

OBTENCIÓN DE POLVOS ULTRAFINOS PARA LA PRODUCCIÓN DE VARISTORES DE ÓXIDO DE CINC USANDO LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

ultrafine powders obtaining for the production of varistores of zinc oxide using the controlled precipitation technique.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención de varistores de ZnO con la técnica de precipitación controlada a partir de las sales orgánicas $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, y $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ disueltas en ácido nítrico. El precipitado obtenido se sometió a procesos de lavado y se hizo seguimiento a la evolución de las fases cristalinas y grupos funcionales por medio de FTIR, DRX y SEM. Los programas de temperatura-tiempo para los tratamientos térmicos se determinaron usando TGA, DTA. Finalmente los varistores obtenidos se caracterizaron eléctricamente. Las muestras obtenidas se compararon con varistores fabricados por la técnica de mezcla de óxidos.

PALABRAS CLAVES: Nanopartículas, precipitación controlada, ruta química, Varistor; ZnO.

ABSTRACT

In this Project, the obtaining of ZnO varistors with the controlled precipitation technique from the $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, and $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ organic salts dissolved in nitric acid is presented. The resulting precipitation was subjected to the washing processes and a crystalline phases and functional groups evolution following was made by DTIR, DRX and SEM. The temperature-time for the thermic treatments programs were determined using TGA, DTA. Finally the obtained varistors were characterized electronically. The attained samples were compared to the varistors fabricated by the oxide's mixture technique.

KEYWORDS: Chemical route, controlled precipitation, nanoparticles, Varistor, ZnO.

1. INTRODUCCIÓN

Un varistor de óxidos metálicos [1] es un resistor variable que presenta un comportamiento no lineal de la curva densidad de corriente - intensidad de campo Eléctrico (curva J-E). Este comportamiento le permite pasar de un estado altamente resistivo a otro conductor [1][2][3][4][5] y lo hace útil como elemento activo para suprimir sobrevoltajes. Conectado en paralelo con un dispositivo a proteger y bajo operación normal, la alta resistencia del varistor hace que se comporte como elemento pasivo a través del cual no hay flujo de corriente, pero si se genera un sobrevoltaje que supere el valor del voltaje de ruptura, entra al régimen conductor induciendo una descarga generalmente a tierra. La región en la cual se empieza a dar el comportamiento conductor

se modela por la Ecuación (1), donde C es una constante que depende de la microestructura del material y α se le conoce como coeficiente de no linealidad.

$$J = CE^\alpha \quad (1)$$

Para la fabricación de varistores comerciales generalmente se emplea la técnica tradicional de mezcla de óxidos a partir de ZnO dopado con Bi_2O_3 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO , Sb_2O_3 , etc. [1]. La posibilidad de reducir las altas temperaturas de densificación de estos materiales cerámicos disminuyendo así el consumo de energía [6][7][8][9][10][11], se relaciona íntimamente con la reducción del tamaño de partícula de los insumos a distribuciones nanométricas, para tal fin, es viable explorar rutas de síntesis que a baja temperatura permitan

EUGENIO GIRALDO TOBÓN

Físico
Profesor Auxiliar
Escuela de Ingeniería de Antioquia
pfegira@eia.edu.co

GUILLERMO MIRANDA

Físico
Profesor Auxiliar
Escuela de Ingeniería de Antioquia
pfglmiranda@eia.edu.co

EDWIN RIVERA RUIZ

Ingeniero Químico
Ing. Investigación y Desarrollo
Sumicol-Corona
erivera@unalmed.edu.co

PABLO ABAD

Ingeniero Civil, M. Sc., Ph. D.
Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia-Medellín.
pdjabad@unalmed.edu.co

obtener polvos finos de alta pureza con estequiometrías definidas.

Por el método de precipitación controlada se trata de obtener una o varias sales en solución acuosa. Una vez lograda la solución, se agrega un agente precipitante, con el objetivo de inducir una nucleación abundante y un crecimiento de partícula de bajo a moderado, para conseguir una distribución de tamaño de partículas con un porcentaje alto en finos. En el presente trabajo se investigó esta ruta química alternativa que sirve de base para obtener una amplia variedad de polvos ultrafinos, difíciles de fabricar por procesos cerámicos convencionales.

