



Academia Română Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu"

# Teză de doctorat

# REZUMAT

# Proprietăți termodinamice ale unor materiale oxidice nanostructurate cu potențial de utilizare ca senzori

Conducător științific:

CS I Dr. Tănăsescu Speranța Valeria

Doctorand,

Ciobota (Ruști) Cristina Florentina

**BUCUREŞTI 2017** 

# CUPRINS

Partea I STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR	1					
Capitolul 1 INTRODUCERE	2					
Capitolul 2. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND NANOMATERIALELE OXIDICE TIP PEROVSKIT	8					
CU POTENȚIAL DE UTILIZARE ÎN SENZORII DE GAZE						
2.1 Considerații generale privind domeniul senzorilor de gaze	8					
<b>2.1.1</b> Metode de obținere a senzorilor de gaze pe bază de oxizi metalici	10					
2.1.2 Mecanismul de detecție a gazelor						
2.1.3 Materiale oxidice utilizate în senzorii de gaze	14					
2.2 Compuși cu structură perovskitică utilizați în senzorii de gaze	24					
2.2.1 Considerații generale privind structura tip perovskit	24					
2.2.2 Factorul de toleranță Goldschmidt și parametri structurali în compușii cu structură perovskitică.	26					
2.2.3 Structura titanatul de bariu (BaTiO₃)	28					
2.2.4 Chimia defectelor în BaTiO <sub>3</sub> . Corelații între chimia defectelor și conductivitatea electrică	31					
2.3 Studiul termodinamic al materialelor în stare nanocristalină cu potențial de utilizare în senzorii de						
gaze						
2.3.1 Particularități ale transformărilor de faze în sistemele nanocristaline	43					
2.3.2 Stabilitatea termică a materialelor nanocristaline. Particularități ale procesului de creștere a	45					
grăunților						
2.3.3 Concluzii privind comportamentul termodinamic al materialelor perovskitice nanocristaline.	52					
Necesitatea unor contribuții suplimentare în domeniu						
Partea a II a PARTEA EXPERIMENTALĂ	55					
Capitolul 3. METODE EXPERIMENTALE DE CARACTERIZARE	56					
3.1 Măsurători de suprafață specifică prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET)	56					
3.2 Masuratori ale distributiei dimensiunii particulelor prin metoda Dynamic Light Scattering	58					
3.3 Tehnici experimentale de analiză structurală şi morfologică	59					
<b>3.4</b> Analiză termică și calorimetrie	62					
3.5 Analiză Termomecanică	67					
3.6 Măsuratori FEM asociate cu tehnica de titrare coulometrică in stare solidă	69					
<ol> <li>3.7 Măsuratori prin spectroscopie de impedanță</li> </ol>	73					
PARTEA a III-a: CONTRIBUȚII PROPRII	74					
Capitolul 4. SINTEZA MATERIALELOR	75					
4.1 Predicția termodinamică a reacției hidrotermale						
4.2 Etapele sintezei hidrotermale a materialelor						
4.3 Sinteza hidrotermală a titanatului de bariu dopat cu stronțiu (BST) și a titanatului de bariu dopat cu	80					
stronțiu și cu cupru (BST_Cu)						
4.4 Analiza chimică a pulberilor obținute hidrotermal	82					
<b>4.5</b> Concluzii parțiale. Contribuții originale	83					
Capitolul 5 STUDIUL FAZELOR NANOSTRUCTURATE OBŢINUTE PRIN SINTEZA HIDROTERMALĂ A	84					
PULBERILOR DE TITANAT DE BARIU DOPAT CU STRONȚIU Ba0.75Sr0.25TiO3 (BST)						
5.1 Măsurători de suprafață specifică prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET)						
5.2 Măsurători ale distribuției dimensiunii particulelor prin metoda Dynamic Light Scattering	85					
5.3 Caracterizarea structurală și morfologica a pulberilor nanostructurate	86					
5.4 Studiul stabilității termodinamice a pulberilor nanostructurate Ba <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> TiO <sub>3</sub> sintetizate prin	90					
procedeul hidrotermal						
5.5 Analiza structurală și morfologică a probelor tratate termic la 1073K						
5.6 Măsurători de forță electromotoare (FEM)						
5.7 Influența variației stoichiometriei oxigenului asupra proprietăților termodinamice. Masuratori FEM	107					
cuplate cu titrarea coulometrica in stare solida						
5.8 Concluzii parțiale. Contribuții originale	109					

