

Estudio comparativo de dos metodos de sintesis para la obtencion de polvos cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ - CoO

H. ÁVILA¹, A. M. CRUZ¹, M. VILLEGAS², A. C. CABALLERO², J. E. RODRÍGUEZ-PÁEZ¹

¹Grupo CYTEMAC - Departamento de Física. Universidad del Cauca. Calle 5 N° 4 - 70 Popayán – Cauca. Colombia

²Departamento de Electrocerámica – Instituto de Cerámica y Vidrio - CSIC. 28049 Cantoblanco. Madrid. España.

Los polvos cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ - CoO son utilizados como materia prima para la fabricación de varistores. Estos dispositivos presentan una característica corriente - voltaje altamente no lineal que permiten su uso como conmutadores de estado sólido con capacidad de manejar altas energías. La discusión de las propiedades de los varistores no se puede realizar de manera separada de una discusión sobre su microestructura ya que ésta se puede considerar como un medio a través de la cual aquellas se manifiestan. Con el fin de optimizar las propiedades de los varistores de ZnO es necesario establecer un adecuado control sobre la composición del sistema, la naturaleza de los dopantes, métodos de síntesis y condiciones de sinterización. Concretamente, en métodos de síntesis, se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar procesos que permitan obtener partículas con tamaño y morfología determinada y que se pueda garantizar su reproducibilidad. En este trabajo se estudiaron dos procesos de síntesis, co-precipitación y precursor polimérico, para la obtención de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co. Se analizaron los principales fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante su desarrollo y se caracterizaron las muestras en polvo obtenidas utilizando Difracción de Rayos - X (DRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Microscopía Electrónica.

Palabras clave: Síntesis; varistores; coprecipitación, precursor polimérico; ZnO

Comparative study of two synthesis methods to obtain ZnO-Pr₂O₃-CoO ceramic powders

Zinc oxide containing rare earth metal and Cobalt oxide are utilized as raw material to make varistors. Some of systems were found to exhibit non-ohmic current-voltage characteristics and they are applicable not only for low voltage devices but also for high voltage electric power stations. The microstructure of ZnO varistor can be considered as a vehicle through which all of these properties are manifested. Therefore, a discussion of the microstructure cannot be separated from a discussion of the properties. Fine particle dimensions and a narrow size distribution are often important aims when fabricating a ceramic material of a desired microstructure. Chemical methods give the ability to produce powders with an exceptionally small size in the nanometer range. In this paper we report the production of nanosized ZnO, doped with cobalt and Praseodymium oxides, using co-precipitation reaction and metalloorganic polymeric method. Adequate description of synthesis methods and the characterization of ceramic powders obtained are shown.

Keywords: Synthesis; Varistors; Coprecipitation; Polymeric precursor; ZnO.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se ha evidenciado un gran interés por la síntesis de polvos cerámicos submicrónicos (1). Esta materia prima ha encontrado aplicaciones en la industria cerámica cuando se requieren materiales de comportamiento óptimo. Los polvos cerámicos obtenidos pueden exhibir características eléctricas y ópticas únicas frente a la que presentan los materiales volumétricos (2); esto se debe a que en las partículas submicrónicas las características superficiales no se pueden despreciar al compararlas con las características volumétricas (3).

Varios métodos de síntesis, principalmente químicos, se han desarrollado con el fin de obtener polvos cerámicos con características pre-determinadas (4); desde la obtención en fase gaseosa pasando por la producción en fase líquida. Ellos permiten una mayor homogeneidad en la distribución de los dopantes, y los aditivos, en el polvo cerámico resultante (5,6). Por otro lado, los métodos en medio acuoso son relativamente simples y permiten que los dopantes se puedan adicionar como sales.

Una ventaja de los polvos submicrónicos es su baja temperatura de sinterización con la relación al polvo cerámico convencional, lo que permite obtener un material densificado con tamaño de grano submicrónico bajo ciertas condiciones de procesamiento (7). A menudo las características eléctricas de los dispositivos cerámicos dependen de las

interacciones, y naturaleza, de los bordes de grano de tal manera que un material con un tamaño de grano pequeño abre nuevos caminos para la miniaturización de dispositivos electrónicos (8).

