

VARISTORES DE ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO POR SÍNTESE QUÍMICA UTILIZANDO O MÉTODO PECHINI

Pollyana Caetano Ribeiro

Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais – Av. Aprígio Veloso, 882 – Campina Grande-PB, e-mail: pollyana@dee.ufcg.edu.br

Edson Guedes da Costa

Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia Elétrica – Av. Aprígio Veloso, 882 – Campina Grande-PB, e-mail: edson@dee.ufcg.edu.br

Lucianna Gama

Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais – Av. Aprígio Veloso, 882 – Campina Grande-PB, e-mail: lucianna@dema.ufcg.edu.br

Resumo. O método Pechini consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos e ácidos carboxílicos, com uma posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois. O método Pechini possibilita a obtenção de partículas restritamente menores que 10 nm, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Diante das características permitidas pelo método Pechini e que são também essenciais para produzir pós-cerâmicos para preparação de varistores, surgiu o interesse na obtenção de varistores de óxido de Zinco. Varistores são dispositivos cerâmicos eletrônicos que, devido a suas características elétricas de densidade de corrente e campo elétrico ($J \times E$), altamente não lineares, são utilizados para limitar surto de tensão transitória de circuitos eletrônicos até linhas de transmissão. O uso do método Pechini possibilitou a síntese de pós-homogêneos, puros e com tamanho de partículas inferior a 100 nm que foi observado pelas morfologias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A caracterização elétrica foi analisada por meio da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Os resultados dos ensaios elétricos evidenciam que os varistores apresentaram boas propriedades, com expoente de não linearidade (α) 21, tensão de ruptura (E_r) 1590 V/cm para a temperatura de 1200 °C/1 h.

Palavras chaves: varistores, método Pechini e propriedades elétricas.

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros varistores foram desenvolvidos a partir dos semicondutores carbeto de silício (SiC) e germânio (Ge). Em 1970 surgiram os varistores de óxido de zinco (ZnO) desenvolvidos por Matsuoka. Os varistores de ZnO são dispositivos cerâmicos que apresentam um comportamento elétrico não linear entre a tensão aplicada e a corrente. São materiais cerâmicos policristalinos que possuem alta concentração de defeitos estruturais, superficiais e eletrônicos (intrínsecos e extrínsecos, quando dopados). O tipo e a quantidade destes defeitos estão diretamente relacionados com as diversas etapas de processamento empregado na obtenção de dispositivos eletrônicos.

Depois dos varistores de ZnO, vários tipos de varistores foram desenvolvidos. Dentre os tipos de varistores podem ser destacados: varistores de SnO₂, Oliveira et al (2002) e Skuratovsky et al (2003), varistores de TiO₂, Bomio et al (2002) e varistores de WO₃, Wang et al (2004).

Os varistores são utilizados para limitarem surtos de tensão transitórios desde circuitos eletrônicos até linhas de transmissão. Apresentam composição química complexa e suas propriedades elétricas dependem da microestrutura final que, por sua vez, é controlada pelo processamento empregado, temperatura e tempo de sinterização, taxas de aquecimento e resfriamento e, natureza química dos dopantes. Outro fator determinante para obter boas propriedades elétricas é a homogeneidade da mistura de dopantes que irão reagir para formar o varistor desejado. A mais importante propriedade elétrica dos varistores é a sua característica não linear $J \times E$, da qual podem ser analisados diversos parâmetros elétricos. A alta característica não linear associada à alta capacidade de absorção térmica fez o varistor de óxido de zinco ser atrativo para as aplicações elétricas de potência, Gupta (1990).

Varistores têm sido produzidos por métodos químicos convencionais de misturas de óxidos metálicos ou através de método químicos visando à obtenção de boas propriedades elétricas e redução de custos, dentre eles podem ser destacados: reação por combustão Sousa (2000), sol-gel Barbosa (1998) e método Pechini Ribeiro (2003).

A síntese química pelo método Pechini vem sendo usada na obtenção de pós nanométricos e filme cerâmico fino, possibilitando a obtenção de partículas nanométricas (restritamente menores que 10nm) com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. O método Pechini consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos como óxidos e carbonatos (dissolvidos em solução aquosa) e ácidos carboxílicos (ácido cítrico), com uma polimerização posterior através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol), visando uma distribuição melhor dos cátions a nível atômico, na estrutura polimérica, Carreño et al (2002) e Souza et al (2002).