PULBERILOR DE TITANAT DE BARIU DOPAT CU STRONȚIU ȘI CUPRU					
(Ba₀.⁊₅Sr₀.₂₅)(Ti₀.9₅Cu₀.₀₅)O₃ (BST_Cu)					
6.1 Măsurători de suprafață specifică prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET)	110				
6.2 Măsurători ale distribuției dimensiunii particulelor prin metoda Dynamic Light Scattering (DLS)					
6.3 Caracterizarea structurală şi morfologică a pulberilor perovskitice					
6.4 Studiul stabilității termodinamice a pulberilor nanostructurate (Ba0.75Sr0.25)(Ti0.95Cu0.05)O3 sintetizate	120				
prin procedeul hidrotermal					
6.5 Analiza termomecanică (TMA)	126				
6.6 Analiza structurală și morfologică a BST_Cu tratat termic la 1123 K (BST_Cu1123)	128				
6.7 Măsurători de forțe electromotoare (FEM)	131				
6.8 Influenţa variaţiei stoichiometriei oxigenului asupra proprietăţilor termodinamice	134				
6.9. Concluzii parțiale. Contribuții originale	136				
Capitolul 7 DETERMINAREA PROPRIETĂŢILOR ELECTRICE (REZISTENŢĂ, REZISTIVITATE,	137				
CONDUCTIVITATE) UTILIZÂND MĂSURĂTORI DE SPECTROSCOPIE DE IMPEDANȚĂ					
7.1 Determinarea rezistenței, rezistivității și conductivității probelor nanostructurate BST si BST_Cu	137				
utilizând măsurători de spectroscopie de impedanță					
7.2 Corelatii intre proprietatile termodinamice, conductivitatea electrica si expansiunea termica in	140				
domeniul de temperaturi 823-1273 K					
Capitolul 8 REALIZAREA SI EVALUAREA PERFORMANTELOR SENZORILOR DE GAZE CU FILME DE OXIZI	143				
METALICI Ba <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> TiO <sub>3</sub> si (Ba <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> )(Ti <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> )O <sub>3</sub>					
8.1 Concluzii parțiale. Contribuții originale	148				
Capitolul 9 CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE	149				
BIBLIOGRAFIE	153				
Lista lucrărilor publicate în legătură cu tematica teze	177				
Brevete	178				
Lista comunicărilor prezentate la manifestări stiintifice naționale și internaționale	178				

# CUVINTE CHEIE: materiale nanostructurate, sinteză hidrotermală, proprietăți termodinamice, proprietăți electrice, senzori de gaze, titanat de bariu dopat

#### INTRODUCERE

Dintre compușii cu structură perovskitică, titanatul de bariu (BaTiO<sub>3</sub>), ca și soluțiile solide obținute prin substituția ionilor de Ba<sup>2+</sup> și Ti<sup>4+</sup> cu alte elemente sunt materiale intens studiate pentru utilizarea lor la fabricarea componentelor electronice. Există de asemenea un număr de studii îndreptate către utilizarea acestui tip de materiale în diferite tipuri de senzori. Astfel, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO3 este un material deosebit de atractiv pentru senzorii IR, senzorii wireless de temperatură, senzorii de umiditate și de gaze.

Sensibilitatea la gazul de analizat, selectivitatea și durabilitatea sunt proprietățile cele mai importante ale unui sensor de gaze. Mecanismul de detecție se bazează pe schimbarea de rezistivitate după ce senzorul a fost expus gazului analizat. Modificarea microstructurii oxizilor tip perovskit prin utilizarea unor metode diferite de sinteză, ca și modificarea diferitelor variabile compoziționale cum ar fi natura și concentrația dopanților de tip donor sau acceptor sunt esențiale pentru obținerea unor caracteristici electrice și de transport optime. În plus, tratamentul termic este o etapă importantă nu numai pentru asigurarea stabilității, dar și pentru controlul defectelor de structură și dimensiunii grăunților, contribuind de asemenea la creșterea sensibilității și selectivității senzorilor.

În ciuda interesului și a efortului de cercetare depus în acest domeniu, sunt neelucidate încă numeroase aspecte legate de găsirea unor parametri de procesare adecvați și, mai ales, de intelegerea fundamentală a corelațiilor dintre toți factorii care să asigure optimizarea funcționării senzorului.

