

# VARISTORES DE $\text{SnO}_2$ OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

por

A. Mosquera<sup>1</sup>, J. A. Varela<sup>2</sup> & J. E. Rodríguez-Páez<sup>1</sup>

## Resumen

**Mosquera, A., J. A. Varela & J. E. Rodríguez-Páez:** Varistores de  $\text{SnO}_2$  obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini). Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31** (118): 89-96, 2007. ISSN 0370-3908.

Los varistores, materiales que cambian su resistencia con el voltaje, son dispositivos muy utilizados en la industria para proteger equipos eléctricos y electrónicos de las sobretensiones. Dadas las exigencias actuales de la tecnología se requieren varistores que cubran un amplio rango de voltaje de ruptura, principalmente valores bajos con rápida respuesta, buen comportamiento en servicio y con microestructura sencilla que facilite su conformación. En este trabajo se indica como obtener la materia prima para fabricar varistores con base en  $\text{SnO}_2$ , utilizando el método de precursor polimérico. El polvo cerámico obtenido se caracterizó utilizando difracción de rayos x (DRX) y análisis térmico (TG/ATD). Para determinar su sinterabilidad se realizaron estudios de dilatometría. Las muestras sinterizadas se caracterizaron microestructural, con MEB, y eléctricamente, determinando las curvas características corriente-voltaje de los sistemas estudiados.

**Palabras clave:** Síntesis, varistores,  $\text{SnO}_2$ , precursor polimérico, microestructura, curvas I-V.

## Abstract

Varistors, materials that change their resistance with voltage, are very used devices in the industry to protect electric and electronic equipment of the voltage surges. Given the current demands of the technology, varistors is required that cover a wide range of rupture voltage, mainly low voltage values, quick answer, good behavior in service and with simple microstructure that facilitates its conformation. In this work is indicated how to obtain the raw material to fabricate  $\text{SnO}_2$  based varistors by polymeric precursor method. The obtained ceramic powder was characterized using X ray diffraction (XRD) and thermal analysis (DTA/TG). To determine their densification were made dilatometric studies, sinterized samples were microstructural(SEM), and electrically characterized to determine the current-voltage characteristics curves of the studied systems.

**Key words:** Synthesis, varistors,  $\text{SnO}_2$ , polymeric precursor, microstructure, I-V curves.

<sup>1</sup> Grupo CYTEMAC. Departamento de Física/FACENED. Universidad del Cauca. Calle 5 # 4-70. Popayán-Cauca/Colombia. Correo electrónico: aamosquera@unicauca.edu.co y jnpaez@unicauca.edu.co Tel. 57-8209800 Ext. 2410. Fax 57-8209860.

<sup>2</sup> LIEC. Universidad Estadual Paulista. Instituto de Química. Araraquara-Brasil. Correo electrónico: varela@iq.unesp.br

## Introducción

Como es conocido muchos circuitos y equipos electrónicos se utilizan a valores de voltaje específicos y no resisten los sobrevoltajes ocasionados por transitorios de tensión que ocurren en la red eléctrica. Por esto se requiere de dispositivos que protejan de las sobretensiones; a estos materiales se les denomina varistores.

El comportamiento eléctrico de un varistor esta descrito por la ecuación no-ohmica (**Matsuoka M.** 1971, **Clarke D.** 1999)

$$J=K.E^{\alpha} \quad (1)$$

donde J representa la densidad de corriente, E el campo eléctrico aplicado, K es una constante relacionada con la resistencia del material y  $\alpha$  es el coeficiente de no-linealidad. (**Bacelar W. K. et al.** 2002, **Bueno P. R. et al.** 2000)

Los parámetros más importantes de estos dispositivos son el coeficiente de no-linealidad ( $\alpha$ ), el campo de Ruptura ( $E_r$ ) y la corriente de fuga ( $I_r$ ), parámetros que son controlados por la microestructura del dispositivo, es decir por el tamaño de grano, naturaleza de los bordes de grano y la distribución de dopantes en ella (**Santhosh P.N. et al.** 1997, **Gupta T.K.** 1990).

