

OBTENCIÓN DE PRECURSORES CON TAMAÑO DE PARTÍCULA NANO Y MICROMÉTRICO PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS NO LINEALES

✉ EUGENIO GIRALDO TOBÓN¹
PABLO ABAD MEJÍA²

RESUMEN

Se comparan resultados respecto al comportamiento eléctrico del material sinterizado, a partir de polvos precursores de materiales cerámicos con propiedades eléctricas no lineales, conocidos como varistores. Las rutas de síntesis investigadas buscando reducir el tamaño de partícula a distribuciones nanométricas, son de precipitación controlada, método Pechini y el método tradicional de mezcla de óxidos. La matriz de los polvos se basa en ZnO dopado con óxidos de Bi, Mn y Sb y se realizan seguimientos en etapas intermedias y finales del proceso por medio de las técnicas Difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se analizan los resultados del proceso de sinterización establecido según programas de temperatura-tiempo del material precursor, tomando como base las técnicas de Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial. Se muestra la superioridad de las rutas químicas respecto a la mezcla de óxidos ya que permiten obtener menores tamaños de partícula, menores temperaturas de densificación, y mejores respuestas eléctricas las cuales están dadas por coeficientes de no linealidad mayores y corrientes de fuga menores.

PALABRAS CLAVES: varistor; precipitación controlada; ZnO; ruta química; nanopartículas.

OBTAINING PRECURSORS WITH NANO AND MICROMETRIC PARTICLE SIZE FOR THE SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS WITH NONLINEAR ELECTRICAL PROPERTIES

ABSTRACT

Results are compared with respect to electrical performance of the sintered material from ceramics precursor powders with nonlinear electrical properties, known as varistors. The synthesis routes investigated to reduce the particle size to nanometer distributions are controlled precipitation, Pechini method and the traditional method of mixed oxides. The matrix of the powders is based on ZnO doped with Bi, Mn and Sb and monitoring is made on intermediate and final stages of the process by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. We analyze the results of the sintering process established under temperature-time programs of the precursor material, based on Thermo gravimetric Analysis techniques and Differential Thermal Analysis. The results show the superiority of the chemical routes compared to the mixture of oxides since with the former it is possible to obtain smaller particle sizes, lower densification temperature, and improved electrical responses given by higher nonlinearity coefficients and lower leakage currents.

KEYWORDS: Varistor; Controlled Precipitation; ZnO; Chemical Route; Nanoparticles.

¹ Físico Universidad de Antioquia; MSc en Ciencias-Física Universidad Nacional de Colombia sede Medellín; docente, EIA-Física Teórica y Aplicada, Escuela de Ingeniería de Antioquia —EIA—, Envigado (Colombia).

² Ingeniero civil Universidad Nacional de Colombia; Mg. en Física Universidad de Puerto Rico; PhD. en Física Aplicada Universidad Autónoma de Madrid. Decano de la Facultad de Ciencia de la Universidad Antonio Nariño sede Bogotá, Colombia.



Autor de correspondencia Giraldo-Tobón, E.: Escuela de Ingeniería de Antioquia —EIA— km 2+200 variante Aeropuerto JMC, Envigado (Colombia). C.P.: 055428. Tel: (574) 354 90 90 Ext. 231 / Correo electrónico: pfegira@eia.edu.co

Historia del artículo:

Artículo recibido: 10-IX-2013 / Aprobado: 05-I-2014

Disponibile online: 12 de mayo 2014

Discusión abierta hasta marzo de 2015



OBTENCAO DE PRECURSORES COM TAMANHO DE PARTÍCULA NANO E MICROMETRICO PARA A FABRICACAO DE MATERIAIS CERÂMICOS COM PROPIEDADES ELÉTRICAS NO LINEAIS

SUMÁRIO

Comparamos os resultados respeito ao comportamento eléctrico do material sinterizado, a partir de pós precursores de materiais cerâmicos com propriedades eléctricas no lineais, conhecido como varistores. As rotas de síntese investigadas procurando reduzir o tamanho de partícula a distribuição nanométricas, são de precipitação controlada, método Pechini e o método tradicional de mistura de óxidos. A matriz dos pós é baseada em ZnO dopado com óxidos de Bi, Mn e Sb e realizam-se seguimentos em etapas intermediarias e finais do processo por meio de difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Barrido. Analisam-se os resultados de processo de sinterização estabelecidos segundo programas de temperatura-tempo no material precursor, com base as técnicas de Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial. Mostra-se a superioridade das rotas químicas respeito à mistura de óxidos já que permitem obter menores tamanho de partícula, menores temperaturas de densificação e menores respostas eléctricas dadas por coeficiente de no linearidade mais altos e corrente de fuga menores.

PALAVRAS-CHAVE: Varistor; Precipitação controlada; ZnO; Rota química; Nano partículas.