Pentru a aduce contribuții originale la tematica propusă, în cadrul tezei se realizează un studiu termodinamic sistematic al domeniilor de stabilitate termodinamică și al corelațiilor existente între compoziție, structură, proprietățile electrice și termodinamice ale unor materiale nanostructurate pe bază de titanat de bariu substituit în pozițiile A și B, materiale propuse pentru utilizare în senzorii de gaze. Pentru studiu, au fost selectate compozițiile Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>TiO<sub>3</sub> și (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Cu<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> obținute prin metoda hidrotermală. Studiul este efectuat pe baza unei abordări complexe termodinamice, luându-se în considerare următoarele aspecte: identificarea parametrilor energetici care favorizează stabilitatea fazelor nanostructurate; corelarea mărimilor termodinamice cu structura, compoziția, expansiunea termică și cu proprietățile electrice în domenii largi de temperatură; studiul efectelor corelate ale temperaturii și defectelor de structură asupra comportării termodinamice a probelor studiate; influența diferitelor variabile compoziționale (compoziția, microstructura, nestoichiometria oxigenului) asupra parametrilor energetici și performanțelor senzoriale ale materialelor studiate.

Ţinând seama de domeniul de studiu abordat, în cadrul tezei s-a urmărit realizarea următoarelor **obiective specifice**:

- Sinteza pulberilor nanostructurate de Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> si Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> prin metoda hidrotermală. Ţinând seama de importanta alegerii judicioase a reactanţilor folosiţi în procesul de obţinere a pulberilor nanostructurate, selecţia materiilor prime s-a realizat pe baza predicţiei termodinamice (utilizând softul HSC 8 Outotec) având în vedere proprietăţile fizico-chimice ale sărurilor precursoare anorganice, în mod special a sărurilor de bariu.
- 2. Caracterizarea structurală, morfologică şi de suprafaţă a pulberilor obţinute prin metoda hidrotermală. Caracterizarea structurală şi morfologică a probelor s-a efectuat prin măsurători de difracţie cu raze X (DRX), microscopie electronică cu baleiaj (SEM, EDX), rezonanţă electronică de spin (RES) şi spectroscopie Raman. Suprafaţa specifică şi porozitatea probelor au fost determinate prin metodă Brunauer-Emmett-Teller (BET). Pentru a identifica fazele intermediare formate în procesul de încălzire a pulberilor nanostructurate şi, în acelaşi timp, pentru a evalua relaţia dintre evoluţia structurii şi modificarea parametrilor termodinamici cu temperatura, s-a reluat analiza structurală şi morfologică pe pulberile rezultate după tratamentul termic la 1073 K urmat de răcire la temperatura camerei.
- 3. Studiul termodinamic şi termochimic al pulberilor nanocristaline Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> si (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> sintetizate prin procedeul hidrotermal. Au fost determinate pentru prima dată în cadrul acestei teze funcțiile termodinamice în condiții izoterme (entalpie relativă, capacitate calorică, entropie relativă şi energie liberă Gibbs) ale compuşilor investigați prin metoda calorimetriei de cădere. Comportarea termochimică la încălzire s-a analizat utilizându-se

metode specifice analizei termice și anume termogravimetria (TG) și calorimetria diferențială dinamică (DSC). În plus, efectul corelativ al temperaturii și structurii defectelor asupra comportării termodinamice a probelor a fost discutat pe baza evoluției mărimilor termodinamice ale soluției oxigenului în structura perovskitică, mărimi obținute de asemenea pentru prima dată în cadrul acestei teze din măsurători de forțe electromotoare ale celulelor cu electrolit solid (FEM) în condiții de echilibru. Efectul variației stoichiometriei oxigenului asupra proprietăților termodinamice a fost evidențiat prin cuplarea măsurătorilor FEM cu titrarea coulometrică în stare solidă. *Studiul a permis discutarea corelațiilor compoziție-microstructură-proprietăți termodinamice și evidețtierea rolului parametrilor energetici în controlul stabilității materialelor la scară nanometrică.* 

- 4. Studiul expansiunii termice în domeniul de temperatură 350-1273 K și evidențierea corelațiilor dintre stabilitatea termodinamică, microstructura și expansiunea termică
- 5. Studiul proprietăților electrice ale pulberilor nanocristaline Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> și (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> sintetizate prin procedeul hidrotermal. S-au determinat rezistența, rezistivitatea și conductivitatea electrică a materialelor sintetizate prin metoda hidrotermală, urmărindu-se variația proprietăților electrice cu temperatura și compoziția. Studiul a permis evidențierea corelațiilor între proprietățile electrice, mărimile termodinamice și caracteristicile structurale ale compusilor investigați.
- 6. Evaluarea proprietăților senzoriale ale materialelor oxidice pe bază de Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> şi (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>. Au fost investigate şi discutate performanţele senzoriale (sensibilitate, selectivitate, stabilitate, timp de răspuns şi timp de revenire) ale filmelor oxidice pe bază de Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> şi (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> expuse la H<sub>2</sub>S în medii cu umiditate diferită.