Diante das características permitidas pelo uso do método Pechini e que são também essenciais para produzir pós-cerâmicos para preparação de varistores, surgiu o interesse de se obter varistores a partir do método, para posterior caracterização microestrutural e elétrica visando avaliar o desempenho dos mesmos e a redução de custos de materiais utilizados na composição.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Os materiais utilizados foram: acetato de zinco $Zn[(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$, óxido de cobalto (Co_2O_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de níquel (Ni_2O_3), óxido de manganês (MnO_2), ácido cítrico, ácido nítrico e etilenoglicol.

2.2 Metodologia

Inicialmente, obteve-se uma síntese química que consistiu no aquecimento da mistura de ácido cítrico com o etilenoglicol, até atingir a temperatura de 70°C. Logo, em seguida acrescentou-se acetato de zinco que foi diluído com a ajuda de ácido nítrico. Após a diluição foram acrescentados todos os óxidos metálicos utilizados como dopantes e continuou-se com o aquecimento até a ocorrência da formação de uma resina sólida.

A resina sólida foi pirolizada a 300°C por 4 horas. Posteriormente, o pó resultante da pirólise foi submetido a uma calcinação à 700°C por 1 hora produzindo pós-finos, com uma estequiométrica adequada de cátions para a obtenção da fase desejada. Após a calcinação, pequenas quantidades (1,1 g) do pó foram prensadas na forma de pastilhas com dimensões de aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2,2 mm de espessura com ajuda de ligante álcool polivinílico (PVAL). Após a prensagem, as pastilhas foram sinterizadas em dois patamares de aquecimento, o primeiro patamar a 330°C por 2,5 horas e o segundo patamar 1200°C, por 1 hora. Em seguida as pastilhas foram lixadas e metalizadas com uma fina camada de prata em suas superfícies. A metalização consistiu na confecção dos contatos elétricos, nas faces das pastilhas, através da deposição de tinta prata. Após a

metalização, as propriedades não ôhmicas das amostras sinterizadas foram avaliadas através da obtenção da curva J-E.

2.3 Caracterização Microestrutural

O pó obtido pelo método Pechini, calcinado na temperatura de 700°C por 1 hora foi caracterizado por difratometria de raios X utilizando-se um difratômetro Siemens, modelo D5000, radiação Cu-K α e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio Philips, modelo XL30 FEG e tensão de 25 kV.

A análise microestrutural foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a técnica permite detectar a presença de poros e fases líquidas na superfície de pastilhas sinterizadas a 1200°C por 1 hora.

2.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi analisada por meio da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. As propriedades varistoras foram analisadas através do expoente de não linearidade (α) e tensão de ruptura (E_r). As curvas características da densidade de corrente em função do campo elétrico foram obtidas utilizando-se tensão alternada na frequência de 60 Hz, um autotransformador de 5 kVA associado a um transformador de 2 kVA com relação de 220 V / 2000 V. A densidade de corrente de 0,5 mA/cm² foi adotada como referência. A determinação da tensão de ruptura foi feita através da regressão linear da curva característica. O expoente de não linearidade (α) foi obtido utilizando dois pontos arbitrários da região de ruptura o mais espaçado o possível, de forma a minimizar o desvio, e foi calculado com base na Eq. (1):

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

em que J_1 e J_2 são as densidades de corrente e E_1 e E_2 são campo elétrico respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas de difratometria de raios X de pós do sistema 98,0. ZnO.1,0. Bi₂O₃. 0,25. Co₂O₃.0,5.Ni₂O₃ 0,25.MnO₂ (% em mol) obtidos pelo método Pechini e calcinados a 700 °C durante 1 hora foram realizadas e estão apresentadas na Fig. (1), onde se pode observar a fase única cristalina de ZnO (Z), a qual constitui a fase principal dos grãos do varistor. Por limitação do equipamento utilizado as outras fases inferiores a 5% na composição não foram detectadas.