2. METODOLOGÍA

Se estudió el sistema ZnO, Bi₂O₃, y MnO, en las concentraciones molares 99%, 0.5%, y 0.5% respectivamente, sintetizados por el método de precipitación controlada. Sus características se compararon con las de polvos de la misma composición obtenidos por el método de mezcla de óxidos, utilizando los óxidos de grado analítico ZnO de la casa AppliChem, y Bi₂O₃ marca Sigma-Aldrich, los cuales se homogenizaron mediante agitación con perlas de zirconio en etanol por 15 h. El Mn se incorporó como acetato diluido en agua.

Para iniciar la síntesis por ruta química de precipitación controlada, se disolvieron en ácido nítrico diluido las sales orgánicas de grado analítico Zn(C₂H₃O₂)₂, casa Carlo Erba, Mn (C₂H₃O₂)₂, y Bi (C₂H₃O₂)₃, casa Sigma-Aldrich y luego, se precipitaron individualmente con amoníaco acuoso. El pH de precipitación de cada sal se estableció de acuerdo al estudio de las curvas de valoración pH-métricas elaboradas o consultadas en la literatura [15]. Los precipitados se mezclaron y dispersaron con un agitador de alta cizalla entre 15.000 y 20.000 rpm durante 10min.

Esta mezcla se dejó envejecer durante 24 horas y se procedió a eliminar solventes mediante calentamiento en placa calefactora con agitación magnética durante 9 h. Posteriormente se agregaron agua y NH₄OH hasta alcanzar el volumen y el pH inicial de la solución que nuevamente se dispersó con agitación de alta cizalla en condiciones similares a las ya mencionadas. Este procedimiento de lavado se realizó tres veces y por último, el material se dejó secar, se maceró y se calcinó con una rampa de temperatura programada según los análisis termogravimétricos, para garantizar la eliminación de compuestos orgánicos.

Con el fin de investigar la posible evolución de grupos funcionales durante los procesos de lavado, se hizo seguimiento mediante FTIR. Para verificar los reportes de factibilidad de cambios en la morfología y la cristalinidad de los polvos [12] favorecidos por los

procesos de lavado, se utilizó un equipo Rigaku Miniflex con radiación K- α del cobre, para obtener difractogramas de muestras en polvo correspondientes a cada lavado después de ser calcinadas, que también se analizaron por microscopía electrónica de barrido con un equipo SEM JEOL JSM-5910 LV.

Una vez analizada su distribución y tamaño de partículas, DTP, en un equipo Malvern Mastersizer, los polvos obtenidos por ambos métodos se prensaron en forma de pastillas de Ø12mm. Para determinar los valores de presión adecuados se elaboraron curvas de densificación “en verde” (Densidad vs Presión).

Utilizando como referencia los valores de temperatura correspondientes a la máxima contracción del análisis dilatométrico, las pastillas se sinterizaron a 1.050°C por 1h y posteriormente se analizaron mediante DRX, SEM. Las pastillas se pulieron hasta obtener un espesor de 1mm, se les depusieron electrodos de oro mediante *sputtering* y se caracterizaron eléctricamente con una fuente KEITHLEY 237

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra los resultados de los análisis FTIR de la secuencia de lavados. Las bandas anchas alrededor de los 1560 cm⁻¹ y de los 1380 cm⁻¹ se pueden asociar a la presencia de puentes carboxilos COO. La evolución de los picos entre 1010 cm⁻¹ y 1040 cm⁻¹ podrían estar asociados a grupos acetatos. Se observa algunos cambios en la banda a los 824 cm⁻¹ probablemente relacionada con frecuencias del NH₃. La presencia de la banda cercana al número de onda 680 cm⁻¹ estaría asociada a la frecuencia δ (COO). Se observan pequeñas variaciones en las frecuencias menores a los 550 cm⁻¹ que indicarían la formación de Zn-O. Observando las intensidades relativas de cada espectro, no se aprecian cambios significativos que permitan deducir variaciones en el sistema ocasionadas por los lavados.