#### Structura tezei:

Teza de doctorat este structurată în 9 capitole incluse în 3 părți distincte:

Partea I: Stadiul actual al cercetărilor (capitolele 1 și 2)

Partea a II-a: Metode de caracterizare experimentală (capitolul 3)

Partea a III-a: Contribuții proprii (capitolele 4, 5, 6, 7,8 și 9)

Teza se încheie cu referințele bibliografice.

În capitolul 1, **Introducere**, după o scurtă prezentare a importanței domeniului abordat, sunt evidențiate scopul, obiectivele specifice și structura tezei.

**Capitolul 2** cuprinde o descriere a stadiului actual al cercetărilor în domeniul materialelor oxidice cu potențial de utilizare în senzorii de gaze insistându-se asupra materialelor cu structură de perovskit.

**Capitolul 3** conține prezentarea metodelor și tehnicilor experimentale de caracterizare fizicochimică utilizate (BET, DRX, SEM, RES, RAMAN, DSC, calorimetrie de cădere, FEM, titrare coulometrică în stare solidă, TMA, spectroscopia de impedanță), insistându-se asupra metodelor de caracterizare termodinamică și termochimică.

**Capitolul 4** cuprinde contribuțiile originale privind sinteza materialelor  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  și  $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Cu_{0.05})O_3$  prin procedeul hidrotermal. Sunt prezentate considerațiile care au stat la baza selecției materialelor de pornire și apoi sunt descrise fluxul tehnologic și condițiile de sinteză pentru obținerea pulberilor nanostructurate  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  si  $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Cu_{0.05})O_3$  conform [Cerere de brevet nr. OSIM A 00794/27.10.2014]

**Capitolul 5** cuprinde contribuțiile originale privind rezultatele experimentale obținute în urma studiului efectuat asupra pulberilor nanostructurate Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>. Pulberile s-au caracterizat structural și morfologic, s-a determinat suprafața specifică și porozitatea, s-au determinat funcțiile termodinamice și stabilitatea termochimică a pulberilor micro și nanostructurate, s-au făcut determinări de expansiune termică.

Capitolul 6 cuprinde contribuțiile originale privind rezultatele experimentale obținute în urma studiului efectuat asupra pulberilor nanostructurate (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>. Au fost analizate structura, proprietățile termodinamice și termochimice precum și expansiunea termică ale fazelor micro și nanostructurate.

Capitolul 7 cuprinde contribuțiile originale privind evaluarea proprietăților electrice obținute prin metoda spectroscopiei de impedanță (rezistență, rezistivitate și conductivitate) și evaluarea corelațiilor dintre proprietățile electrice și proprietățile termodinamice.

Capitolul 8 cuprinde contribuțiile originale privind evaluarea proprietăților senzoriale ale filmelor oxidice pe bază de  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  și  $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Cu_{0.05})O_3$ .

Capitolul 9 conține concluziile finale rezultate din studiul prezentat.

#### Sinteza materialelor

Diagramele Pourbaix au furnizat date pe baza cârora s-au obținut compușii studiați. Sinteza hidrotermală a permis obținerea într-o singură etapă a pulberilor cristaline nanostructurate Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>TiO<sub>3</sub> și (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Cu<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub>. Pentru simplificare materialele vor fi denumite BST si, respectiv BST\_Cu.

Măsurători BET și DLS. Caracterizarea structurală și morfologica a pulberilor nanostructurate Atât suprafața specifică, cât și volumul porilor probei BST\_Cu sunt de aproximativ două ori mai mari față de suprafața specifică, respectiv volumul porilor probei BST. Diametrul hidrodinamic mediu al BST\_Cu este mult mai mare (364 nm) decât cel al BST (51.4 nm). Acest fapt se datorează tendinței de aglomerare a particulelor BST\_Cu care sunt mai mici decat cele ale BST. Analiza DRX a probelor BST si BST\_Cu la temperatura camerei a indicat existența acelorași faze atat in BST, cat si in BST\_Cu și anume: faza tetragonală (PDF 70-9164), faza cubică (PDF 71-4894) precum și alte faze secundare: faza de whiterite (BaCO<sub>3</sub>) și cantități foarte mici de CuO. In schimb, in cazul BST\_Cu, spectrele RES (fig. 1) au pus in evidență pikuri largi care indică prezența interactiilor dipolare și faptul ca ionii de Cu<sup>2+</sup> nu sunt uniform distribuiți. Asimetria spectrelor confirmă prezența Cu<sup>2+</sup> în starea de coordonare octaedrică distorsionată, chiar si la temperatura de 1123 K.