Polvos cerámicos de óxido de cinc (ZnO), mezclados con otros óxidos en pequeña cantidad (Bi₂O₃, CoO, Cr₂O₃, etc.), permitieron a Matsuo conformar varistores cerámicos (9). Aunque un gran desarrollo tecnológico se ha logrado en la fabricación de estos dispositivos, los aportes originales esenciales dados por Matsuoka se mantienen: los varistores comerciales contienen Bi₂O₃ como formador de barreras tipo Schottky (10). Aunque estos dispositivos tienen excelentes propiedades varistoras, ellos presentan algunos problemas debido a que el Bi₂O₃ es altamente volátil y muy reactivo (11). Otro inconveniente es que estos varistores requieren de muchos aditivos para alcanzar alta no-linealidad y estabilidad. Recientemente, varistores de ZnO con Pr₆O₁₁ están siendo estudiados para resolver los problemas del Bi₂O₃ (12-15). Los polvos cerámicos que se utilizan para fabricar estos varistores de ZnO-Pr₆O₁₁ se obtienen a través de la mezcla de óxidos dificultando, por lo tanto, la optimización del comportamiento del varistor. En el presente trabajo, polvos cerámicos de ZnO-Pr₆O₁₁-CoO fueron obtenidos utilizando dos métodos químicos de síntesis: co-precipitación y precursor polimérico o Pechini básico. Se realizó una descripción detallada de lo

que sucede durante las diferentes etapas de síntesis y se estudió la evolución de las fases cristalinas presentes en la muestra sólida utilizando Difracción de Rayos X (DRX). Para determinar el comportamiento térmico de las muestras, obtenidas a ciertas condiciones de pH, se utilizó Análisis Térmico Diferencial (ATD). Con base en estos resultados se determinaron los valores óptimos de los parámetros más importantes de los procesos y el tratamiento térmico adecuado para producir nanopartículas de ZnO-Pr₆O₁₁-CoO.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y Procedimientos de síntesis.

Para la realización de los métodos de síntesis se usaron como precursores de los cationes los siguientes reactivos: acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Carlo Erba 98%), acetato de praseodimio ($\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; city chemical corp. 99.9%); y acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Aldrich 99%). En el método de co-precipitación, las soluciones individuales de los precursores se acidificaron utilizando ácido nítrico (HNO_3 ; Carlo Erba 65%) y se usó como precipitante hidróxido de amonio (NH_4OH ; Mallinckrodt 28%). En la figura 1a se ilustra el esquema de síntesis de los polvos cerámicos a través de co-precipitación. Los precursores se disolvieron en soluciones separadas y se llevaron a valores de pH determinados de las curvas de valoración obtenidas previamente para cada sistema. Para ello se utilizó NH_4OH . Posteriormente se mezclaron las suspensiones, se re-dispersaron utilizando un equipo de alta cizalla, Ultraturrax-IKA T50, y se dejaron envejecer durante un día a temperatura ambiente hasta alcanzar un pH de ≈ 8.5 . Luego se procedió a eliminar el solvente del sistema utilizando un tratamiento en rotavapor con el fin de tratar de eliminar el anión que tiene el precursor, evitando la pérdida de material, además se pretendía ver el efecto de la interacción solvente-compuestos de cinc sobre la transformación a baja temperatura y la morfología que adquieren las partículas al final al eliminar el líquido inicial. El sólido que quedó en el balón de vidrio se re-dispersó en agua o en etanol. Se dejó envejecer el sistema durante un día y luego se procedió, nuevamente, a eliminar el solvente utilizando el rotavapor. Este proceso se repitió en tres ocasiones. El producto, resultante del tercer lavado, se colocó en el interior de una estufa y se sometió a un tratamiento térmico a 250°C durante 24 horas.

En el método de precursor polimérico se usaron, además de los precursores previamente indicados, etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; Mallinckrodt 99.8%) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Carlo Erba 99.5%). En la figura 1b se muestra el esquema del proceso. Después de mezclar el etilenglicol y el ácido cítrico, a una temperatura de 70°C , se adicionaron soluciones individuales que contenían los precursores de los cationes en las cantidades adecuadas para obtener las proporciones definidas de los óxidos en el polvo cerámico final. Garantizando una mezcla perfecta, y no formación de precipitado en el sistema, se procedió a la adición del NH_4OH para llevar el sistema a una condición básica. Luego, el producto obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 140°C , durante 5 horas, para favorecer un proceso de poli-esterificación en el sistema. La resina obtenida se pre-calcinó a 200°C durante 48 horas. El sólido negro obtenido se maceró utilizando un mortero de ágata y luego se trató térmicamente para obtener el ZnO.