INTRODUCCIÓN

Un varistor de óxidos metálicos es un resistor variable que presenta un comportamiento no lineal de la curva densidad de corriente *versus* intensidad de campo eléctrico (curva J-E), pasando de un estado altamente resistivo a otro altamente conductor (Matsuoka, Michio (1971); Peiteado (2005); Gupta (1990)). Este comportamiento lo sitúa dentro de los materiales inteligentes, utilizado como supresor de picos de alto voltaje y estabilizador en líneas de transmisión y circuitos. De la respuesta de un varistor se espera que a voltajes inferiores a un cierto valor, que podría ser el de funcionamiento normal del dispositivo, se comporte como un elemento pasivo altamente resistivo a través del cual no hay flujo de corriente, si se genera un sobre voltaje que supere un valor llamado voltaje de ruptura (V_r), entra al régimen conductor induciendo una descarga generalmente a tierra. La región no lineal en la que se presenta el anterior comportamiento responde a la **Ecuación 1**, en donde C es una constante que depende de la microestructura del material, y a α se le conoce como coeficiente de no linealidad.

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

Un buen varistor está definido por su característica no lineal cuantificada por el coeficiente de no linealidad, que describe su comportamiento en estado activo como supresor de voltajes, por las bajas corrientes de fuga (I_f) cuando el varistor se encuentra en un circuito como elemento pasivo y por la capacidad de recuperar las propiedades aislantes cuando se suspenden los picos de sobre voltaje. En las operaciones como elemento activo y como elemento pasivo en un circuito, la microestructura del varistor juega un papel determinante (Ivon, *et al.*, 2013; Mielcarek, *et al.*, 2013).

Para la fabricación de varistores comerciales, generalmente se ha empleado 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. (Matsuoka, Michio, 1971). La mezcla de óxidos requiere el control en varias etapas del proceso para lograr un tamaño de grano adecuado, ya que muchas investigaciones indican la existencia de una relación entre el tamaño de grano y las propiedades eléctricas (Jianfeng, Zhu, *et al.*, 2012). La posibilidad de reducir las altas temperaturas de densificación de estos materiales cerámicos, disminuyendo así el consumo de energía, 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

obtener polvos finos de alta pureza con estequiometrías definidas (Anas, *et al.*, 2010; Özkan y Karakaş 2001; Makikazu, *et al.*, 1996; Avila *et al.*, 2006).

Usando la técnica de precipitación controlada y el método Pechini se obtienen materiales precursores para fabricar varistores y se comparan sus características con las de los obtenidos por la ruta tradicional de mezcla de óxidos. La técnica de precipitación controlada parte de una o varias sales disueltas en soluciones acuosas, que luego se saturan por la adición de un agente precipitante para inducir procesos de nucleación y crecimiento, usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a la superficie de los núcleos. El método de precursor polimérico Pechini parte de una solución de etilenglicol y ácido cítrico en la que se disuelven las sales con los cationes de interés. En el presente trabajo se investigaron estas dos rutas químicas como alternativas para obtener una amplia variedad de polvos ultra finos y de alta pureza, difíciles de fabricar por procesos cerámicos convencionales.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Se estudió el sistema ZnO , Bi_2O_3 , MnO , Sb_2O_3 en concentraciones molares respectivas de 98 %, 0,5 %, 0,5 % y 1,0 % sintetizado por los métodos de precipitación controlada y Pechini. 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®, Bi_2O_3 y Sb_2O_3 marca Sigma-Aldrich®, los cuales se homogenizaron mediante agitación con perlas de zirconio en etanol. El Mn se incorporó como acetato diluido en agua. Para este último caso se empleó acetato de manganeso tetrahidratado ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}_4\text{H}_2\text{O}$) marca Sigma-Aldrich® con una pureza de 99,0 %.

Para iniciar la ruta química de precipitación controlada, se disolvieron en ácido nítrico diluido las sales orgánicas de grado analítico $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, casa Carlo Erba®, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ y $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, casa Sigma-Aldrich® y luego se precipitaron individualmente con amoníaco acuoso. El acetato de antimonio requirió un tratamiento diferente para su disolución, utilizando una mezcla de ácido cítrico y etilenglicol en una relación molar 4/1 (Muñoz y Rodríguez-Páez, 2006). 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 (Chávez, 2006; y Andrade Campo, *et al.*, 2006). Los precipitados se mezclaron y dispersaron con un agitador de alta cizalla entre 15.000 y 20.000 rpm durante 10 minutos.

La anterior mezcla se dejó envejecer durante 24 horas y se eliminaron solventes mediante calentamiento en placa calefactora con agitación magnética. Luego, el material se dejó secar hasta obtener una pasta quebradiza que se maceró y se calcinó para garantizar la eliminación de compuestos orgánicos, siguiendo una rampa de temperatura programada según los análisis termogravimétricos (TGA) realizados a estos materiales en un equipo TA Instruments TGA 2950®.

