

Caracterização de termistores automotivos do tipo NTC

Characterization of NTC automotive thermistor

Guilherme Gralik¹, Giovany Biava¹

¹ Serviço Nacional De Aprendizagem Industrial, SENAI, Rua Joaquim de Paula Xavier, 1050, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

e-mail: guilherme_gralik@yahoo.com.br, giovany.biava@sistemafiep.org.br

RESUMO

Os termistores automotivos são eletrocerâmicas com características sensoras alojadas em estojos metálicos fixadas no radiador, que têm como função controlar a temperatura da água de resfriamento do motor. O objetivo deste trabalho foi caracterizar dois termistores comerciais aplicados em veículos automotores. Os termistores caracterizados foram adquiridos no comércio, e após a desmontagem dos estojos foram realizadas nas pastilhas eletrocerâmicas, análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise química (EDS) e espectroscopia de impedância. A difração de raios X indicou que os materiais que compõem os termistores possuem estrutura atômica do tipo espinélio (AB_2O_4), no mapa químico via EDS pode-se observar alta homogeneidade dos componentes químicos e os valores de razão da resistência característica (fator β) estão dentro da faixa para aplicação indicada. Com base nos resultados obtidos verifica-se que as características sensoras dos termistores são diretamente relacionadas com as suas características físico-químicas.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância. Sensor. Termistor automotivo.

ABSTRACT

The automotive thermistors are electroceramics with sensorial characteristics housed in metallic cases fixed to the radiator, whose function is to control the temperature of the cooling water of the engine. The objective of this work was to determine the sensitivity of two commercial thermistors applied in automotive vehicle. Characterized thermistors were commercially available, and after disassembling the kits, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), microanalysis (EDS) and impedance spectroscopy analyzes were performed on the samples. X-ray diffraction indicated that the materials that make up the thermistors have spinel-like atomic structure (AB_2O_4), in the chemical map via EDS high homogeneity of the chemical components can be observed and the characteristic resistance ratio values (β -factor) are within the range indicated for indicated application. Based on the results obtained it is verified that the sensorial characteristics of the thermistors are directly related to their physico-chemical characteristics.

Keywords: Automotive Thermistor. Impedance Spectroscopy. Sensor.

1. INTRODUÇÃO

A indústria automotiva brasileira depende da importação de muitos componentes para fabricação de carros, caminhões e ônibus. Muitos destes requerem componentes eletrocerâmicos de alta tecnologia. Muitos sensores para monitoramento de temperatura em componentes de motor são termistores com coeficiente negativo de temperatura (termistor NTC), incorporados em estojos metálicos [1].

Todos os componentes dos sensores de temperatura com exceção das peças cerâmicas são manufaturados no Brasil. Aproximadamente 40% dos termistores são usados em automóveis e 30% em equipamentos eletrônicos, e uma área que vem ganhando espaço são as aplicações médicas [2].

Sensores geralmente respondem com um sinal elétrico a um estímulo, isto é, convertem a energia recebida em sinal elétrico. As principais propriedades dos sensores, tais como resposta elétrica, resistência mecânica

nica e condutividade térmica estão intimamente relacionadas com a sua composição e com a tecnologia empregada na preparação [1].

Basicamente existem quatro tipos de sensores de temperatura que são usados em aplicações domésticas, industriais ou médicas. Eles são classificados como (i) termopares, (ii) detectores de temperatura resistivo, (iii) sensores de circuito integrado, e (iv) termistores [3].

Um veículo moderno possui vários sensores, sendo os principais: de detonação, de pressão, de rotação, de fase e sensor de temperatura. Este último é instalado no bloco do motor, onde fica em contato com o líquido de arrefecimento e mede a temperatura do motor por meio desse líquido. Internamente, este sensor possui uma cerâmica semicondutora, cuja resistividade se altera de acordo com a variação da temperatura da água (líquido de arrefecimento), a este tipo de sensor dá-se o nome de termistor [3].

Desde o final da década de 40, os termistores NTC têm sido utilizados na indústria automotiva, mas em aplicações mais modernas são utilizados para monitorar a temperatura dos gases de escape e do sistema de frenagem além do sistema de ar condicionado. Todas estas aplicações requerem sistemas complexos que necessitam de sensores que obedecem a rigorosos requisitos, principalmente a operação em condições extremas de temperatura [2].

Os termistores são resistores termicamente sensíveis, cujas características físicas levam à mudança na resistência elétrica de acordo com variação da temperatura, e esse comportamento se deve, principalmente, à alteração na concentração de portadores de carga. Os termistores são classificados em duas classes: do tipo NTC (*negative temperature coefficient*), que são aqueles que diminuem sua resistividade elétrica com o aumento da temperatura e do tipo PTC (*positive temperature coefficient*), aqueles que aumentam sua resistividade elétrica com o aumento da temperatura [4].