Recientemente se ha incrementado el interés por el desarrollo de varistores con base en SnO<sub>2</sub>. El SnO<sub>2</sub> es un semiconductor tipo n, con estructura tipo rutilo, y presenta poca densificación debido a que el mecanismo de sinterización que predomina a bajas temperaturas es el de difusión superficial y evaporación-condensación a altas temperaturas, esto debido a altas presiones parciales que presenta el sistema (**Antunes A. C. et al.** 2000). Se ha demostrado que la adición de CoO al SnO<sub>2</sub> permite alcanzar densidades mayores al 97% de la densidad teórica (**Brankovi G. et al.** 2004, **Varela J. A. et al.** 1999) lo que hace posible una mayor densificación y por lo tanto su aplicación en la obtención de varistores. Además, la introducción de otros dopantes como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al sistema SnO<sub>2</sub>-CoO disminuye la resistencia del grano, reduciendo los valores de voltaje de ruptura (**Antunes A. C et al.** 2000, **Wang Y. J. et al.** 2001).

Los varistores con base en óxido de estaño presentan características eléctricas altamente no lineales, semejantes a las de los varistores comerciales de óxido de zinc (**Pianaro S.** 1995), con la ventaja de que la cerámica de SnO<sub>2</sub> es monofásica facilitando el control microestructural del material, posee elevada resistencia a la degradación (**Pizarro A. R.** 1996) y además, requiere de concentracio-

nes bajas de dopantes para alcanzar buenas características varistoras, y alta densificación, en comparación con los varistores de ZnO (**Cerri J.A. et al.** 1996).

Diferentes métodos de síntesis han sido utilizados en la obtención de la materia prima que se utiliza en la conformación de los varistores de SnO<sub>2</sub>. El más usado es el de mezcla de óxidos sin embargo, por este método, no es posible garantizar una mezcla homogénea de los óxidos componentes del sistema varistor, impidiendo una distribución uniforme de los dopantes en la matriz de SnO<sub>2</sub>. Esto ha llevado a que aumente el interés de desarrollar métodos de síntesis por rutas químicas (**Hohenberger G. et al.** 1992, **Santhosh P.N. et al.** 1997, **Sinha A. et al.** 1997, **Chu S. et al.** 2000). Entre ellos está el método de precursor polimérico, o método Pechini, que ha dado muy buenos resultados en la obtención de otros óxidos de interés industrial (**Pechini M. P.** 1967). Este proceso ya ha sido utilizado por otros investigadores para obtener cerámicas de SnO<sub>2</sub> (**Sinha A. et al.** 1997, **Lorenz A. et al.** 2001). En él se emplean las propiedades que presentan ciertos ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, tales como el cítrico y el glicólico, para formar quelatos con diversos cationes. Los cationes pueden estar en la forma de cloruro, carbonato, hidróxido, nitrato y acetato. Cuando se mezclan los quelatos con un polihidroxialcohol, como el etilenglicol, y se calienta el sistema, estos se poliesterifican formando una resina. La descomposición de la resina, para la obtención del polvo cerámico, requiere de la eliminación por calentamiento de una gran cantidad de materia orgánica (**Zhang R. et al.** 2002). La idea general del método Pechini es redistribuir uniformemente los cationes a nivel atómico a través de la estructura polimérica. El objetivo del presente trabajo fue obtener varistores del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al utilizando materia prima sintetizada por el método Pechini para garantizar una adecuada distribución de los dopantes en la matriz de óxido de estaño. El polvo cerámico obtenido se caracterizó utilizando DRX y ATD/TG y luego se sinterizó. A las muestras sinterizadas de este sistema se les determinaron las curvas I-V.

## Procedimiento experimental

Para la obtención del polvo cerámico que se utilizó para conformar los varistores con base en SnO<sub>2</sub> se usaron como precursores: Cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – Mallinckrodt), Acetato de cobalto ((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)CO.4H<sub>2</sub>O – Aldrich), Nitrato de aluminio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O – Merck), Butóxido de titanio (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti - Aldrich) y Óxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Aldrich); las composiciones molares de los sistemas estudiados se indican en la tabla 1.