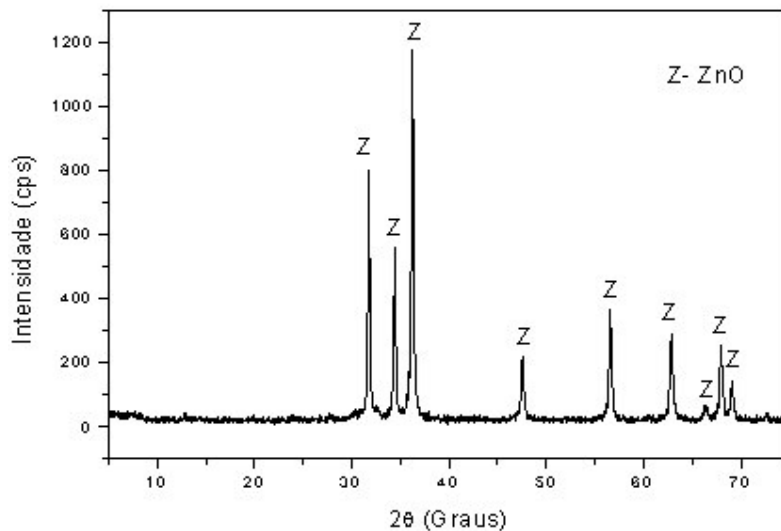


Figura 1. Difratoograma do pó obtido pelo método Pechini calcinado a 700°C por 1 hora.

Na Figura (2) é apresentada a morfologia do pó calcinado a 700°C por 1 hora obtido pelo método Pechini e sendo analisado por microscopia eletrônica de varredura. Através da micrografia da Fig. 2(a) observou-se a formação de aglomerados frágeis (moles), com tamanho médio de 3,44 μm e distribuição relativamente aberta. Na Fig. 2 (b) mostra-se que estes aglomerados são constituídos de partículas bastante finas (inferior a 100 nm).

Através de um analisador de imagens, foi determinada a distribuição de tamanho de aglomerados do pó obtido pelo método Pechini. Foram analisadas as micrografias apresentadas nas Fig. 2 (a) e 2 (b). O histograma representativo da distribuição de tamanho de aglomerados está apresentado na Fig. (3). Pelos dados obtidos, observa-se que os aglomerados apresentaram vários tamanhos, caracterizando uma distribuição relativamente aberta.