Os termistores automotivos possuem um estojo metálico na forma de um cilindro com uma rosca em uma das extremidades para fixação no bloco do motor e um terminal para a ligação do circuito elétrico; é no interior deste estojo que a cerâmica termistora é depositada na forma de uma pequena pastilha. Outros termistores são utilizados no controle de temperatura do ar-condicionado, temperatura do óleo do motor entre outros [4].

Na Figura 1 (a) é possível visualizar um termistor comercial automotivo, e na Figura 1 (b) o esquema ilustrativo de um termistor automotivo com a pastilha cerâmica alojada no seu interior.

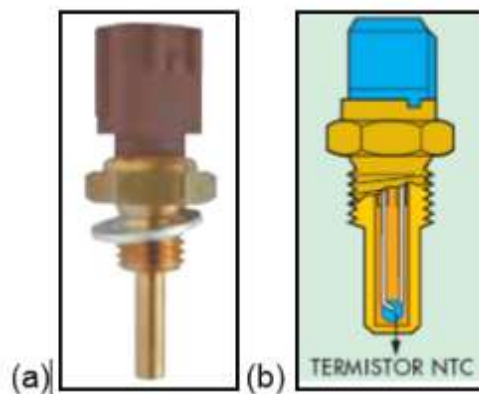


Figura 1: (a) Termistor automotivo comercial (b) esquema ilustrativo de um sensor automotivo do tipo termistor [5].

As principais vantagens de um termistor são: baixo custo, pequenas dimensões, rápido tempo de resposta, grande faixa de temperatura de trabalho e alta acurácia. Dessa forma, a escolha de um sensor depende da sua precisão, velocidade de resposta e faixa de temperatura de trabalho e temperatura de acoplamento no substrato ou alojamento, ambiente de aplicação e custo [2].

Termistores do tipo NTC apresentam diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura. As cerâmicas NTC dissipam potência, representada pelo aquecimento produzido pela passagem da corrente elétrica. Esta característica pode assumir um caráter destrutivo, pois seu efeito é de avalanche térmica. Pela elevação da temperatura, a resistência ôhmica do NTC diminui, aumentando a circulação de corrente que, por sua vez, produz mais aquecimento. Esta situação poderá levar a mais calor, menor resistência, maior consumo e maior aquecimento (avalanche térmica). Conseqüentemente, a microestrutura é importante para o funcionamento de um termistor sem degradação pelo uso contínuo [6].

Os fatores para avaliar a qualidade das propriedades de termistores NTC são: a razão da resistência característica, o coeficiente de temperatura e a estabilidade. A razão da resistência característica (fator β) é a razão da resistência elétrica medida em duas temperaturas específicas, geralmente 25 °C e 100 °C, e obtida pelas equações 1 e 2:

$$R = R_0 \cdot \exp \beta \left[\left(\frac{1}{T} \right) - \left(\frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1)$$

$$\beta = \left[\frac{T_0 \cdot T}{T - T_0} \right] \cdot \ln(R_0/R) \quad (2)$$

Onde R e R0 são os valores de resistência elétrica nas temperaturas T e T0, o fator β depende da temperatura e os valores para materiais NTC comerciais estão na faixa de 2000 K a 6000 K [7].

O coeficiente de temperatura (α) é a mudança relativa da resistência elétrica pela mudança na temperatura, ou seja, representa a sensibilidade do termistor. A sensibilidade de um termistor pode ser obtida pelas equações 3 e 4, que relacionam resistência elétrica e temperatura de tolerância (representada a seguir) e calculada em pequenos intervalos de temperatura [8].

$$\alpha = (1/RT) \cdot (dRT/dT) \quad (3)$$

$$\alpha = -\beta/T^2 \quad (4)$$

Onde, RT é a resistência elétrica a temperatura T, já a estabilidade é a propriedade de um termistor de reter características especificadas após ser submetido às condições de testes ambientais ou elétricos em função do tempo. Termistores de boa qualidade apresentam variação de 1% de sua resistividade em um ano [9].

Atualmente existem vários tipos de sensores comercialmente disponíveis, os sensores de estado sólido, geralmente composto por óxidos semicondutores, apresentam grande vantagem por serem altamente robustos, o que possibilita a sua utilização "in-situ", estas são as principais razões para o elevado número de pesquisa e investimento nesta área [10]. O objetivo deste trabalho é verificar as características físico-químicas de dois termistores automotivos adquiridos no comércio especializado, de modo a auxiliar no desenvolvimento de termistores nacionais em possíveis trabalhos futuros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Dois sensores do tipo termistores destinados a medir a temperatura do líquido do arrefecimento do motor foram adquiridos no comércio especializado de autopeças automotivas, os mesmos foram abertos para retirar as pastilhas eletrocerâmicas alojadas no seu interior. Na tabela 1 seguem algumas características dos termistores analisados.

Tabela 1: Características dos termistores analisados no presente estudo.