El SnO<sub>2</sub> a utilizar en el método Pechini se sintetizó empleando el método de precipitación controlada (**Ararat**

**Tabla 1.** Diferentes concentraciones de los sistemas Sn-Co-Nb-Ti-Al sintetizados utilizando el método Pechini.

Referencia de la Muestra	Composición (%mol)				
	Sn	Ti	Nb	Co	Al
Tin 1	97.8	1	0.1	1.0	0.05
Tin 2	97.7	1	0.1	1.0	0.20
Tin 3	97.9	1	0.05	1.0	0.05
Tin 4	97.85	1	0.05	1.0	0.10
Tin 5	97.75	1	0.05	1.0	0.20

C. *et al.* 2005). Para ello se partió de una solución 0.3M de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a la cual se le adiciono  $\text{NH}_4\text{OH}$ , de manera controlada, hasta alcanzar un pH en la solución de 6,25. Este sólido seco obtenido del filtrado de la suspensión fue el que se utilizó como precursor para obtener los varistores.

Para sinterizar los polvos cerámicos a utilizar en el conformado de los varistores se partió de una mezcla de ácido cítrico (Carlo Erba) y etilenglicol (Mallinckrodt), en una relación de masa 4:1, la cual se calentó a  $70^\circ\text{C}$  para favorecer la disolución del ácido cítrico. A esta solución se le adicionaron el  $\text{SnO}_2$ , obtenido por precipitación, y los precursores de Co, Nb, Ti y Al en solución acuosa; la mezcla se calentó entre  $100$  y  $150^\circ\text{C}$  obteniéndose una resina debido a la reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol. La resina obtenida se trató térmicamente entre  $200$  y  $300^\circ\text{C}$  con el fin de eliminar el solvente y conformar los oxicarbonatos de los cationes de interés; posteriormente, este material precalcinado se sometió a tratamiento térmico entre  $500$  y  $600^\circ\text{C}$  para eliminar el material orgánico y obtener la mezcla de los óxidos de interés.

Se utilizó difracción de rayos x (difractor Siemens D-5000), para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos, y análisis térmicos, diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), para estudiar el comportamiento del sistema frente a tratamientos térmicos. Luego, los polvos sintetizados se prensaron uniaxialmente a  $20$  Mpa obteniéndose pastillas con espesores mayores a  $1\text{mm}$ ; estas muestras fueron posteriormente prensadas isostáticamente a  $200$  Mpa. La densidad en verde del material prensado fue calculada mediante el peso y el volumen de las pastillas. Para conocer la sinterabilidad de los polvos cerámicos obtenidos, se analizó la contracción y la velocidad de contracción de muestras compactadas en una atmósfera de  $\text{O}_2$ , utilizando el dilatómetro Netzsch modelo 402E a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Con base en los datos de dilatometría, las muestras fueron sinterizadas en un horno tubular con atmósfera de  $\text{O}_2$  y la densidad de las pastillas se determinó utilizando el método de Arquímedes.

Con el fin de conocer las características eléctricas de las muestras sinterizadas, las pastillas se pulieron hasta alcanzar un espesor de  $1\text{mm}$  y se depositó, sobre sus caras paralelas, electrodos de plata para realizar las medidas eléctricas; para ello se utilizó una fuente de voltaje Keithley 237. De las curvas corriente-voltaje obtenidas se determinaron los valores de los parámetros de  $\alpha$  y  $E_r$ .

La microestructura de las muestras sinterizadas fue analizada empleando MEB. Para ello, las pastillas se atacaron térmicamente  $50^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de sinterización, durante  $15$  minutos, para resaltar los bordes de grano.

## Resultados y discusión

La figura 1 muestra los difractogramas del polvo cerámico obtenido por Pechini. Ellos indican que en las muestras está presente, como fase única, casiterita (PDF 41-1445); la adición de dopantes (Nb, Ti y Al) no genera fases secundarias. Con base en lo anterior, es posible argumentar que los cationes dopantes estén distribuidos homogéneamente en el sólido, donde el  $\text{SnO}_2$  es la matriz; ya que el polvo cerámico se genera por calcinación de un polímero orgánico, donde los cationes están distribuidos homogéneamente, no debe ocurrir una descomposición preferencial durante el tratamiento térmico. Por otra parte, los dopantes estarían segregados en la superficie de las partículas de forma homogénea y diluida, no siendo detectados por difracción de rayos X (DRX). El material cerámico obtenido por el método Pechini, y dopado con hasta  $15\%$  mol de manganeso, presenta una sola fase cristalina (casiterita), estando el manganeso segregado en la superficie del óxido de estaño (Gouvea D. *et al.* 1996).