2.2 Caracterización

Se utilizó DRX para determinar la evolución de las fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas al filtrar la mezcla de las suspensiones coloidales que contenían cada uno de los cationes de

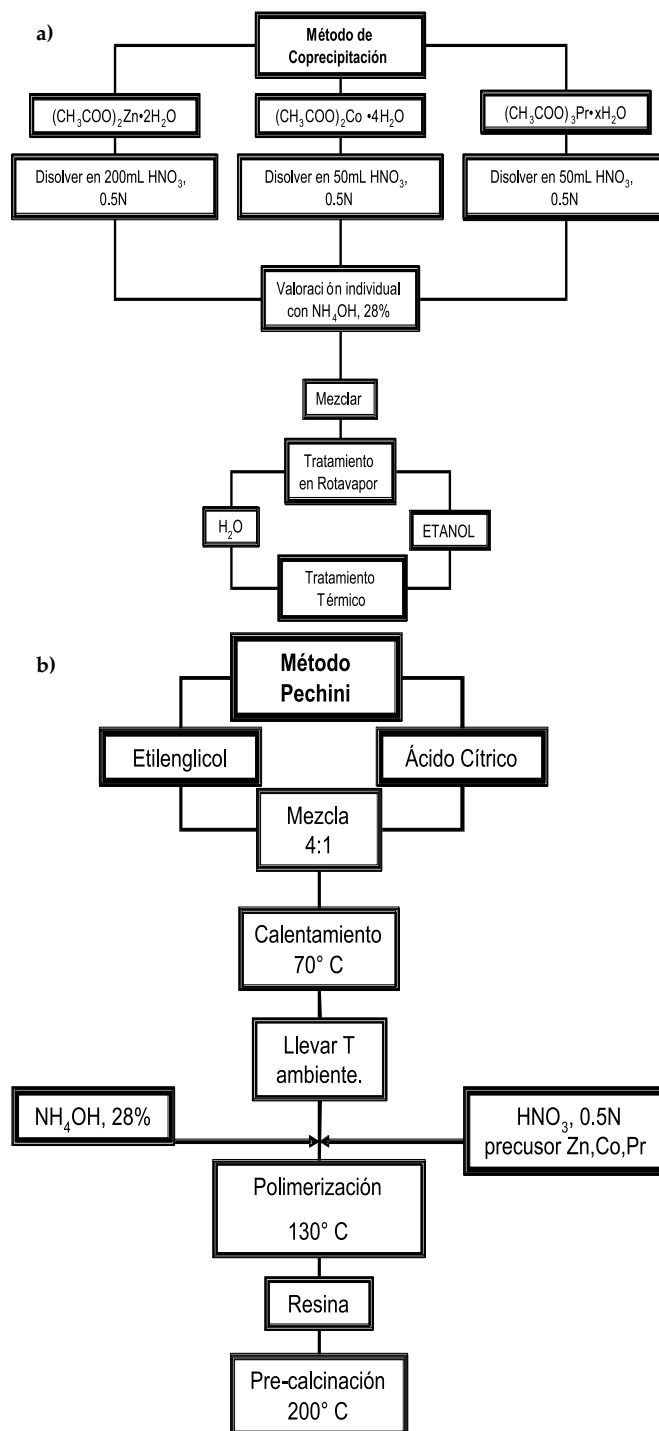


Figura 1. Esquemas que indican las diferentes etapas del proceso de coprecipitación (a) y el de precursor polimérico o Pechini básico (b), utilizados en el presente trabajo.

interés, así como para estudiar la suspensión del último tratamiento en rotavapor, en el método de co-precipitación, y del sólido obtenido al pre-calcinó la resina y someterlo a diversos tratamientos térmicos, en el método Pechini. Para ello se utilizó el Difractómetro de Rayos X Siemens D-5000, Erlangen, Germany.

Las curvas de ATD de las muestras sólidas de interés fueron obtenidas utilizando el equipo TA Instruments 1600TA. Para conocer el tamaño y la morfología de las partículas se utilizó microscopía electrónica de barrido (Zeiss DSM950, Oberkochen, Germany).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Método de Coprecipitación

En la figura 2 se muestra los difractogramas correspondientes a polvos cerámicos obtenidos al filtrar la suspensión de la mezcla y secar el producto en una estufa a 70° C durante 2 días.

Dado que las fases mayoritarias en el sistema deben ser aquellas que contienen cinc, se tomaron como referencia estas estructuras y se analizó lo que sucede con ellas durante el proceso de síntesis. Trabajos previos (16) indican que los principales compuestos de cinc que presentan las muestras sólidas obtenidas durante la síntesis del ZnO son: acetatos básicos de cinc, $Zn_3(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$, $NH_4Zn_3(OH)_6NO_3$, $NH_4Zn_3(OH)_9(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ y $Zn_4O(CH_3COO)_6$. Por otro lado, es necesario conocer qué especies químicas pueden estar presentes en las suspensiones individuales de Pr y Co para definir cómo pueden éstas interactuar con los compuestos que existen en el sistema de cinc.

