₃ (STO-04Nd-RES) e do Sr_{0,96}La_{0,02}Nd_{0,02}TiO₃ (STO-02La02Nd-RES). Nessas proporções estequiométricas, as misturas foram realizadas em moinho de bolas, utilizando um frasco de polipropileno contendo água destilada com meios de moagem de zircônia durante 3,5h. Em seguida, o pó foi seco em estufa, ao ar, a 70°C por um período de 24h. Esses pós foram calcinados a 1000°C por 2h em um forno resistivo com atmosfera de ar.

3.1.2 Síntese não-convencional

3.1.2.1 Pó coprecipitado (CP)

Pós coprecipitados foram preparados com os precursores SrCO₃ (97% - Vetec Química), Ti(C₄H₉O)₄ (97% - Sigma-Aldrich), La₂O₃ (99,9% - Sigma-Aldrich) e Nd₂O₃ (99,9% - Sigma-Aldrich). Esses precursores, na proporção estequiométrica para a obtenção de SrTiO₃ (STO), Sr_{0,96}La_{0,04}TiO₃ (STO-04La), Sr_{0,96}Nd_{0,04}TiO₃ (STO-04Nd) e Sr_{0,96}La_{0,02}Nd_{0,02}TiO₃ (STO-02La02Nd), foram dissolvidos em uma solução ácida de HNO₃ (6M). Em seguida foi promovida a formação de precipitados por meio da adição de NH₄OH (10M), sob agitação e posteriormente, secos em estufa a 70°C durante 24h. Após a secagem, adicionou-se 50ml de água destilada ao pó e repetiu-se ciclos de 15min em uma centrífuga até atingir PH neutro. Esses pós obtidos foram chamados de pós coprecipitados (CP) e foram submetidos a dois processos de síntese diferentes, os quais são descritos a seguir.

3.1.2.2 Hidrotermal assistido por micro-ondas (MHT)

A síntese foi realizada adicionando o pó coprecipitado e seco a uma solução aquosa de KOH (10M) e esta mistura foi colocada em um reator de teflon selado que foi inserido em um forno de micro-ondas doméstico modificado pelo grupo GDMaF. O tratamento foi realizado durante 1 hora, a 120°C sob uma pressão endógena de 3 Bar. Após o resfriamento, a suspensão foi submetida a centrifugação com substituição da água em cada ciclo de precipitação até atingir pH neutro e, posteriormente foi seca a 70°C durante 24h em estufa, ao ar.

3.1.2.3 Síntese por Ultrassom (USS)

De modo semelhante ao realizado na síntese MHT, o pó coprecipitado foi adicionado a uma solução aquosa de KOH (10M) em um béquer vedado com plástico filme e submetido à irradiação de ultrassom (SONICS VC-505) com potência de 5W/ml durante 40 minutos. Decorrido 5 minutos, a suspensão atingiu 80°C e permaneceu nestas condições por mais 35 minutos. A suspensão foi submetida a uma centrífuga até pH neutro e, posteriormente, foi seca em estufa, ao ar, a 70°C, durante 24h.

3.2 Preparação das Cerâmicas

3.2.1 Prensagem das amostras

Os pós cerâmicos foram pesados em balança digital analítica de 4 casas decimais para separação de uma cota de aproximadamente 0,4g de massa para uma pastilha. Esse pó foi desaglomerado em um almofariz com auxílio de um pistilo, ambos de porcelana. Após essa etapa o pó foi submetido a uma peneira com tela de *nylon* e abertura de 300 mesh.

Com a quantidade de pó cerâmico desaglomerado para uma amostra, esse pó era inserido em um molde cilíndrico com diâmetro de 12mm. O molde foi submetido a uma prensa hidráulica uniaxial com pressão de 108MPa.

3.2.2 Sinterização Convencional (cS)

As pastilhas a verde foram sinterizadas em um forno convencional modelo Carbolite HTF1800. As amostras de titanato de estrôncio puro e dopadas com elementos terras raras foram submetidas a temperatura indicada pelo ensaio de dilatométrica (DIL), com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de permanência na temperatura de sinterização de 1h.

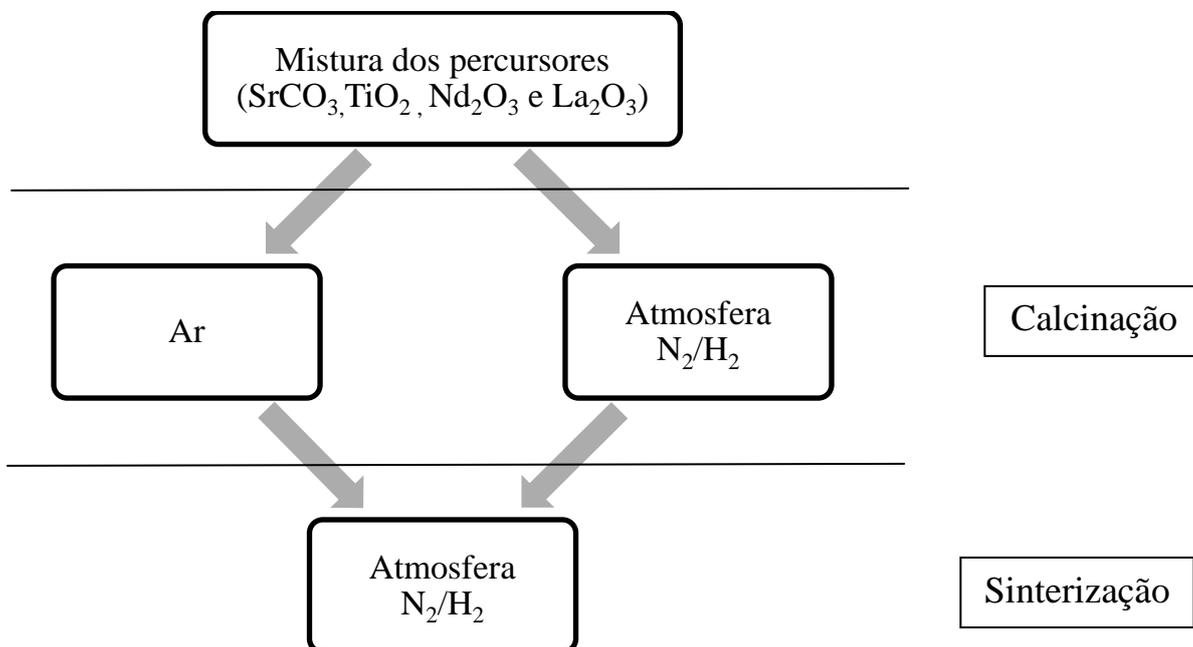
3.2.3 Sinterização por Micro-ondas (MW)

As pastilhas a verde foram sinterizadas em forno micro-ondas nas mesmas temperaturas indicadas na análise dilatométrica. A taxa de aquecimento foi de 1000°C.min⁻¹ enquanto que o tempo de permanência nessa temperatura foi de 30minutos.

3.2.4 Procedimentos de amostras com atmosfera controlada

Pesquisas recentes em termoeletrônicos indicam que a síntese de materiais termoeletrônicos do tipo-n em atmosferas redutoras apresentam melhores propriedades termoeletrônicas, devido a geração de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio[68–70]. Para avaliar a capacidade de inserção de defeitos e as contribuições proporcionadas por elas nas propriedades das amostras de titanato de estrôncio foram realizados dois procedimentos, conforme Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma para comparação da influência da atmosfera redutora nas etapas de calcinação e sinterização das cerâmicas SrTiO₃ (RES) puras e dopadas.



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 12 a atmosfera redutora foi utilizada em duas etapas: calcinação e sinterização. Foi adotado como referência para as amostras calcinadas ao ar e sinterizadas em atmosfera redutora com STO-AR-ATM e para amostras calcinadas e sinterizadas em atmosfera redutora em STO-ATM-ATM.

No processo de calcinação das amostras de STO pura e dopadas, os pós cerâmicos foram inseridos em cadinhos de alumina em um forno resistivo (EDG F1800) com fluxo de gás 10% volH₂/N₂, durante todo o processo, isto é, da taxa de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 1000°C com tempo de patamar de 2 horas e taxa de resfriamento de 20°C/min. O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras calcinadas ao ar, porém sem fluxo de gás.

O processo de sinterização foi realizado no DIL 402PC da Netzsch que possui uma câmara interna no formato cilíndrico que excede em alguns milímetros o diâmetro da pastilha. Com isso, a quantidade de gás a ser utilizada foi bastante reduzida, e um controle de temperatura bastante sensível devido à proximidade do sensor de temperatura e a pastilha cerâmica. As amostras foram submetidas as temperaturas de sinterização obtidas pelos ensaios dilatométricos das cerâmicas ao ar.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de raio-X (DRX)

A difração de raio-X (DRX) foi utilizada com objetivo de confirmar a presença da fase cristalina de SrTiO₃ e também identificar possíveis fases secundárias, quando presentes. A caracterização foi realizada utilizando um equipamento da Panalytical modelo X'Pert Pro o qual emprega a geometria de Bragg-Bretanno com anôdo de CuK α a 30kV e 30mA. Foram realizadas varreduras de 20,00° a 80,00° com velocidade do goniômetro de 0,04°/s, a temperatura ambiente.

Os espectros obtidos foram analisados por meio do aplicativo X'Pert High Score Plus, a partir do qual os picos foram comparados com os picos característicos da estrutura cristalina do SrTiO₃, com referência nº 35-0734 JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

O tamanho de cristalito (L_c) foi calculado com a equação de Scherrer (Eq. 16) a partir dos dados de cada espectro de Raio-X [62].

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

onde k corresponde ao fator de forma, λ comprimento de onda da radiação utilizada, β a largura a meia-altura do pico de difração (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) e θ é o ângulo do pico de difração analisado.

O tamanho da célula unitária foi calculado a partir dos espectros obtidos a partir da lei de Bragg, de acordo com a Eq. 17 [63].

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (17)$$

Sendo d a distância entre planos paralelos, θ o ângulo de incidência dos raios-X em relação aos planos, n um número inteiro que representa a ordem de refração, da qual utilizou-se a ordem 1 e λ é o comprimento da radiação incidente, que neste caso tem 1,5406 Å [64].

3.3.2 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG)

A Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG) dos pós foram realizadas para os pós precursores e aos obtidos por mistura de óxidos e via CP. As medidas foram realizadas no equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter®, com temperatura entre 50°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, ao ar.

3.3.3 Dilatometria (DIL)

A dilatometria é uma técnica de caracterização importante na determinação de parâmetros de sinterização como tempo e temperatura ideais para a densificação dos pós. Tempo e temperatura ideais são tidos como aqueles para os quais o compactado apresenta a maior taxa de retração dimensional e, por consequência, determina-se o tempo e a temperatura para os quais verifica-se a maior taxa de densificação do corpo cerâmico. Por isso tais parâmetros são objeto de estudo, uma vez que, o ajuste da combinação tempo - temperatura adequada leva à produção de cerâmicas densas.

A caracterização foi realizada em discos cerâmicos produzidos a partir dos pós obtidos pelo método RES. As amostras obtidas por rotas químicas não foram submetidas a análise de dilatometria devido a dificuldade de remoção de amônia (base utilizada para precipitação dos íons) sem a utilização de uma centrífuga, equipamento esse que foi adquirido e utilizado para análises elétricas.

O equipamento utilizado foi o DIL 402 da Netzsch com haste horizontal exercendo uma força de 0,015N sobre o diâmetro de uma amostra a verde, preparada conforme tópico 3.5-Preparação das Cerâmicas.

Iniciamente, ensaios de aquecimento, foram realizados entre 50°C e 1600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min para a determinação da curva de retração do diâmetro versus temperatura, para cada composto estudado. Com o uso do aplicativo, próprio do equipamento, é realizado o cálculo da derivada desta curva, obtendo-se assim as curvas

de $\frac{d(L/L_0)}{dT}$ para os compostos estudados. De posse destas curvas são determinadas

as temperaturas de sinterização dos compostos estudados.

Para a determinação do tempo de sinterização, cada amostra foi mantida durante um intervalo de tempo mínimo de 4 horas após estabilizar a retração linear com objetivo

de garantir a retração máxima da amostra na temperatura de sinterização determinada previamente, no ensaio de aquecimento. Estas análises de dilatométrica foram realizadas de acordo com as especificações da ASTM [65].

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os pós cerâmicos foram submetidos a análise de MEV com objetivo de observar a morfologia e a distribuição dos tamanhos de partículas. Para observar a microestrutura das cerâmicas sinterizadas, as superfícies foram lixadas, polidas e submetidas a um ataque térmico na temperatura de 1000°C no forno micro-ondas para revelar o contorno dos grãos. Com isso, foi possível avaliar a morfologia, distribuição e tamanhos de grãos [66]. As análises foram realizadas com MEV Zeiss EVO15MA e por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da Bruker XFlash 6|10, para uma análise semi-quantitativa da estequiometria das amostras.

A média dos tamanhos de grãos foram estimadas pelo método dos interceptos lineares utilizando o aplicativo *ImageJ* [67], analisando mais de 50 grãos obtidos a partir da análise das microscopias.

3.3.5 Densidade Geométrica das cerâmicas

A densidade geométrica de um material é definida pela razão da sua massa pelo volume. As dimensões para o cálculo do volume dos discos cerâmicos, são: diâmetro (φ) e espessura (e) que foram obtidas com um paquímetro de resolução 0,02mm e faixa de medição de 0 – 150mm. O volume dos discos são calculados, pela Eq. 18:

$$V = \pi \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 e \quad (18)$$

Para determinação da massa foi utilizado uma balança digital com 4 dígitos de precisão. O procedimento para obtenção da densidade geométrica foi realizada em duas etapas: (i) após a compactação dos materiais, sendo considerado a cerâmica verde e (ii) após a sinterização da amostra.

Na densidade a verde (i) foi realizada para verificar a compactação das amostras,

sendo o ideal a densidade superiores a 50% da densidade teórica, e as que apresentavam valores inferiores a 40% eram descartadas.

Na densidade geométrica (ii) as amostras eram comparadas com a densidade teórica do SrTiO₃ e as dopadas com as densidade calculadas através do parâmetro de rede obtidos pelo DRX e pela massa molar da amostra dopada com elementos terras raras.

3.3.6 Caracterizações Termoelétricas

Para as caracterizações termoelétricas as cerâmicas foram submetidas a um processo de lixamento e polimento para uniformizar a espessura dos discos cerâmicos e manter o paralelismo entre as faces. Alguns procedimentos específicos foram realizados nas pastilhas cerâmicas em virtude de cada caracterização:

- (i) Para a caracterização térmica: as amostras foram pintadas com um *spray* de tinta de grafite, o que enegrece as faces, para melhor absorção dos pulsos de energia na amostra (conforme especificado pelo fabricante do equipamento)
- (ii) Para a caracterização elétrica e coeficiente de Seebeck depositou-se uma camada de tinta prata nas faces da amostra para estabelecer os contatos elétricos entre a amostra e o porta-amostra do aparato experimental, conforme apresentado na Figura 13.

3.3.6.1 Caracterização Térmica

A determinação da condutividade térmica das pastilhas cerâmicas sinterizadas foi realizada no LFA457 (*Laser Flash Apparatus*) MicroFlash da Netzsch. Durante o procedimento de caracterização, a face inferior da amostra é aquecida a partir da emissão de um pulso de energia, que neste caso é fornecido por um pulso de um feixe de *laser*. A propagação dessa energia térmica para a face superior é acusada por um aumento de temperatura a qual é registrada por um detector de radiação infravermelha.

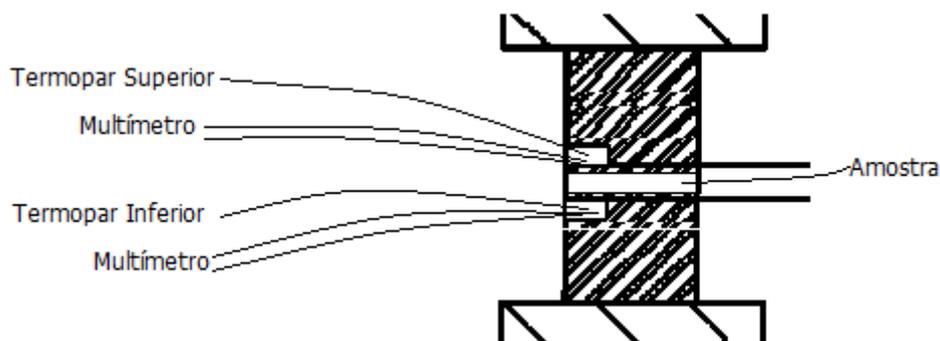
As análises foram realizadas com atmosfera de nitrogênio (conforme instruções do fabricante do equipamento) em diferentes temperaturas iniciando em 50°C com passo de 50°C até a temperatura de 800°C. O sensor para detecção dos pulsos de energia foi o

de antimônio de índio (InSb).

3.3.6.2 Caracterização Elétrica (DC)

Os discos cerâmicos foram caracterizados quanto às suas propriedades elétricas utilizando um sistema de medida, constituído por um multímetro 34461A da Agilent com $6^{1/2}$ de precisão e por um forno convencional (resistivo) que permite a realização das caracterizações entre a temperatura ambiente e 1000°C . O controle de temperatura do forno é realizado por três controladores de potência CNT-400 da Incon[®]. Um deles controla a temperatura da face superior da amostra, outro controla a temperatura da face inferior e o terceiro controlador é utilizado para fazer a leitura do ambiente interno do forno, no qual está inserida a amostra. A Figura 13 mostra uma representação esquemática da disposição da amostra e localização dos termopares, ilustrando mais detalhadamente o sistema de caracterização elétrica utilizado.

Figura 13 - Representação da disposição da amostra e termopares no interior do forno para a medição de resistividade.



Fonte: Autor.

A amostra é inserida entre os dois eletrodos do porta-amostra (Figura 13), feitos em Inconel e uma corrente é aplicada à amostra. Os valores da corrente são ajustados automaticamente pelo multímetro dependendo da resistência elétrica da amostra. As condutividades elétricas foram medidas com a mesma temperatura da face superior e inferior dentro de uma tolerância de 1°C . Essa medida é realizada com a aplicação de uma corrente elétrica utilizando também o sistema de compensação de resistência do sistema pelo método de medição por quatro fios.

O multímetro faz a leitura da resistência e o cálculo da condutividade elétrica (σ) é obtida de acordo com a Eq. 19.

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (19)$$

onde R é a resistência elétrica, A é a área de secção transversal e l a espessura da amostra.

3.3.6.3 Caracterização do Coeficiente de Seebeck

A caracterização do coeficiente de Seebeck foi realizada por meio da medida da diferença de potencial gerada entre as faces das amostras quando submetidas a um gradiente de temperatura. Para tanto, o material foi submetido a um gradiente de temperatura de 5°C entre suas extremidades e a temperatura foi registrada pelos termopares. As medidas foram realizadas utilizando o mesmo aparato apresentado na Figura 13, no entanto, o multímetro é ajustado para realizar medidas de voltagem. Para o cálculo do coeficiente de Seebeck foi utilizada a Eq.20:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (20)$$

As medidas foram realizadas em vácuo para minimizar os efeitos de oxidação nos componentes eletrônicos. A faixa de temperatura avaliada foi 35 a 600°C.

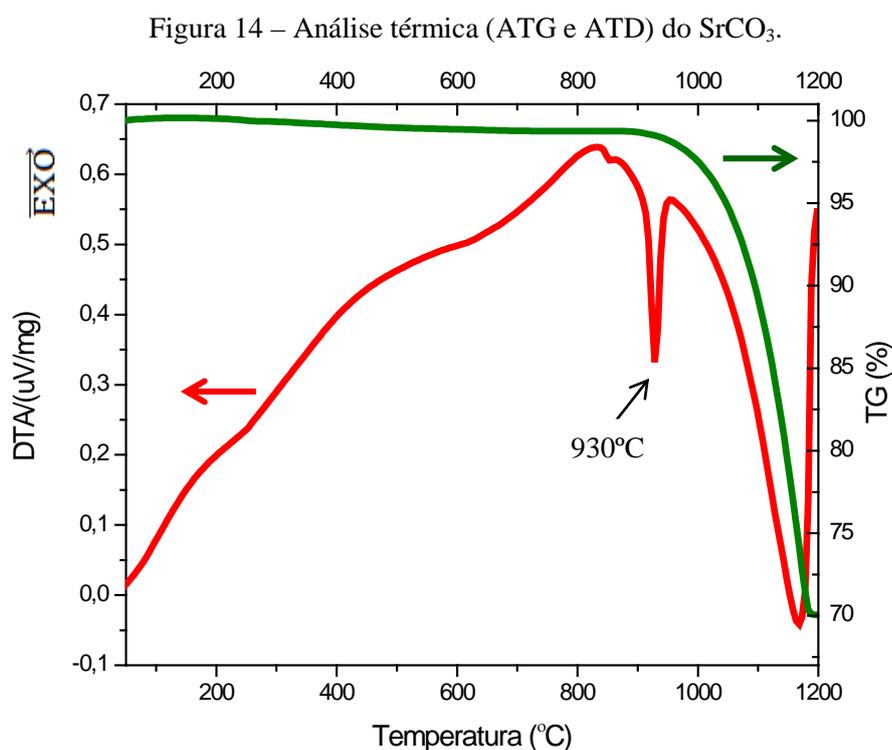
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, comparando as diferentes técnicas de síntese e métodos de sinterização e suas respectivas propriedades.