Para todas las composiciones estudiadas, las muestras presentan las mismas curvas de ATD/TG; en la figura 2 se ilustra una curva característica. En ella es evidente una pérdida de masa aproximadamente del  $75\%$ , entre los  $80$  y  $600^\circ\text{C}$ , debido principalmente, a la eliminación del material orgánico presente en las muestras. La curva característica de ATD, figura 2, presenta picos exotérmicos entre  $300$  y  $600^\circ\text{C}$  que indican la descomposición de la fase orgánica presente y la cristalización de los óxidos correspondientes.

El proceso de sinterización de los sistemas estudiados se ilustra en la figura 3. En las curvas se puede observar

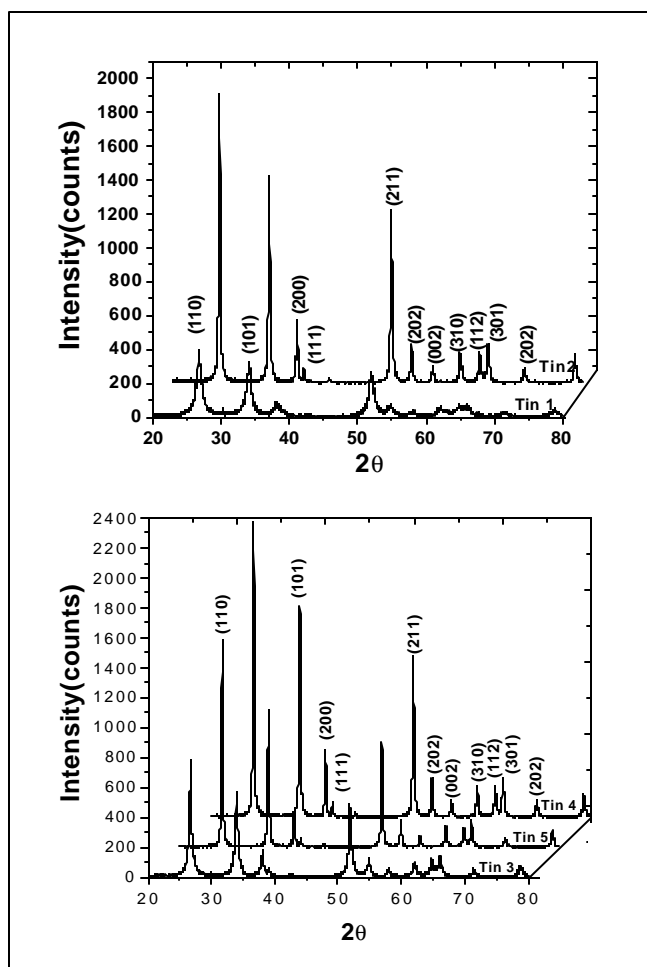


Figura 1. Difractograma de rayos x de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini.

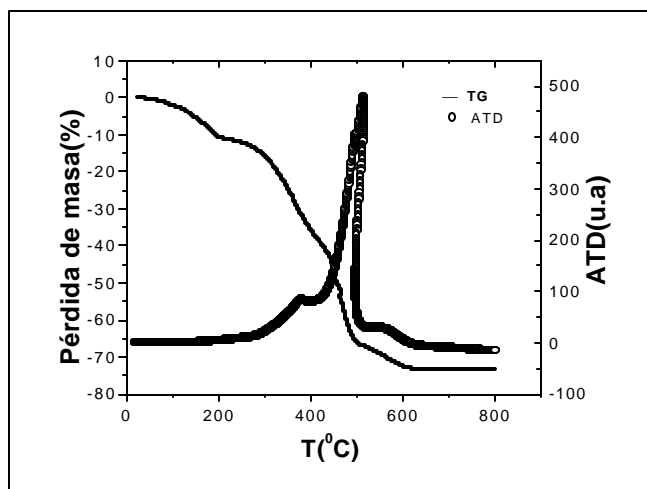


Figura 2. Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini.