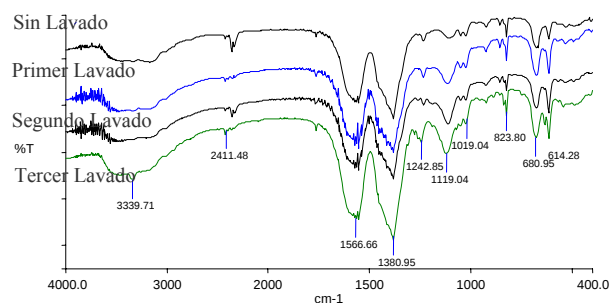


Figura 1. FTIR de la secuencia de lavados.

En el registro del análisis termogravimétrico Figura 2, se observa que la velocidad más acentuada de pérdida de masa asociada a materia orgánica se producen en el

intervalo de temperatura 120°C - 210°C y que a partir de los 225°C la masa permanece prácticamente constante.

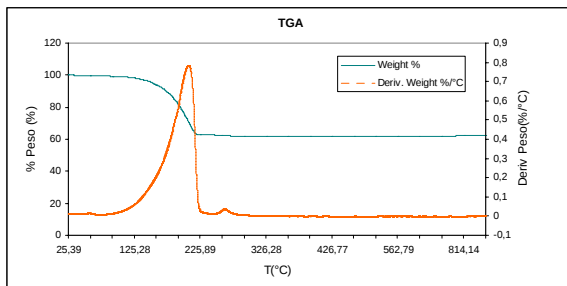


Figura 2. Análisis termogravimétrico.

Tomando como referencia el DRX de la estructura cristalina Cincita [16], en la Figura 3 se puede identificar esta fase para todos los lavados después del proceso de calcinación, sin que se dieran cambios notorios en la evolución de dicha fase influenciada por los lavados

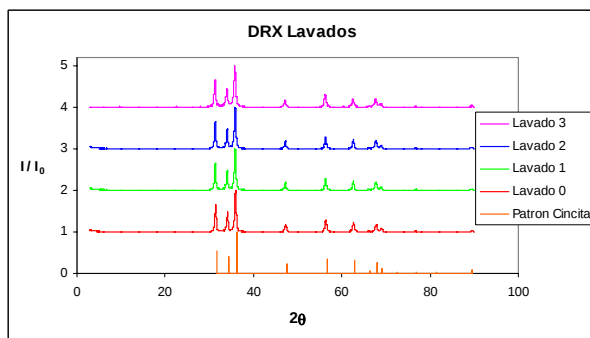


Figura 3. FTIR de la secuencia de lavados.

En las micrografías de la Figura 4 (a), (b), (c), y (d) obtenidas a 10.000 X, que respectivamente corresponden a polvos sin lavado, con uno, dos y tres lavados se observa la evolución morfológica del sistema. De acuerdo con la escala de las micrografías, se ven aglomerados de partículas sub-micrométricas que presentan cambios durante la secuencia de lavados: el grado de aglomeración progresivamente se reduce, las fronteras de estos aglomerados se hacen más nítidas y finalmente, para el tercer lavado, se observan aglomeraciones muy pequeñas; sin que la resolución permita evidenciar de manera clara cambios en la morfología y tamaño de partículas individuales

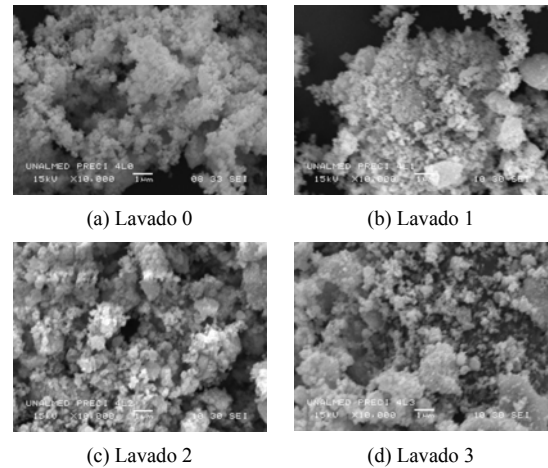


Figura 4 Morfología de los polvos de los lavados después de calcar.