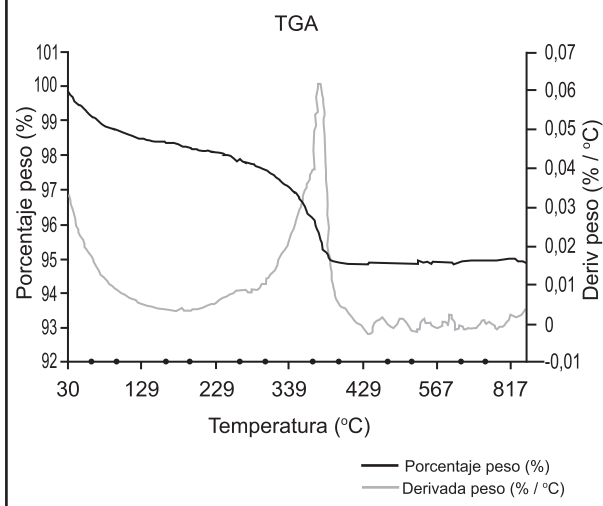
Para el método de precursor polimérico Pechini se partió de una solución de etilenglicol y ácido cítrico en relación 1:4 (Muñoz y Rodríguez-Páez, 2006) que se llevó a una temperatura de 70 °C y en ella se disolvieron las sales en forma de acetato. En algunos casos fue necesario agregar ácido nítrico a la solución para garantizar la completa disolución de cada una de las sales hasta obtener una solución completamente traslúcida. Los sistemas se dejaron envejecer por 48 horas a temperatura ambiente. Luego se les agregó NH_4OH al 28 % bajo agitación hasta alcanzar un pH de 8,3. Después se sometió a calentamiento a una temperatura de 250 °C bajo agitación obteniéndose una resina negra viscosa, que posteriormente se convirtió en una pasta negra quebradiza (hollín) la cual se maceró para calcinarla.

Los programas temperatura-tiempo seguidos durante los procesos de calcinación se realizaron teniendo en cuenta los análisis termogravimétricos de cada uno de los sistemas (**Figura 1 y Figura 2**).

Una vez analizada su distribución y tamaño de partículas (DTP) de manera hidrodinámica en un equipo Malvern Mastersizer, los polvos obtenidos por los tres métodos se prensaron en forma de pastillas de Ø12mm. Para determinar los valores de presión adecuados se elaboraron curvas de densificación «en verde» las cuales consisten en someter el material a diferentes valores de presión y medir la densidad en cada caso. Lo anterior se realizó antes de someter a tratamiento térmico los materiales obtenidos.

Utilizando como referencia los valores de temperatura correspondientes a la máxima contracción del análisis dilatométrico, el cual se realizó a una probeta

Figura 1. Análisis termogravimétrico del precursor obtenido por precipitación controlada



de cada uno de los sistemas estudiados, con un equipo termodilatométrico de referencia Netzsch DIL-402 C®, las pastillas se sinterizaron a 1050 °C por 1h y posteriormente se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) a muestras en polvo, con un difractómetro de rayos X marca Panalytical® referencia X'Pert PRO MPD a un paso con un ángulo de 0,02° y a un segundo por paso. También se analizó la morfología de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio electrónico Jeol JSM5910 LV®. A pastillas pulidas con espesor de 1mm se les depositaron electrodos de oro mediante *sputtering* (deposición de un metal sobre un sustrato por medio evaporación) y se caracterizaron eléctricamente con una fuente Keithley modelo 237®.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el TGA realizado al precursor obtenido por precipitación controlada (**Figura 1**) se observa la mayor pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 290 °C a 400 °C asociada a materia orgánica, a partir de los 400 °C el comportamiento es muy estable. Las máximas variaciones en la pérdida de masa se dan entre los 350 °C y los 380 °C, presentándose un pico muy pronunciado a 369 °C.

El TGA del precursor obtenido por Pechini mostrado en la **Figura 2** presenta la mayor pérdida de masa en el intervalo entre 230 °C y 490 °C.

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 para valores bajos de presión, como se espera. En la **Figura 3** se presenta el prensado «en verde» de los polvos obtenidos por cada uno de los métodos, siendo el de la mezcla de óxidos el de mayor densificación, posiblemente, por existir una mayor distribución de tamaños de partícula, lo cual posteriormente fue verificado por el análisis DTP.