AMOSTRA	APLICAÇÃO	VOLTAGEM (V)	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	ESTOJO
T1	automóvel	12	50-140	metálico
T2	caminhão	24		

Após a retirada dos estojos metálicos as pastilhas foram limpas com auxílio de álcool etílico e secas em estufa com circulação de ar por 2 horas em uma temperatura de 110 °C.

As amostras foram analisadas por difração de raios X em equipamento Shimadzu XDR 6000 a uma velocidade de 2°/minuto e em um intervalo de varredura de 20° a 80°, tubo de cobre operando a 40 kV e 30 mA.

Observou-se a microestrutura das cerâmicas sinterizadas em um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado (MEV, Shimadzu SS 550). As amostras foram fraturadas manualmente, posteriormente lavadas em ultrassom por 15 minutos e secas em estufa com circulação de ar por 2 horas a 110 °C.

As amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância em um forno tubular horizontal, com controle de temperatura (controlador Eurotherm 2123), utilizando-se uma ponte de impedâncias Hewlett-Packard 4284A. Os ensaios foram efetuados de 140 °C a 50 °C, em uma gama de frequências de 1 KHz a 1 MHz em intervalos de 30 °C. A amostra foi colocada em um porta amostras com a configuração de dois eletrodos. Não foi necessário depositar uma camada condutora na superfície das amostras, pois as mesmas já possuíam uma fina deposição de um eletrodo para auxiliar o contato elétrico entre os componentes internos

dos sensores.

Os dados obtidos foram analisados pelo software ISA (Impedance Spectroscopy Analysis) desenvolvido por Dr. João C. C. Abrantes (Instituto Politécnico Viana do Castelo [IPVC] – Viana do Castelo, Portugal) e Dr. Jorge R. Frade (Centre for Research in Ceramics and Composite Materials [Ciceco] – Aveiro, Portugal) [11].

3. RESULTADOS

Na figura 2 podem ser observados os difratogramas de raios X dos termistores T1 e T2, respectivamente.

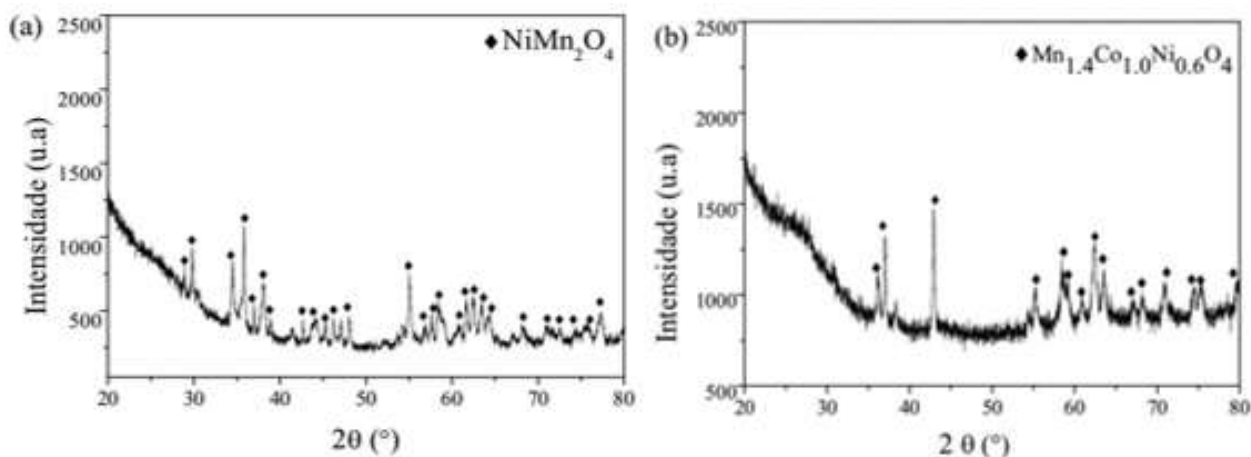


Figura 2: (a) Difratograma de raios X do termistor T1, (b) difratograma de raios X do termistor T2.

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias do termistor T1, o mapeamento dos elementos químicos realizado por EDS e o espectro de EDS de toda a região apresentada na Figura 3 (a).