4.1 Pó cerâmico a base de SrTiO₃

4.1.1 ATG/ATD dos pós obtidos por RES

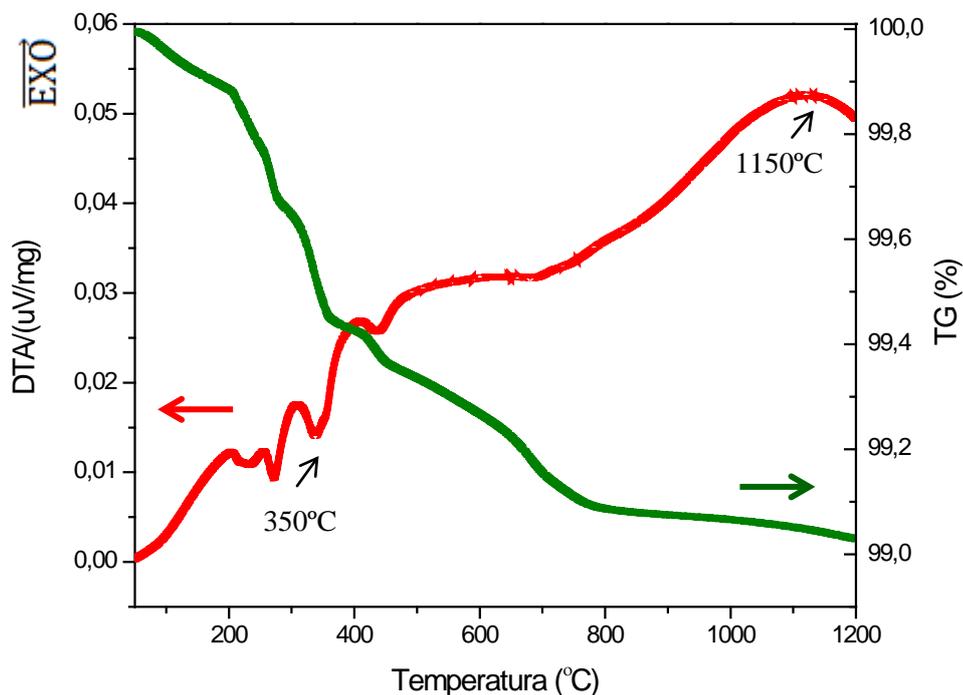
Com o objetivo de avaliar o comportamento térmico dos pós cerâmicos obtidos pela RES foram feitas análises ATG e ATD dos precursores do titanato de estrôncio, SrCO₃ e TiO₂, conforme Figura 14 e 15, respectivamente.



Fonte: Autor.

Na Figura 14, observa-se um pico endotérmico a 930°C para o qual é atribuída a mudança de estrutura ortorrômbica (*Pbnm*) para a cúbica (*Pm3m*) do carbonato de estrôncio [71]. Nota-se também que a 1180°C a variação de massa é estabilizada após uma redução de 30% da massa inicial devido à decomposição do CO₂ (SrCO₃ → SrO + CO₂).

Figura 15 –Análise térmica do precursor TiO_2 .



Fonte: Autor.

Na Figura 15, observa-se um pico endotérmico a 350°C característico da desidratação do material [72]. O TiO_2 existe em três fases cristalinas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico) sendo a última a fase mais instável a temperatura ambiente. O TiO_2 encontra-se na fase anatase e transforma-se na fase rutilo em altas temperaturas, em torno de 1150°C [73]. A perda de massa ocorre devido à liberação de umidade da amostra e material orgânico absorvido pela superfície das partículas [74].

As curvas de ATD e ATG, Figura 16, apresenta-se da mistura dos precursores do STO obtida pelo método de RES. Observa-se inicialmente que há uma perda de massa de aproximadamente 1,5% até a temperatura de 400°C referente à perda de umidade da amostra e de material orgânico residual do frasco de moagem. No gráfico de ATD, observa-se um pico endotérmico a 930°C para o qual é atribuída a mudança de estrutura do carbonato de estrôncio [71]. A temperatura de 1150°C caracteriza a reação exotérmica na qual ocorre a completa liberação de CO_2 e a formação de SrTiO_3 , como é apresentado na Eq. 18 [75], onde A representa a dopagem no sítio-A do elemento terra-rara.

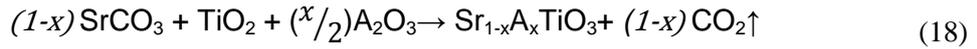
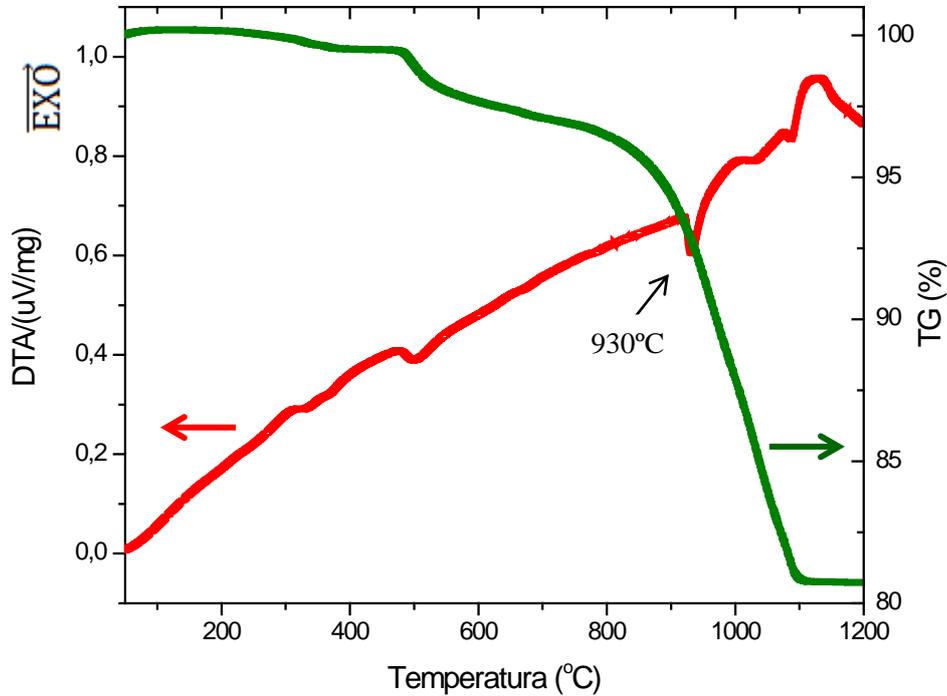


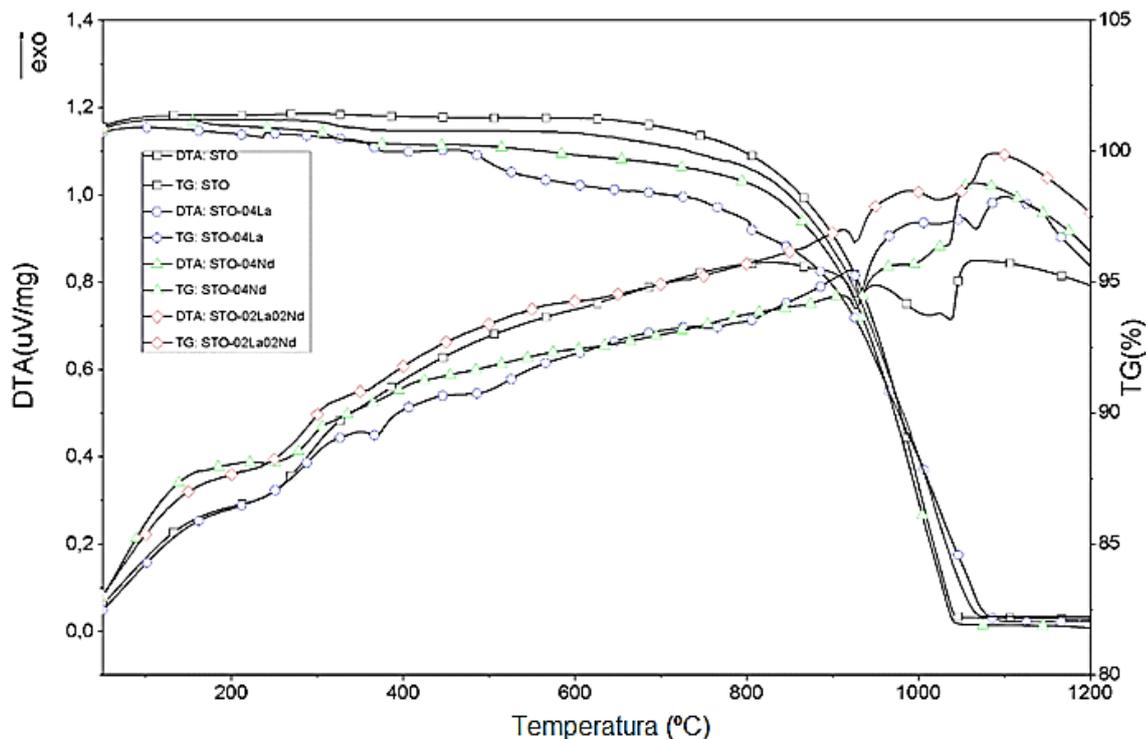
Figura 16 – Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do pó de SrTiO₃ obtido a partir do método RES.



Fonte: Autor.

Na Figura 17, são apresentadas as análises térmicas (ATG e ATD) dos pós-cerâmicos de STO puro e dopado com terras raras (STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd) obtidos pela rota convencional. Observa-se que a dopagem não apresentou mudanças significativas no comportamento termoquímico dos pós e, conseqüentemente, a temperatura de calcinação foi a mesma já determinada para o STO, 1000°C.

Figura 17 – Análise térmica dos pós-cerâmicos de titanato de estrôncio puro e dopados com terras raras, obtidos a partir do RES.

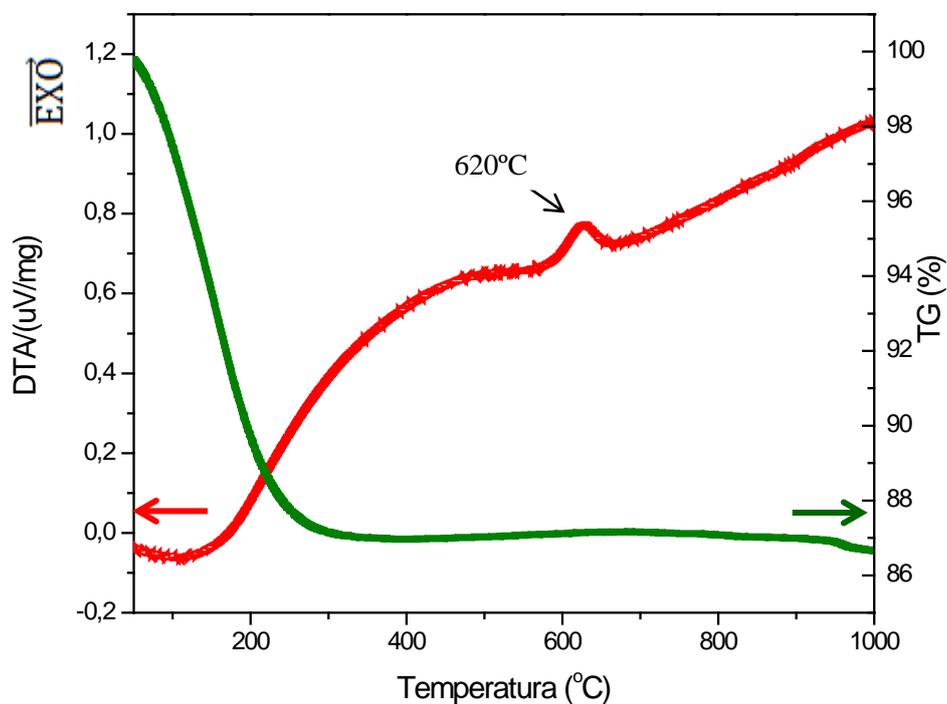


Fonte: Autor.

4.1.2 ATG/ATD dos pós coprecipitados

Para avaliar as reações e possíveis mudanças de fases ocorridas nos pós cerâmicos em função da temperatura, foram realizadas medidas de ATG e ATD dos precursores após a precipitação com NH_4OH , ou seja, pós coprecipitados e secos em estufa, ao ar. As Figuras 18 e 19 apresentam as análises térmicas dos precursores dos pós coprecipitados obtidos: butóxido de titânio e carbonato de estrôncio, respectivamente.

Figura 18 – Análise térmica ATG e ATD do pó coprecipitado obtido a partir do $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$.

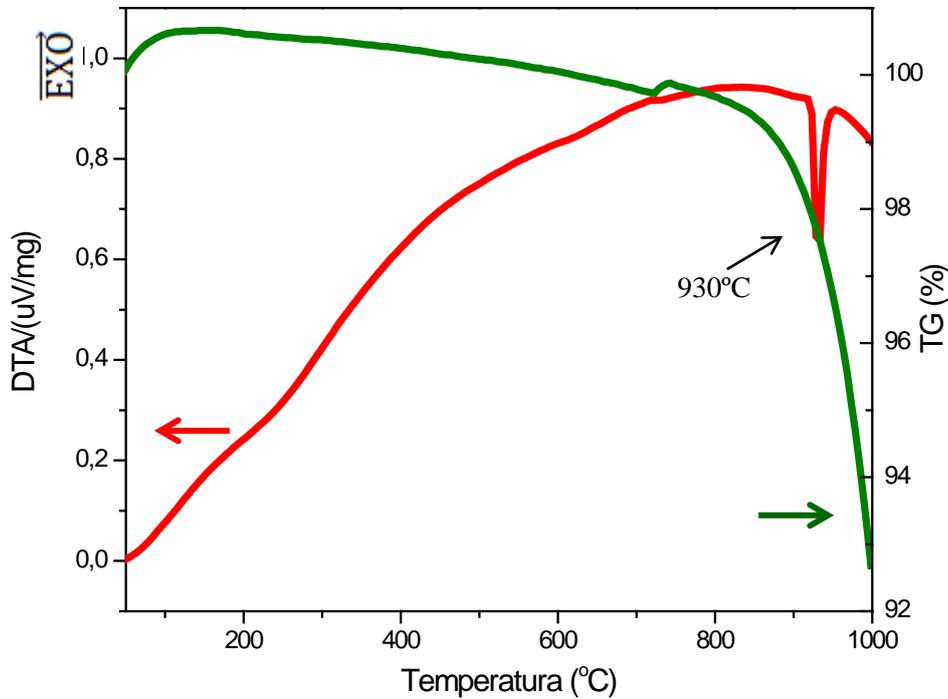


Fonte: Autor.

O butóxido de titânio quando solubilizado em ácido nítrico tem suas ligações rompidas, e em consequência é formado o dióxido de titânio hidratado, etapa essa que antecede a precipitação com amônia. Desse modo, observa-se na Figura 18, que após a desidratação do dióxido de titânio, verificada até 300°C, também se observa a estabilização na perda de massa. O TiO_2 que encontra-se na fase anatase, sendo que esta é a fase mais estável quando presente como partículas de tamanhos nanométricos sofre a 620°C uma transformação de fase do TiO_2 anatase para rutilo [76,77].

Na Figura 19 é observado um pico endotérmico à 930°C que também foi identificado na análise térmica do precursor na Figura 14 (SrCO_3). Esse pico é atribuído à mudança estrutural da fase ortorrômbica ($Pbnm$) para a cúbica ($Pm3m$) [71]. A perda de massa de 810 a 1000°C é referente à decomposição do carbonato de estrôncio [78].

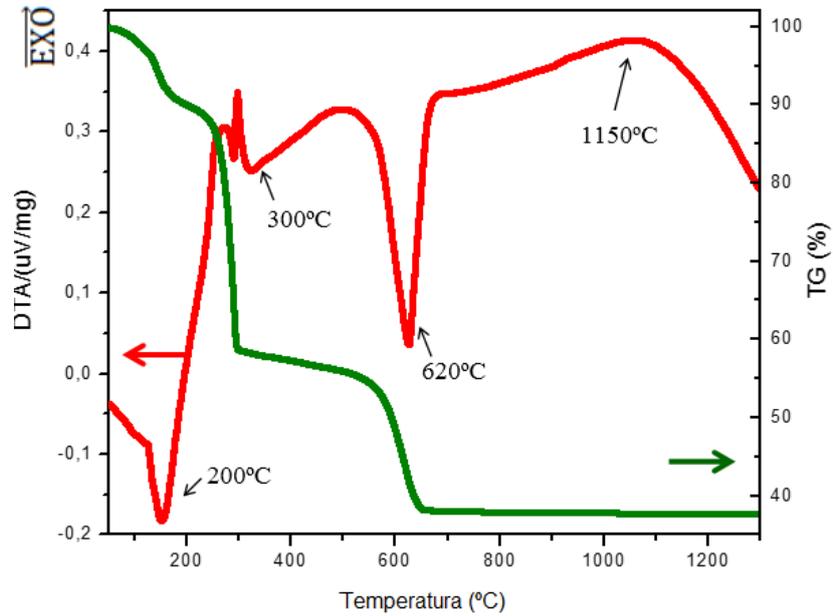
Figura 19 – Análise térmica (TG e ATD) do pó de carbonato de estrôncio (SrCO_3) coprecipitado.



Fonte: Autor.

A Figura 20 apresenta a análise de DTA, nota-se que até 200°C há uma perda de massa referente à perda de água ligada. Posteriormente, nota-se um pico endotérmico próximo de 200°C devido a perda de umidade da amostra. A desidratação do nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ocorre a 300°C, sendo que esse foi formado a partir da dissolução do carbonato de estrôncio (SrCO_3) em ácido nítrico (HNO_3). A decomposição do $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ em óxido de estrôncio (SrO) ocorre a partir de 565°C caracterizado por um pico endotérmico [79].

Figura 20 – Análise térmica TG e ATD do pó de STO coprecipitado.



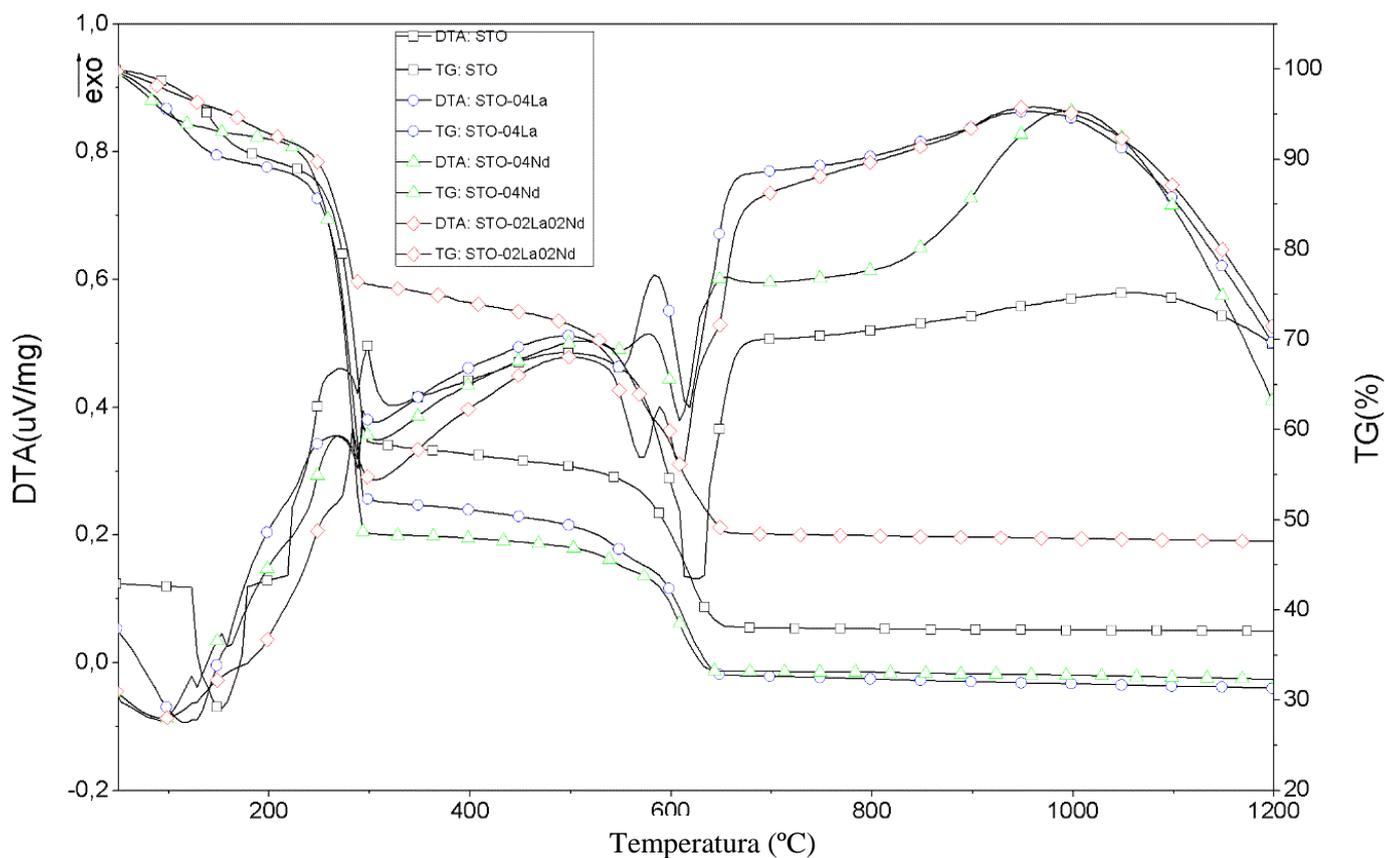
Fonte: Autor.