Las curvas de contracción en función de la temperatura del análisis dilatométrico, **Figura 4**, presentan cambios significativos a partir de los 835 °C para el Método

Figura 2. Análisis termogravimétrico del precursor obtenido por el sistema Pechini

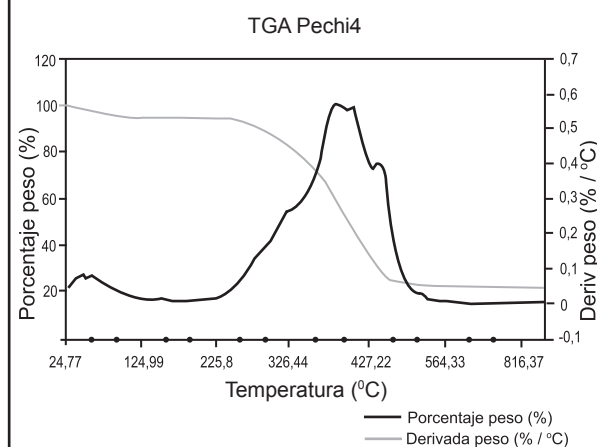
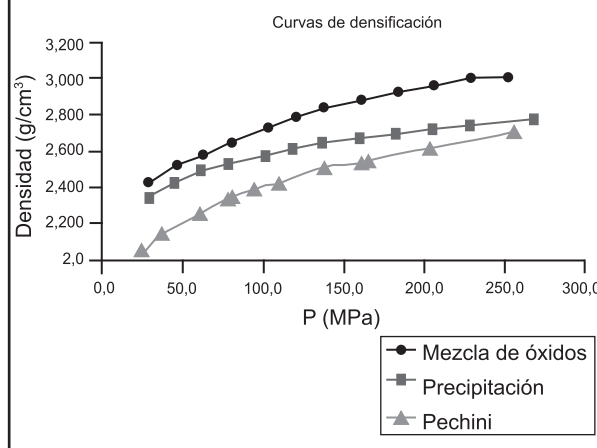


Figura 3. Densificación «en verde»



Pechini, 845 °C para el de precipitación controlada y de 860 °C para el de mezcla de óxidos. En general, se tiene que las disminuciones de longitud ocurren a más bajas temperaturas para las probetas del método Pechini y de precipitación controlada respecto a las de mezcla de óxidos.

El DRX realizado a una pastilla de cada método sinterizadas a 1050 °C. En todas las muestras se identifica plenamente la presencia de la fase cristalina Cincita (PDF # 050664, base PDF4 de la ICDD) (Chichagov A.V., *et al.*, 1990) como fase mayoritaria. En las pastillas a partir de Pechini y la mezcla de óxidos se detecta la presencia de otras fases, una de ellas posiblemente correspondiente a Hetaerolita o a tipo espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ (PDF #741858, base PDF4 de la ICDD), la cual se forma a partir del pirocloro durante el proceso de sinterización (Clarke, 1999; Gupta, 1990). En la **Figura 5** se muestran los DRX de cada una de las muestras analizadas y en la parte inferior, se indican (superpuestos) los patrones de la Cincita y la Hetaerolita.

En la **Figura 6** se muestran los resultados del análisis DTP para **(a)** mezcla de óxidos, **(b)** precipitación y **(c)** Pechini y la **Tabla 1** resume los resultados de este análisis. Las gráficas con picos corresponden a los DTP de los diferentes precursores en polvo calcinados. También se muestra superpuesto en cada caso, el acumulado de porcentaje de partículas con diámetro inferior a un valor según la escala horizontal.