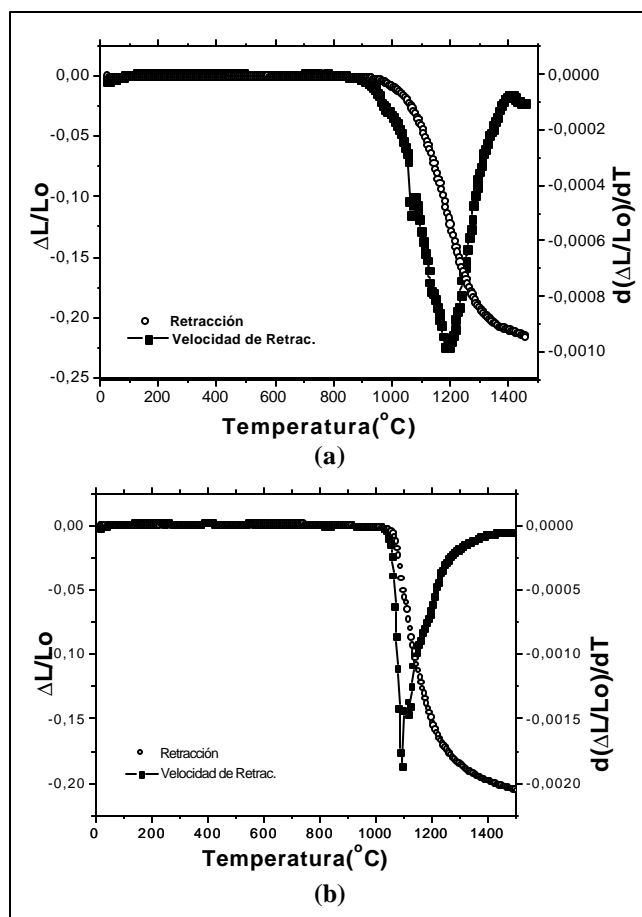


Figura 3. Curvas de contracción y velocidad de contracción, correspondientes a muestras sintetizadas por el método Pechini: (a) muestras con 0.05% en moles de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) muestras con 0.1% en moles de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

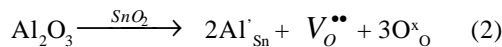
que para temperaturas menores a  $900^\circ\text{C}$ , en muestras con 0.05%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y de  $1010^\circ\text{C}$ , en muestras con 0.1%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aparentemente no hay contracción; solo para temperaturas mayores a las indicadas el material cerámico comienza a contraerse debido a que se activan los mecanismos de sinterización que favorecen la densificación. La máxima contracción lineal de la muestra sucede a una temperatura de  $1180^\circ\text{C}$ , para la que contiene 0.05%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y a  $1050^\circ\text{C}$  para la que tiene 0.1% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Para temperaturas mayores a  $1400^\circ\text{C}$  la tendencia es a una estabilización, indicando que hay poca densificación de la muestra favoreciéndose el crecimiento de grano.

La presencia de un segundo pico en la curva de velocidad de contracción para muestras con 0.1%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , figura 3 (b), a una temperatura mayor a la de máxima contracción, indica que es probable que existan proble-

mas en el borde de grano que serían superados a mayor temperatura (Leite D, 2002). Para la muestra con 0.05% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , hay un pico adicional a una temperatura menor que la correspondiente a la máxima contracción y que estaría relacionado con el reordenamiento estructural de las partículas dentro del compacto debido, posiblemente, a la existencia de partículas más grandes o a la presencia de aglomerados. Además, existe la posibilidad de eliminación de poros causados principalmente por la heterogeneidad de las partículas y a que aún no se ha iniciado el crecimiento de cuellos entre las partículas (Oliveira M. et al. 2002). Con base en los resultados de dilatometría se optó por sinterizar los sistemas a  $1300^\circ\text{C}$  durante 2h a una tasa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la figura 4, se muestran las curvas características de campo eléctrico versus densidad de corriente correspondientes a los sistemas estudiados. Como se observa, los sistemas presentan un comportamiento no lineal, cuyos parámetros eléctricos, obtenidos de la figura 4, se indican en la tabla 2; la muestra Tin1 presenta un bajo valor de  $\alpha$  y bajo campo de ruptura, ver tabla 2. La justificación de su bajo valor de  $\alpha$ , a pesar de la alta densidad que presenta la muestra, podría estar en la existencia de pocos bordes de granos activos y en una distribución no adecuada de los aditivos en la muestra.