A formação de STO ocorre a 1150°C caracterizado por um pico exotérmico, de acordo com a Eq. 19:



As análises térmicas do STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd coprecipitados são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Análise térmica dos pós co-precipitados de titanato de estrôncio puro e dopados com terras raras.



Fonte: Autor.

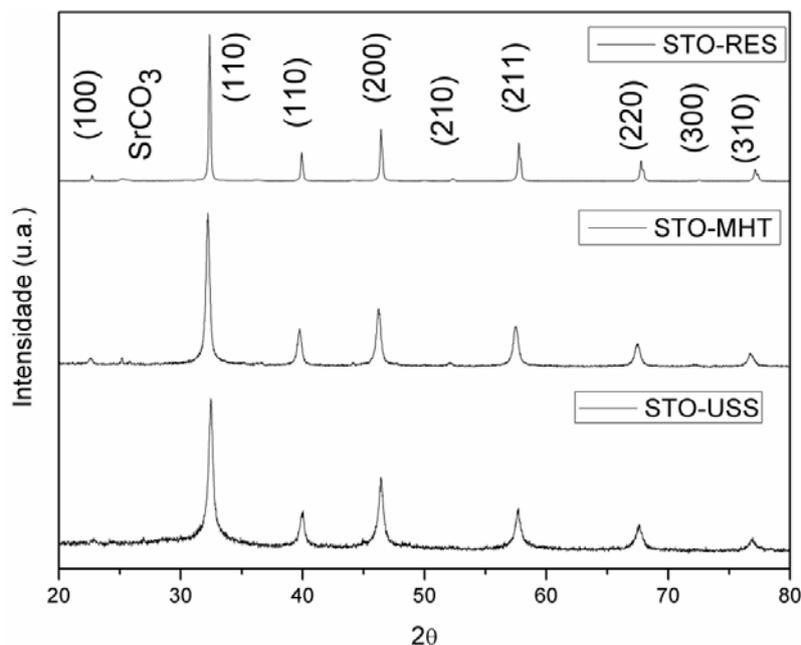
Na Figura 21, nota-se que a dopagem não alterou significativamente os resultados da análise térmica dos pós cerâmicos. Observa-se apenas variações na intensidade dos picos característicos das reações endotérmicas e exotérmicas. Nota-se também uma variação na perda de massa, porém com o mesmo comportamento já observado para o STO (CP).

4.1.3 Análise estrutural por difração de raios-X (DRX)

As análises estruturais realizadas por DRX foram realizadas para obter a confirmação das fases cristalinas formadas após a síntese dos pós obtidos por meio das rotas RES, MHT e USS (Figura 22). Os picos característicos da fase de titanato de

estrontício foram identificados de acordo com o padrão JCPDS nº 35-0734 [80], confirmando a presença da fase cristalina de titanato de estrôncio.

Figura 22 – Difratogramas de raios-X dos pós de STO obtido pelas rotas RES, MHT e USS.

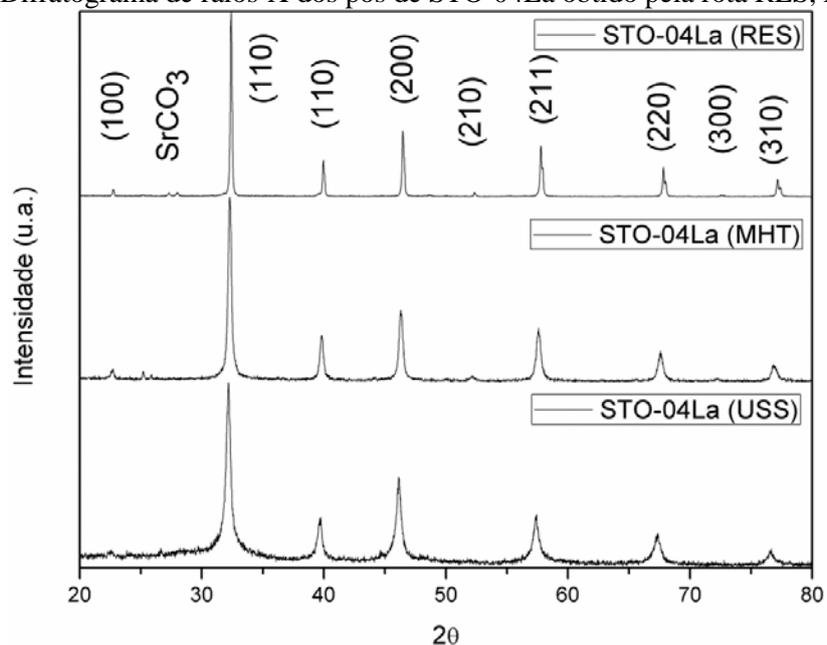


Fonte: Autor.

A partir da Figura 22 foi possível identificar os picos característicos do STO, sintetizado pelas três rotas. No entanto, nos difratogramas obtidos para os pós RES e MHT observa-se a presença de uma fase espúria, $2\theta = 27,00^\circ$, identificada como sendo do precursor SrCO_3 . Através do cálculo de Scherrer também é possível identificar que os pós que apresentam os picos com maior largura na meia altura (FWHM) são aqueles que apresentam menores tamanhos de cristalitos.

A Figura 23, apresenta os difratogramas de raios-X dos pós de STO dopados com 4% em mol de lantânio. Observa-se os mesmos picos identificados na Figura 23 confirmam a presença da fase de titanato de estrôncio. Também se observou um pequeno pico referente à presença da fase espúria de SrCO_3 para os pós RES e USS.

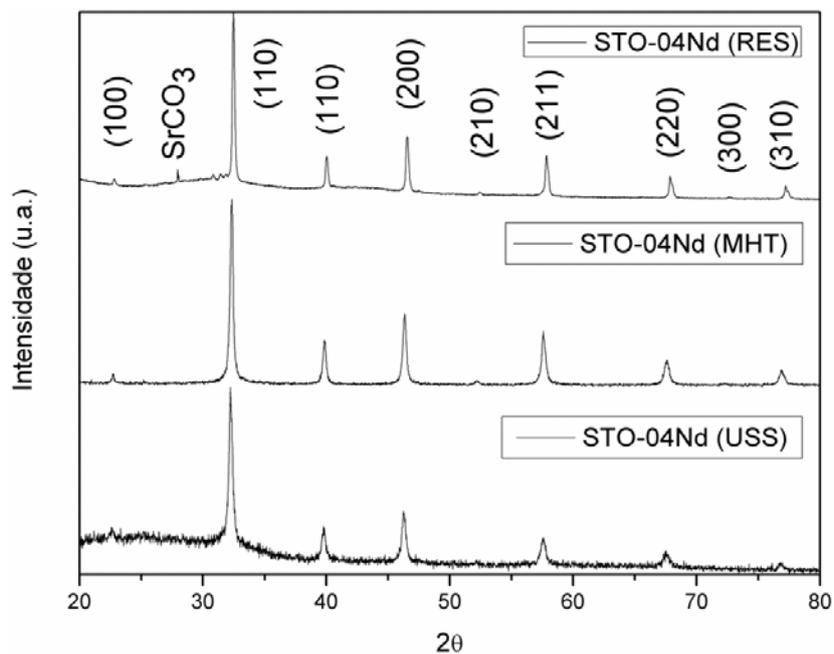
Figura 23 – Difratoograma de raios-X dos pós de STO-04La obtido pela rota RES, MHT e USS.



Fonte: Autor.

Na Figura 24, o difratograma de raio-X apresenta os picos característicos dos pós de titanato de estrôncio obtidos por: RES, MHT e USS dopados com Nd^{3+} . Nota-se que a presença da fase espúria atribuída ao carbonato de estrôncio apenas no STO-04Nd-RES.

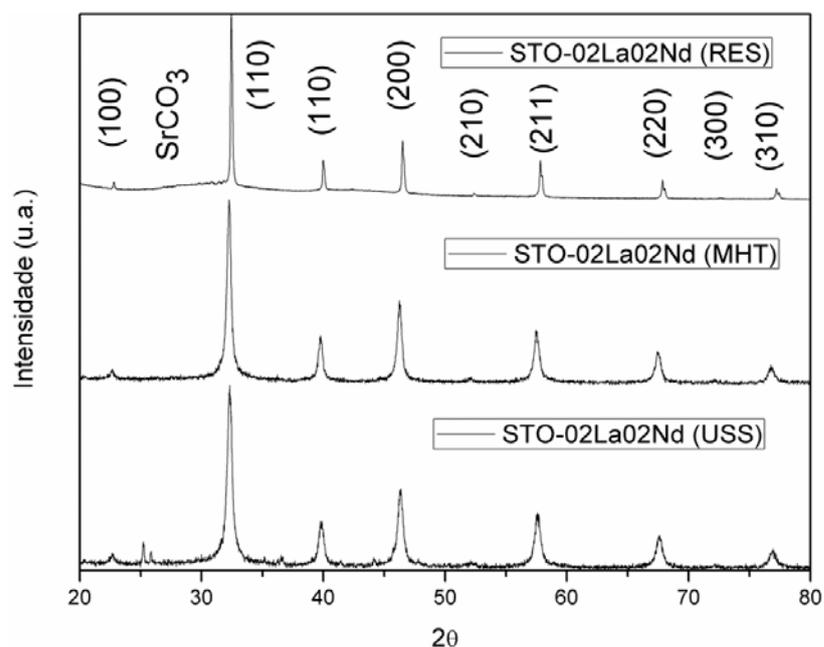
Figura 24 - Difratoogramas de raio-X dos pós de STO-04Nd obtido pela rota RES, MHT e USS.



Fonte: Autor.

A Figura 25 apresenta os DRXs dos pós de STO dopados com La^{3+} e Nd^{3+} . Observa-se que a fase cristalina do titanato de estrôncio foi obtida nas três rotas de síntese. Porém, nota-se a presença de uma fase espúria de carbonato de estrôncio no pó obtido por meio da síntese por ultrassom.

Figura 25 - Difratoogramas de raios-X dos pós de STO-02La02Nd obtidos pela rota RES, MHT e USS.



Fonte: Autor.

4.1.4 Parâmetros de rede e tamanho de cristalito dos pós cerâmicos

Para a determinação da densidade calculada dos compostos, os parâmetros de rede dos pós cerâmicos foram calculados a partir da Eq. 5, tendo como base para os cálculos os planos (100), (110), (111) e (200). Na Tabela 1 são apresentados os valores dos parâmetros de rede (a) calculados para os pós produzidos pelos diferentes métodos de síntese: RES, MHT e USS.

Tabela 1 – Parâmetro de rede para dos pós cerâmicos STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd obtidos por RES, MHT e USS.

	Parâmetro de rede, a (Å)		
	RES	MHT	USS
STO	$3,91 \pm 0,01$	$3,93 \pm 0,01$	$3,93 \pm 0,01$
STO-04La	$3,89 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$	$3,93 \pm 0,01$
STO-04Nd	$3,89 \pm 0,01$	$3,91 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$
STO-02La02Nd	$3,90 \pm 0,01$	$3,93 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$

Os valores dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas obtidas a partir das caracterizações dos pós cerâmicos não apresentaram alterações significativas quando comparados entre as técnicas de síntese RES, MHT e USS. Contudo, o STO dopado com lantânio tem um tamanho de célula unitária menor que o STO puro, isso pode ser devido ao raio atômico do lantânio ser menor que o do estrôncio [77]. O mesmo efeito é observado comparando os resultados do pó STO-04La e STO-04Nd, pois o raio atômico do lantânio é maior que o do neodímio. O STO-02La02Nd apresenta um tamanho de célula unitária intermediária dentre os pós cerâmicos apresentados na Tabela 1, entretanto, ainda menores que o STO-puro devido aos dopantes terem raios atômicos inferiores ao do estrôncio.

Além do tamanho da célula unitária, calculada através da equação de Bragg, também foi analisada a variação no tamanho de cristalito dos pós cerâmicos obtidos pelas diferentes metodologias de sínteses e para as dopagens com terras raras. Este estudo foi feito com o auxílio da Equação de Scherrer (Eq. 16). Os valores calculados para os tamanhos de cristalito, para as diferentes técnicas de síntese são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Tamanho de cristalito para os pós cerâmicos obtidos por diferentes métodos de sínteses.

	Tamanho de cristalito (nm)		
	RES	MHT	USS
STO	255 ± 36	181 ± 5	139 ± 15
STO-04La	252 ± 51	179 ± 4	137 ± 20
STO-04Nd	213 ± 28	195 ± 9	143 ± 2
STO-02La02Nd	274 ± 37	151 ± 12	136 ± 7

O tamanho de cristalito apresenta uma redução significativa quando o pó é sintetizado a partir de rotas não convencionais, sendo a síntese por ultrassom a mais adequada para obter pós com menores tamanhos de partículas.

Nos pós de titanato de estrôncio dopado com lantânio observa-se uma redução no tamanho de cristalito. Com este resultado pode se presumir que este material seria um potencial candidato para ser utilizado como um termoeletrico, pois um aumento na condutividade elétrica (σ) deste material é esperado devido ao aumento na massa efetiva (m^*) e a distorção da célula unitária como resultado das diferenças entre os raios atômicos do lantânio e estrôncio. No STO-04Nd observa-se o mesmo efeito, porém menos intenso se comparado ao efeito observado para a dopagem com lantânio.

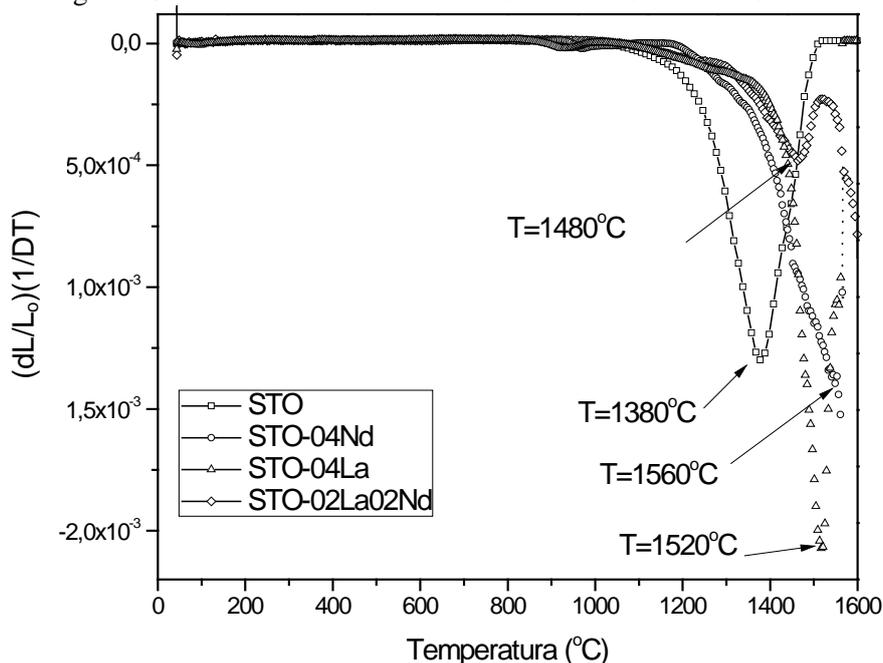
A dopagem do STO com La^{3+} e Nd^{3+} apresentaram um tamanho de cristalito maior que aqueles obtidos para os pós RES quando comparados com as rotas não convencionais. Em suma, as rotas não convencionais representam alternativas promissoras para a obtenção de pós com tamanhos de cristalito inferiores aos obtidos na rota convencional.

4.2 Pastilhas cerâmicas de STO puro e dopado com terras raras

4.2.1 Dilatometria das pastilhas cerâmicas

Os pós cerâmicos compactados em formato de pastilhas foram submetidos às análises de dilatometria com o objetivo de identificar a temperatura e o tempo de maior retração na etapa de sinterização de cada composição de STO estudada. Para determinar a temperatura de sinterização foi avaliada a derivada de primeira ordem da retração da amostra em função da temperatura, de acordo com a Figura 26.

Figura 26 – Derivada da curva de dilatometria das cerâmicas à verde.



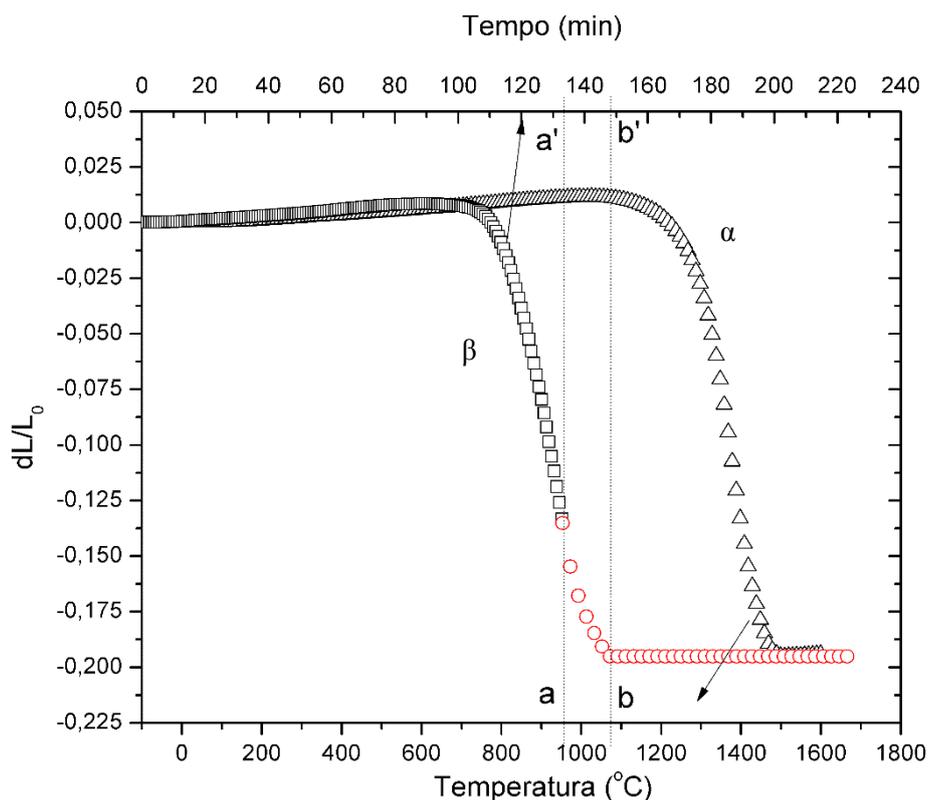
Fonte: Autor.

O ponto de mínimo de cada curva, apresentada na Figura 26, representa a temperatura na qual ocorreu a maior taxa de retração, sendo essa a temperatura indicada para sinterizar as cerâmicas.

Desse modo, as pastilhas cerâmicas de STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd foram sinterizadas em forno convencional resistivo ao ar durante 1h a temperatura de 1380°C, 1560°C, 1520°C e 1480°C, respectivamente. O aumento da temperatura de sinterização das cerâmicas dopadas pode ser justificado pela distorção da rede cristalina e a presença dos íons dopantes (La^{3+} e ou Nd^{3+}) com raio iônico maior do que aquele substituído no sítio A, Sr^{2+} .

O tempo de permanência em cada patamar foi obtido através de um ensaio de dilatometria isotérmica na temperatura de sinterização determinada previamente pelas curvas mostradas na Figura 27.

Figura 27 – Curva de retração da amostra STO em função da temperatura e do tempo de sinterização, curva (α) retração da espessura em função da temperatura; (β) curva isotérmica retração em função do tempo.



Fonte: Autor.