Figura 1. Rezultatele RES ale probelor BST; BST\_Cu si BST\_Cu1123

Analiza **SEM** (fig.2) a evidențiat faptul că dimensiunea de particulă a BST\_Cu este mai mică decat dimensiunea de particulă a BST. Prezența cuprului în structura titanatului de bariu dopat cu stronțiu conduce la distorsionarea rețelei perovskitice, astfel că prin modificarea parametrilor de rețea are loc scăderea dimensiunii de particulă.



Figura 2. Analiza SEM a pulberii BST(stanga) si a BST\_Cu (dreapta).

Prezența Cu<sup>2+</sup> în pozițiile Ti<sup>4+</sup> va afecta legătura Ti-O-Ti prin formarea unor noi legături Cu-O-Ti sau Cu-O-Cu, fapt evidentiat prin modificarea modurilor active Raman (fig. 3).



Figura 3. Spectrele Raman ale probelor BST și BST\_Cu la temperatura camerei în aer.

# Determinarea funcțiilor termodinamice: căldura specifică, entropia relativă, funcția energiei libere Gibbs

Au fost comunicate pentru prima dată în cadrul acestei teze *functiile termodinamice în condiții izoterme* (entalpie relativă, capacitate calorică, entropie relativă și energie liberă Gibbs) ale Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> și (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> sintetizat prin metoda hidrotermală și *au fost identificați parametri energetici care favorizează stabilitatea fazelor nanostructurate.* Rezultatele obținute pentru prima dată în cadrul acestei teze pentru pulberile oxidice obținute hidrotermal confirmă creșterea căldurii specifice și entropiei odată cu creșterea nanocristalinității (Fig. 4 a), valorile minime ale energiei indicând domeniul de stabilitate a fazelor nanostructurate (Fig. 4 b).



Figura 4. Variația cu temperatura a căldurii specifice (a) și a funcției energiei Gibbs (b) pentru probele BST si BST\_Cu

#### Măsurători de forțe electromotoare (FEM)

Efectul corelativ al temperaturii și structurii defectelor asupra comportării termodinamice a probelor BST si BST\_Cu a fost discutat pe baza evoluției mărimilor termodinamice ale soluției oxigenului în structura perovskitică, mărimi obținute din măsurătorile FEM. Mărimile termodinamice reprezentate prin energia  $\Delta \overline{G}_{O_2}$ , entalpia  $\Delta \overline{H}_{O_2}$  și entropia  $\Delta \overline{S}_{O_2}$  molare parțiale ale soluției oxigenului in rețeaua perovschitică a BST si BST\_Cu, ca si valorile presiunii partiale de echilibru a oxigenului au fost obținute pentru prima dată în cadrul acestei teze. (fig. 5). Energia parțial molară este corelată cu concentrația vacantelor de oxigen;  $\Delta \overline{H}_{O_2}$  poate fi considerată ca indicator al tăriei legăturii O<sup>2-</sup> în oxid, iar

 $\Delta \overline{S}_{O_2}$  ca indicator al ordonarii O<sup>2-</sup> în oxid. Rezultatele obținute evidentiaza creșterea instabilității termodinamice odată cu creșterea temperaturii și rolul mecanismului de compensare a sarcinilor în explicarea transformărilor structurale ale probelor analizate. Probele sunt mai stabile din punct de vedere termodinamic între 823-1073 K, la concentrații mai mici ale vacantelor de oxigen.



Figura 5. Variația  $\Delta G_{0_2}$  și  $\log p_{0_2}$  cu temperatura pentru BST (stanga) si BST\_Cu (dreapta)

#### Măsuratori FEM cuplate cu titrarea coulometrică în stare solidă

În fig. 6 sunt prezentate două seturi de date obținute experimental înainte și după titrarea izotermă. Modificarea stoichiometriei oxigenului (- $\Delta\delta$  = 0.02) conduce la scăderea valorilor  $\Delta \overline{G}_{O_2}$  care reprezintă un indicator pentru scăderea concentrației vacanțelor de oxigen. Odata cu cresterea temperaturii, valorile  $\Delta \overline{G}_{O_2}$  se deplasează spre valori mai mari. Stoichiometria oxigenului scade odată cu creșterea temperaturii, lucru care va conduce la formarea vacanțelor de oxigen. Rezultatele obținute confirmă faptul că vacanțele de oxigen sunt generate în detrimentul golurilor de electroni și confirmă efectul puternic al mecanismului de compensare a sarcinilor asupra parametrilor energetici.