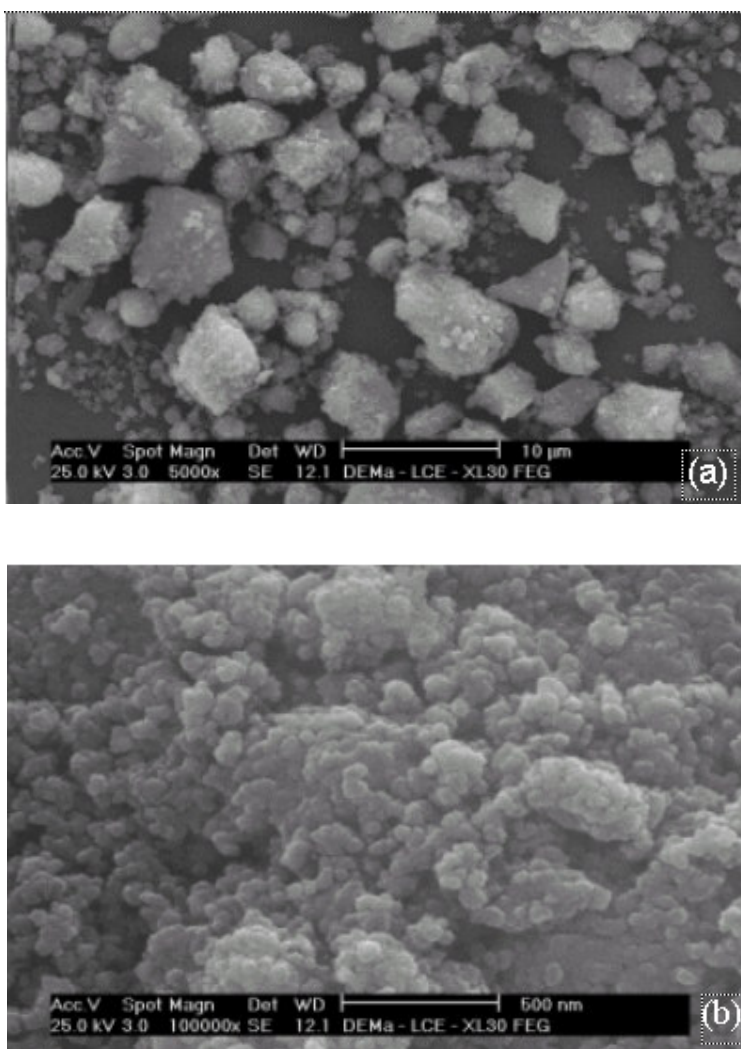


Figura 2. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia do pó varistor, obtido pelo método Pechini (a) 5000x e (b) 100000x.

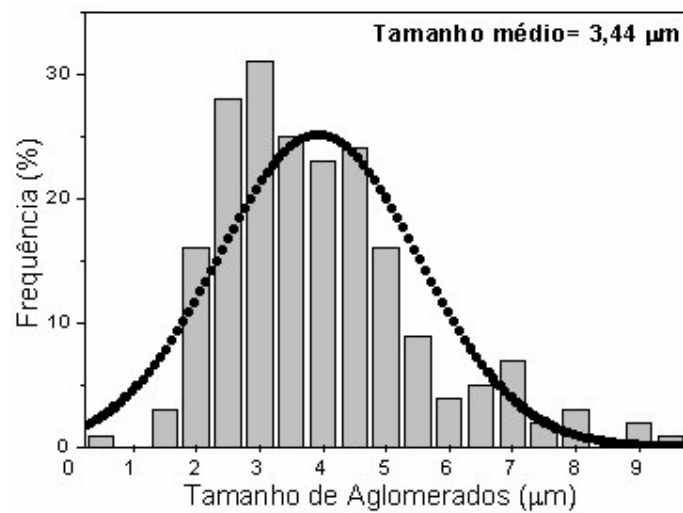


Figura 3. Histograma resultante da distribuição de tamanho de aglomerados, determinado a partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura (4) é apresentado o valor do diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa. Sendo possível, a determinação do diâmetro médio das partículas de 2,33 μm.

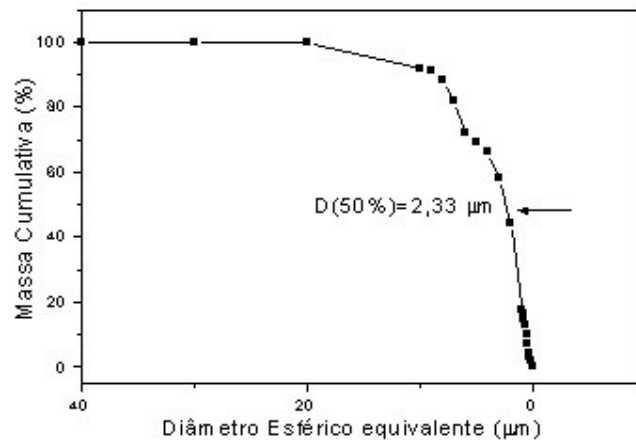


Figura 4. Distribuição do tamanho das partículas do pó obtido pelo método Pechini.

Na Figura 5 (a) e 5 (b) são apresentadas às microscopias eletrônicas de varredura do sistema estudado na sinterização de 1200°C/1h. Através da micrografia da Fig. 5 (a) observou-se a formação de morfologia heterogênea com aspecto de alfinetes não bem definidos e a formação de uma fase líquida, possivelmente a fase é a de bismuto. Observa-se na Fig. 5 (b) a presença de poros inter e intragranular nas regiões de tonalidade mais escura, provavelmente devido a uma inadequada homogeneização em etapas prévias a sinterização.