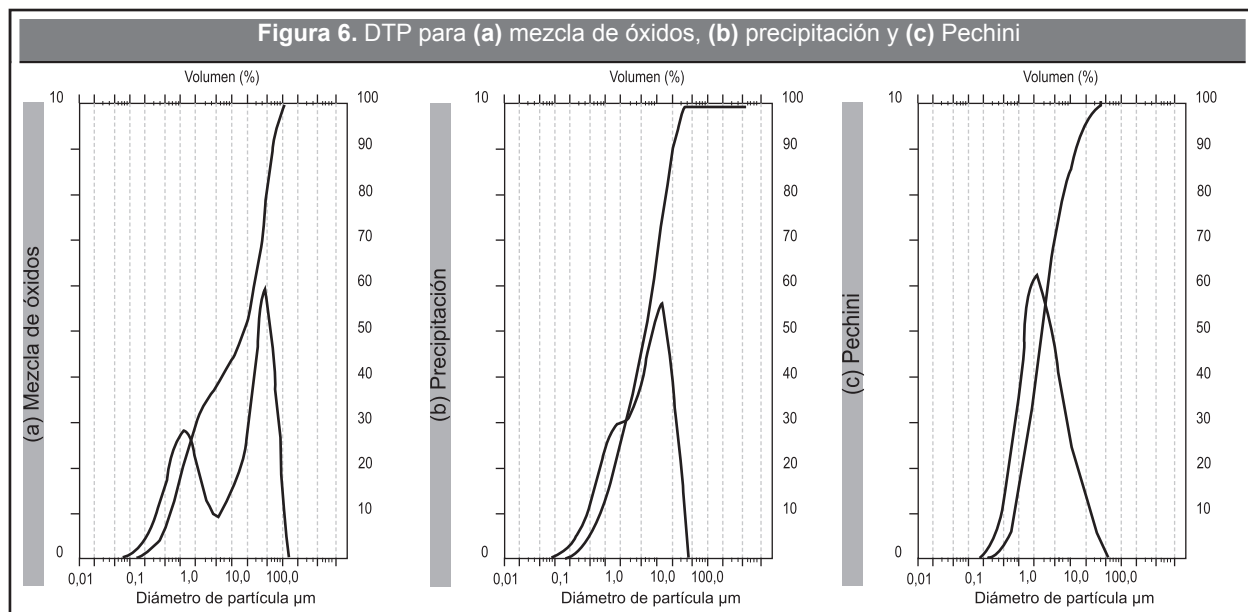
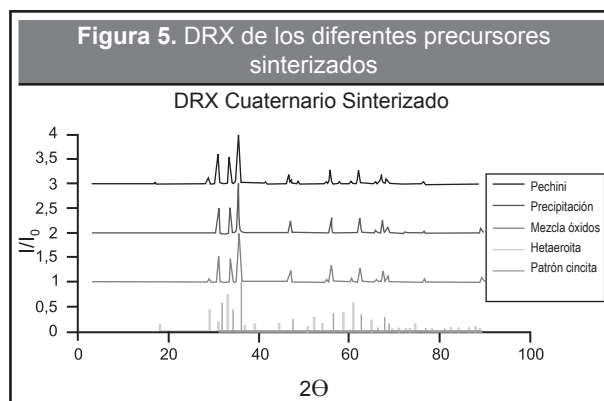
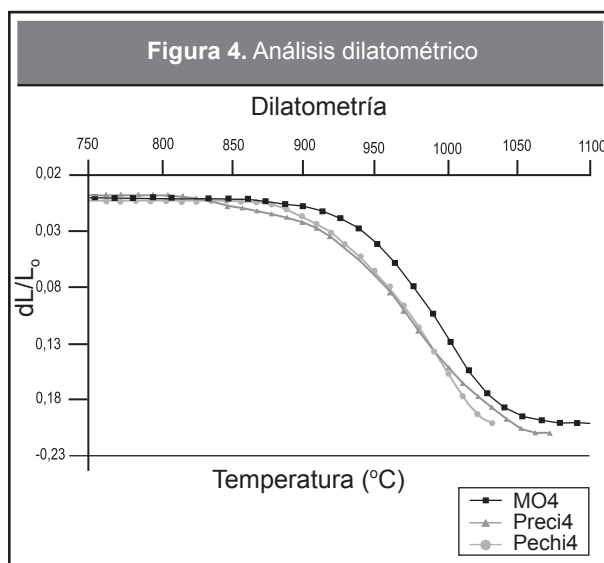


Tabla 1. Resultados del DTP realizado a los polvos calcinados

Ítem	Mezcla de óxidos	Precipitación controlada	Pechini
D 50 (μm)	16,5	5,61	2,1
Pico máx (μm)	40	11	1,8
Máximo (μm)	103	35	38,5
<1 μm (%)	19	15	23

Se puede observar que el polvo obtenido por mezcla de óxidos presenta el máximo tamaño medio de partícula (D50), respecto al cual se tiene una disminución considerable en el tamaño promedio de partícula en los polvos obtenidos con las rutas químicas. Además, la distribución cambia desde la mínima permitida por la resolución del aparato de $0,06 \mu\text{m}$ hasta $103 \mu\text{m}$ para los de mezcla de óxidos, hasta $35 \mu\text{m}$ para los de precipitación y hasta $38 \mu\text{m}$ para Pechini, con lo cual, la distribución se encuentra concentrada en valores del tamaño de partícula significativamente menores en las rutas químicas. Finalmente, en la mezcla de óxidos la presencia de dos picos indican concentraciones mayoritarias en valores de aproximadamente $1,3 \mu\text{m}$ y $45 \mu\text{m}$, en tanto que para los polvos por precipitación se tiene una presencia acentuada de partículas de $10 \mu\text{m}$ y con el método Pechini de aproximadamente $2 \mu\text{m}$. 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 significa la existencia de una cantidad más apreciable de partículas con tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$. Lo anterior se pudo corroborar con las micrografías SEM realizadas a los polvos y que se muestran en la **Figura 7**.