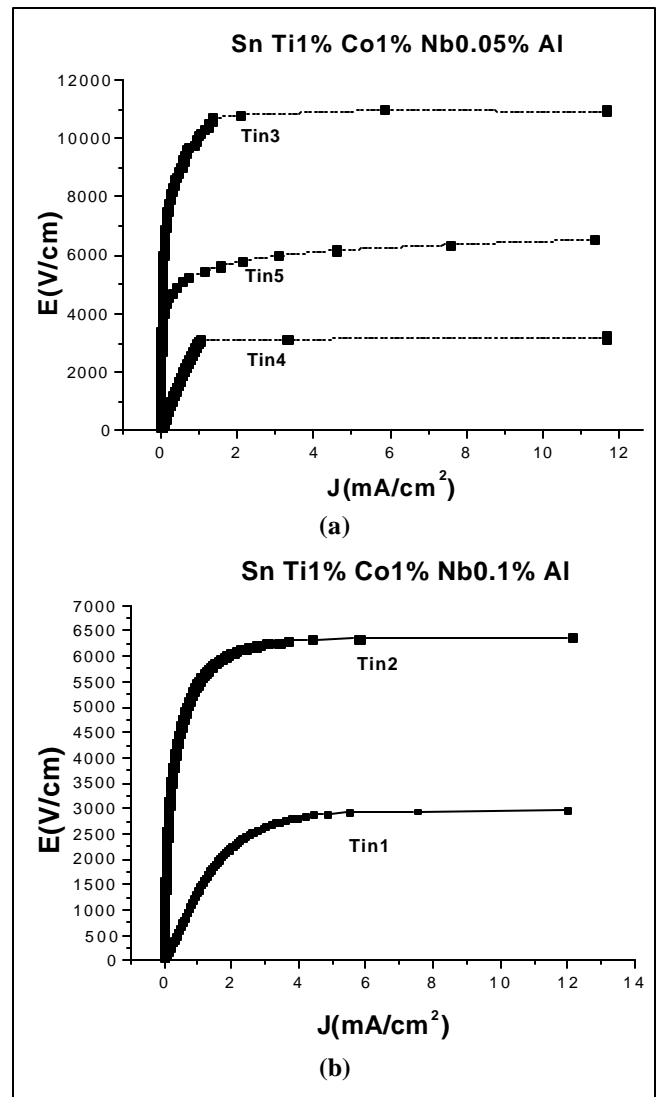
La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las muestras puede aumentar la concentración de defectos en el borde de grano del  $\text{SnO}_2$ , debido a la sustitución en la red de  $\text{Sn}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  de acuerdo a la siguiente reacción:



Dicha sustitución facilita la creación de vacancias de oxígeno, cargadas positivamente, que se constituyen en centros aceptores de electrones. Donaciones de electrones pueden provenir de la superficie del borde grano promovándose

**Tabla 2.** Densidades Relativas en % de la densidad teórica, parámetros eléctricos y tamaño medio de grano de los sistemas Sn-Co-Nb-Ti-Al.

Referencia de la Muestra	r. Relativa (%)	$\alpha$	$E_r(\text{V/cm})$	$T_g$ (°C)
Tin 1	95.2	2.13	1400	--
Tin 2	97.8	15.97	5475	12.30
Tin 3	94.7	31.32	10080	7.62
Tin 4	93.4	37.30	3081	6.45
Tin 5	97.0	12.43	5454	4.30



**Figura 4.** Curvas características E vs J correspondientes a muestras sinterizadas a  $1300^\circ\text{C}$ , durante 2 horas, y conformadas a partir de polvos cerámicos sintetizados por Pechini; las muestras contienen diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (a) 0.05% en moles de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y (b) 0.1% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

la formación de especies de oxígeno  $\text{O}^-$  y  $\text{O}_2^-$  que contribuirían a la formación de barrera de potencial (Pizarro A. R. 1996, Oliveira M. 2002); lo anterior permite justificar la influencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las propiedades varistoras del sistema Sn-Co-Nb-Ti. Por otro lado, al aumentar el contenido de alúmina en el sistema disminuye el tamaño de grano,  $T_g$  en la muestra, como lo indica la tabla 2.