En el sistema $Pr(CH_3COO)_3 \cdot NH_4OH$, el compuesto que precipita es el hidróxido de praseodimio hidratado, que es amorfo y de color verde (17). Al adicionar este sistema al de cinc se puede conformar una mezcla de hidróxido de praseodimio hidratado-compuestos de cinc y si, además, existen especies de praseodimio hidrolizadas del tipo $[Pr(OH)_x]^{3+}$, $Pr(OH)^{2+}$ o $[Pr(OH)(OH)_{x-1}]^{2+}$ es muy probable que se presenten procesos de fisisorción sobre la superficie de los compuestos de cinc, generándose especies del tipo $\equiv S(OH)_m[Pr(OH)(OH)_{x-1}]^{2+}$ ó $\equiv S(O)[Pr(OH)_{x-1}]^{2+}$ (18), donde $\equiv S$ representa un sitio superficial del coloides.

En el sistema que contiene Co^{2+} , la especie química más importante que se forma en la solución es el $[Co(OH)(OH)_2]^{+}$, alrededor de pH 7, y a un valor de pH 8 precipita inicialmente la fase $\alpha-Co(OH)_2$, inestable y de color verde azulado, que luego se transforma en $\beta-Co(OH)_2$, que presenta un color rosado (18, 19). Al adicionar este sistema al que contiene cinc, se puede conformar una mezcla de hidróxido de cobalto-compuestos de cinc y si, además, existe la especie de cobalto hidrolizada se puede presentar la fisisorción de la misma produciéndose especies superficiales del tipo $\equiv S(OH)_m[Co(OH)_x(OH)_{6-x}]^{2-x+}$ (18). Es posible, también, que las partículas que han precipitado en el sistema que contiene solo cobalto se adsorban sobre la superficie de los coloides y se conformen sobre ellos especies $Co(OH)_2$ y $CoO(OH)$ (20).

Considerando la formación de especies superficiales de Pr y Co, sobre las partículas coloidales de los compuestos de cinc, se pueden interpretar los resultados que muestran los difractogramas de la figura 2. Debido a que las muestras sólidas obtenidas del filtrado de la mezcla se secaron a 70° C, esto puede favorecer la eliminación de moléculas de H_2O fisisorbidas y la difusión de los cationes de Co^{2+} y Pr^{3+} ubicados sobre la superficie de los coloides. Indudablemente, la difusión del Co^{2+} , a través de la estructura que conforma el Zn^{2+} , es mucho más favorable que la del Pr^{3+} dada la relación entre los radios iónicos (tanto el Co^{2+} como el Zn^{2+} presentan un radio iónico de $\sim 0.74\text{\AA}$); por otro lado, el Pr^{3+} tiene un radio iónico de $\sim 1.09\text{\AA}$ por lo que, si difunde, lo podría hacer a través de la región interlaminar en aquellos compuestos que presenten una estructura en capas (los acetatos básicos de cinc y el $Zn_3(OH)_8(NO_3)_2$, principalmente).

De acuerdo a los difractogramas de la figura 2, y tomando los valores de "d" para los picos que allí aparecen, las fases presentes en las muestras son principalmente acetatos básicos de cinc (picos intensos a $\sim 13.8\text{\AA}$ y $\sim 11.2\text{\AA}$, este último correspondiente a la fase anhidra (21)), $Zn_3(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$ (pico intenso a $\sim 10.38\text{\AA}$) (22) y hidroxinitrato de cinc (pico intenso a $\sim 9.74\text{\AA}$) (23). De los datos de estos difractogramas, y de los que se encuentran en la literatura (21-23), se puede concluir que en las muestras hay un incremento del espacio

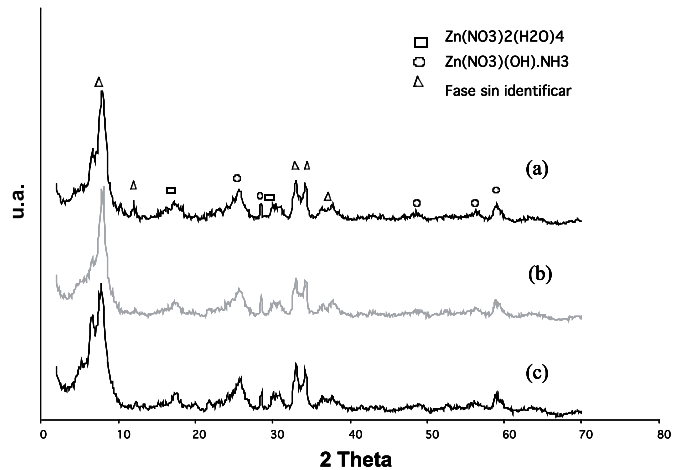


Figura 2. Difractogramas de rayos x correspondientes a polvos cerámicos obtenidos al filtrar la mezcla de las suspensiones coloidales de los cationes que conforman el sistema de interés con concentraciones de: (a) 0.5% Pr, (b) 1%Pr-5%Co y (c) 0.5%Pr-5%Co.