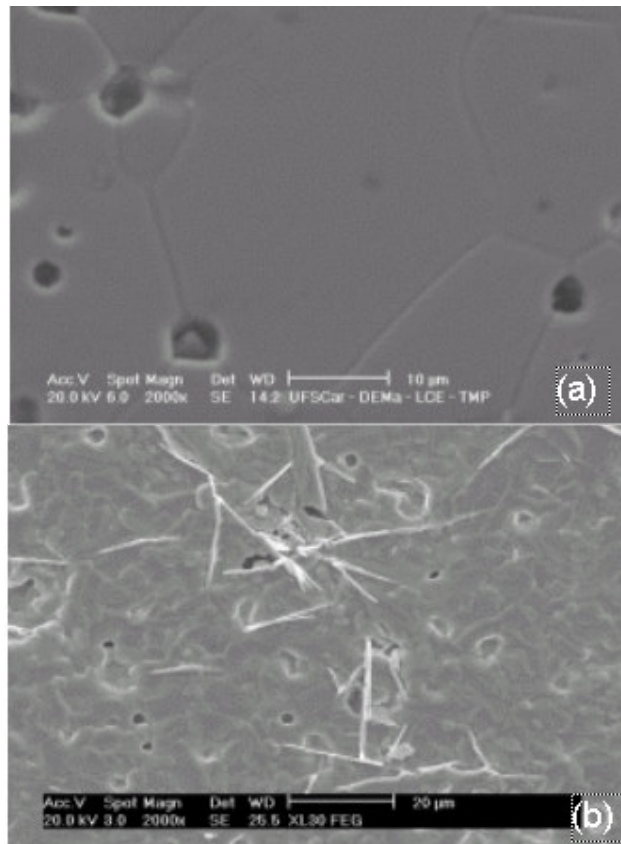


Figura 5. Microscopias eletrônicas de varreduras para o sistema em estudo obtido na sinterização de 1200°C por 1 h.

Na Figura (6) é apresentada a curva de densidade de corrente em função do campo elétrico da amostra do sistema $98,0\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,25\text{Co}_2\text{O}_3.0,5\text{Ni}_2\text{O}_3.0,25\text{MnO}_2$ (% em mol) quando sinterizado na temperatura de 1200°C por 1 h. Observou-se através dos resultados que foi possível a visualização do comportamento não linear dos varistores, já que atingiu o valor da densidade de corrente de 0,5 mA/cm². Os valores calculados para o coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura são apresentados na Tab. (1).

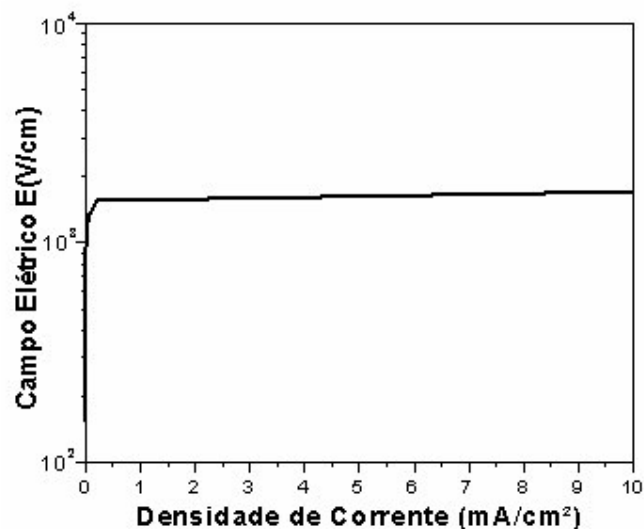


Figura 6. Curva do campo elétrico em função da densidade de corrente do varistor obtido pelo método Pechini.

Tabela (1). Valores experimentais obtidos para o expoente de não linearidade e para a tensão de ruptura.

Sistema 98,0. ZnO. 1,0. Bi ₂ O ₃ . 0,25. Co ₂ O ₃ . 0,5. Ni ₂ O ₃ . 0,25. MnO ₂ (% em mol)		
1200°C/ 1h	α	Er (V/cm)
	21	1590