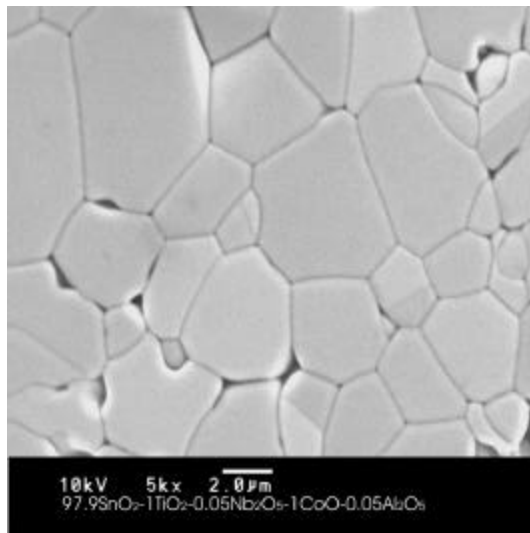
La muestra Tin 4 presenta el mayor coeficiente de no-linealidad  $\alpha=37.3$ , con un valor  $E_r = 3081(\text{V/cm})$ . Al incrementar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como ocurre en la muestra

Tin5, el valor de  $a$  disminuye lo que hace pensar que la concentración óptima de  $Al^{3+}$  esta alrededor de un 0.1% en moles. Es necesario realizar un trabajo futuro para determinar el porcentaje óptimo de  $Al^{3+}$  que sea más favorable al comportamiento varistor de los sistemas de  $SnO_2$ .

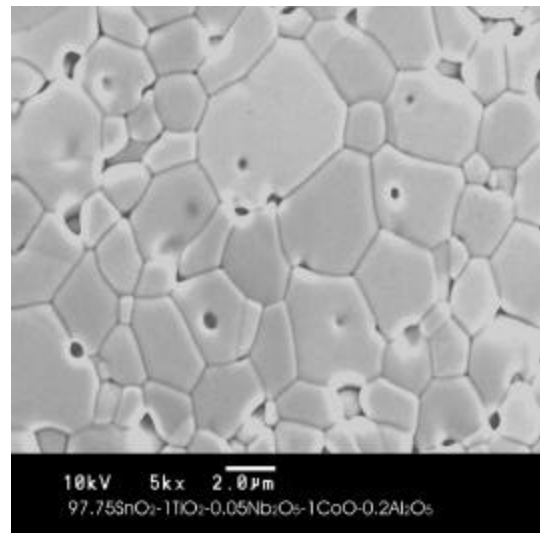
Al observar las microestructuras de las muestras sinterizadas estudiadas, figura 5, se observa porosidad intragranular, en los bordes de grano y dentro de los granos; esto es coherente con las densidades relativas que repre-

sentan las muestras (tabla 2). Lo anterior lleva a suponer que los resultados obtenidos para las propiedades varistoras de las muestras, deben estar afectadas por la porosidad que ellas presentan, lo que orienta a trabajar en la obtención de microestructuras densas donde existan bordes de grano que proporcionen barreras de potencial efectivas.

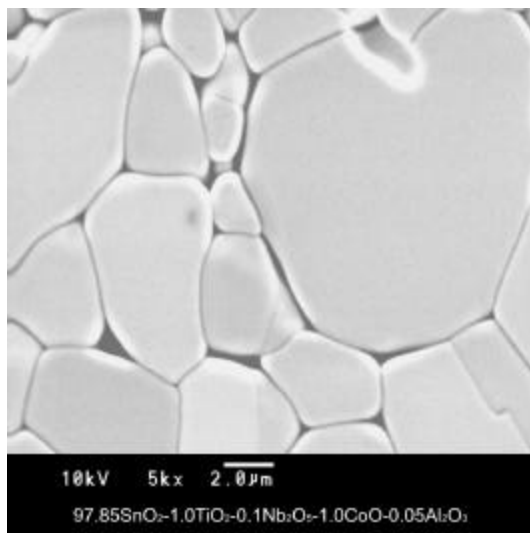
La porosidad que presentan las muestras, conformadas con polvos sintetizados por Pechini, puede ser generada por una inadecuada eliminación de los cloruros,