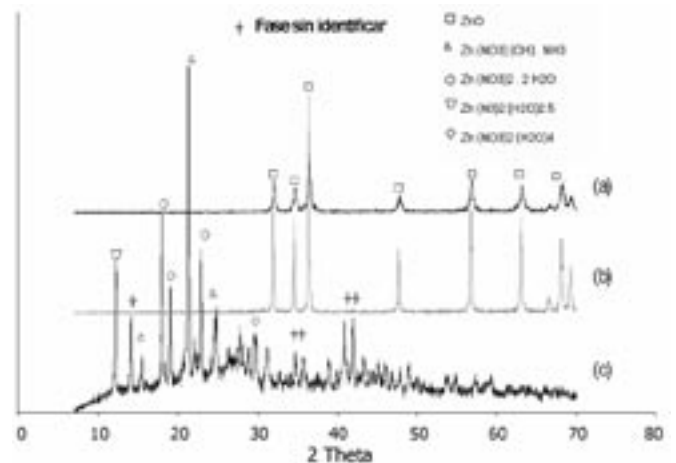


Figura 3. Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos obtenidos de muestras sometidas a tres (3) procesos de re-dispersión, envejecimiento y tratamiento en rotavapor tanto en agua (a) como en etanol (b) y por Pechini (c).

interlaminar de la estructura del $Zn_3(OH)_8(NO_3)_2$; las distancias entre los planos (200) y entre los planos (400) se incrementan. Esto puede ser ocasionado por la intercalación de iones de Pr y Co, además de moléculas neutras de H_2O y NH_3 , en la estructura tipo brucita que presenta este compuesto (23).

En la figura 3 se observan los difractogramas de muestras sometidas a tres (3) procesos de re-dispersión, envejecimiento y tratamiento en rotavapor, tanto en agua como en etanol. Independiente de la naturaleza del solvente, al final del proceso la única fase presente es cincita bien cristalizada.

Considerando el resultado que indica la figura 3, la interacción entre el etanol y el agua con las partículas coloides presentes en el sistema, y el tratamiento térmico al que se somete durante el proceso, se favorece la re-cristalización de partículas de ZnO, dopadas con cobalto, y la presencia de óxido de praseodimio como aditivo. Por lo tanto, el desgaste químico de los coloides ocasionado por el solvente, produce el desprendimiento de Zn^{2+} y complejos de cinc, y la difusión del cobalto y el praseodimio; éstos serían los principales fenómenos fisicoquímicos durante la síntesis por co-precipitación.

3.3. Método de precursor polimérico.

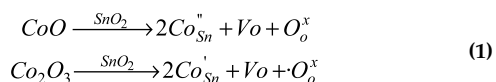
En la figura 4 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos obtenidos de la resina pre-calcinada, y molida, que contienen diferente concentración de praseodimio y/o cobalto; las muestras presentan fases muy bien cristalizadas. Aunque aún no se han podido determinar completamente las fases cristalinas presentes en estas muestras, es evidente que la fase mayoritaria, a la que corresponde el pico $d = 4.19\text{Å}$, está presente en las diferentes composiciones. El estudio de determinación de fases cristalinas se está realizando considerando que, durante las etapas iniciales del proceso, se deben conformar compuestos orgánicos principalmente citratos de (ZnPr) o citratos de (ZnPrCo), al igual que sucede en otros sistemas (24), y una posterior formación de oxicarbonatos intermedios durante el calentamiento de la muestra.

3.4. Análisis Térmicos

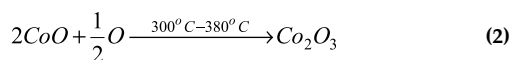
La figura 5 muestra los procesos de cristalización, y oxidación de la parte orgánica, que ocurren en las muestras sólidas obtenidas a través de los dos métodos de síntesis utilizados en el trabajo cuando se someten a tratamiento térmico. Las curvas de ATD correspondientes a muestras obtenidas por co-precipitación (figura 5a) presentan un solo pico exotérmico a $\sim 320^\circ\text{C}$ para la muestra 0.5:5% moles Pr:Co, y debe representar la combustión de los compuestos orgánicos de cinc con la simultánea iniciación de la cristalización de la cincita, ZnO. Hay que destacar en esta curva la gran variación de la línea de base lo que pone en evidencia el cambio que sufre el empaquetamiento de los polvos cerámicos, principalmente por la sinterización de las partículas finas, y que ocasiona diferencias entre la difusividad térmica de la muestra y el material de referencia. La cristalización completa del ZnO ocurre rápidamente, entre $\sim 320^\circ$ y $\sim 360^\circ$.