Na Figura 27, observa-se que o tempo gasto para a máxima densificação pode ser identificado pela curva isotérmica, na qual o corte aa' representa o tempo que atinge a temperatura de sinterização 1380°C e bb' o ponto de estabilização da retração do diâmetro da amostra. O tempo obtido foi de 16 minutos.

Para as amostras contendo dopantes, os valores obtidos para o tempo de sinterização foram inferiores a 30 minutos. Para fins de reprodução do processo de sinterização, e tendo em vista que os fornos utilizados para essa finalidade possuem uma câmara maior que a do equipamento de dilatometria, há um entendimento de que pode haver uma inércia térmica do forno. Por esta razão pode ser verificado um gradiente de temperatura interna e por isso foi adotado o tempo de 1 hora de sinterização para as amostras STO pura e dopadas.

4.3 Influência da dopagem no tamanho de grão

As diferentes amostras apresentaram temperatura de sinterização distintos no ensaio de dilatometria. Com a finalidade de avaliar a importância da inserção de dopantes terras raras na estrutura cristalina do titanato de estrôncio sinterizou a amostra pura e dopadas na mesma temperatura de 1600°C. Essa temperatura e resultado de uma

análise do ensaio de dilatométrica na qual todas as amostras obtêm a sinterização máxima densificação nessa temperatura e segundo dados de literatura [9,28,81]. Essa sinterização padrão de 1600°C foi realizada para avaliar a redução no tamanho de grão proporcionada pela dopagem O tamanho de grão de amostras cerâmicas, RES, obtidas a temperatura de 1600°C com tempo de patamar de 1 hora são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho de grão do STO puro e dopado.

	Tamanho de grão (nm)
STO	3334 ± 1190
STO-04La	274 ± 71
STO-04Nd	384 ± 76
STO-02La02Nd	860 ± 76

Na Tabela 3, observa-se que os tamanhos de grãos das cerâmicas são reduzidos quando dopados com La e Nd, porém aumentam com a dopagem de La e Nd simultaneamente.

A densificação das amostras foi comparada com a densidade teórica calculada a partir dos DRX dos pós, considerando as proporções estequiométricas e os parâmetros de rede apresentados na Tabela 1, provenientes da dopagem, conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Densidade das cerâmicas sinterizadas em forno convencional comparadas com a densidade geométrica teórica calculada.

	Densidade calculada (g/cm ³)	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)
STO	5,216 ± 0,053	2,710 (53%)	4,461 (87%)
STO-04La	5,205 ± 0,054	2,492 (48%)	3,141 (60%)
STO-04Nd	5,546 ± 0,056	2,588 (49%)	4,085 (78%)
STO-02La02Nd	5,709 ± 0,056	2,541 (49%)	4,447 (86%)

A diferença na densificação das cerâmicas pode ser conferida através das micrografias apresentadas nas Figura 30 a 31, na qual observou-se que as amostras STO-04La e STO-04Nd apresentam-se mais porosas e conseqüentemente menos densificadas que as amostras de STO e STO-02La-02Nd. Estas análises são

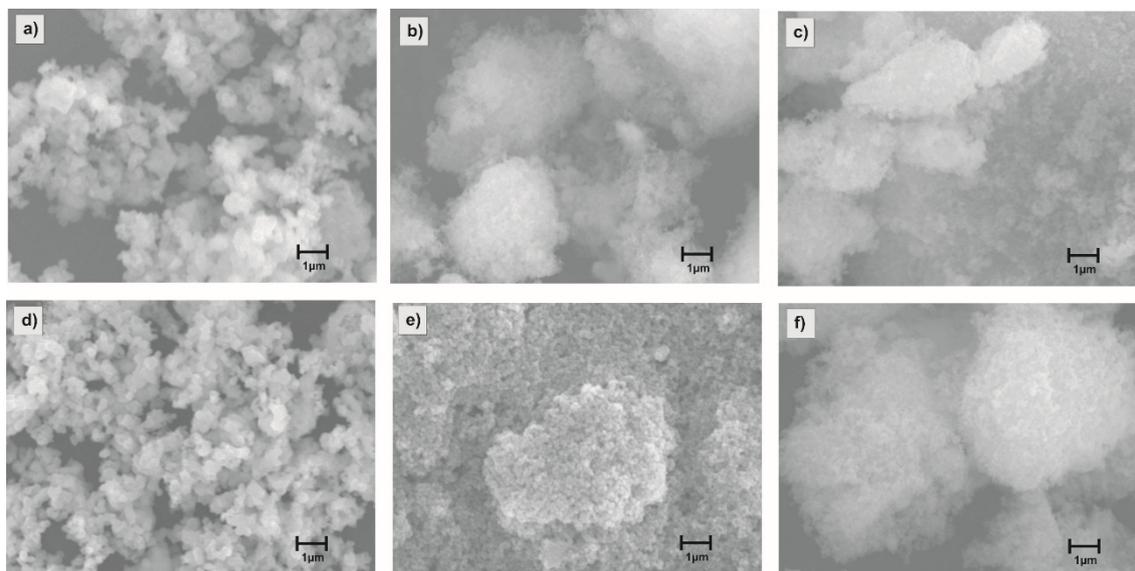
apresentadas no tópico a seguir.

4.4 Análise da microestrutura por MEV

(i) *Micrografias dos pós de puros e dopados*

As micrografias dos pós obtidos pelas diferentes rotas de síntese são apresentadas nas Figura 28 e Figura 29. Na Figura 28, observa-se que as amostras obtidas pela RES apresentam um baixo grau de aglomeração que as obtidas pelas rotas químicas. A aglomeração apresentada pelas rotas não convencionais deve-se a presença de base (KOH) utilizada na etapa de precipitação dos íons.

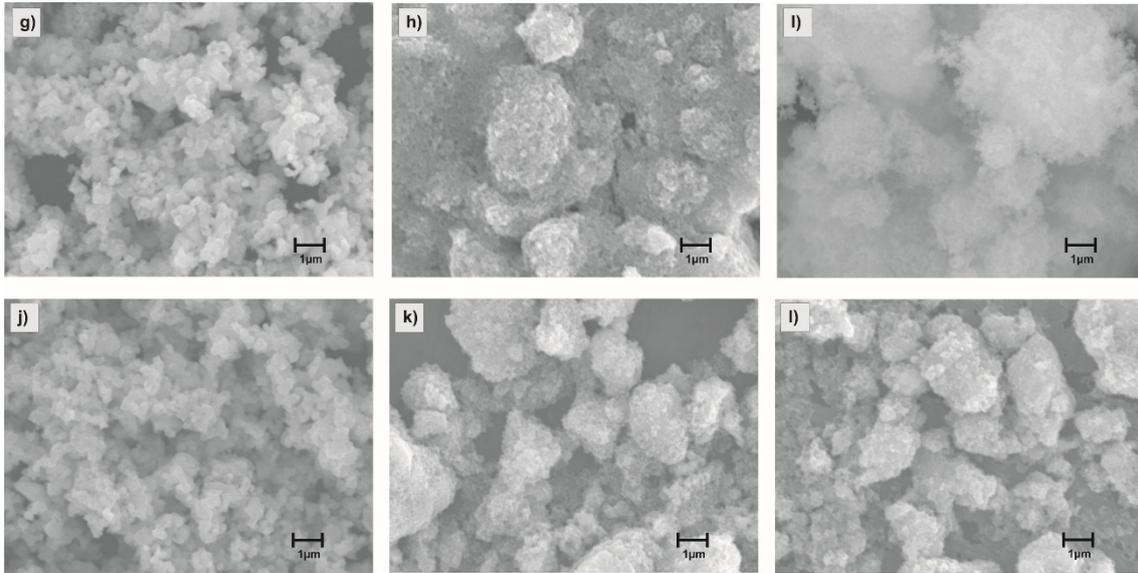
Figura 28 - Micrografias eletrônica de varredura dos pós a) STO (RES), b) STO (MHT), c) STO (USS), (d) STO-04La (RES), (e) STO-04La (MHT) e (f) STO-04La (USS).



Fonte: Autor.

Na Figura 29, observa-se que as amostras codopadas obtidas pela rota não convencional apresentaram uma formação de aglomerados ainda mais intenso que as demais amostras. De uma maneira geral o tamanho de cristalito apresentam valores da ordem nanométrica, conforme Tabela 2.

Figura 29 - Micrografias dos pós a) STO-04Nd (RES), b) STO-04Nd (MHT), c) STO-04Nd (USS), (d) STO-02La02Nd (RES), (e) STO-02La02Nd (MHT) e (f) STO-02La02Nd (USS).

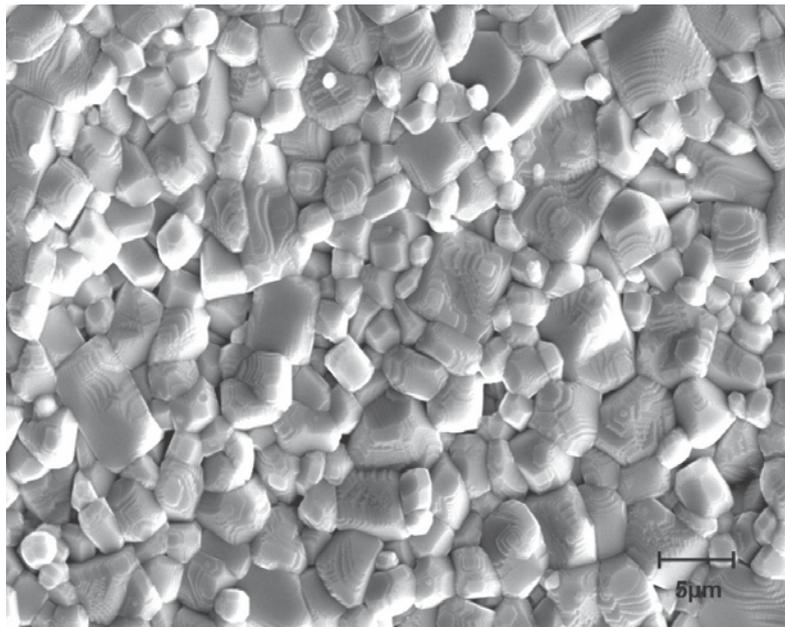


Fonte: Autor.

(ii) Comparativo entre a sinterização por forno convencional e micro-ondas

As Figura 30 a 34 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura das cerâmicas STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd, respectivamente, obtidas a partir do pó RES. Essa análise é importante para determinar a morfologia, a distribuição dos tamanhos de grão e a porosidade das amostras.

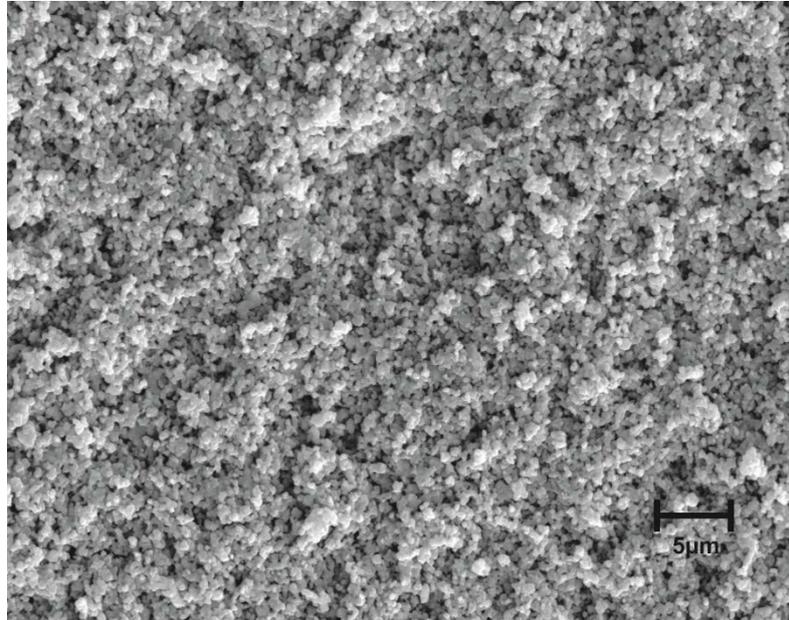
Figura 30 – Micrografia da cerâmica STO (MWS).



Fonte: Autor.

Na Figura 30, observa-se uma amostra com tamanho médio de grãos da ordem de 3334nm, densificação de 87% do valor da densidade calculada, conforme Tabela 4.

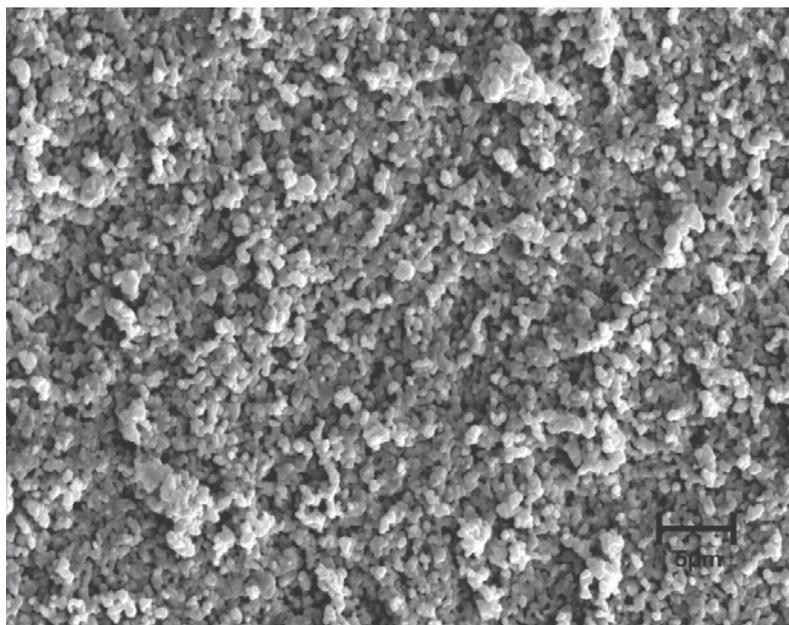
Figura 31 – Micrografia da cerâmica STO-04La (MWS).



Fonte: Autor.

Na Figura 31 nota-se que o tamanho médio de grão estão na ordem de 274nm e uma densidade de 60%, sendo essa uma densidade baixa comparada com 4,81g/cm³ do STO puro.

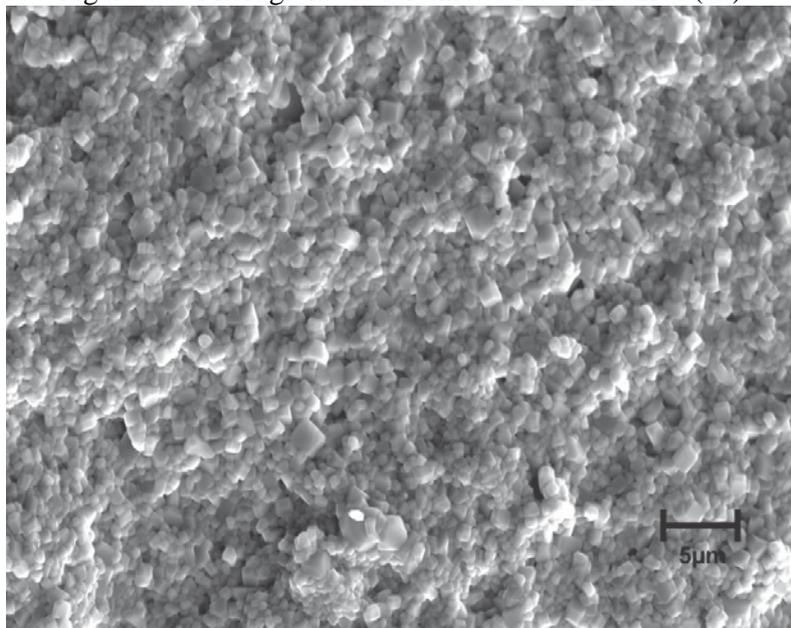
Figura 32 - Micrografia da cerâmica STO-04Nd (cS).



Fonte: Autor.

Observando a Figura 32, nota-se que o STO-04Nd apresenta tamanho médio de grão da ordem de 384nm. A amostra apresenta uma quantidade de poros intermediária entre as amostras STO e STO-02La. Observa-se uma distribuição não homogênea dos tamanhos dos grãos.

Figura 33 - Micrografia da cerâmica STO-02La02Nd (cS).

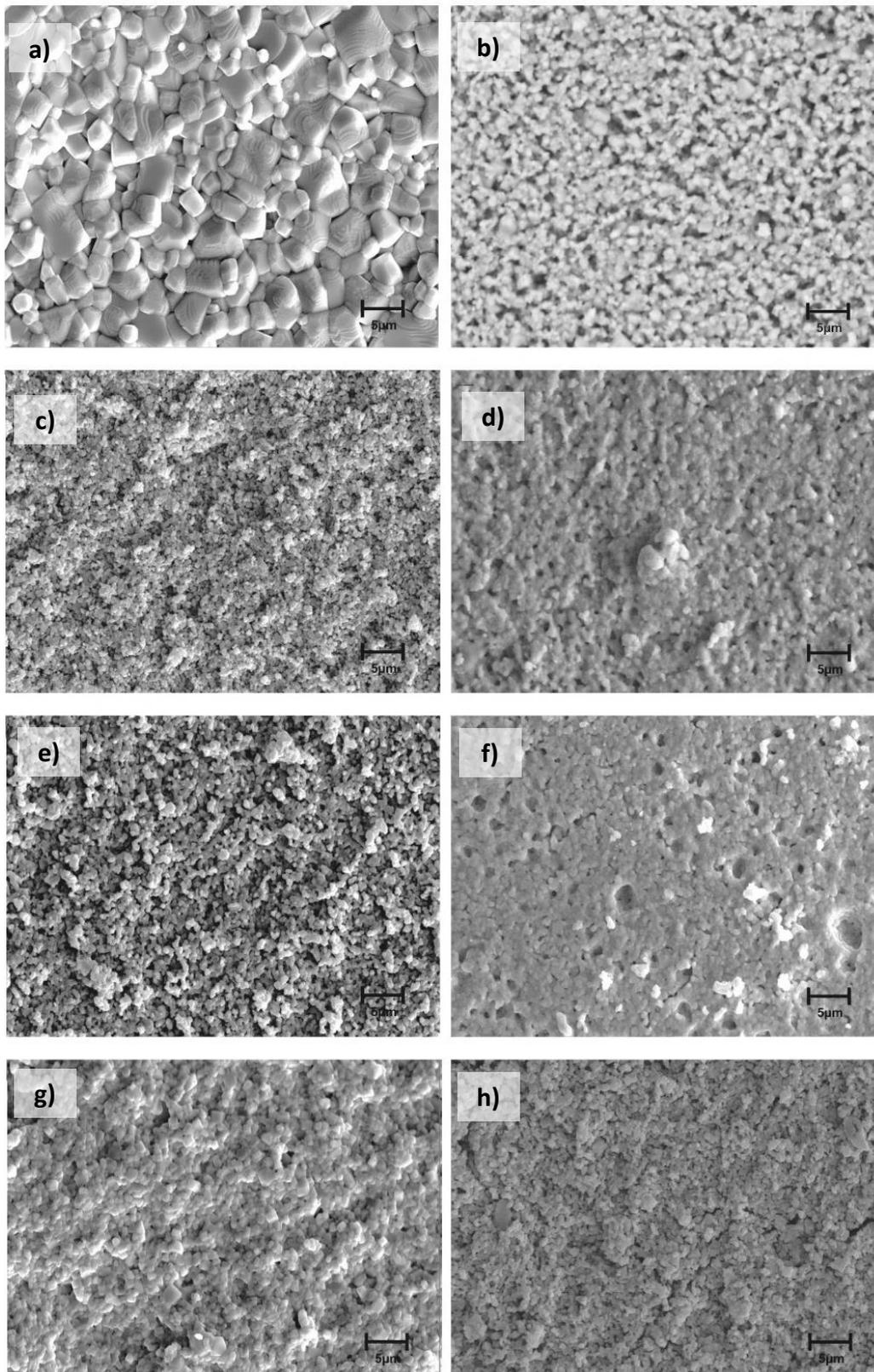


Fonte: Autor.

Na Figura 33, observa-se que a cerâmica STO-02La02Nd apresenta tamanhos de grãos na ordem de 860nm.

Na Figura 34, observa-se as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 5.000x das pastilhas cerâmicas de STO puro e dopados, sinterizadas em forno convencional (cS) e micro-ondas (MWS).

Figura 34 – Micrografias das cerâmicas (a) STO-cS, (b) STO-MWS, (c) STO-04La (cS), (d) STO-04La (MWS), (e) STO-04Nd (cS), (f) STO-04Nd (MWS), (g) STO-02La02Nd (cS) e (h) STO-02La02Nd (MWS).



Fonte: Autor.