En general las curvas de densificación realizadas a los polvos en verde se ajustan bastante bien a funciones logarítmicas en las que se presenta un aumento significativo de la densidad del material para valores bajos de presión, como es de esperarse. En la Figura 5 se presenta el prensado “en verde” de los polvos obtenidos por ambos métodos, siendo el de la mezcla de óxidos el de mayor densificación, atribuible a una mayor distribución de tamaños de partícula, lo cual posteriormente fue verificado por el análisis DTP.

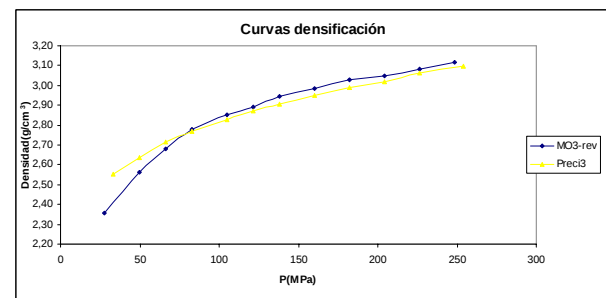


Figura 5. Densificación “en verde”.

Las curvas de contracción en función de la temperatura muestran contracciones acentuadas de la longitud a partir de los 750°C en ambos casos, temperatura acorde con la información sobre sinterización en fase líquida de este tipo de materiales [13][14], presentándose menores contracciones en la longitud en las probetas del método de precipitación. En general los cambios en la longitud tienden a ser menos pronunciados a partir de los 1000°C.

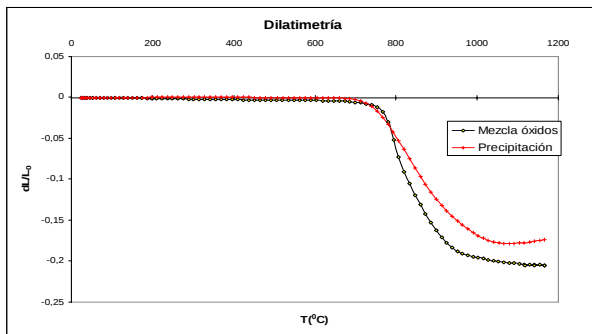


Figura 6. Análisis dilatométrico.

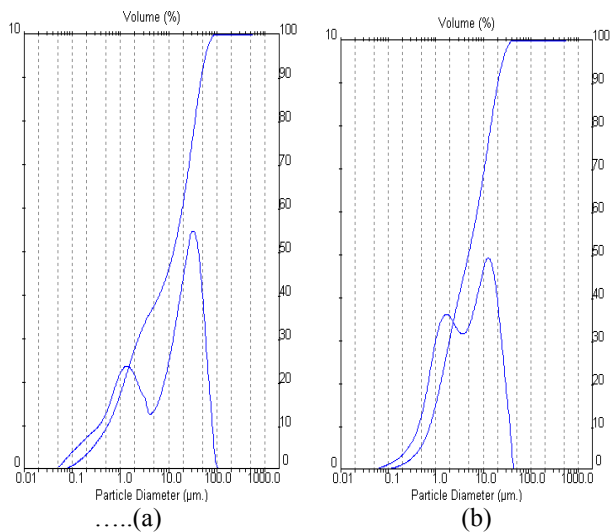


Figura 7. Análisis DTP de los polvos calcinados

En la Figura 7 se muestra los resultados del análisis DTP para mezcla de óxidos (a) y precipitación (b) y en la Tabla 1 resume los resultados de este análisis.