Figura 6. Variația  $\Delta \overline{G}_{O_2}$  cu temperatura și cu modificarea stoichiometriei oxigenului (- $\Delta \delta$  = 0.02) pentru BST (stânga) și BST\_Cu (dreapta)

Variațiile  $\Delta \overline{H}_{o_2}$  și  $\Delta \overline{S}_{o_2}$  calculate în domeniul 1073-1273 K, după titrare, sunt -1373.54 kJ mol<sup>-1</sup> si -774.61 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, cu aproximativ 273 kJmol<sup>-1</sup> si, respectiv 223 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> mai mici decât variațiile entalpiei și, respectiv entropiei probei BST după titrare. Scăderea puternică a valorilor entalpiei sugerează creșterea energiei de legare a oxigenului, iar scăderea valorilor entropiei indica creșterea ordonării în subrețeaua oxigenului a structurii de tip perovskite.

# Corelații între proprietățile termodinamice, conductivitatea electrică și expansiunea termică în domeniul de temperaturi 823-1273 K

In fig. 7 sunt prezentate variațiile conductivității probelor BST și BST\_Cu în domeniul de temperaturi 823-1273 K, iar în inset este prezentată evoluția energiei libere parțial molare a probelor în același interval de temperatură. Valorile energiei de activare a conductivității, ca și valorile entalpiei și entropiei molare parțiale sunt prezentate in Tabelul 1. Atât energia de activare a conductivității, cât și valorile variațiilor entalpiei și entropiei probei BST\_Cu sunt mai mari decât valorile energiei de activare a conductivității, respectiv valorile mărimilor termodinamice ale probei BST (fig.7 si Tabelul 1). Valorile entalpiei sugerează că interacțiunile energetice favorabile la mare distanța dintre defectele încărcate devin dominante în cazul BST\_Cu. Pentru a explica discontinuitatea conductivității trebuie de asemenea avut în vedere gradul de ordonare a vacanțelor de oxigen în rețea împreună cu stresul care se dezvoltă în material, datorită gradientului concentrației de oxigen, contribuția acestora fiind susținută de rezultatele obținute atât prin variația mărimilor termodinamice, cât și cea a expansiunii termice (fig. 7). Aceste rezultate converg către ideea unei puternice legături între proprietățile termodinamice, electrice și caracteristicile structurale ale materialului.

Proba	Domeniul de temperatură (K)	Energia de activare (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta \overline{H} o_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta \overline{S} o_{_2}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
BST	823-973	109.03	-581.18	-173.316
BST	1023 - 1273	176.57	-766.32	-315.340
BST_Cu	823-1023	121.57	-555.97	-120.06
BST_Cu	1073-1273	198.76	Nu s-a putut calcula datorită abaterii de la linearitate	Nu s-a putut calcula datorită abaterii de la linearitate

Tabelul 1. Valorile energiei de activare, variația entalpiei  $\Delta \overline{H}_{o_1}$  si entropiei  $\Delta \overline{S}_{o_2}$ 



Figura 7. Dependența de temperatură a conductivității electrice a BST (stanga) si BST\_Cu (dreapta) în aer; Inset: Relația dintre proprietățile termodinamice, electrice și expansiunea termică.

# Realizarea și evaluarea performanțelor senzorilor de gaze cu filme de oxizi metalici Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> si (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>

Pulberile BST și BST\_Cu au fost depuse prin metoda screen printing pe un substrat de alumină cu electrozi și incălzitor de platină. După depunere, substraturile au fost lăsate timp de o oră la temperatura camerei pentru a permite filmelor să se fixeze, apoi a urmat o uscare la 353 K timp de 14 ore, apoi au fost tratate termic la 773 K timp de 45 min. Performanțele senzoriale ale straturilor de BST si BST\_Cu au fost investigate cu ajutorul Stației de Mixare a Gazelor (SMG), echipament existent în dotarea INCDFM.

Senzorul pe bază de BST\_Cu prezintă o mai mare sensibilitate la H<sub>2</sub>S decât senzorul pe bază de BST, semnalul de senzor în cazul BST\_Cu este cu 1 ordin de mărime mai mare decât cel al BST. Sensibilitatea diferită a celor două materiale la H<sub>2</sub>S poate fi explicată prin diferențele existente între proprietățile materialelor. Suprafața specifică a pulberii BST\_Cu este de 2.2 ori mai mare față de cea a BST, iar volumul total al porilor BST\_Cu este dublu față de cel al BST.