Na Figura 34, nota-se que as amostras de titanato de estrôncio dopadas com La e/ou Nd não apresentaram uma redução significativa nos tamanhos de grãos das amostras sinterizadas em forno convencional (cS), se comparadas com as amostras sinterizadas em micro-ondas (MW). A Tabela 5 apresenta uma análise comparativa entre os tamanhos de grãos obtidos para as cerâmicas produzidas pelas diferentes técnicas de sinterização.

Tabela 5 – Tamanhos de grãos de STO puro e dopados sinterizados no forno convencional e micro-ondas (MW).

	Tamanho de grão (nm) (densidade %)	
	Sinterização convencional	Sinterização por micro-ondas
STO	3334 ± 1190 (87%)	407 ± 105 (73%)
STO-04La	274 ± 71 (60%)	661 ± 88 (74%)
STO-04Nd	384 ± 76 (78%)	513 ± 109 (79%)
STO-02La02Nd	860 ± 76 (86%)	443 ± 81 (84%)

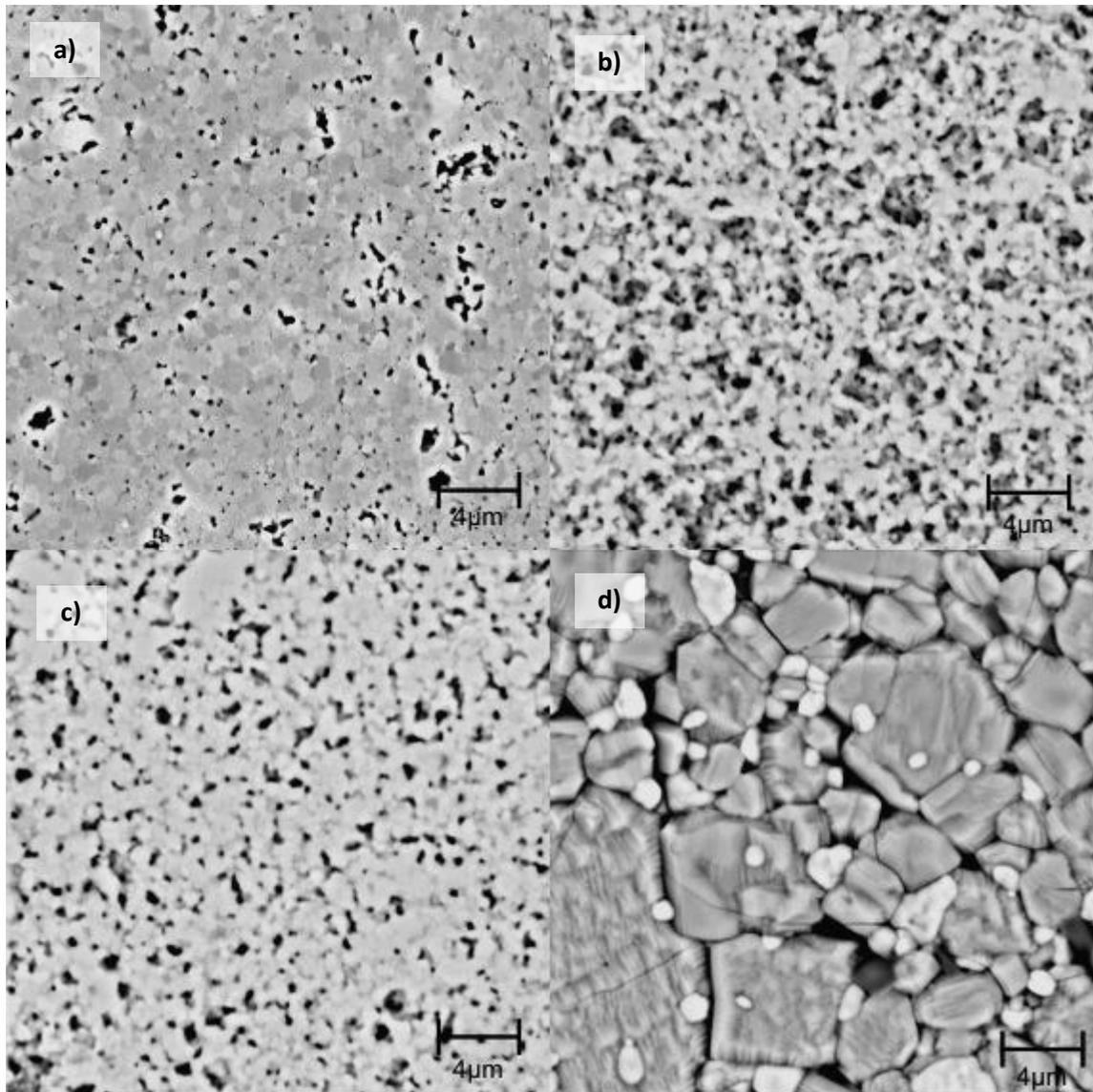
O STO puro sinterizado em MW apresentou tamanho de grão na ordem de 1/8 em relação às cerâmicas processadas em forno convencional. Essa redução deve-se à alta taxa de aquecimento e interação das amostras com as micro-ondas.

O STO-04La MW apresentou um aumento da ordem de 14% na densificação da amostra em comparação com aquela obtida pela cS. Enquanto que as amostras STO-04Nd e STO-02La02Nd não apresentaram alterações significativas na densificação.

(iii) Comparação entre as micrografias obtidas para as técnicas de sinterização

A técnica de processamento e a dopagem com elementos terras raras, em forno convencional, na temperatura indicada pelo DIL, e com tempo de patamar de uma hora, influenciou no tamanho e morfologia dos grãos das cerâmicas de titanato de estrôncio. Na Figura 35 são apresentadas as micrografias das amostras de STO puro e dopadas obtidas pela RES.

Figura 35 – Micrografias das cerâmicas: (a) STO-RES-cS, (b) STO-04La- RES-cS, (c) STO-04Nd-RES-cS e (d) STO-02La02Nd-RES-cS.



Fonte: Autor.

Na Figura 35, observa-se uma distribuição dos tamanhos de grãos uniformes para a amostra STO-RES-cS, enquanto o STO-04La-cS possui tamanhos de grãos menores, distribuição de tamanho mais homogênea, porém há um aumento significativo de porosidade na amostra. Os tamanhos de grãos medidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Tamanhos de grãos das cerâmicas de STO sinterizadas em forno convencional obtidos por RES, MHT e USS.

	Tamanho de grão (nm)		
	RES	MHT	USS
STO	684 ± 157	2022 ± 889	807 ± 229
STO-04La	499 ± 94	652 ± 112	511 ± 224
STO-04Nd	505 ± 119	871 ± 297	495 ± 93
STO-02La02Nd	4406 ± 2418	446 ± 128	905 ± 169

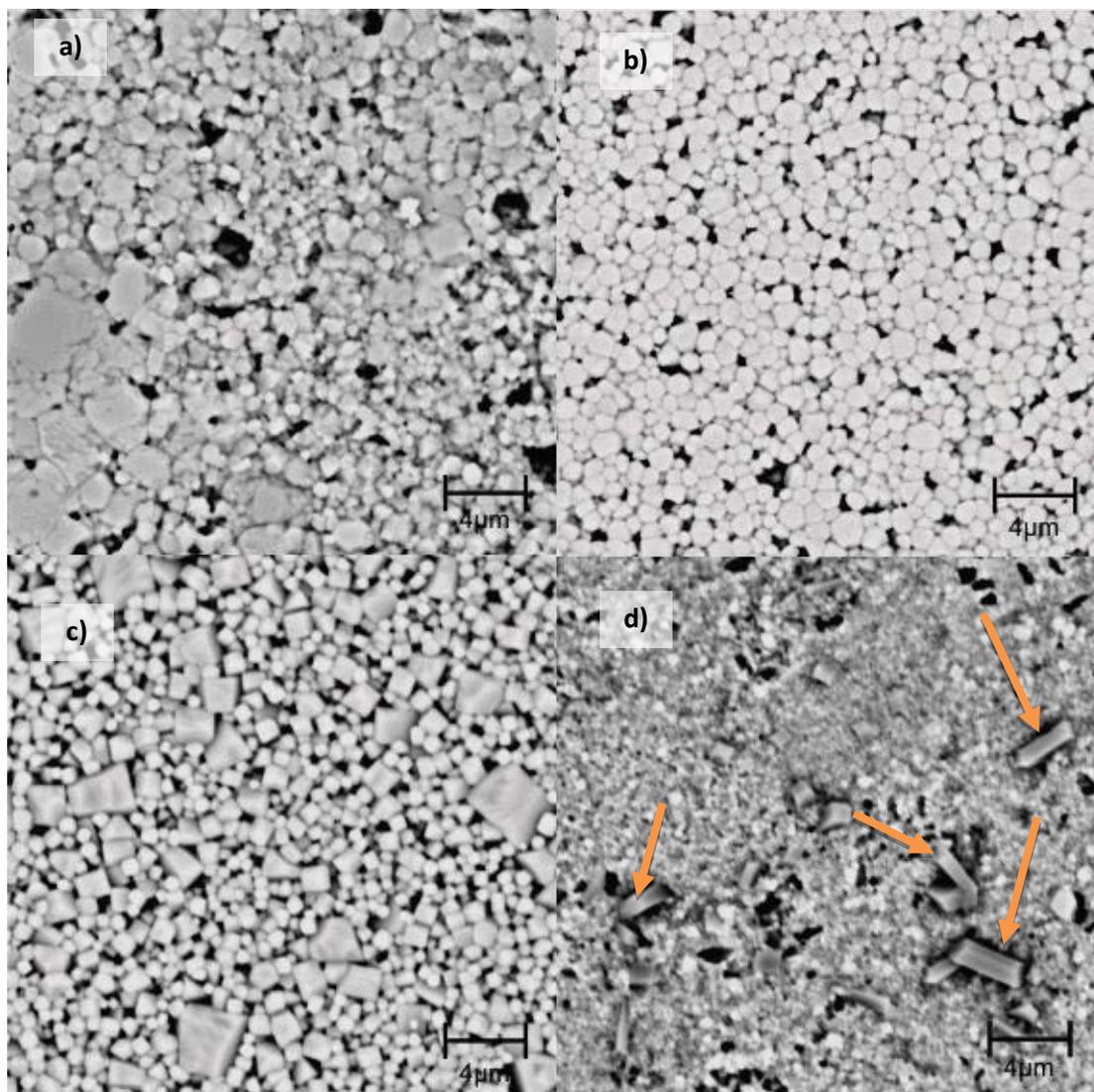
Para as cerâmicas RES, a dopagem com La^{3+} ou Nd^{3+} apresentou uma redução média de 26% no tamanho de grão comparado com STO-Puro, no entanto, a dopagem no sítio A com La e Nd apresentou um comportamento diferente das demais, pois houve uma distribuição não homogênea nos tamanhos de grãos e além disso houve um crescimento acentuado tendo uma média de 4406nm. Entretanto, a co-dopagem permitiu a produção de cerâmicas com a maior densificação dentre as amostras produzidas por RES, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Densidade das cerâmicas sinterizadas em forno convencional obtidas pela RES, MHT e USS.

	Densidade geométrica (g/cm^3)		
	RES	MHT	USS
STO	4,461 (87%)	3,959 (78%)	4,315 (85%)
STO-04La	3,141 (62%)	4,160 (80%)	4,235 (81%)
STO-04Nd	3,940 (75%)	4,418 (84%)	4,065 (78%)
STO-02La02Nd	4,608 (89%)	3,389 (65%)	4,559 (88%)

Além dos efeitos das dopagens gerados nas microestruturas, também se investigou os efeitos da síntese dos pós cerâmicos que posteriormente, foram sinterizados em forno convencional. Na Figura 36, são apresentadas as micrografias das cerâmicas obtidas por MHT e sinterização convencional na temperatura indicada pelos ensaios realizados de DIL.

Figura 36 - Micrografias das cerâmicas (a) STO-MHT-cS, (b) STO-04La-MHT-cS, (c) STO-04Nd-MHT-cS e (d) STO-02La02Nd-MHT-cS.

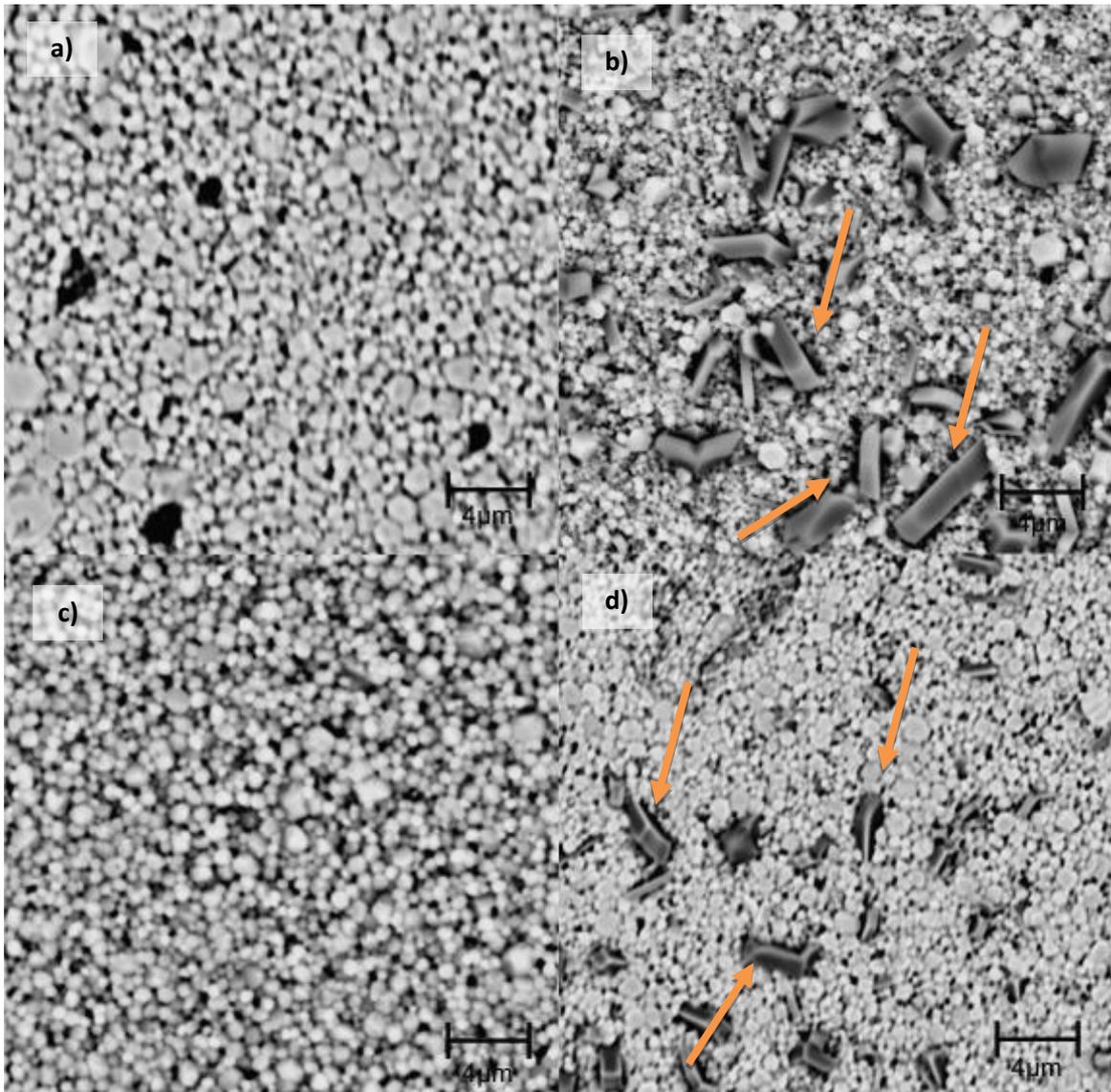


Fonte: Autor.

Na Figura 36, observa-se que as microestruturas das amostras de titanato de estrôncio, dopadas com Nd (Figura 36c), apresentam grãos no formato de cubos com uma distribuição mais regular para a amostras STO-04La-MHT-cS e com uma distribuição menos homogênea de tamanho de grãos para o STO-04Nd-MHT-cS. Para o STO-02La02Nd-MHT-cS verificou-se a presença de uma fase espúria que não havia sido observada nas análises de DRX. Tais fases aparecem como placas irregulares heterogêneas constituídas de partículas finas de TiO_2 confirmadas por análises de EDS.

Alguns pós obtidos pelas rotas químicas (MHT e USS) apresentaram um comportamento semelhante devido à presença de TiO_2 , STO-02La02Nd-MHT-cS (Figura 36, d), STO-04La-USS-cS (Figura 37b) e STO-02La02Nd-USS-cS (Figura 37d) que pode ser identificados pelas placas finas nas micrografias.

Figura 37 - Micrografias das cerâmicas (a) STO-USS-cS, (b) STO-04La-USS-cS, (c) STO-04Nd-USS-cS e (d) STO-02La02Nd-USS-cS.



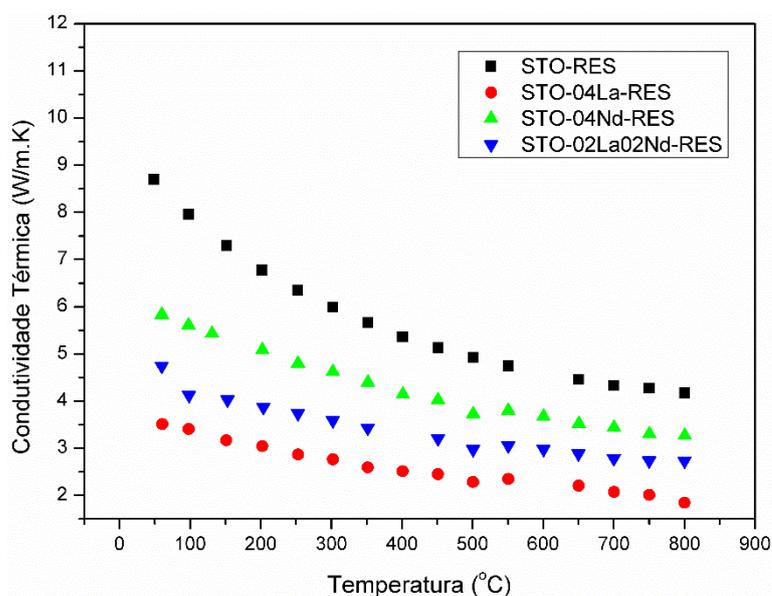
Fonte: Autor.

As rotas químicas apresentaram-se mais eficazes para aumentar a densificação de amostras de titanato de estrôncio dopadas, no entanto, em alguns casos observou-se a presença de óxido de titânio.

4.5 Condutividade térmica

Na Figura 38, são apresentados os comportamentos da condutividade térmica em função da temperatura para as amostras contendo dopantes no sítio A obtidas pela RES.

Figura 38 – Condutividade térmica das cerâmicas obtidas pela RES de STO, STO-04La, STO-04Nd e STO-02La02Nd.

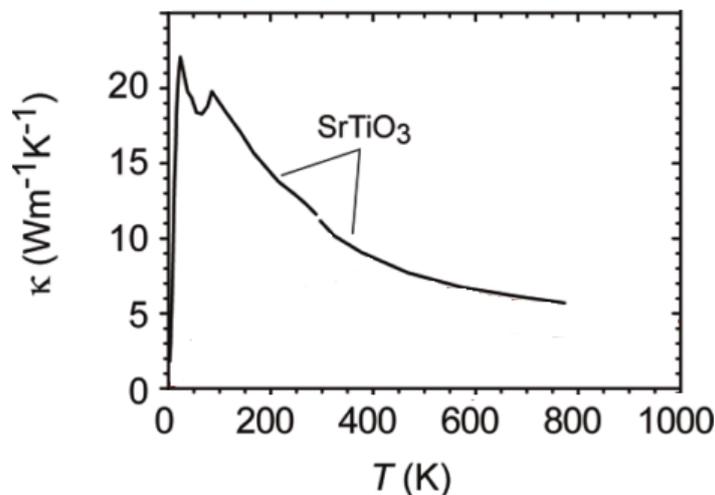


Fonte: Autor.

Na Figura 38, observa-se uma diminuição na condutividade térmica dos materiais com as dopagens de elementos terras raras. Este efeito pode ser consequência da redução do tamanho de grão destas amostras quando comparados com as amostras puras.

O titanato de estrôncio puro, apresentou uma condutividade térmica muito próxima àqueles valores encontrados na literatura, sendo um indicativo de que os contornos de grãos atuaram como fontes de espalhamentos de fônons. Essa relação pode ser observada pela comparação entre a Figura 38 e Figura 39 [82,83].