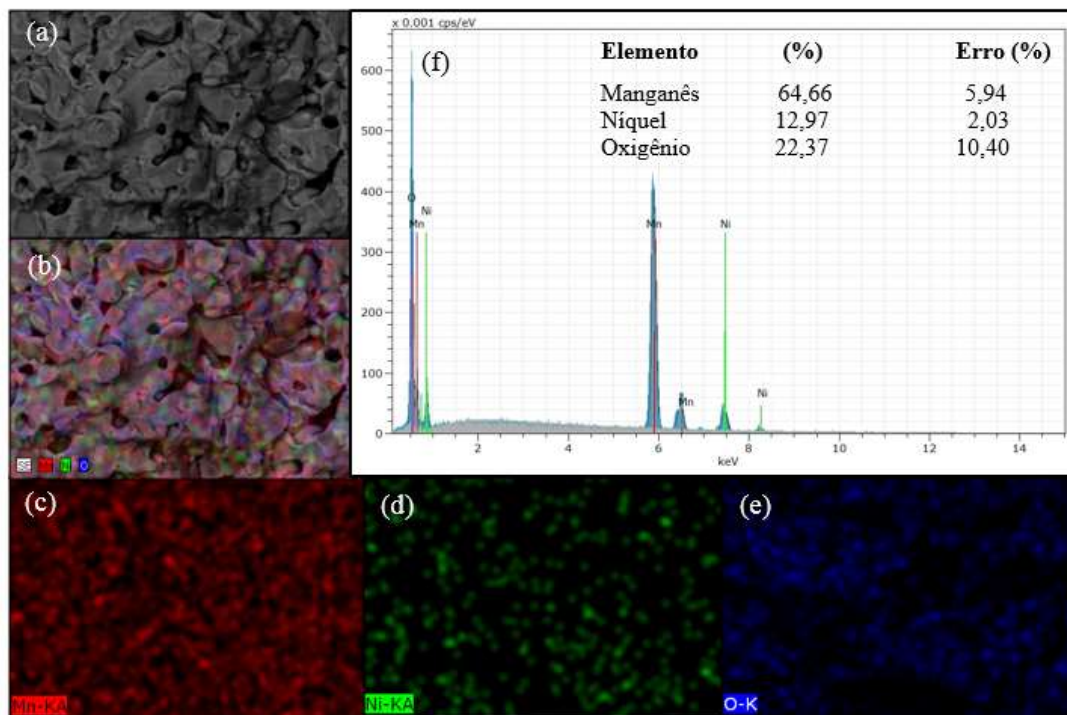


Figura 3: a) Micrografia do termistor T1, (b) mapeamento dos elementos químicos realizado por EDS, (c) mapeamento do elemento manganês (Mn) realizado por EDS na região da Figura (b), (d) mapeamento do elemento níquel (Ni) realizado por EDS na região da Figura (b), (e) mapeamento do elemento oxigênio (O) realizado por EDS na região da Figura (b), (f) espectro de EDS na região da figura (b).

Na Figura 4 são apresentadas as micrografias do termistor T2, mapa químico realizado via EDS e o espectro de EDS de toda região apresentada na Figura 4 (a).