La figura 5b muestra las curvas de ATD correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico. La presencia de varios picos exotérmicos en la curva, más evidente para la muestra que contiene cobalto, 5% en moles, que para la que contiene sólo praseodimio, 0.5% en moles. Los picos entre temperatura ambiente y $\sim 400^\circ\text{C}$ deben corresponder a la descomposición térmica de los compuestos orgánicos del precursor y los picos entre 400° y $\sim 450^\circ\text{C}$ a la combustión de estos compuestos y la iniciación de la cristalización del ZnO; entre 450° y $\sim 475^\circ\text{C}$ se debe completar el proceso de cristalización del óxido.

Las variaciones apreciables que se observan en las curvas de ATD, figuras 5a y 5b, se generan por la presencia de cobalto en los respectivos sistemas. Como se menciona en la literatura (25,26), para un sistema de estaño, el cobalto reemplaza al Sn^{4+} en la red actuando como un aceptor de electrones y favoreciendo la formación de vacancias de oxígeno, incrementándose la difusión en estado sólido a través de la red o sistema; esta reacción se puede escribir así (25, 26):



dependiendo del estado de oxidación del cobalto. Por otro lado el estado de oxidación del cobalto varía cuando se incrementa la temperatura de acuerdo a la siguiente reacción (26):



Algo similar debe presentarse en el sistema con cinc, salvo que en este último el Zn intersticial debe ser la especie a considerar en las reacciones. Considerando lo mencionado anteriormente se puede concluir que la formación de vacancias de oxígeno, el incremento de la difusión en la red y el cambio del estado de oxidación del cobalto son las principales causas de las variaciones de las curvas de ATD.

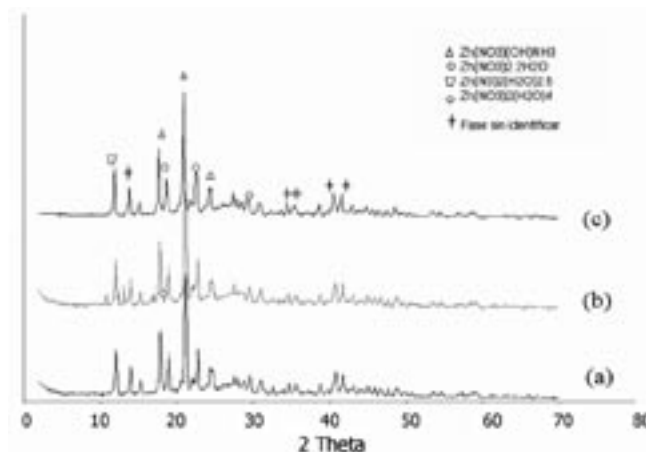


Figura 4. Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos obtenidos de la resina pre-calcinada a 200°C , y molida, que contiene las siguientes composiciones: (a) 0.5% en moles de Pr; (b) 0.5% en moles de Pr - 5% en moles de Co y (c) 1% en moles de Pr - 5% en moles de Co.

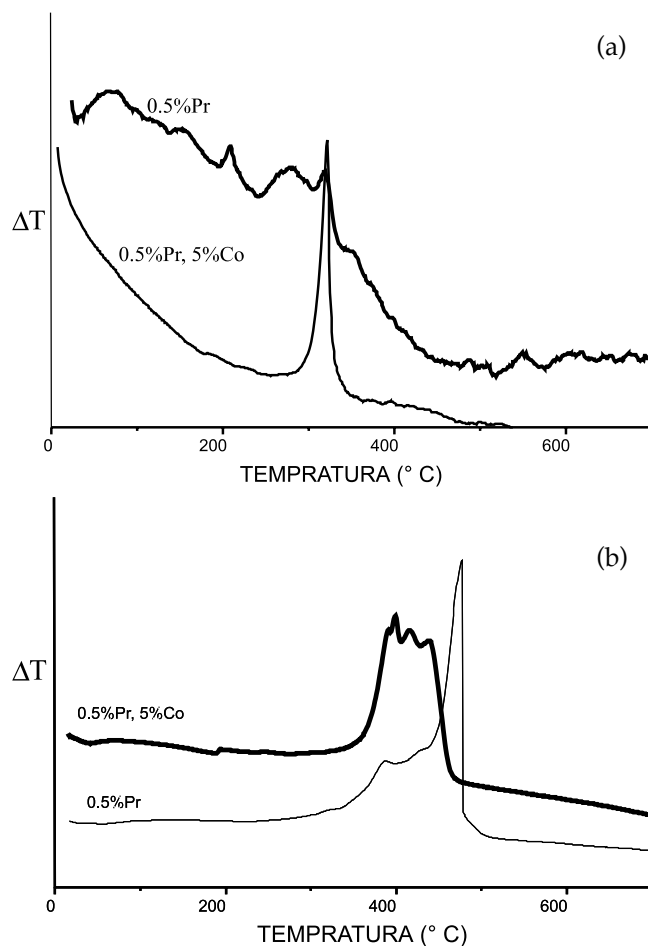


Figura 5. Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo sintetizadas por (a) coprecipitación y (b) método Pechini básico, con composiciones 0.5% en moles de Pr y 0.5% en moles de Pr - 5% en moles de Co.