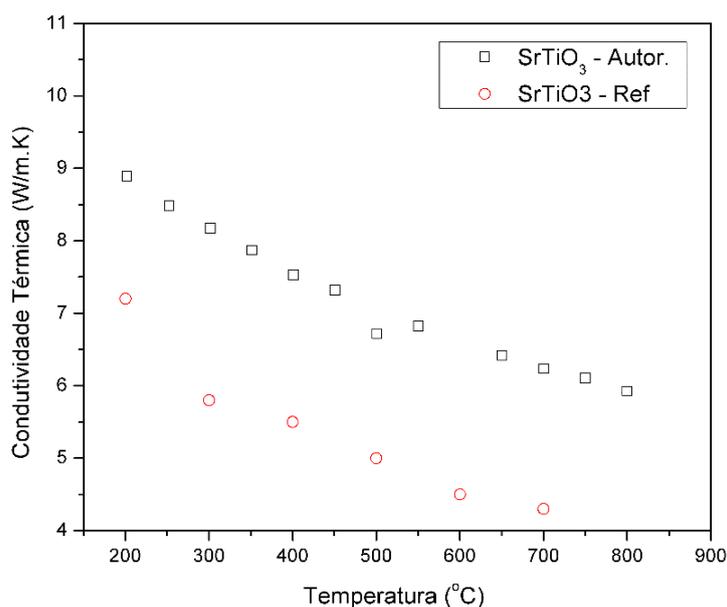
Figura 39 – Condutividade térmica do SrTiO₃.



Fonte: Adaptado de [9].

A fim de comparar os resultados obtidos de condutividade térmica, analisou-se dados de titanato de estrôncio puro obtidos por Z. Lu *et al* [68], em condições de síntese semelhantes àsquelas realizadas nessa tese. A Figura 40 apresenta um gráfico de condutividade em função da temperatura de uma amostra de SrTiO₃ obtida a partir de um pó calcinado a 1000°C por 2 horas e sinterizada a 1380°C por 1 horas, em atmosfera controlada 10%H₂/N₂ (autor), e os resultados obtidos por Z. Lu *et al*, apresentado no gráfico por SrTiO₃-Ref.

Figura 40 – Condutividade Térmica em função da temperatura da amostra de SrTiO₃ realizada neste trabalho e de uma referência recente [68].

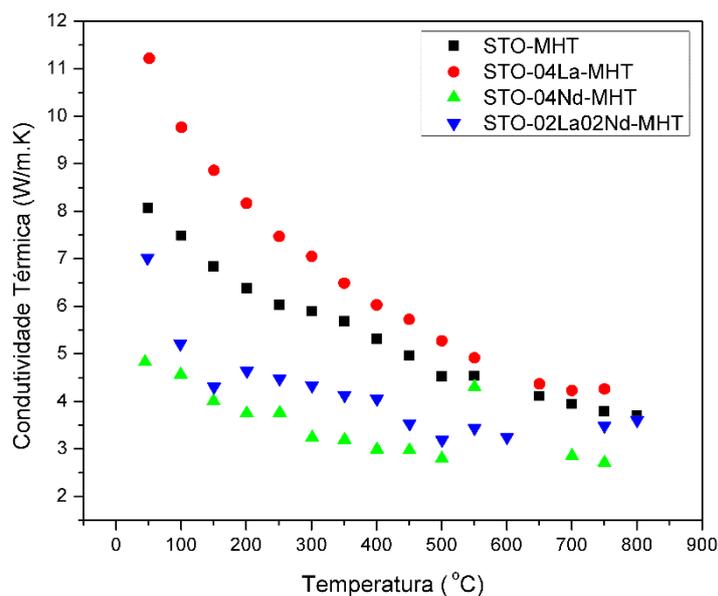


Fonte: Autor.

Na Figura 40 nota-se uma diferença quase constante de 2W/m.K na curva de SrTiO₃ – Autor e SrTiO₃ – Ref. O tamanho de grão da cerâmica, 684nm do autor e da ordem de 5 μm da referência, esperava-se que a condutividade térmica da amostra desse trabalho fosse menor que a referência, observa-se que isso não ocorre, nos levando a analisar os efeitos das condições de sinterização na propriedade térmica do material. A referência submeteu a amostra a uma atmosfera redutora sendo que essa atmosfera favorece a formação de vacâncias de oxigênio ($V_{O^{\cdot\cdot}}$). Essas $V_{O^{\cdot\cdot}}$ atuam como fontes de espalhamento de fônons que diminuem a condutividade térmica da cerâmica [84].

Na Figura 41, são avaliados os comportamentos da condutividade térmica de amostras obtidas pela MHT e sinterizadas em forno convencional.

Figura 41 - Condutividade térmica das cerâmicas obtidas pela MHT de STO-cS, STO-04La-cS, STO-04Nd-cS e STO-02La02Nd-cS.



Fonte: Autor.

Na Figura 41, observa-se um aumento na condutividade térmica do STO-04La-MHT enquanto que a cerâmica dopada com Nd sofreu uma redução na condutividade térmica. As duas cerâmicas apresentaram níveis de densificação semelhantes de 80 e 84%, conforme pode ser observado na Tabela 7, para STO-04La-MHT-cS e STO-04Nd-MHT-cS, respectivamente. No entanto, a densidade de poros maior na amostra dopada com Nd, conforme Figura 36, influencia na condutividade térmica do material na

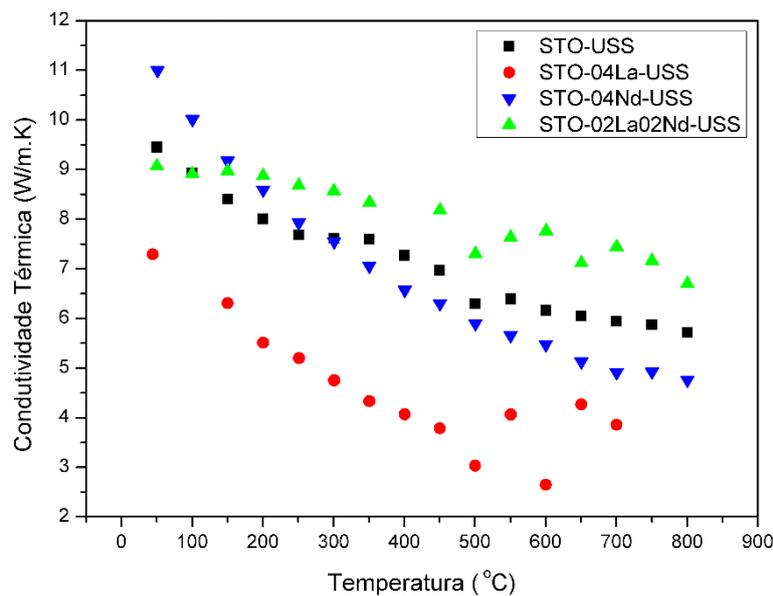
seguinte proporção:

$$\kappa_{eff} = \kappa_0(1 - V_c)^{3/2} \quad (18)$$

Sendo κ_{eff} a condutividade térmica efetiva, κ_0 a condutividade de uma matriz com maior densidade de material, V_c a concentração de porosidade [85]. Desse modo, a porosidade do material apresenta-se como um defeito volumétrico, considerado como uma potencial fonte de espalhamento de fônons que contribui substancialmente para a redução da condutividade térmica das cerâmicas.

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de condutividade térmica em função da temperatura para as cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopada com elementos terras raras obtidas pela síntese por ultrassom e sinterizadas em forno convencional.

Figura 42 - Condutividade térmica das cerâmicas obtidas pela USS de STO-cS, STO-04La-cS, STO-04Nd-cS e STO-02La02Nd-cS.



Fonte: Autor.

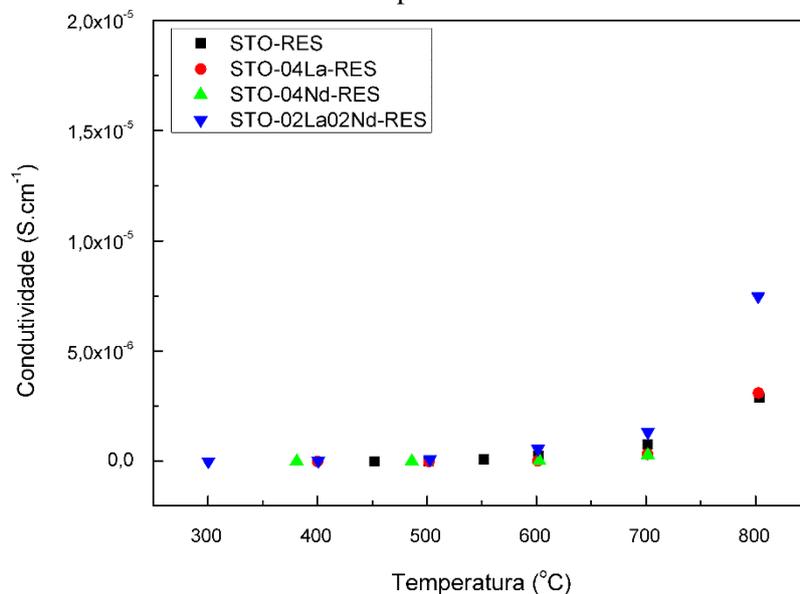
As cerâmicas obtidas por USS apresentaram um comportamento térmico semelhante entre si, observando-se uma discrepância apenas para a cerâmica dopada com La, conforme Figura 42. Essa diferença acentuada na condutividade térmica explica-se pela presença da fase espúria de TiO_2 na amostra STO-04La-USS-cS. Sendo que as interfaces, entre fases cristalinas, atuam como fontes de espalhamento de fônons e, conseqüentemente atenuam a propagação de calor, diminuindo a condutividade

térmica desta cerâmica.

4.6 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica do material é uma propriedade que é afetada pela estrutura, microestrutura, concentração de dopantes [29,70,86]. É também uma propriedade que influencia significativamente as propriedades termoelétricas das cerâmicas. Assim, para fins de aplicações como materiais termoelétricos, foram realizadas as medições da condutividade elétrica das cerâmicas, em função da temperatura conforme apresentado entre as Figura 43 a 45.

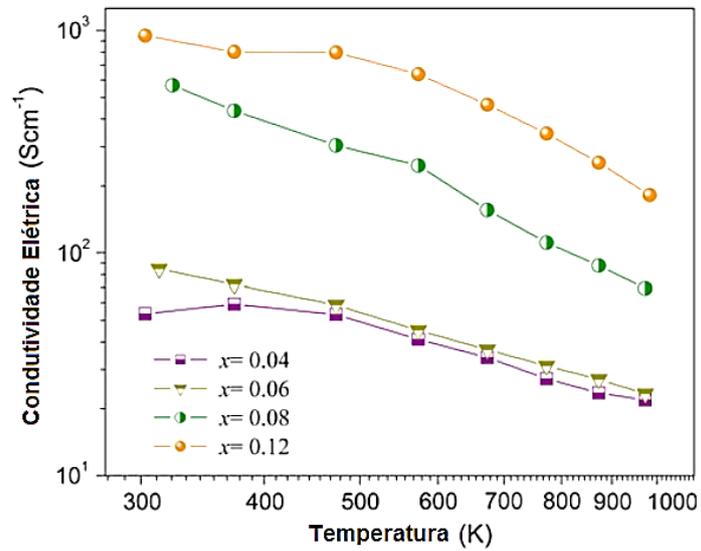
Figura 43 – Condutividade elétrica das cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopadas obtidas pela RES.



Fonte: Autor.

Na Figura 43, observa-se que a condutividade elétrica das cerâmicas é da ordem de $10^{-6} S.cm^{-1}$. Esse valor encontrado está bastante abaixo dos valores da literatura, $55 S.cm^{-1}$, conforme pode ser visto na Figura 46 para algumas amostras cerâmicas a base de titanato de estrôncio com dopagem no sítio A, em atmosfera redutora [27].

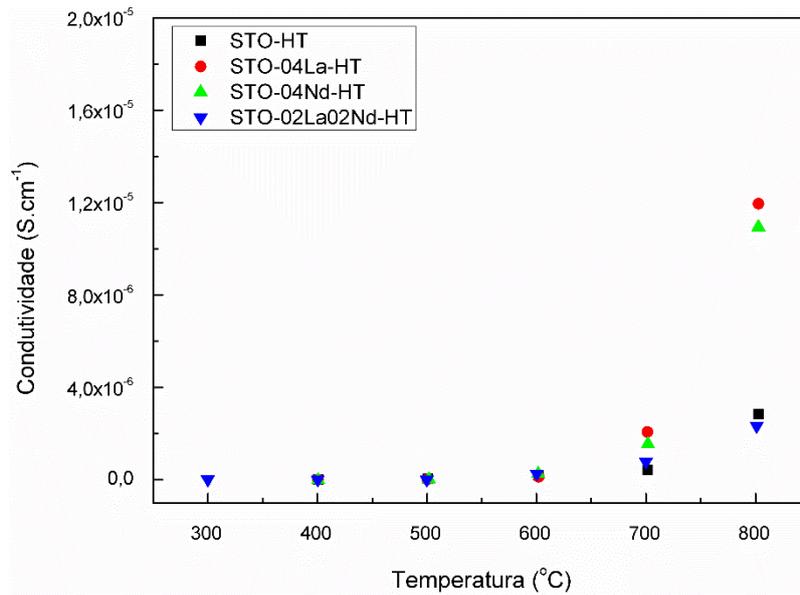
Figura 44 - Condutividade elétrica de amostras dopadas com La com fórmula mínima $La_xSr_{1-x}TiO_3$.



Fonte: [55].

Comparando os valores obtidos com os encontrados na literatura ($55 S.cm^{-1}$) observa-se que as cerâmicas obtidas nessa tese apresentam um comportamento isolante. Isso se deve ao fato da não utilização de atmosfera redutora durante o processo de sinterização. A escolha da sinterização das amostras, ao ar, deveu-se à busca pela melhor performance da aplicação esperada das amostras, isto é, aplicações termoelétricas a altas temperaturas.

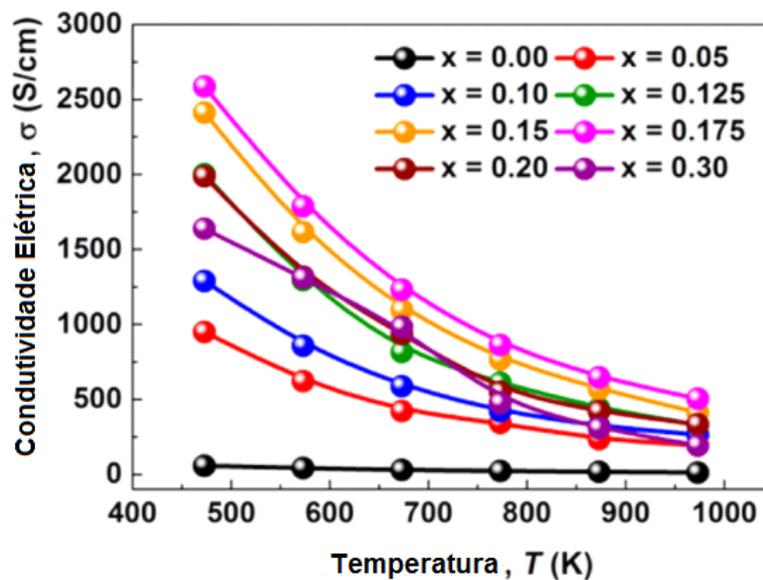
Figura 45 – Condutividade elétrica das cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopadas obtidas pela MHT.



Fonte: Autor.

Na Figura 45 observa-se que as amostras continuam apresentando um comportamento isolante. Como foi dito anteriormente, um dos motivos da baixa condutividade térmica é a atmosfera oxidante na qual as amostras foram sinterizadas. Uma outra maneira de aumentar a condutividade elétrica ainda mais é facilitar a geração de vacâncias no sítio A, como pode ser observado em algumas cerâmicas na Figura 46.

Figura 46 – Condutividade elétrica de amostras dopadas com La e vacâncias no sítio A com fórmula mínima $Sr_{1-3x/2}La_xTiO_{3-\delta}$.

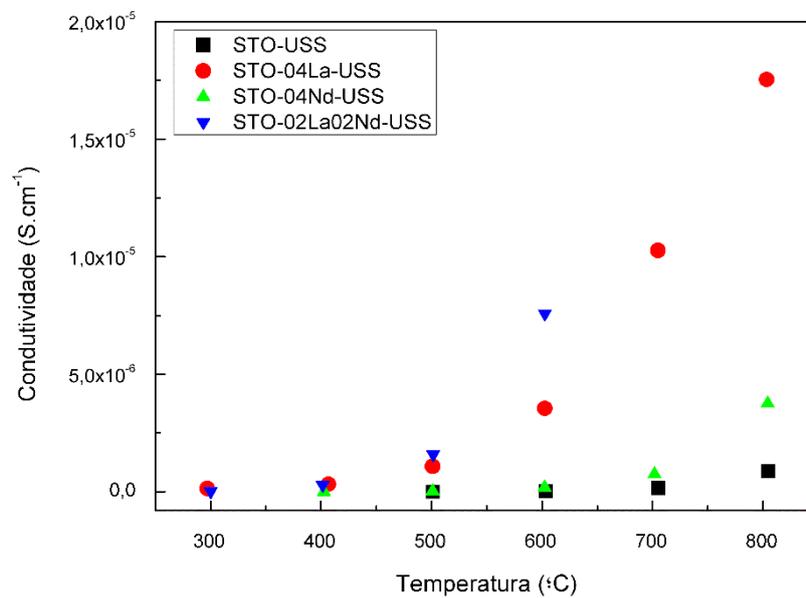


Fonte: [68].

Nestas condições de atmosfera redutora a fórmula mínima das cerâmicas passa a ser $Sr_{1-3x/2}La_xTiO_{3-\delta}$ onde x e δ equivalem a quantidade molar de La e de vacâncias de oxigênio, respectivamente.

Na Figura 47 observa-se que a dopagem com La apresentou uma condutividade elevada comparada com as demais amostras nas três rotas de síntese: RES, MHT e USS. No entanto, o baixo valor ainda é devido a atmosfera oxidante presente na sinterização das amostras.

Figura 47 - Condutividade elétrica das cerâmicas de titanato de estrôncio pura e dopadas obtidas pela USS.



Fonte: Autor.

4.7 Influência de atmosfera redutora nas cerâmicas

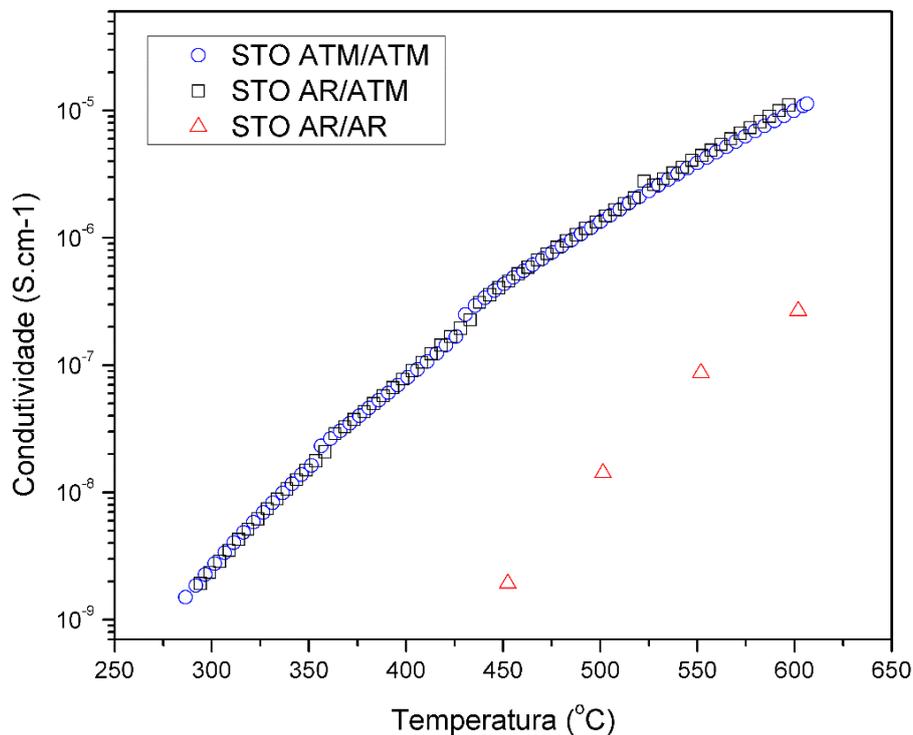
As amostras de titanato de estrôncio pura e dopadas foram estudadas quanto a influência da atmosfera redutora no processo de calcinação e sinterização, tendo em vista que a atmosfera redutora utilizada é composta por 10% volH₂/N₂.

4.7.1 Condutividade elétrica (σ)

A condutividade elétrica das cerâmicas RES foi medida no vácuo, entre 50 e 600°C, sob taxa de aquecimento de 3°C/min. O vácuo foi necessário para que não

houvesse a aniquilação das vacâncias de oxigênio, adquiridas na sinterização com atmosfera redutora, o que levaria à perda das propriedades conquistadas com o tratamento durante a sinterização da cerâmica. Na Figura 48 observa-se a condutividade elétrica das amostras de STO, calcinada e sinterizada ao ar (STO-AR-AR), STO calcinada ao ar e sinterizada em atmosfera redutora (STO-AR-ATM) e STO calcinada e sinterizada em atmosfera redutora (STO-ATM-ATM).