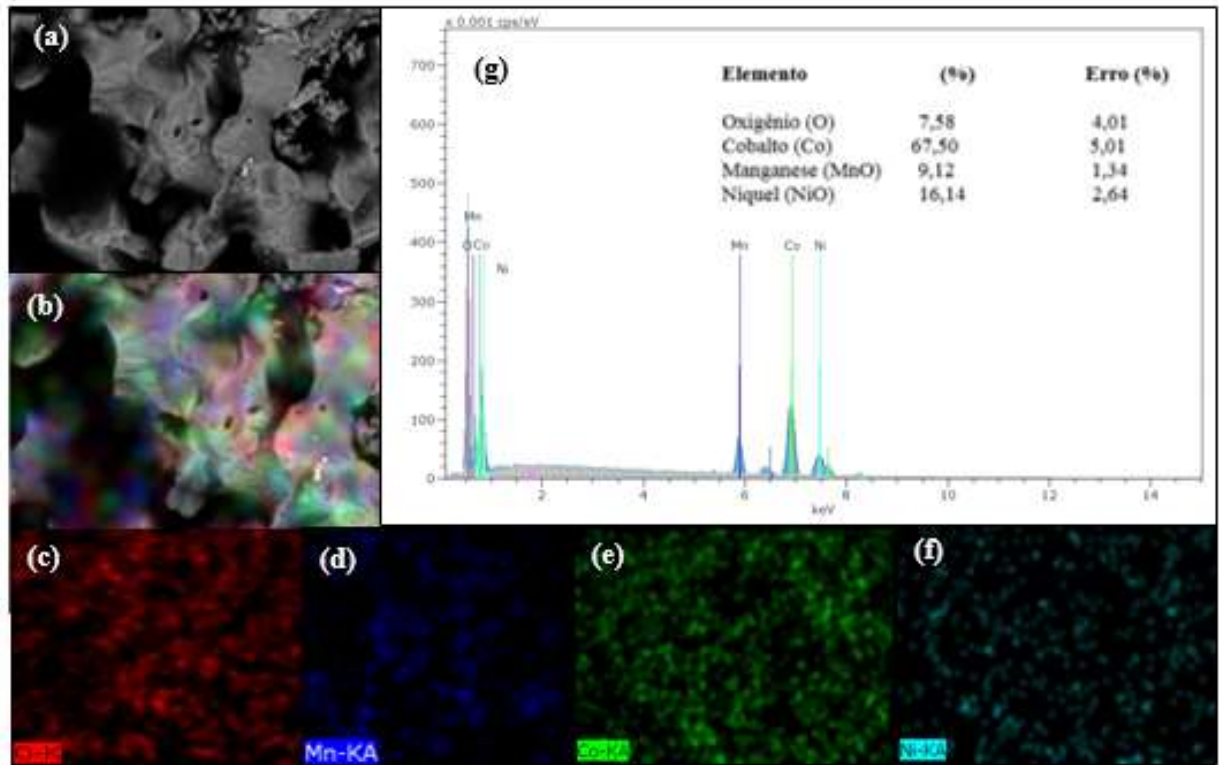


Figura 4: (a) Micrografia do termistor T2, (b) mapeamento dos elementos químicos realizado por EDS, (c) mapeamento do elemento oxigênio (O) realizado por EDS na região da Figura (b), (d) mapeamento do elemento manganês (Mn) realizado por EDS na região da Figura (b), (e) mapeamento do elemento cobalto (Co) realizado por EDS na região da Figura (b), (f) mapeamento do elemento níquel (Ni) realizado por EDS na região da Figura (b), (g) espectro de EDS da região da figura (b).

Na Figura 5 são apresentados os gráficos de Arrhenius dos termistores T1 e T2 respectivamente.

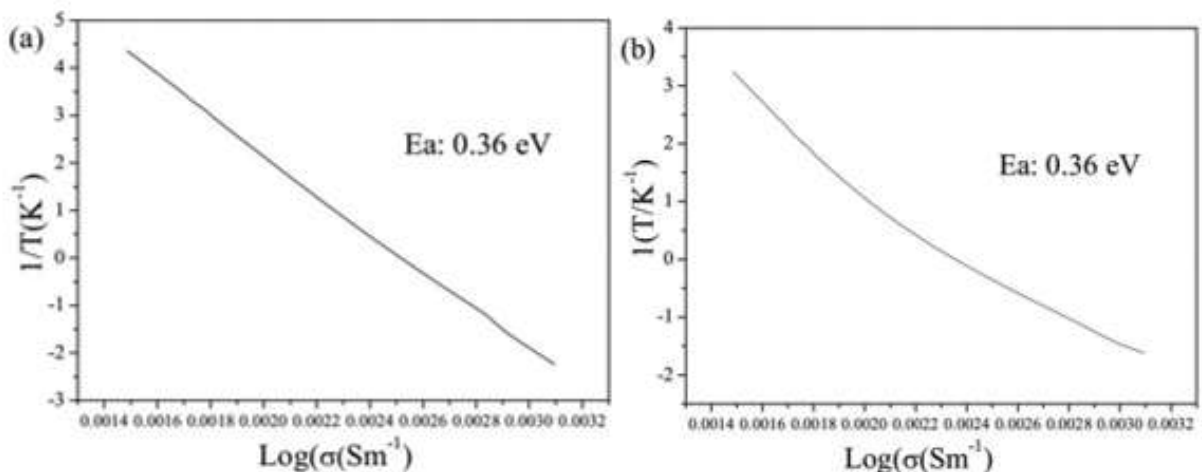


Figura 5: Gráficos de Arrhenius dos termistores automotivo: (a) amostra T1 e (b) amostra T2.

Na Tabela 2 podem ser observados os principais fatores de qualidade dos termistores automotivos analisados nas faixas de temperaturas de utilização.

Tabela 2: Fatores característicos dos termistores automotivos analisados.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)/(K)	Ea (eV)	ρ (Ωm)	σ (Sm^{-1})	β (K)	α (%/K)
T1	50/323	0.36	9,41	0,11	3371	-3.2
	80/353		3,23	0,31	3641	-2.9
	110/383		1,44	0,70	3880	-2.6
	140/413		0,69	1,45	3900	-2.3
T2	50/323	0.36	5,05	0,20	2105	-2.0
	80/353		2,98	0,33	2303	-1.8
	110/383		1,84	0,54	2320	-1.6
	140/413		1,18	0,85	2341	-1.4

Na Figura 6 são apresentadas as micrografias do eletrodo do termistor T2 em destaque no retângulo azul onde foi realizado o mapa químico realizado via EDS e o espectro de EDS do referido eletrodo.