El polvo cerámico antes de calcinar a 500°C era de color negro y después del tratamiento térmico adquirió un color marrón claro, el que contenía solo praseodimio, y una tonalidad verde, si contenía cobalto. El polvo calcinado era muy fino con un tamaño de partícula $< 200\text{ nm}$, característica de los polvos obtenidos por este método.

3.5. Microscopía electrónica.

La figura 6 muestra fotografías obtenidas con MEB de sólidos sintetizados, a través de los dos métodos utilizados en este trabajo, y tratados térmicamente a 500° C durante 8h. En estas fotografías es evidente el tamaño nanométrico de las partículas (< 200 nm) y la morfología irregular de las mismas. La formación de aglomerados es evidente tanto en las muestras obtenidas por co-precipitación como en las obtenidas por Pechini. Esto era de esperar, dada la alta reactividad de estos polvos cerámicos: el tratamiento a 500° C durante 8 horas favorece la sinterización de las partículas obtenidas y por lo tanto la conformación de enlaces sólidos entre ellos.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- A través de los métodos de co-precipitación y Pechini es posible obtener partículas nanométricas (< 200 nm) de Zn-Pr-Co.
- Se determinaron los principales fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante los procesos de síntesis. En el método de co-precipitación son importantes, durante la mezcla, la interacción entre los complejos que se forman en cada suspensión, la formación de complejos superficiales sobre los coloides de compuestos de cinc, principalmente, y la posterior difusión del Co y Pr. Esto favorece la formación de compuestos de intercalación dada la estructura tipo brucita que presentan algunas fases cristalinas presentes en las muestras. En el método Pechini básico los fenómenos observados son similares a los reportados en la literatura.
- El polvo cerámico de interés, óxido de Zn-Pr-Co, se obtuvo a una menor temperatura en el método de co-precipitación (~360° C) que en el de Pechini (~475° C), pero el polvo obtenido utilizando el último método es más fino.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado a través del proyecto COLCIENCIAS 1103-05-11507 Colombia (CYTED VIII.13 PROALERTA). Agradecemos a la Lic. Patricia Mosquera por el trabajo en MET, a la VRI por la administración de los recursos del proyecto y a la Red VIII.F de materiales Electrocerámicos la ayuda económica para la presentación de este trabajo en el VI Congreso Nacional de Electrocerámica- Castellón/ España.