Figura 48 – Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-AR-AR, STO-AR-ATM e STO-ATM-ATM.



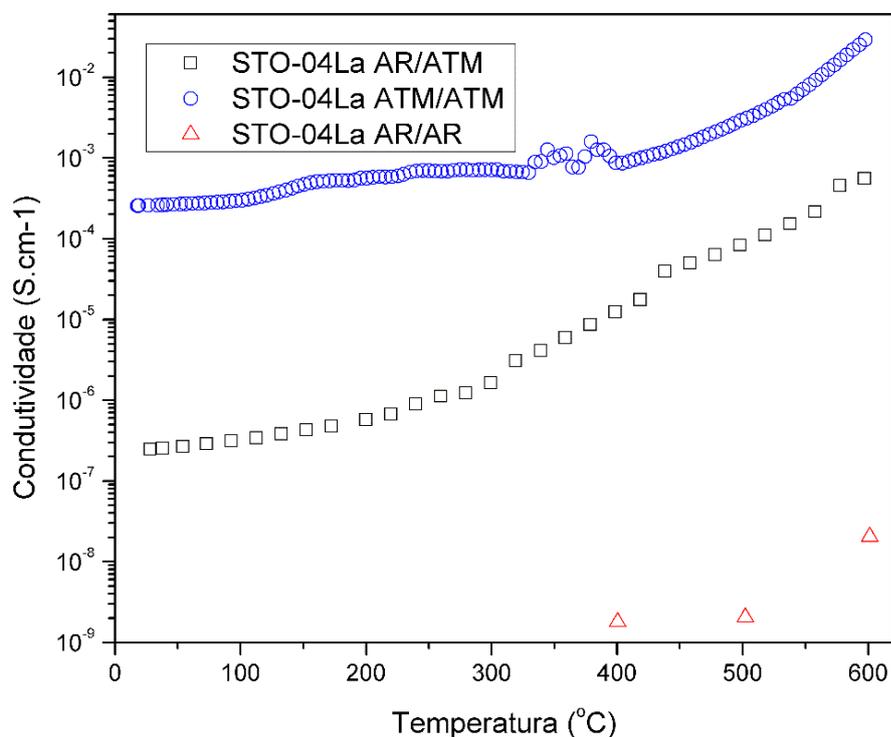
Fonte: Autor.

A Figura 48 observa-se um aumento na condutividade elétrica quando as amostras foram submetidas à atmosfera redutora no processo de sinterização. Pôde-se também concluir que a atmosfera, na etapa de calcinação, não influencia significativamente na propriedade elétrica da cerâmica. A amostra STO-AR-AR apresenta uma condutividade elétrica a temperatura de 600°C da ordem de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, que apresenta-se mais elevada que o valor encontrado na literatura, $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ [87]. Para as amostras sinterizadas em atmosfera redutora, (STO-AR-ATM) a condutividade elétrica apresenta-se em uma faixa de condutividade elétrica baixa comprometendo a aplicação da cerâmica em termos de propriedades termoelétricas [88]. Para aplicações termoelétricas a condutividade elétrica deve ser da ordem de 10^3 S.cm^{-1} , a temperaturas

de aproximadamente 600°C, sendo que essa ordem de condutividade elétrica pode ser atingida promovendo o aumento do número de portadores de carga, por inserção de dopantes ou desequilíbrio estequiométrico [69,70,81].

Na Figura 49, observa-se o comportamento da condutividade elétrica para amostras dopadas com lantânio.

Figura 49 - Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-04La-AR-AR, STO-04La-AR-ATM e STO-04La-ATM-ATM.

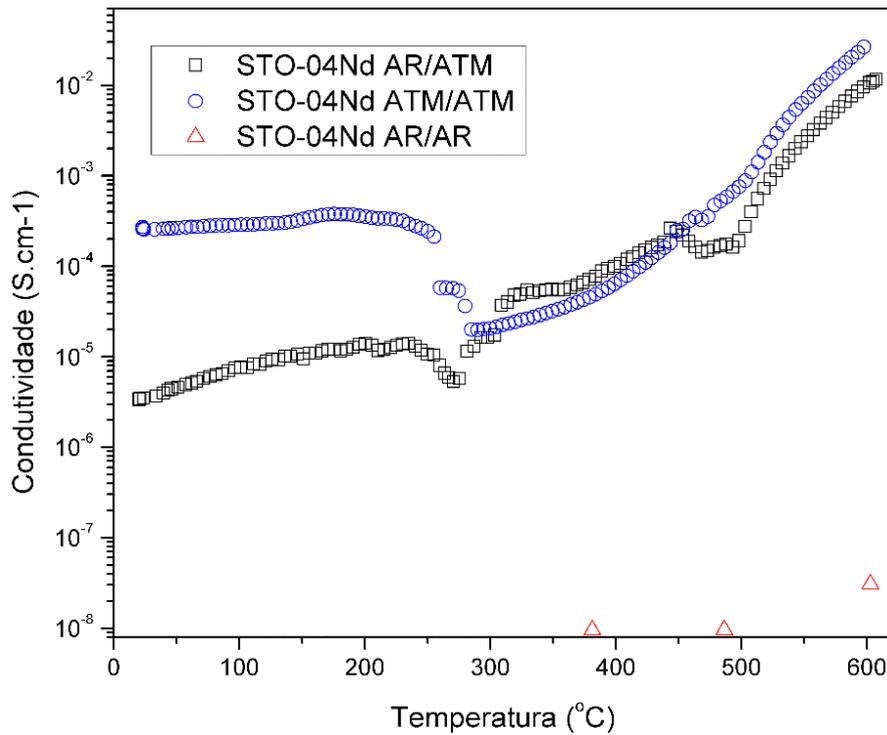


Fonte: Autor.

A inserção do lantânio no sítio A da *perovskita* cúbica do SrTiO₃ proporcionou um comportamento distinto daquele observado no STO puro, observado na Figura 48. A amostra STO-04La-ATM-ATM apresentou uma condutividade elétrica inferior àquela encontrada na literatura, 10² S.cm⁻¹, ao mesmo tempo em que apresentou valores de condutividade elétrica (10⁻¹ S.cm⁻¹, ~ 600 °C) maiores que STO-04La-AR-ATM [28]. A condutividade elétrica da amostra STO-04La-AR-ATM está bastante próxima das amostras de STO-puras apresentadas na Figura 48. Esse comportamento pode ser resultado da não incorporação do dopante na rede cristalina, ou seja, o dopante não está distorcendo a rede e pouco contribui para aumentar a condutividade elétrica.

Na Figura 50 pode-se observar valores de σ da ordem de 10^{-2} S.cm⁻¹ porém ainda considerado baixos para aplicações termoelétricas as quais requerem um parâmetro ZT da ordem 0,01[8].

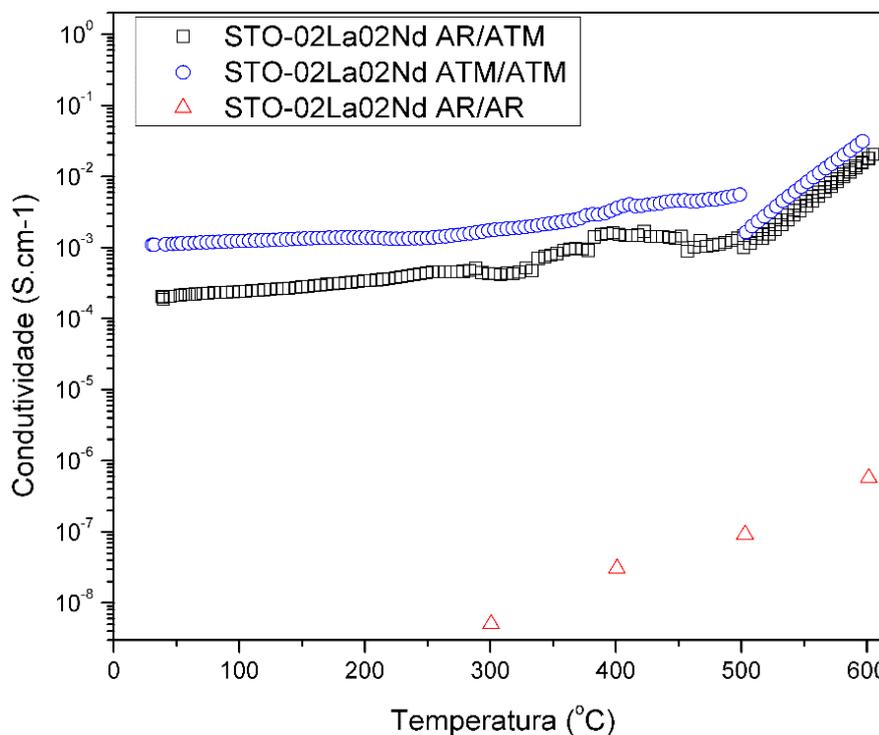
Figura 50- Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-04Nd-AR-AR, STO-04Nd-AR-ATM e STO-04Nd-ATM-ATM.



Fonte: Autor.

Comparando as Figura 49 e 50 observa-se que a dopagem com La favoreceu a obtenção de amostras com valores de condutividade elétrica da mesma ordem que aquelas obtidas para as cerâmicas dopadas com Nd. Este fato era esperado uma vez que foi observada uma grande semelhança entre os valores de tamanho de grãos, massa específica e de raio iônico do La e Nd.

Figura 51 - Condutividade elétrica em função da temperatura das amostras STO-02La02Nd-AR-AR, STO-02La02Nd -AR-ATM e STO-02La02Nd -ATM-ATM.



Fonte: Autor.

Na Figura 51, observa-se que a dopagem simultânea no sítio A com La e Nd apresenta-se como a melhor alternativa para obter um aumento dos valores de condutividade das amostras de STO propostas nesse trabalho. Esse aumento deve-se a maior distorção da rede devido à inserção de dopantes com diferentes raios iônicos, mesmo que a proporção em massa total seja os mesmo 4%, isto é, 2% La e 2% Nd.

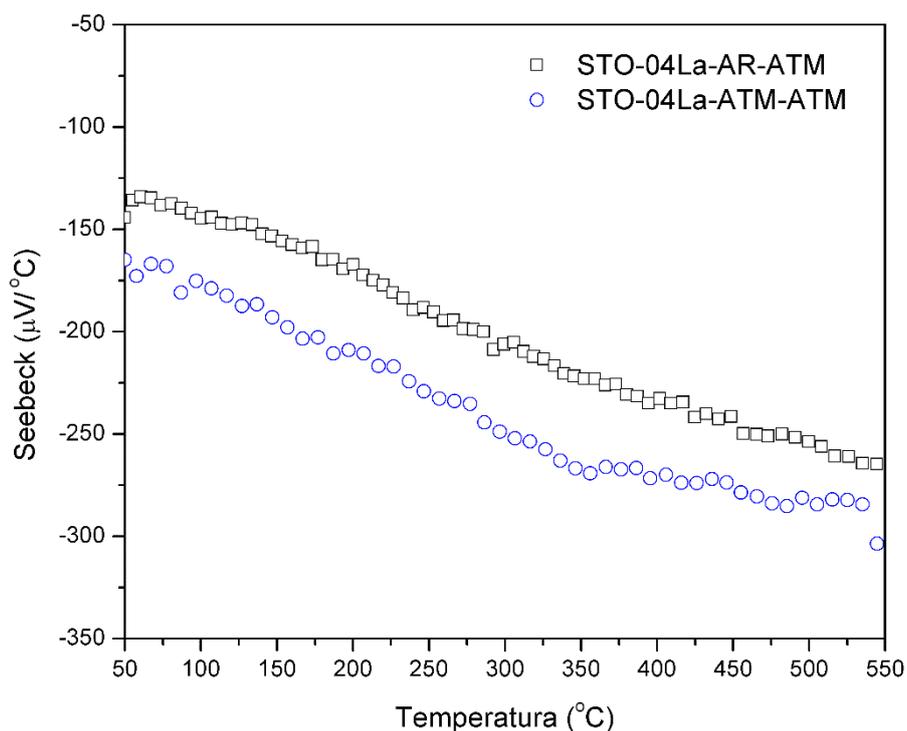
4.7.2 Medidas do coeficiente de Seebeck

Um fator importante para avaliar a eficiência termoelétrica é o coeficiente de Seebeck que foi obtido em uma faixa de temperatura de 50 a 600°C. Devido à baixa condutividade elétrica (10^{-9} S.cm⁻¹) apresentada pelas amostras de STO puras, a temperatura de 300°C, o comportamento do coeficiente Seebeck apresenta uma característica capacitiva de carregamento elétrico da amostra apresentando valores de

Seebeck muito elevado, da ordem $10^3 \mu\text{V}/\text{K}$.

Para as amostras de STO dopadas com elementos terras raras foi possível determinar com precisão o coeficiente Seebeck e analisar a importância da utilização de atmosfera redutora na etapa de calcinação. Na Figura 52, observa-se o efeito Seebeck em função da temperatura das cerâmicas STO-04La tratadas sob diferentes condições de atmosferas.

Figura 52 – Seebeck das amostras STO-04La-AR-ATM e STO-04La-ATM-ATM em função da temperatura.

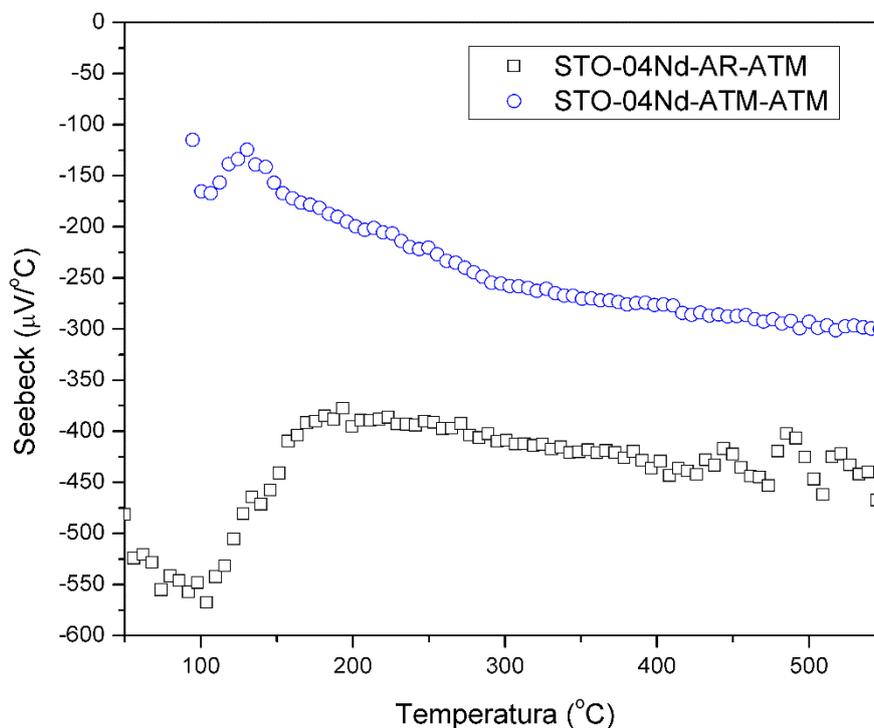


Fonte: Autor.

Na Figura 52 pode ser observado que a utilização da atmosfera redutora na calcinação não proporcionou aumento no coeficiente de Seebeck, sendo que as duas curvas, referentes às amostras STO-04La-AR-ATM e STO-04La-ATM-ATM estão muito próximas e a calcinada ao ar apresentou-se ligeiramente superior em toda faixa de medição [38,55].

O coeficiente de Seebeck em função da temperatura das amostras STO-04Nd-AR-ATM e STO-04Nd-ATM-ATM são apresentadas na Figura 53.

Figura 53 - Seebeck das amostras STO-04Nd-AR-ATM e STO-04Nd-ATM-ATM em função da temperatura.

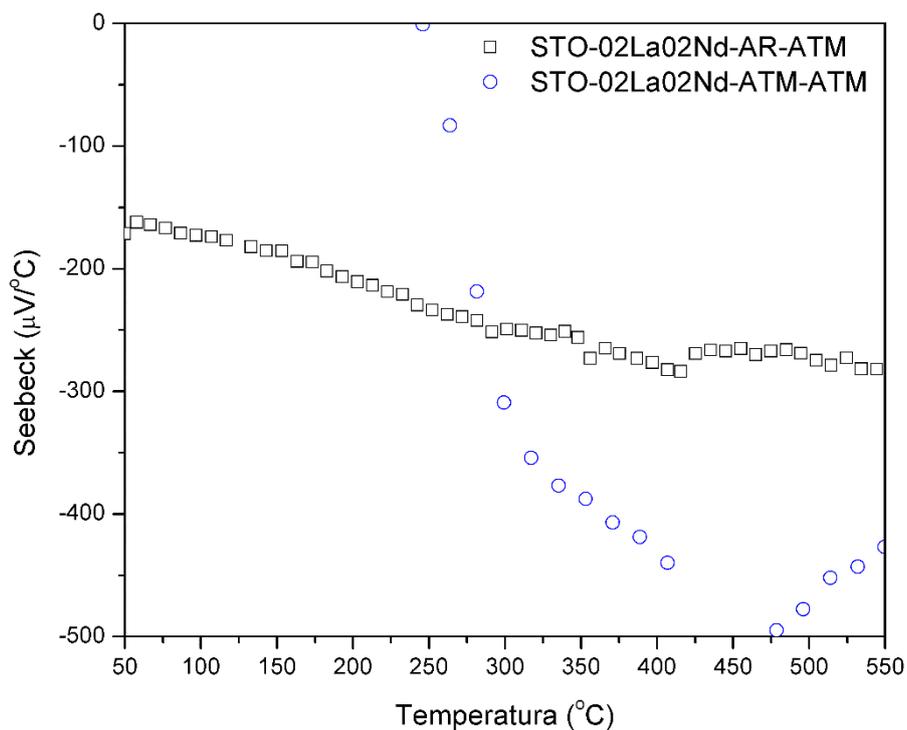


Fonte: Autor.

Na Figura 53, observa-se que entre a temperatura ambiente e 150°C ambas as amostras apresentam um comportamento diferente daquele observado para o restante da curva. Este fato pode ser decorrente da baixa condutividade elétrica do material, que nessa faixa de temperatura, apresenta a condutividade da ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ conforme pode ser observado na discussão das propriedades elétricas (Figura 51).

O coeficiente de Seebeck em função da temperatura para amostra dopadas com La e Nd, são apresentadas na Figura 54, na qual observa-se as curvas das amostras STO-02La02Nd-AR-ATM e STO-02La02Nd-ATM-ATM.

Figura 54 - Seebeck das amostras STO-02La02Nd-AR-ATM e STO-02La02Nd-ATM-ATM em função da temperatura.



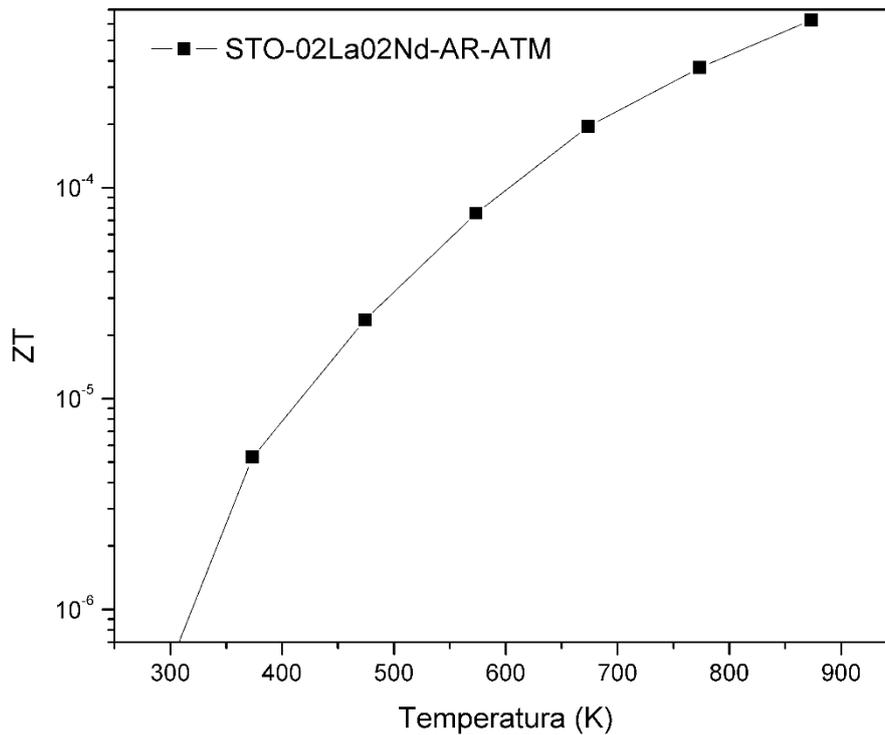
Fonte: Autor.