Item	Mezcla de Oxidos	Precipitación controlada
D 50 (μm)	12,6	4,86
Pico máx (μm)	30	13
Máximo (μm)	89	37
<1μm (%)	18	16

Tabla 1. Resultados del DTP

Los polvos por precipitación controlada disminuyen el D50 de 12,6 μm a 4,86 μm en comparación con los de mezcla de óxidos, lo cual significa una disminución considerable en el tamaño promedio de partícula. Además, la distribución cambia desde la mínima permitida por la resolución del aparato de 0,06 μm hasta 89 μm para los de mezcla de óxidos y hasta 37 μm para los de precipitación, con lo cual, la distribución se encuentra más concentrada en valores significativamente menores del tamaño de partícula. Finalmente, en la mezcla de óxidos la presencia de dos picos indica concentraciones mayoritarias de aproximadamente 1,6

μm y 30 μm, en tanto que para los polvos por precipitación se tiene una presencia acentuada de partículas de aproximadamente 1,6 μm y 15 μm. Es de anotar que dada la resolución del aparato y su mecanismo de medición, a partir del espectro de difracción del obstáculo, no se puede diferenciar si las dimensiones menores corresponden a partículas o aglomerados, lo cual significaría la existencia de una cantidad más apreciable de partículas con tamaño inferior a 1 μm.

Las Figuras 8(a) y 8(b), muestran las micrografías de las pastillas sinterizadas, obtenidas por mezcla de óxidos y precipitación, respectivamente. En ambos casos se nota material bien sinterizado con granos policristalinos de uniformidad y conformación variable. Se observan bordes de grano definidos con presencia de otras fases intergranulares y segregaciones propias de los varistores. Es clara la dependencia de la morfología con la ruta de síntesis y el acople de interfaces entre los bordes de grano para las pastillas elaboradas a partir de polvos por precipitación.

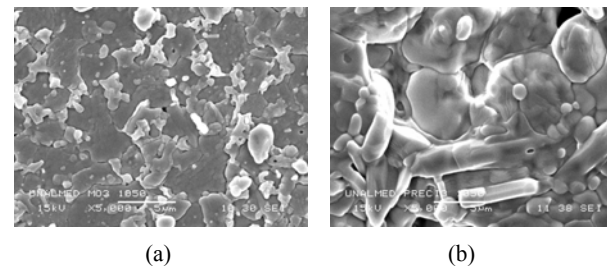


Figura 8. Morfología de material sinterizado.

El análisis del comportamiento eléctrico para las pastillas obtenidas a partir de mezcla de óxidos y las obtenidas a partir de insumo procesado por precipitación se puede observar en la Figura 9(a) y 9(b) respectivamente. En la Tabla 2, para cada muestra analizada se presentan los valores de voltaje de ruptura V_r , intensidad de campo de ruptura E_r , corriente de fuga I_f y coeficiente de no linealidad.

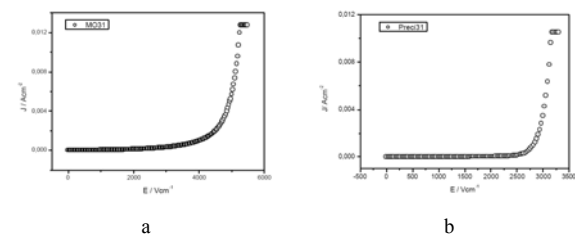


Figura 9 Curvas J – E para los varistores estudiados

Muestra	V_r (V)	E_r (V/cm)	I_f (μA)	α
Mezcla óxidos 1	396	3960	290	9,0
Mezcla óxidos 2	385	3850	306	9,5

Precipitación 1	282	2816	54	20,0
Precipitación 1	253	2528	42	19,0

Tabla 2. Resultados de la caracterización eléctrica.

El sistema ternario ($\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}$) estudiado por M. Matsuoka [1] presentó un valor de α de 22 a una temperatura de 1350°C . En esta misma composición y para una temperatura de 1050°C , se obtuvieron valores promedios para α de 9,3 en el caso de mezcla de óxidos, y 19,5 en el de precipitación, es decir, con la ruta de precipitación se obtienen valores cercanos a los reportados por Matsuoka a una temperatura de sinterización 300°C menor.

4. CONCLUSIONES

Los lavados realizados en la forma descrita después de la calcinación, no revelaron cambios significativos en la presencia de grupos funcionales o fases cristalinas detectables por FTIR y DRX respectivamente.