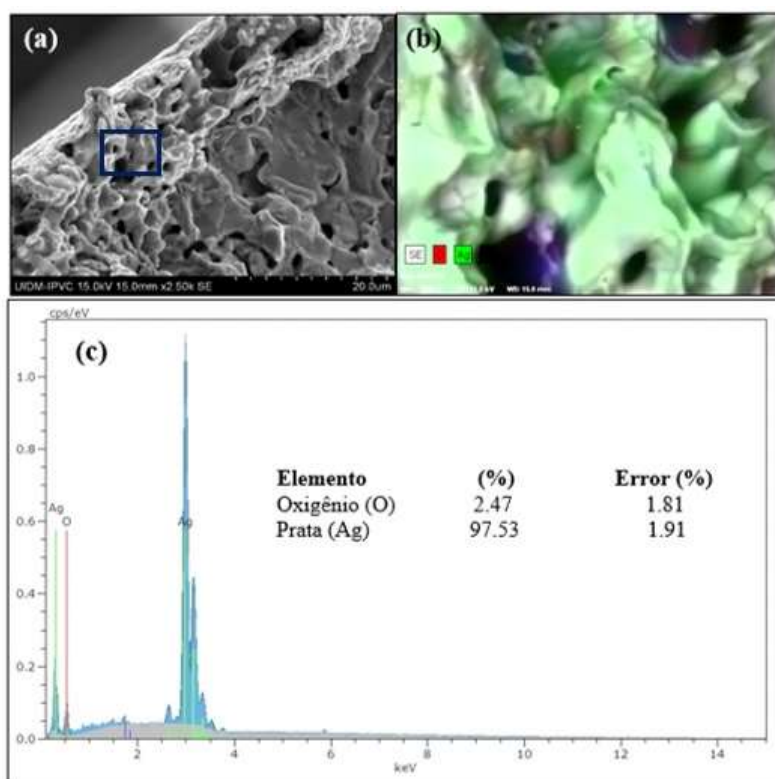


Figura 6: (a) Micrografia do eletrodo do termistor T2, (b) mapeamento dos elementos químicos realizado por EDS, (c) espectro de EDS da região da figura (b).

4. DISCUSSÃO

A maioria dos termistores de cerâmica NTC comerciais baseiam-se em estruturas do tipo espinélio (AB_2O_4). Atualmente está sendo investigado o potencial de perovskitas (ABO_3) e pirocloros ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) como materiais NTC para aplicações de alta temperatura [8].

O NiMn_2O_4 é o espinélio mais estudado para aplicações NTC; este composto é conhecido como um espinélio inverso, a natureza exata das valências e diferentes configurações atômicas têm sido sugeridas por vários pesquisadores, dependendo da escolha da técnica de caracterização ou mesmo do método e das temperaturas de preparação e de calcinação do material [2].

Em espinélio normais, a distribuição de cátions é dada pelas fórmulas $[\text{A}]^{\text{tet}} [\text{B}_2]^{\text{oct}} \text{O}_4$, isto é, os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. No espinélio inverso, a distribuição catiônica

é dada pelas fórmulas $[B]^{tet} [A, B]^{oct}O_4$, ou seja, metade dos cátions B ocupam sítios tetraédricos, enquanto a outra metade dos cátions B e todos os cátions A ocupam o sítio octaédrico. Frequentemente, os cátions A e B são desordenados sobre os sítios octaédricos, e é possível também a presença de cátions intermediários, que também podem ter propriedades dependentes da temperatura. As estruturas de espinélio não são adequadas para operação a alta temperatura devido à resistividade e energia de ativação baixas ($-6\%/^{\circ}C$, $< 0,4$ eV, respectivamente) e baixa estabilidade térmica (acima de $750^{\circ}C$) [8].

Atualmente, os termistores NTC fabricados industrialmente são baseados em espinélio dos sistemas Mn-Ni-Cu, Mn-Ni-Co, e Mn-Co-Cu, e a adição de outros elementos tais como Fe, Al, Zn e Mg são utilizados para modificar as características elétricas [8]. O sistema Mn - Ni - Co (MNC) foi sintetizado e caracterizado pela primeira vez por YONGDE et al. [12].

Foi realizada uma microanálise química via EDS (Figura 3 [b]) e no mapeamento dos elementos, pode-se observar alta homogeneidade dos componentes químicos. Mapas químicos individuais são mostrados na Figura 3 (c), onde a cor vermelha corresponde ao elemento químico manganês (Mn), na Figura 3 (d) onde a cor verde corresponde ao elemento químico níquel (Ni) e na Figura 3 (e) onde a cor azul corresponde ao elemento químico oxigênio (O), todos os elementos químicos estão distribuídos de maneira uniforme. Os espectros de EDS conforme mostra a Figura 3 (f) apresentam picos relacionados com os elementos Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Oxigênio (O), sendo o pico mais intenso relacionado com o elemento químico Manganês (Mn).

Na Figura 4 (a), pode-se observar a micrografia da amostra T2, nessa mesma região foi realizada uma microanálise química via EDS (Figura 4 [b]). No mapeamento dos elementos, pode-se observar regularidade na distribuição dos elementos químicos. Mapas químicos individuais são mostrados na Figura 4 (c), onde a cor vermelha corresponde ao elemento químico oxigênio (O), na Figura 4 (d) a cor azul corresponde ao elemento químico manganês (Mn), na Figura 4 (e) a cor verde corresponde ao elemento químico cobalto (Co) e na Figura 4 (f) a cor ciano corresponde ao elemento químico níquel (Ni). Os espectros EDS são mostrados conforme mostra a Figura 4 (g) apresentam picos relacionados aos elementos Níquel (Ni), Manganês (Mn), Cobalto (Co) e Oxigênio (O).