4. CONCLUSÕES

A análise do pó, através do difratograma de raios-X, mostrou a fase única cristalina de ZnO (Z), a qual constitui a fase principal dos grãos do varistor. O pó-cerâmico calcinado a 700°C por 1 h apresentou aglomerados pequenos e frágeis constituídos de partículas bastante finas com tamanho inferior a 100 nm e com diâmetro médio de 2,33 μ m que foram observados pelas morfologias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização elétrica foi analisada através da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Os ensaios elétricos foram realizados em pastilhas metalizadas. Desse modo, os varistores de ZnO apresentaram excelentes propriedades não lineares ($\alpha=21$) e ($E_R=1590$ V/cm) que comprovam que o uso do método Pechini é adequado para a síntese de pós-cerâmicos com características de um varistor e com custos reduzidos com relação a outros métodos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CHESF/ANEEL através do P&D CT-I-92.2002.6110.00 e ao PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bomio M. R. D., Sousa V.C., Leite E.R., Varela J.A., Longo E., 2002, Importância do Ta₂O₅ nos varistores de TiO₂ dopados com Bi₂O₃ e BaO, XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECIMAT).
- Barbosa, R., 1998, Relatório Final de Iniciação Científica Departamento de Engenharia de Materiais, PIBIC/CNPq, Universidade Federal da Paraíba;
- Carreño, N. L. V., Leite, E. R., Santos, L. P. S., Lisboa Filho, P. N. e Longo, E., 2002, Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dispersas em Matriz Mesoporosa de SiO₂ Química Nova, volume 25, Nº 6,935-942.
- Gupta, T.K., 1990, Application of zinc oxide varistors. Journal of the American Ceramic Society, v. 73, n. 7, 1817-1840.
- Matsuoka, M., 1971, Jpn. J. Appl. Phys. 10 736-746;
- Oliveira M. M., Bueno P. R., Leite E. R., Longo E., Varela J. A., 2002, Influência dos óxidos La₂O₃, Al₂O₃, Pr₂O₃ E CeO₂ na degradação do varistor a base de SnO₂ e o efeito do oxigênio pós-degradação, XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECIMAT).
- Ribeiro, P.C., 2003, Relatório Final de Iniciação Científica Departamentos de Engenharia de Materiais e Elétrica, Universidade Federal de Campina Grande;
- Skuratovsky I., Glot A., Bartolomeo E. Di., Traversa E., Polini R., 2003, The effect of humidity on the voltage –current characteristic of SnO₂ based ceramic varistor Journal of the American Ceramic Society;
- Souza, V. C., 2000, Tese, (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, PIBIC/CNPq, Universidade Federal de São Carlos;

Souza, L. A., Younès M. e Ribeiro, S. J. L., 2002, Preparação de LiNbO_3 e LiNbO_3 : Eu^{3+} pelo Método dos Precursores Poliméricos, Química Nova, volume 25, N° 6B, 1067-1073;
Wang Y, Yang X. S., Liu Z. L., Yao K. L., 2004, Varistor effect of WO_3 -based ceramics at high temperatures, Journal of the American Ceramic Society, 58 1017-1019.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

CHEMICAL SYNTHESIS BY PECHINI METHOD FOR OBTAIN OF THE ZNO VARISTORS

Pollyana Caetano Ribeiro

Federal University of Campina Grande - Department of Materials Engineering, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, e-mail: pollyana@dee.ufcg.edu.br

Edson Guedes da Costa

Federal University of Campina Grande - Department of Electrical Engineering, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, e-mail: edson@dee.ufcg.edu.br

Lucianna Gama

Federal University of Campina Grande - Department of Materials Engineering, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, e-mail: lucianna@deema.ufcg.edu.br

ABSTRACT. *The Pechini method consists on making of quelatos by means of mettalic cations and acid carboxílics, and later polymerization by means of poliesterification with alcohol polyhydroxy. Pechini method possibilities to obtain particles smaller than 10 nm with low agglomeration and narrow band of size distribution .From on Pechini method's, for electric and microestrutural characterization aiming to evaluate their performance. A varistor is a ceramic semiconductor devices which exhibits a highly nolinear J–E characteristic, and they are used widely as protecting devices against transient voltage in electronic devices, circuits, equipments and as surge arresters on electric power systems. The use of the Pechini method has allowed synthesis of homogeneous, pure and with particles smaller than 100 nm which it observed by morphologies achieved from electronic microscopy of sweepings. The electric characterization was analyzed by means of the current density as a function electric field applied. The electrical analysis show that varistors present sastifactory properties, a nonlinearity of exponent (α) 21, breaking strength (E_r) 1590 V/cm for) at temperature of 1200 °C for 1 h.*

Keywords. *varistors, Pechini method and electric properties.*