Figura 8. Dependența semnalului senzorului pentru probele de BST si BST\_Cu expuse la H<sub>2</sub>S în mediu cu umiditate relativă de 50 %.



Figura 9. Variația rezistenței electrice pentru BST și BST\_Cu expuse la H<sub>2</sub>S în diferite concentrații în aer uscat și în aer umed.

Prezenţa umidităţii conduce la creșterea capacităţii filmului sensibil de a lega un număr mai mare de molecule de H<sub>2</sub>S. Ca urmare, sensibilitatea în condiții de umiditate relativă crește. Acest fenomen are loc, probabil, datorită influenței numărului ridicat al purtătorilor de sarcină asupra efectului combinat al H<sub>2</sub>S cu oxigenul pre-adsorbit și cu grupările hidroxil de la suprafață. Se observă că BST\_Cu este mai sensibil la H<sub>2</sub>S decât BST atât în condiții de aer uscat cât și în condiții de umiditate (fig. 9). Pentru BST rezistența nu variază semnificativ, având o sensibilitate relativ mică față de H<sub>2</sub>S. Rezistența în cazul BST\_Cu scade și cu un ordin de mărime, o scădere mai pronunțată având loc in condiții de umiditate relativă de 50 %.

#### Studiul a condus la următoarele concluzii și contribuții originale:

- A fost realizată sinteza pulberilor nanocristaline Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) şi (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> (BST\_Cu) prin metoda hidrotermală în mediu apos. Este pentru prima dată când această metodă este folosită pentru substituția Cu în rețeaua titanatului de bariu şi stronțiu în scopul realizării de materiale pentru detecția gazelor. Sinteza a făcut obiectul unei cereri de brevet [Cerere de brevet OSIM A 00794/27.10.2014]. Plecând de la pulberea nanostructurata, toate etapele de realizare a filmelor de BST şi BST\_Cu pentru utilizare în senzorii de gaze s-au realizat în condiții proprii.
- Au fost efectuate cercetări privind microstructura, morfologia şi suprafaţa pulberilor nanocristaline de Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> şi (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>. Pentru a identifica fazele intermediare formate în procesul de încălzire a pulberilor nanostructurate s-a reluat analiza structurală şi morfologică pe pulberile rezultate după tratamentul termic la 1073 K urmat de răcire la temperatura camerei. Determinările au pus în evidenţă influenţa dopanţilor în poziţiile A şi B, ca şi efectul tratamentului termic asupra: dimensiunii de cristalit, suprafeţei specifice, dimensiunii porilor, parametrilor de reţea, microstructurii şi morfologiei pulberilor.
- Pentru prima dată în cadrul acestei teze a fost efectuat un studiu sistematic asupra stabilității termochimice şi termodinamice a pulberilor nanocristaline Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> si (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> prin combinarea mai multor metode experimentale (DSC/TG, calorimetria de cădere, măsurători FEM cuplate cu titrarea coulometrică în stare solidă).

- Au fost comunicate pentru prima dată în cadrul acestei teze funcțiile termodinamice în condiții izoterme (entalpie relativă, capacitate calorică, entropie relativă și energie liberă Gibbs) ale pulberilor oxidice Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> și (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>obtinute hidrotermal. Rezultatele confirmă creşterea căldurii specifice și entropiei odată cu creşterea nanocristalinitatii, valorile minime ale energiei indicând domeniul de stabilitate a fazelor nanostructurate.
- Efectul corelativ al temperaturii și structurii defectelor asupra comportării termodinamice a probelor a fost discutat pe baza evoluției mărimilor termodinamice ale soluției oxigenului în structura perovskitică, mărimi obținute de asemenea pentru prima data in cadrul acestei teze din măsurători de forțe electromotoare ale celulelor cu electrolit solid (FEM) în condiții de echilibru. Influența variațiilor de stoichiometrie a oxigenului asupra proprietăților termodinamice a fost examinată utilizând datele obținute prin tehnica de titrare coulometrică cuplată cu măsurători FEM.
- Pentru prima dată, în cadrul tezei, au fost obținute informațiile privind variația concentrației și distribuției vacanțelor de oxigen în rețeaua perovschitică a titanatului de bariu dopat cu stronțiu și a titanatului de bariu dopat cu stronțiu și cupru, prin determinarea proprietăților termodinamice. Rezultatele obținute sugerează creşterea instabilității termodinamice odată cu creşterea temperaturii și rolul mecanismului de compensare a sarcinilor în explicarea transformărilor structurale ale probelor analizate.
- Pentru prima dată au fost efectuate determinări ale variației liniare relative a pulberilor nanocristaline Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> si (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>. Măsurătorile de expansiune termică efectuate în domeniul de temperatură 350-1273 K au pus in evidență schimbările structurale în timpul încălzirii și au fost discutate corelațiile dintre stabilitatea termodinamică, microstructura și expansiunea termică.
- Măsurătorile de rezistivitate şi conductivitate au fost corelate cu proprietățile termodinamice şi cu expansiunea termică a probelor BST şi BST\_Cu. Energia de activare a conductivității, cât şi valorile variațiilor entalpiei şi entropiei probei BST\_Cu sunt mai mari decât valorile energiei de activare a conductivității, respectiv valorile mărimilor termodinamice ale probei BST.
- Pulberile BST şi BST\_Cu au fost folosite pentru prepararea filmelor utilizate la realizarea senzorilor de gaze. Condiţiile pentru tratamentul termic al filmelor au fost stabilite în primul rând pe baza evoluţiei proprietăţilor electrice, dar s-au luat în considerare şi cerintele pentru obţinerea unui film cristalin, evitându-se creşterea de particule.
- Performanţele senzoriale ale straturilor de BST si BST\_Cu au fost investigate. Rezultatele experimentale au demonstrat performanţa superioară a filmului senzitiv BST\_Cu în prezenţa H<sub>2</sub>S în condiţii de umiditate relativă de 50% şi la o temperatură de funcţionare de 473 K. Lucrările experimentale au condus la realizarea prototipului unui senzor pe bază de BST\_Cu.