La **Figura 8 a, b y c**, muestra las micrografías de las pastillas sinterizadas. En todos los casos se nota material bien sinterizado con granos policristalinos de uniformidad y conformación variable. Presentan baja porosidad con bordes de grano definidos y presencia de otras fases intergranulares propias de los varistores (Peiteado y Marco, 2005). Es clara la dependencia de la morfología con la ruta de síntesis, así como el acople de interfases entre los bordes de grano para las pastillas elaboradas a partir de polvos por precipitación y Pechini

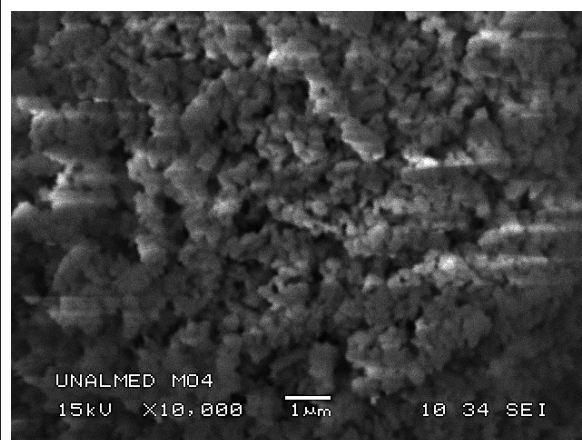
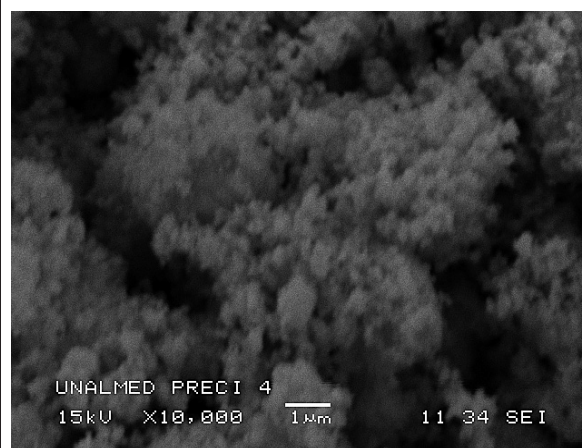
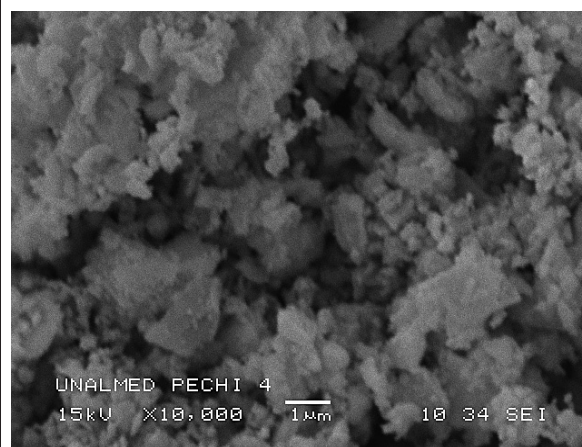
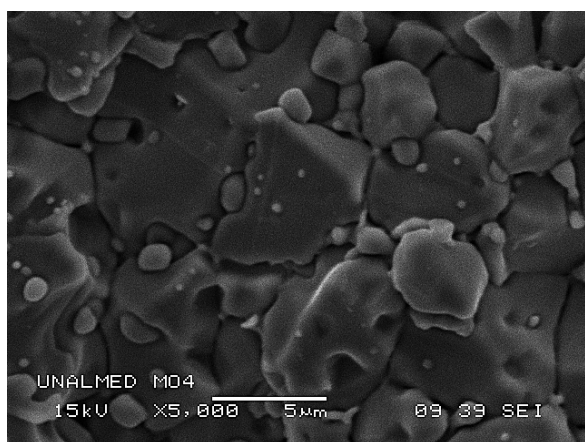
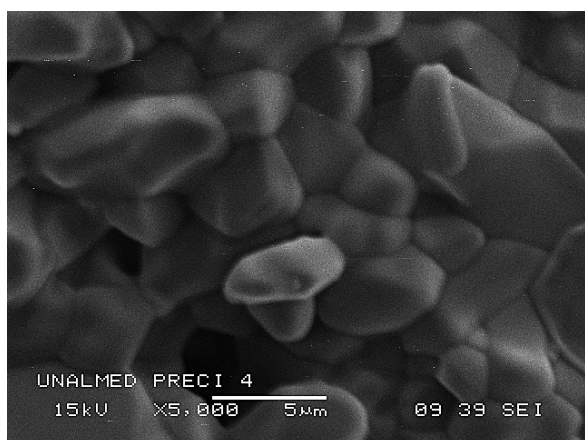
Figura 7. Morfología de polvos sintetizados (a) mezcla de óxidos, (b) precipitación y (c) Pechini**(a)** Mezcla de óxidos**(b)** Precipitación**(c)** Pechini