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para caracterizar as propriedades elétricas dos materiais, podendo ser qualitativamente caracterizadas pela demonstração de diferentes regiões eletricamente ativas e quantitativamente pela medição das suas propriedades elétricas individuais por meio da análise de dados apropriados [13]. A condutividade de Dc pode ser calculada com base nas dimensões da amostra, enquanto a resistência é obtida a partir da intersecção no eixo real, e a energia de ativação, é calculada pelo método dos mínimos quadrados.

O gráfico de Arrhenius indica grãos de natureza semicondutores no valor de 0.36 eV, apesar dos dois termistores apresentarem o mesmo valor de energia de ativação. O termistor T1 apresenta uma maior linearização da curva, o que diminui os erros decorrentes de leituras do sinal.

As cerâmicas NTC que exibem valores de β (K) baixos encontram aplicações apenas na compensação de circuitos e medições a temperaturas criogênicas. Para aplicações de alta temperatura, são necessários grandes valores ρ e β (K). A maioria dos termistores NTC comerciais à base de espinélio, operando até $250^{\circ}C$ mostram valores β (K) variando entre 2000 K e 5000 K. Para se obter valores de β (K) mais elevados, adiciona-se Fe (ou Al) a este sistema, enquanto que Co e/ou Cu são adicionados para obter valores de β (K) mais baixos[8], este resultado está de acordo com o obtido no trabalho, já que o termistor T2 apresenta cobalto (Co), diferentemente do termistor T1, o β (K) do termistor T2 é menor do que o β (K) do termistor T1, como mostra a Tabela 2. Pode-se observar que a sensibilidade dos termistores (fator α) diminui com o aumento da temperatura, e os valores calculados estão adequados aos intervalos de temperatura de utilização dos termistores analisados.

Na Figura 6 (a), pode-se observar o eletrodo depositado na superfície no termistor T2. Nessa mesma região foi realizada uma microanálise química via EDS (Figura 6 [c]). No mapa químico, pode-se observar a presença de prata (Ag) metálica. O mapa químico individual é mostrado ao lado da Figura 6 (b), onde a cor verde corresponde ao elemento químico prata (Ag), o material com que é recoberto o termistor altera sua resistividade total; de maneira geral os termistores são recobertos com prata ou platina. Os espectros conforme mostra a Figura 6 (c) apresentam somente picos relacionados ao elemento Prata (Ag).

A escolha do material para eletrodo geralmente é feita baseando-se na faixa de temperatura na qual se deseja realizar o ensaio e as opções são os metais nobres tais como prata, platina e ouro. O eletrodo de prata é citado por alguns autores no caso de medidas elétricas realizadas a baixas temperaturas ($< 500^{\circ}C$) [14], no entanto outros autores usaram eletrodo de platina nestas condições [15-16].

Quando as medidas elétricas exigem altas temperaturas ($\sim 800^{\circ}C$), apenas o eletrodo de platina é usado

[17-18]. Várias formas de deposição dos eletrodos são possíveis, tais como deposição a vácuo e o uso de pastas que podem ser aplicadas com pincel ou serigrafia. No caso de deposição a vácuo é utilizado o metal puro e o eletrodo fica pronto imediatamente após a deposição. No caso das pastas é necessário tratamento térmico após sua aplicação para promover a aderência com a amostra e a temperatura de cura depende da formulação específica da pasta.

Para o caso específico de eletrodos à base de platina, três tipos de pastas são disponíveis no mercado internacional. Estas são classificadas como sistemas de ligação reativa, sistemas sem e com fritas. O primeiro tipo é um composto metálico que forma uma ligação química com a superfície da amostra durante a etapa de queima, geralmente entre 1100 °C a 1300 °C. O segundo tipo contém metal, puro e não contém aditivo para promover a adesão e a temperatura de queima geralmente é em torno de 1100 °C. O terceiro tipo contém fritas que promove a adesão com a cerâmica necessitando apenas de um tratamento térmico isotérmico entre 850 °C e 950 °C. Pastas de prata também são disponíveis na forma com e sem fritas e a adesão ocorre entre 700 °C e 850 °C dependendo da formulação específica [19].

Na literatura, de forma geral, a escolha do tipo de eletrodo é baseada nas características catalíticas e da faixa de temperatura que se deseja analisar a amostra. Contudo, tão importante quanto a faixa de temperatura pretendida para a análise é a temperatura de queima dos eletrodos que deve ser compatível com as características da amostra [19].