## Listă lucrări ISI publicate în domeniul tezei

- <u>C.F. Ruşti</u>, V. Badiliţă, A.M. Sofronia, D. Taloi, E.M. Anghel, , F. Maxim, C. Hornoiu, C. Munteanu, R.M. Piticescu, S. Tănăsescu, Thermodynamic properties of the Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders obtained by hydrothermal synthesis, Journal of Alloys and Compounds 693, 2017, 1000–1010, IF=3.014.
- C.E Simion, A. Sackmann, V.S. Teodorescu, <u>C.F. Ruşti</u>, A. Stănoiu, Room temperature ammonia sensing with barium strontium titanate under humid air background, Sensors and Actuators B 220, 2015, 1241–1246, IF=4.097.
- 3. C.E. Simion, A. Stănoiu, V.Ş. Teodorescu, <u>C.F. Ruşti</u>, R.M. Piticescu, E. Vasile, E. Vasile, I.A. Tudor, Ammonia sensing with 5 mol% lanthanum doped barium strontium titanate under humid air background, Revue Roumaine de Chimie 61(2), 2015, 105-111, IF=0.31.
- C. Marinescu, A. Sofronia, <u>C. Rusti</u>, R. Piticescu, V. Badiliţă, E. Vasile, R. Baies, S. Tănăsescu, DSC investigation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder, Journal of Thermal analysis and calorimetry 103, 2011, 49-57, IF=2.21.

## Lucrări publicate integral în Conference Proceedings

C.E. Simion, A. Sackmann, V.S. Teodorescu, C.F. Ruşti, R.M. Piticescu, A. Stănoiu, Tuned sensitivity towards  $H_2S$  and  $NH_3$  with cu doped barium strontium titanate materials, ELECTROCERAMICS XIV CONFERENCE Book Series: AIP Conference Proceedings, 1627, **2014**, 92-97.

### Lucrări in curs de publicare

A. Stănoiu , R. M. Piticescu , C. E. Simion , <u>C. F. Ruști-Ciobota</u> , O. G. Florea , V. S. Teodorescu , P. Osiceanu , A. Sobetkii , V. Bădiliță, H<sub>2</sub>S selective sensitivity of Cu doped BaSrTiO<sub>3</sub> under operando conditions and the associated sensing mechanism, trimisa la Sensors & Actuators, B: Chemical

### Brevete

- Nr. OSIM 128625/2014 Titlu: "Ciment Portland cu cenusa de termocentrala aditionata cu nanoparticule de ZnO" Inventatori: Mohanu Ileana, Paceagiu Jenica, Moantă Adriana, Roxana Mioara Piticescu, Ruşti Cristina Florentina.
- Nr. OSIM 129568/2017 Titlu: "Procedeu hidrotermal-electrochimic in situ de obtinere a filmelor subtiri nanostructurate din dioxid de titan dopat cu cobalt "Inventatori: Piticescu Radu Robert, Ruşti Cristina Florentina, Piticescu Roxana Mioara, Popescu Laura Mădălina