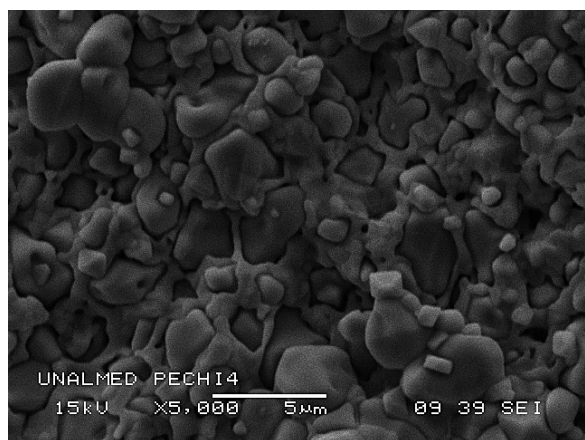
Figura 8. Morfología del material sinterizado (a) mezcla de óxidos (b) precipitación (c) Pechini



(a) Mezcla de óxidos



(b) Precipitación



(c) Pechini

El análisis del comportamiento eléctrico que se puede observar en la **Figura 9** con valores resumidos en la **Tabla 2**, muestra las repuestas eléctricas no lineales para las pastillas obtenidas a partir de precursores por (a) mezcla de óxidos, (b) precipitación y (c) Pechini. Las respuestas eléctricas se realizaron en cada caso a dos muestras las cuales presentaron resultados muy similares, se reporta solo uno de ellos.

Figura 9. Diagramas J Vs E para pastillas a partir de ruta de (a) Mezcla de óxidos (b) Precipitación y (c) Pechini

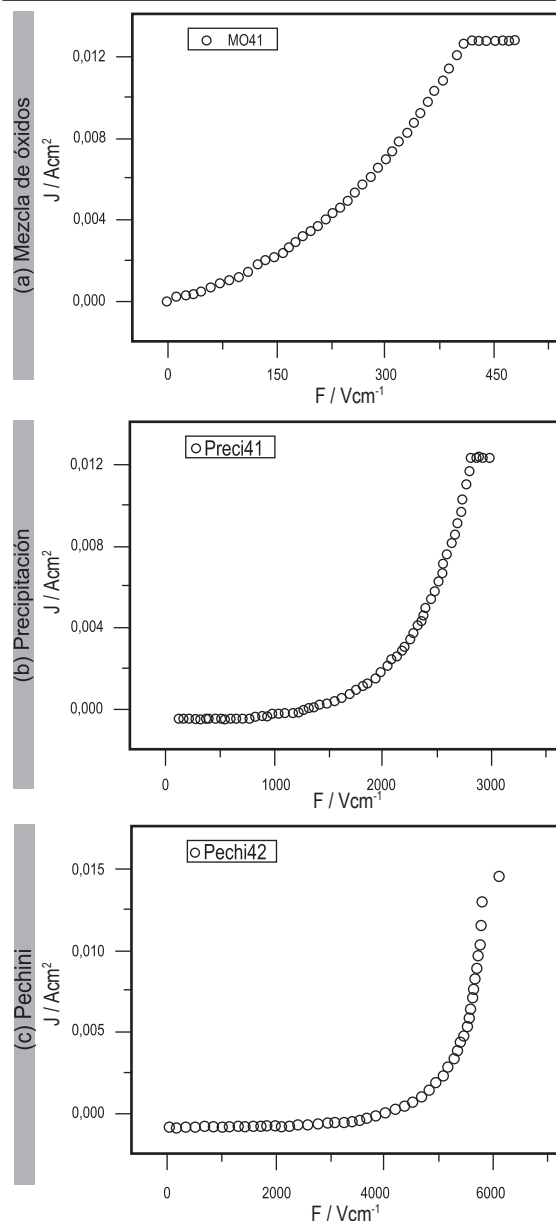


Tabla 2. Parámetros eléctricos de los varistores estudiados

Muestra	V _r (V)	E _r (V/cm)	I _r (μA)	α
Mezcla de óxidos	8,5	85	570	1,6
Precipitación	155	1.550	335	4,0
Pechini	520	5.200	90	6,8

En la **Tabla 2** se muestran comparativamente los valores de V_r, los campos de ruptura E_r, las I_r y α. Para el cálculo de las propiedades eléctricas se usaron las convenciones reportadas en la literatura (Gupta (1990)). En el cálculo E_r se utilizó el valor del campo eléctrico para el cual la densidad de corriente que atraviesa la muestra es de 1 mA/cm², este valor se obtuvo de la caracterización eléctrica (curva J vs E) y su correspondiente voltaje de ruptura, se obtuvo tomando el valor E_r multiplicado por el espesor de la muestra. Para las corrientes de fuga se tomó la corriente que fluye por el varistor cuando tiene aplicado el voltaje de 80 % del voltaje de ruptura. El coeficiente de no linealidad se calculó usando el estándar $\alpha = \frac{1}{\log(E_{J=10}) - \log(E_{J=1})}$, donde E_{J=10} y E_{J=1} son los valores de los campos cuando las densidades de corriente son de 10 mA/cm² y 1 mA/cm² respectivamente.