5. CONCLUSÕES

Os termistores automotivos analisados possuem estrutura atômica do tipo espinélio inverso, que são os materiais mais indicados para aplicações em baixas temperaturas (até 250°C) e estão entre os mais utilizados comercialmente para aplicações termistoras. As microestruturas das amostras são homogêneas sem evidência de fases precipitadas. O elemento cobalto (Co) presente no termistor T2 diminui a razão da resistência característica (fator β) em relação ao termistor T1, conforme indica a literatura. Os termistores analisados apresentaram diferentes graus de linearização nos gráficos de Arrhenius, e os fatores de qualidade β (K) e α (%/K) determinados estão compreendidos para a aplicação utilizada. O eletrodo aplicado é a prata devido à baixa temperatura de utilização. Os resultados obtidos e analisados podem auxiliar no desenvolvimento de tecnologia nacional para fabricação de termistores automotivos que venham a ser utilizados na indústria automotiva.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao professor Dr. João C. C. Abrantes (Instituto Politécnico Viana do Castelo [IPVC] – Viana do Castelo, Portugal) pela análise de espectroscopia de impedância, e aos recursos disponibilizados pelo CNPq/CAPES.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] CARMO J. R., “Síntese e caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro”, Tese D. Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2011.
- [2] FEITERA A., “Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective”, *Journal American Ceramic Society*, v. 92, n. 5, pp. 967-983, May 2009.
- [3] SENSORES AUTO PEÇAS BOSCH, http://www.br.bosch-automotive.com/...2/sensores/Cat_Sensores_Atuaadores_2014_LowRes.pdf, acessado em março de 2018.
- [4] FERREIRA J. M. J., “Síntese e Caracterização Elétrica de Materiais com Comportamento Termistor à Base de Óxidos de Manganês, de Níquel e Cobalto”, Dissertação M.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2007.
- [5] MTE-THOMSON, <http://www.mte-thomson.com.br/catalogo/catalogo-linha-truck-diesel-20>, acessado em março de 2018.
- [6] JUNG J. S., KIN J. W., KIM M. S., *et al.*, “Reliability Evaluation and Failure Analysis for NTC Thermistor”, *International Journal Modern Physics B* 17, v. 17, n. 8, pp. 1254-1260, Abr. 2003.
- [7] FELTZ A., TÖPFER J., SCHIRRMEISTER F., “Conductivity data and preparation routes for NiMn2O4 thermistor ceramics”, *Journal European Ceramic Society*, n. 9, pp. 87-91, Abr. 1992.
- [8] FETEIRA A., REICHMANN K., “NTC Ceramics: Past, Present and Future”, *Advances in Science and Technology*, v. 67, pp. 124-133, Out. 2010.

- [9] FELTZ A., POLZL W., “Spinel forming ceramics of the system $\text{FexNiyMn}_{3-x-y}\text{O}_4$ for high temperature NTC thermistor applications”, *Journal European Ceramic Society*, v. 14-15, n. 20, pp. 2353-2366, Mar. 2000.
- [10] CENTRO MULTIDISCIPLINAR para o DESENVOLVIMENTO de MATERIAIS CERÂMICOS, <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/sensores/>, acessado em junho de 2018.
- [11] ABRANTES J.C.C., LABRINCHA J. A., FRADE J. R., “An alternative representation of impedance spectra of ceramics”, *Materials Research Bulletin*, v. 35, n.5, pp. 727-740, Mar. 2000.
- [12] Hao Y YONGDE H., LUJIN C., HONG L., DONGXIANG Z., SHUPING G., “Research on NTC thermally sensitive power materials for thick film thermistors”, *Sensor and Actuators*, v. 35, pp. 269-272, Jun. 1993.
- [13] BIDAULT O., GOUX P., KCHIKECH M., *et al.*, “Space-charge relaxation in perovskites”, *Physics Review B*, v. 49, n. 12, pp.7868-7873, Mar.1994.
- [14] WANG H., PENG R., WU X., *et al.*, “Sintering Behavior and Conductivity Study of Yttrium - Doped BaCeO₃-BaZrO₃ Solid Solutions Using ZnO Additives”, *Journal American Society*, v. 92, n. 11, pp. 2623-2629, Nov. 2009.
- [15] BABILO P., HAILE S. M., “Enhanced sintering of yttrium - doped barium zirconate by addition of ZnO.”, *Journal American Society*, v. 88, n.9, pp. 2362-2368, Set. 2005.
- [16] ZHANG C., XU N., LI X., *et al.*, “Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-δ} synthesized via citrate-nitrate method”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 2739-2746, Mar. 2009.
- [17] KIM N., KIM B. H., LEE D., “Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte”, *Journal Power Sources*, v. 90, n. 2, pp. 139-143, Oct. 2000.
- [18] ZHA S.W., XIA C.R., MENG G.Y., “Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells”, *Journal Power Sources*, v. 115, pp. 44-48, Mar. 2003.
- [19] HOSKEN C. M., SOUZA D. P. F., “Seleção de eletrodos para caracterização elétrica de Y-BaCeO₃ contendo ZnO como aditivo de sinterização”, *Cerâmica*, v. 58, n. 34, pp. 400-403, Jul. 2012.

ORCID

Guilherme Gralik <https://orcid.org/0000-0002-9242-6679>
Giovany Biava <https://orcid.org/0000-0002-8382-101X>