Durante la secuencia de lavados el grado de aglomeración progresivamente se reduce, las fronteras de estos aglomerados se hacen más nítidas, sin que la resolución permita evidenciar de manera clara cambios en la morfología y tamaño de partículas individuales.

El proceso de precipitación controlada permitió obtener una disminución considerable en el tamaño promedio de partícula y una distribución concentrada en valores significativamente más pequeños. No obstante, no se puede diferenciar si las dimensiones menores corresponden a partículas o aglomerados. Esto último implicaría la existencia de una cantidad mayor de partículas con tamaño inferior a $1\ \mu\text{m}$.

Las pastillas sinterizadas por ambos métodos presentaron comportamientos eléctricos no lineales propios de los varistores, siendo superiores los del material obtenido por precipitación, ya que presentó coeficientes de no linealidad mayores, corrientes de fuga menores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por la financiación mediante proyecto DIME 30802939 y a la Escuela de Ingeniería de Antioquia por financiar la participación en este evento.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Matsuoka, Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics Jpn. J. Appl. Phys., **10**. (No. 6) 736-746 (1971).
- [2] M. Peiteado, Varistores cerámicos basados en óxido de cinc. Bol. Soc. Esp. Ceram V. 44 [2] 77-87 (2005).

- [3] Levinson, H. R. Philipp. "Zinc Oxide Varistors – A Review" Ceramic Bulletin Vol 65.No 4 (1996).
- [4] Gupta, T. K. *Application of Zinc Oxide Varistors*. J. Am. Ceram. Soc. 73 [7] 1817-1840 (1990).
- [5] O. Alvarez-Fregoso, J. A. Chávez, H. Aguilar y M. Díaz H. *Elaboración y caracterización de Varistores Cerámicos*, Superficies y Vacío 3, 73-77 (1991).
- [6] Sheng-Yuan Chu, Tser-Min Yan, Shen-Li Chen. *Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method*. Ceramics International 26 (2000) 733-737.
- [7] H. Özkan Toplan, Yılmaz Karakaş. Processing and phase evolution in low voltage varistor prepared by chemical processing. Ceramics International 27 (2001) 761-765.
- [8] V.C. Sousa, A.M. Segadães, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami. *Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics*. International Journal of Inorganic Materials 1 (1999) 235-241.
- [9] Makikazu Takehana, Tomomichi Nishino, Katsuyasu Sugawara, Takuo Sugawara *Preparation of zinc oxide varistor by a wet chemical method*. Materials science and engineering B41 1996 186-189
- [10] Anne Lorenz, Jürgen Ott, Martin Harrer, Egon A. Preissner, Adam H. Whitehead, Martha Schreiber. *Modified citrate gel routes to ZnO-based varistors*. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1887-1891.
- [11] H. Avila, A. M. Cruz, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez-Páez. *Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de Zn - Pr_2O_3 - Co*. Bol. Soc. Esp. Ceram V. 45 [4] 283- 288 (2006).
- [12] E. J. Andrade Campo, H. Aristizabal, J. E. Rodríguez-Páez Síntesis de ZnO con morfología acircular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros. Bol. Soc. Esp. Ceram V. 45 [4] 283-288 (2006).
- [13] D.R. Clarke, *Varistor Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. Vol 82 (No. 3) p. 485-502. (1999).
- [14] Gupta, T. K. *Application of Zinc Oxide Varistors*. J. Am. Ceram. Soc. 73 [7] 1817-1840 (1990)

Referencias de libros:

- [15] Jairo José Muñoz Chávez. Tesis: Síntesis y sinterización de polvos cerámicos con base en cinc-bismuto-antimonio-aluminio-lantano para utilizar en la fabricación de varistores Universidad del Cauca facultad de ciencias Naturales y la educación departamento de física Popayán, julio de 2006.

Reportes Técnicos:

- [16] Chichagov A.V. et al. Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals. (MINCRYST) - Kristallographiya, v.35, n.3, 1990, p.610-616 (in Russian). Consultada en www.mincrust, <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.