Na Figura 54, a amostra de STO-02La02Nd-ATM-ATM apresentou um coeficiente de Seebeck de aproximadamente $-500\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ a temperatura de 475°C . Esse valor é bastante elevado comparando-se com os valores obtidos em literatura para amostras a base de titanato de estrôncio dopadas com La ($-120\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)[9]. Para a amostra STO-02La02Nd-AR-ATM, a curva de Seebeck em função da temperatura apresentou valores próximos ao da literatura, ($-150\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) para as condições da amostras e de valores encontrados na literatura[8,9,85].

4.7.3 Figura de Mérito

A Figura de Mérito (ZT) foi calculada para a amostra que apresentou dados consistentes e compatíveis com os encontrados na literatura: STO-02La02Nd-AR-ATM, conforme Figura 55.

Figura 55 – Figura de Mérito da cerâmica STO-02La02Nd-RES-AR-ATM.



Fonte: Autor.

A dificuldade de obtenção da Figura de Mérito, compatível com os valores encontrado na literatura (10^{-1} a 10^{-3}), deve-se ao fato que as propriedades que influenciam diretamente este parâmetro, seja, condutividade elétrica e térmica, estão correlacionados entre si, apresentando uma dificuldade de intensificar uma variável sem alterar as demais [69]. Neste trabalho as dopagens no sítio A promoveram uma redução da condutividade térmica, conforme pode ser observado na Figura 38 e um aumento na condutividade elétrica com a inserção de dopantes (Figura 47 – 50). Assim, em síntese, a amostra STO-02La02Nd-RES-AR-ATM foi aquela que apresentou valores de Figura de Mérito compatíveis com a literatura, enquanto as demais amostras tiveram os valores de ZT comprometidos em duas ou mais ordens de grandezas inferiores aos encontrados em trabalhos científicos[9,35,55,81] devido à baixa condutividade elétrica.

5. CONCLUSÕES

Nesse estudo foram obtidas cerâmicas de SrTiO_3 puras e dopadas com La^{3+} e Nd^{3+} pelos métodos RES, MHT e USS e, sinterizadas em forno convencional, ao ar e com atmosfera redutora (10% vol H_2/N_2).

Os pós cerâmicos foram calcinados a 1000°C durante 2 horas, conforme análise térmica diferencial, o que produziu a fase SrTiO_3 e uma pequena quantidade da fase espúria de SrCO_3 nos pós STO-RES, STO-USS, STO-04La, STO-04Nd-RES e STO-02La02Nd-USS conforme observado por DRX. Porém, apenas a fase STO foi confirmada por DRX nas cerâmicas obtidas a partir dos pós produzidos pelos diferentes métodos, devido a maior temperatura e tempo de sinterização, promovendo a absorção da fase SrCO_3 .

A partir dos espectros de DRX, foi observado que a dopagem ou o método de obtenção das cerâmicas de STO não alterou significativamente os valores dos parâmetros de rede das cerâmicas. Através do método de Scherrer, foi notado que os pós obtidos por USS apresentaram os menores valores de tamanho de cristalito, na ordem de 140nm.

Através de ensaios de dilatométrica por ser observado que a temperatura de sinterização aumentou de 1380°C para 1560°C para as cerâmicas STO e STO-04La, respectivamente.

Micrografias obtidas por MEV revelaram uma grande diferença na morfologia dos grãos entre as cerâmicas STO-RES sinterizadas em forno convencional e em micro-ondas. Através da medida do tamanho de grão, notou-se que os grãos das cerâmicas sinterizadas em forno convencional eram 8x maiores do que as obtidas em forno de micro-ondas. Além disso, as cerâmicas obtidas em micro-ondas apresentaram menor porosidade. Pode ser confirmada através de análise de EDS a presença de alguns grãos de TiO_2 dispersos na matriz cerâmica das amostras 02La02Nd-MHT-cS, STO-02La02Nd-MHT-cS, STO-04La-USS-cS e STO-02La02Nd-USS-cS, com aspecto de finas placas.

De forma geral, as cerâmicas STO puras apresentaram valores de condutividade térmica, próximos aos valores encontrados em literatura e as cerâmicas dopadas apresentaram valores inferiores aos das cerâmicas puras. Isso pode ser atribuído ao aumento na distorção da rede cristalina devido à dopagem, reduzindo a propagação dos fônons.

O uso de atmosfera redutora produziu cerâmicas com maior concentração de vacâncias de oxigênio, o que pode ser relacionado com os valores da condutividade elétrica da cerâmica de STO-AR-AR (calcinado e sinterizado ao ar) serem muito inferiores aos valores da STO-ATM-ATM (calcinado e sinterizado em atmosfera redutora) que são respectivamente, $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ e $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, a temperatura de 600°C . A condutividade elétrica da STO-04La-ATM/ATM apresentou valores de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ enquanto que as amostras puras apresentaram valores de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, ambos a 600°C . Esse aumento da condutividade elétrica é resultado do aumento da densidade de portadores de carga devido à dopagem.

A cerâmica STO-02La02Nd-AR-ATM apresentou valores de ZT de aproximadamente 10^{-6} , que é um resultado inferior ao encontrado na literatura, de 10^{-1} a 10^{-3} .

Desse modo, para aplicações termoelétricas em elevadas temperaturas, os materiais cerâmicos são bastante promissores, no entanto, o titanato de estrôncio apresentou nesse trabalho, propriedades termoelétricas bastante inferiores aos de literatura. Outra dificuldade apresentada pelo STO é a necessidade de atmosfera redutora no processo de produção da cerâmica, situação essa que dificulta e inviabiliza sua aplicação comercial. Entretanto, diversos pesquisadores têm empenhado tempo para melhorar as propriedades termoelétricas e a independência da atmosfera redutora para aplicações comerciais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na perspectiva de melhorar as propriedades termoelétricas pode-se realizar uma dopagem simultânea no sítio A e no sítio B, sendo no sítio A com terras raras e no sítio B com Nb^{+5} .

A intensificação do parâmetro ZT é dificultada pela correlação entre as variáveis que a compõe, condutividade elétrica, térmica e coeficiente de Seebeck. Assim, mudanças na estrutura cristalina afetam fortemente a condutividade elétrica e térmica, das quais requerem um estudo detalhado sobre algumas variáveis: o tempo livre médio dos portadores de carga e a condutividade térmica através da rede cristalina e dos portadores de carga. Um estudo sobre a correlação entre a condutividade elétrica e térmica indica que a redução no tamanho de grão proporciona uma redução na condutividade térmica sem alterar significativamente a condutividade elétrica. Desse modo, uma alternativa seria combinar os efeitos da sinterização por micro-ondas aos efeitos de atmosfera redutora e da dopagem para obter cerâmicas com tamanho de grãos nanométricos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L.C.V. J. A. Claudio, X.A. Carolina, Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, **Quim. Nova**. v.32, p.639–648, 2013.
- [2] M. Xu, Y.-N. Lu, Y.-F. Liu, S.-Z. Shi, F. Fang, Synthesis of Monosized Strontium Titanate Particles with Tailored Morphologies, **J. Am. Ceram. Soc.** V.89, p.3631–3634, 2006.
- [3] A. Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, **Annu. Rev. Mater. Res.** v.41, p.399–431, 2011.
- [4] J.R. E. Ivers-Tiffée, K.H Hardtl, W. Menesklou, Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas control, **Electrochim. Acta**. v.47, p.807–814, 2001.
- [5] J.S. Jadhao, D.G. Thombare, P.G. Student, D. Sangali, Review on Exhaust Gas Heat Recovery for I.C. Engine, **Int. J. Eng. Innov. Technol.** v.2, p.93–100, 2013.
- [6] E. de O. Alves, Propriedades Físicas do Semicondutor Bi_2Te_3 , **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2007.
- [7] J. Androulakis, P. Migiakis, J. Giapintzakis, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$: An efficient room-temperature thermoelectric oxide, **Appl. Phys. Lett.** v.84, n.7, p1099-1103, 2004.
- [8] R.J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, et al., A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly, **Nat. Mater.** v.11, p.233–40, 2012.
- [9] H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto, Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type SrTiO_3 , **Inorg. Chem.** v.47, p.8429–8465, 2008.
- [10] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, Nanostructured thermoelectrics, **Mater. Sci. Eng. R Reports**. v.67, p. 19-63, 2010.
- [11] M. Shikano, R. Funahashi, Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure, **Appl. Phys. Lett.** v.82, p. 1851-1854, 2003.
- [12] J. Noudem, et. al, Thermoelectric ceramics for generators, **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p. 41-48, 2008.
- [13] D.M. Rowe. CRC Handbook of Thermoelectric, **CRC Press**, 1995.
- [14] J. He, Y. Liu, R. Funahashi, Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook, **J. Mater. Res.** v.26, p 1762-1772, 2011.
- [15] A. Nag, V. Shubha, Oxide thermoelectric materials: a structure-property

- relationship, **J. Electron. Mater.** v.43, p.962–977, 2014.
- [16] J.W. Fergus, Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, **J. Eur. Ceram. Soc.** v.32, p.525–540, 2012.
- [17] A.F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, 1° ed, **Infosearch**, 1957.
- [18] F.J. DiSalvo, Thermoelectric Cooling and Power Generation, **Science**, v80, p.703–706, 1999.
- [19] T. Harman, M. Walsh, B. Laforge, Nanostructured thermoelectric materials, **School of Electrical Engineering**, 2005.
- [20] H.C. Wang, C.L. Wang, W.B. Su, J. Liu, H. Peng, J.L. Zhang, et al., Substitution effect on the thermoelectric properties of reduced Nb-doped Sr_{0.95}La_{0.05}TiO₃ ceramics, **J. Alloys Compd.** v.486, p.693–696, 2009.
- [21] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, **Saunders College**, Orlando, 1976.
- [22] J.W. Swart, Semicondutores - Fundamentos, Técnicas e Aplicações, **Unicamp**, Campinas, 2008.
- [23] M. das G.S. Costa, Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário, **Universidade Estadual Paulista**, 2009.
- [24] D. Chen, X. Jiao, M. Zhang, Hydrothermal synthesis of strontium titanate powders with nanometer size derived from different precursors, **J. Eur. Ceram. Soc.** v.20, p.1261–1265, 2000.
- [25] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, **Adv. Mater.** v.22, p.1039–1059, 2010.
- [26] O. Raponi, A. Chaves, M. Gelfuso, D. Thomazini, Ultrasonic Synthesis of SrTiO₃, **Mater. Sci. Forum**, v.975, p. 56-60, 2014.
- [27] J. Karczewski, B. Riegel, M. Gazda, P. Jasinski, B. Kusz, Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics, **J. Electroceramics.** v.24, p. 326–330, 2009.
- [28] S. Hashimoto, L. Kindermann, F.W. Poulsen, M. Mogensen, A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air, **J. Alloys Compd.** v.397, p. 245–249, 2005.
- [29] U. Balachandran, N.G. Eror, Electrical Conductivity in Lanthanum-Doped Strontium Titanate, **J. Electrochem. Soc.** v.129, p.1021-1026, 1982.
- [30] T. Riste, E. Samuelsen, K. Otnes, Critical Behaviour of SrTiO₃ near the 105K Phase Transition, **Solid State Commun.** v.9, p. 1455–1458, 1971.

- [31] L. Bocher, Synthesis, structure, microstructure, and thermoelectric properties of perovskite-type manganate, **Universitat Augsburg**, 2009.
- [32] J. Last, Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials, **University of Rochester**, 1951.
- [33] F. Momma, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, **J. Appl. Crystallogr.**, v.44, p. 1272 – 1276, 2011.
- [34] A.S. Chaves, et al, Pure and $\text{La}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ Doped SrTiO_3 Powders Obtained by Solid State Reaction and Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis. **Materials Science Forum (Online)**, v. 820, p. 167-171, 2015.
- [35] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura, Large thermoelectric response of metallic perovskites: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($0 \sim x \sim 0.1$), **Phys. Rev. B**. v.63, p. 3-6, 2001.
- [36] D.B. Monteiro, Desenvolvimento e caracterização de fibras de titanato de Ca e Sr Daniel de Barros Monteiro Desenvolvimento e caracterização de fibras de titanato de Ca e Sr, **Universidade de Aveiro**, 2011.
- [37] H.C. Wang, C.L. Wang, W. Bin Su, J. Liu, Y. Sun, H. Peng, et al., Doping Effect of La and Dy on the Thermoelectric Properties of SrTiO_3 , **J. Am. Ceram. Soc.** v.94, p. 838–842, 2011.
- [38] H.C. Wang, C.L. Wang, W.B. Su, J. Liu, H. Peng, Y. Sun, et al., Synthesis and thermoelectric performance of Ta doped $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics, **Ceram. Int.** v.37, p. 2609–2613, 2011.
- [39] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.-W. Nan, Z. Shen, Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering, **J. Am. Ceram. Soc.** v.88, p. 1337–1340, 2005.
- [40] K.U. I. Terasaki, Y. Sasago, Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals, **Phys. Rev. B**. v.56, p. 685–687, 1997.
- [41] M. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, 2ed, **CRC Press**, 2003.
- [42] P. Cousin, R. a. Ross, Preparation of mixed oxides: a review, **Mater. Sci. Eng. A**. v.130, p. 119–125, 1990.
- [43] Y. Gao, V. V. Shvartsman, D. Gautam, M. Winterer, D.C. Lupascu, Nanocrystalline Barium Strontium Titanate Ceramics Synthesized via the “Organosol” Route and Spark Plasma Sintering, **J. Am. Ceram. Soc.** v.8, 2014.
- [44] A.A. dos Santos, Estudo das variáveis no processo de compactação de pós à base de alumina, **Ipen**, 2012.
- [45] K. Byrappa, Y. Masahiro, Handbook of Hydrothermal Technology, Second Ed, **Elsevier Ltd**, 2013.

- [46] K. Byrappa, Hydrothermal Growth of Crystals, in: Handbook of Crystal Growth, D. T. J. Hurle, 1994.
- [47] G.W. Morey, P. Niggli, The Hydrothermal Formation of Silicates, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.35, p. 1086–1130, 1913.
- [48] S. Komarneni, Nanophase materials by hydrothermal, microwave- hydrothermal and microwave-solvothermal methods, **Current Science**, v.85, p.1730 – 1734, 2003.
- [49] S.E. Park, J.-S. Chang, Y.K. Hwang, D.S. Kim, S.H. Jung, J.S. Hwang, Supramolecular Interactions and Morphology Control in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials, **Catal. Surv. Asia**, v.8, p. 91–110, 2004.
- [50] C.T.M. Ribeiro, Propriedades Ópticas e Estruturais de Fibras Óxidas Cristalinas dopadas com Eu^{+3} , **Universidade de São Paulo**, 2000.
- [51] Z.-Q. Li, X.-S. Lin, L. Zhang, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, Microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and photocatalytic properties of pancake-like $\text{Cd}(\text{OH})_2$ superstructures, **Cryst Eng Comm**. v.14, p.3495 - 3500 , 2012.
- [52] V. Tsaryuk, V., Zolin, Vibration and vibronic spectra of lanthanide compounds with different types of coordination polyhedra of tungsten and molybdenum, **Spectrochim. Acta Part A**. v.57, p. 355–359, 2001.
- [53] J. Jeffries, Thermal Equilibration During Cavitation, **Science**, v.256, 1992.
- [54] K.S. Suslick, Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron, **Nature**, v.353, p. 414 – 416, 1991.
- [55] P.P. Shang, B.-P. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H.-M. Zhu, Preparation and Thermoelectric Properties of La-Doped SrTiO_3 Ceramics, **J. Electron. Mater.** v.40, p. 926–931, 2010.
- [56] R. Mendes, C. Louro, Compactação Dinâmica de Materiais Cerâmicos para Protecção Balística, **Universidade de Coimbra**, 2012.
- [57] A. da S. Silvelene, Síntese Química e Calcinação por Microondas de Pós Nanoestruturados de Alumina, **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2010.
- [58] A.A. Rabello, Estudo e desenvolvimento de um modelo computacional para aquecimento por microondas, **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2005.
- [59] H.Y. Chang, K.-S. Liu, I.-N. Lin, Conventional and microwave sintering studies of SrTiO_3 , **J. Mater. Res.**, v.10, p. 2052–2059, 2011.
- [60] E. Keyson D.; Longo, Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico, **Cerâmica**, v.52, p. 50-56, 2006.
- [61] A.S. Chaves, T.G. Berti, O.A. Raponi, M.V. Gelfuso, D. Thomazini, Strontium

- Titanate Ceramics Obtained by Conventional and Microwave Methods, **Mater. Sci. Forum.** v.775, p. 445-449, 2014.
- [62] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, **Phys. Rev.** v.56, p.978-982, 1939.
- [63] W.L. Bragg, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, **Cambridge Phil. Soc.** v.17, p.43 – 57, 1913.
- [64] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, **John Wiley**, 1953.
- [65] Norma ASTM E228-11, Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer, **ASTM Internacional**, West Conshohocken, PA, (2011).
- [66] Z.H.I. Yu, C. Ang, Crystalline structure and dielectric properties of $(\text{Sr}_{1-1.5x} \text{Bi}_x) \text{TiO}_3$ ceramics, **Journal of Materials Science**, v.8, p.113–118, 2003.
- [67] M.I. MENDELSON, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.** v.52, p.443 –446, 1969.
- [68] Z. Lu, H. Zhang, W. Lei, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site Deficient SrTiO_3 Ceramics, **Chem. Mater.** v.28, p.925-935, 2016.
- [69] H. Wang, W. Su, J. Liu, C. Wang, Recent Development of n-type Perovskite Thermoelectrics, **J. Mater.** v.2, 225–236, 2016.
- [70] X. Zhang, L.-D. Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, **J. Mater.** v.1, p.92–105, 2015.
- [71] R. Ouillon, P. Ranson, P. Pruzan, A Raman scattering study of the phase transitions in SrTiO_3 and in the mixed system $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ at ambient pressure from $T=300$ K down to 8 K, **J. Phys. Condens. Matter.** v.14, p.2079–2092, 2002.
- [72] C. A., M. Vilar, H. Lira, L. Kiminami, Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 , **Cerâmica**, v.52, p.255–259, 2006.
- [73] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, **Mater. Chem. Phys.** v.77, p.938–944, 2002.
- [74] W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song, Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO_2 by hydrolysis of titanium alkoxides, **Microelectron. Eng.**, v.66, p.95–101, 2003.
- [75] J.B. De Oliveira, Micro vazamento, **Resil**, p. 1-25, 2000.
- [76] F. Brandão, Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2 , **Universidade Federal de Minas Gerais**, (2008).

- [77] D.R. Lide, G. Baysinger, L.I. Berger, H. V Kehiaian, D.L. Roth, D. Zwillinger, et al., CRC Handbook of Chemistry and Physics, **CRC Press**, 2011.
- [78] S. Maitra, N. Chakrabarty, J. Pramanik, C. Technology, Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, **Ceramica**. v.54, p. 268-272, 2008.
- [79] M.M. and N. Petroff, Kinetics of dehydration and thermal decomposition of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_{2.4}\text{H}_2\text{O}$ and its deuterated analogue with a view to obtaining SrO, **J. Therm. Anal.** v.33, p.447–454, 1988.
- [80] ICDD, The International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>, acessado 14/02/2016.
- [81] Z. Lu, H. Zhang, W. Lei, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site-Deficient SrTiO_3 Ceramics, **Chem. Mater.** v.28, p. 925-935, 2016.
- [82] A. V. Kovalevsky, a. a. Yaremchenko, S. Populoh, a. Weidenkaff, J.R. Frade, Enhancement of thermoelectric performance in strontium titanate by praseodymium substitution, **J. Appl. Phys.** v.113, p. 1-9. 2013.
- [83] Y. Wang, K.H. Lee, H. Hyuga, H. Kita, H. Ohta, K. Koumoto, Enhancement of thermoelectric performance in rare earth-doped $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ by symmetry restoration of TiO_6 octahedra, **J. Electroceramics.**, v.24, p.76–82, 2008.
- [84] P.G. Klemens, J. Wu, International Thermal Conductivity Conference, in: **Theory Therm. Conduct.**, 2003.
- [85] T.E. Loland, Thermoelectric Properties of A-site Deficient Lanthanum Substituted Strontium Titanate, **Norwegian University of Science and Technology**, 2014.
- [86] N. Wang, et al., Enhanced thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO_3 by nano-inclusion with low thermal conductivity, **Science Reports**. v.3, p. 1-4, 2013.
- [87] A. LINZ, Jr, Some Electrical Properties of Strontium Titanate, **Phys. Rev.** v.91, p. 753-754, 1953.
- [88] U. Balachandran, N.G. Eror, Electrical conductivity in strontium titanate, **J. Solid State Chem.** v.39, p. 351–359, 1981.