Se observa que con respecto a los varistores obtenidos por mezcla de óxidos, los obtenidos por rutas químicas presentan coeficientes de no linealidad superiores y menores corrientes de fuga. Lo anterior indica un comportamiento eléctrico superior en los varistores obtenidos por rutas químicas. Dado que las pastillas usadas para el estudio del comportamiento eléctrico tenían el mismo espesor, de la **Tabla 2** también se concluye que para un V_r fijo los varistores por ruta química requieren menor espesor, lo cual se ve representado en ahorro de material.

CONCLUSIONES

Los procesos de precipitación controlada y Pechini permitieron obtener una disminución considerable en el tamaño promedio de partícula y una distribución concentrada en valores significativamente más pequeños respecto a la ruta tradicional de mezcla de óxidos. Es de considerar que no se puede diferenciar si las

dimensiones menores corresponden a partículas o aglomerados, lo cual significa la existencia de una cantidad más apreciable de partículas con tamaño inferior a 1 μm.

El análisis dilatómetro reveló que los materiales obtenidos por los métodos de precipitación controlada y Pechini requieren de temperatura más bajas para los procesos de sinterización.

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

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por la financiación mediante proyecto DIME 20201006029, a la EIA por financiar la participación en el evento Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología 2013 Colombia y a la Universidad Antonio Nariño por su aportes en el trabajo y la revisión final.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anas, S.; Metz, R.; Sanoj, M.A.; Mangalaraja, R.V.; Ananthakumar, S. (2010). Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders. *Ceramics International*, 36(8) December, pp. 2351-2358.
- Andrade Campo, E. J.; Aristizábal, H.; Rodríguez-Páez, J. E. (2006). Síntesis de ZnO con morfología acircular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros. *Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(4), pp. 283- 288
- Avila, H.; Cruz, A. M.; Villegas, M.; Caballero, A. C.; Rodríguez-Páez, J. E. (2006). Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de Zn-Pr₂O₃-Co. *Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(4), pp. 283- 288.
- Chávez- Muñoz, J. J. (2006). *Síntesis y sinterización de polvos cerámicos con base en cinc-bismuto-antimonio-aluminio-lantano para utilizar en la fabricación de varistores*. Tesis. Universidad del Cauca, Facultad de

- Ciencias Naturales y la Educación, Departamento de Física, Popayán.
- Chichagov, A.V., *et al.* (1990). Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals. (MINCRYST) - Kristallographiya, 35(3), p.610-616 (in Russian). Consultada en www.mincrust, <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.
- Clarke, David R. (1999). Varistor Ceramics. *Journal Americ Ceramic Society*, 82(3) (March), pp. 485-502.
- Gupta, Tapan K. (1990). Application of Zinc Oxide Varistors. *Journal Americ Ceramic Society*, 73(7), pp. 1817-1840.
- Ivon, A.I.; Lavrov, R.I.; Glot, A.B. (2013). High-current Measurement of the Grain Resistivity in Zinc Oxide Varistor Ceramics. *Ceramics International*, 39(6) (August), pp. 6441-6447.
- Jianfeng, Zhu; Guoquan, Qi; Lili, Wang, Haibo, Yang and Fen, Wang. (2012). Influence of Intensive Milling on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃-based Varistors. *Ceramics International*, 38, Supplement 1, January, pp. S463-S466.
- Makikazu Takehana; Tomomichi Nishino; Katsuyasu Sugawara; Takuo Sugawara. (1996). Preparation of Zinc Oxide Varistor by a Wet Chemical Method. *Materials Science and Engineering: B*. 4(7), pp186-189.
- Matsuoka, Michio (1971). Nonohmic Propierties of Zinc Oxide Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(6), pp. 736-746.
- Mielcarek, Witold; Gubański, Adam; Paściak, Grzegorz; Prociów, Krystyna; Warycha, Joannav and Wrobel, Jerzy M. (2013). The Effect of Bismuth Oxide Polymorph Forms on Degradation Processes in ZnO Varistors, *Ceramics International*, 39(7) (September), pp. 8219-8226.
- Muñoz, J.J; Rodríguez Páez, J. E. (2006). Síntesis de polvos cerámicos de Cinc - Bismuto - Aluminio - Lantano y su uso en la fabricación de varistores. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 30(115), pp. 259-269.
- Özkan Toplan, H.; Karakaş, Yılmaz. (2001). Processing and Phase Evolution in Low Voltage Varistor Prepared by Chemical Processing. *Ceramics International*; 27(7), pp. 761-765.
- Peiteado, Marco (2005). Varistores cerámicos basados en óxido de zinc. *Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 44(2), pp. 77- 87.

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Giraldo-Tobón, E.; Abad-Mejía, P. (2014). Obtención de precursores con tamaño de partícula nano y micrométrico para la fabricación de materiales cerámicos con propiedades eléctricas no lineales. *Revista EIA*, 11, Edición especial N.1 (marzo), pp. S15-S23. [Online]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2014.11.e1.15-23>