REFERENCIAS

- J. Livage, M. Henry, J. P. Jolivet, C. Sanchez, "Chemical Synthesis of Fine Powders", *MRS Bulletin*, January 18-25 (1990).
- M. Samy El-Shall, "Nanotechnology, Molecularly Designed Materials", *ACS Symposium Series 622*, Washington, DC, Chapter 5, p. 79, 1996.
- J. Otterstedt, D. A. Brandreth, "Small Particles Technology", Plenum Press, 1998.
- D. Ganguli, M. Cahtterjee, "Ceramic Powder Preparation: A Handbook", Kluwer Academic Publishers, 1997.
- R.G. Dosch, B. A. Tuttle, R.A. Brooks, "Chemical Preparation and Properties of High-Field Zinc Oxide Varistors", *J. Mater. Res.*, **1**, 90-99 (1986).
- A. Lorenz, J. Ott, M. Harter, E.A. Preissner, A. H. Whitehead, M. Schreibe, "Modified Citrate Gel Routes to ZnO-based Varistors", *J. Eur. Ceramic. Soc.*, **21**, 1887-1891 (2001).
- M. J. Mayo, D. C. Hague, D. J. Chen, "Processing Nanocrystalline Ceramics for Applications in Superplasticity", *Mater. Sci. Eng.*, **A166**, 145-151 (1993).
- T. K. Gupta, "Applications of Zinc Oxide Varistors" *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (7), 1817-1840 (1990).
- M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (6), 736-746 (1971).
- D. R. Clarke, "Varistors Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (3), 485-502 (1999).
- Y. S. Lee, T. Y. Tseng, "Phase Identification and Electrical Properties in ZnO-Glass Varistors" *J. Am. ceram. Soc.*, **75** (6), 1636-1640 (1992).
- K. Mukae, K. Tsuda, I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO- Rare Earth Metal Oxide-Co₃O₄ Ceramics", *Jpn J. Appl. Phys.*, **16** (8), 1361-1368 (1977).
- K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** (9), 1329-1331 (1987).
- C. Nahm, "The Nonlinear Properties and Stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ Ceramics Varistors", *Mat. Lett.*, **47**, 182-187 (2001).
- C. Nahm, "Electrical Properties and Stability of Praseodymium Oxide-based ZnO Varistor Ceramics Doped with Er₂O₃", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1345-1353 (2003).
- J. E. Rodríguez-Páez, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernandez, "Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 925-930 (2001).
- E. A. Olugbade, M. Trontelj, "Synthesis and Characterization of Fine Particles of Pr-Co Oxides" en *Euroceramics II* editado por G. Ziegler y H. Hausner, Augsburg, 2067-2071 (1991).
- A. M. Cruz, H. Ávila, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Paéz, "Síntesis de Cerámicos de ZnO dopados con Praseodimio y Cobalto", *Materials Research* **6** (2), 211-217 (2003).
- B. F. Baes, R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- J. Jolivet, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis" John Wiley & Sons, Ltd., 2000.
- A. Kawai, Y. Sugahara, I. Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, "Preparation of Zinc Oxide Powders from 2-dimensional Hydroxy-Zinc Complexes of Basic Zinc Acetate, Chloride and Nitrate, pp. 75-80 en *Ceramic Powder Science IV ceramic Transactions Vol. 22*, editado por S. Hirano, G. L. Messing y H. Hausner, The American Ceramic Society, Inc., 1991.
- P. Bernard, J. P. Aufréidic, D. Louër, "An X-ray Powder Diffraction Study of Amine Zinc Hydroxide Nitrate", *Power Diff.*, **10** (1), 20-24 (1995).
- W. Stählin, H. R. Oswald, "The Crystal Structure of Zinc Hydroxide Nitrate, Zn(OH)(NO₃)·2H₂O", *Acta Cryst.*, **B26**, 860-863 (1970).
- D. Hennings, W. Mayr, "Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates into Barium Titanate", *J. Solid. State Chem.*, **26**, 329-338 (1978).
- S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, "A New SnO₂-based Varistor System", *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 692-694 (1995).
- W.K. Bacelar, M.M. Oliveira, V.C. Souza, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela, "Influence of the Oxygen Adsorbed on Tin Varistors Doped with Co, Mn and Cr Oxides", *J. Mater. Sci.: Materials Electronics* **13**, 409-414 (2002).

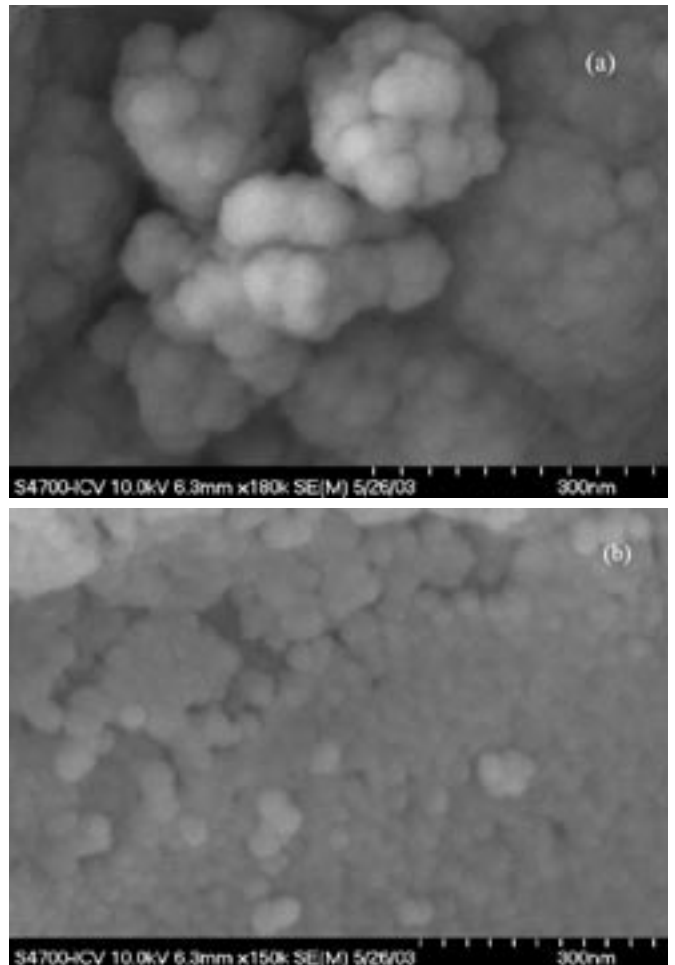


Figura 6. Fotografías de MEB de polvos cerámicos obtenidos por coprecipitación (a), y por Pechini básico (b).