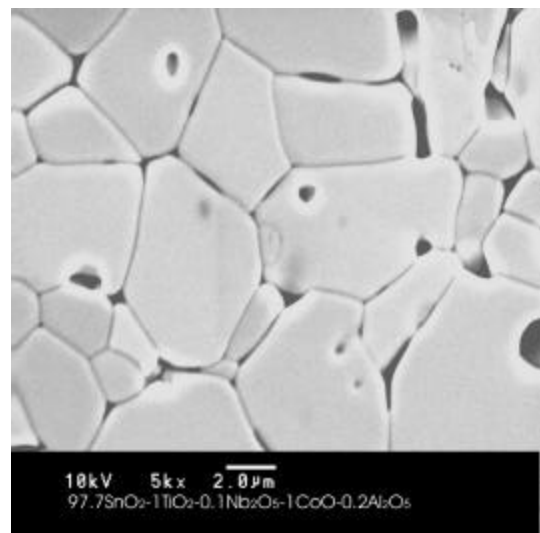
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 5.** Fotografías obtenidas con MEB de muestras sinterizadas a 1300°C, utilizando polvos cerámicos sintetizados por PCH; las muestras contienen diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  y de  $Nb_2O_5$ : (a) y (b) 0.05% en moles de  $Nb_2O_5$ , (c) y (d) 0.1% de  $Nb_2O_5$ .

provenientes del precursor de estaño, que pueden aun estar presentes en el polvo cerámico final y que se hacen evidentes durante la sinterización. Otra fuente de porosidad son los aglomerados que presenta el polvo de partida. Por lo tanto se hace imperioso, para obtener mejores varistores de  $\text{SnO}_2$ , determinar un medio efectivo de eliminar los cloruros y una etapa de molienda de los polvos de partida para eliminar los aglomerados; este trabajo se está realizando.

Con base en el estudio realizado queda demostrado, como lo han indicado también otros autores (Santhosh P.N. *et al.* 1997, Sinha A. *et al.* 1997, Chu S. *et al.* 2000, Lorenz A. *et al.* 2001), que el método Pechini es un proceso muy adecuado para sinterizar los polvos cerámicos a utilizar en la conformación de varistores.

### Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

1. La caracterización eléctrica de los varistores del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al, conformados utilizando polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini, presentan comportamiento varistor. Para optimizar las características eléctricas de este sistema se requiere un mejoramiento del proceso de síntesis del polvo cerámico, ya que, al trabajar con el cloruro de estaño como precursor, los iones cloruro afectan la microestructura de las muestras sinterizadas, concretamente la densidad del material y por lo tanto sus propiedades varistoras; hay que determinar un método efectivo para eliminar los cloruros. Por otro lado, hay que adicionar una etapa de molienda de la materia prima para eliminar los aglomerados que ella presenta.
2. La microestructura de las muestras sinterizadas revela un sistema monofásico con crecimiento de grano heterogéneo y un tamaño de grano entre 4.3mm y 12.3mm. La naturaleza monofásica es reiterada por los resultados de DRX.
3. La adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afecta en las propiedades eléctricas del sistema varistor Sn-Co-Nb-Ti-Al, contribuyendo a la formación de la barrera de potencial en los bordes de grano y a la disminución del tamaño de grano. Aparentemente la concentración óptima de  $\text{Al}^{3+}$ , en el sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al, está alrededor del 0.1% ya que con esta concentración se obtuvo el mayor valor de coeficiente de no-linealidad,  $\alpha=37.3$  y un valor de  $E_f = 3081$  (V/cm).

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al proyecto PRO-ALERTA VIII.13 de la red CYTED de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada al Sr. Adolfo Alfredo Mosquera Lozano para realizar su pasantía en el Laboratorio Interdisciplinar de Cerámicos LIEC- Araraquara/Brasil, al proyecto PROSUR-CNPq/Brasil por el aporte en suministros y reactivos para poder realizar la parte experimental y al convenio CIAM-COLCIENCIAS/Colombia.

### Bibliografía

- Ararat C., Varela J. A., Rodríguez J. E. 2005. Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema  $(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_2$ . Bol. Soc. Esp., **44**(4): 215-222.
- Antunes A. C., Antunes S. M., Pianaro S. A., Longo E., Varela J. A. 2000. Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping on the electrical properties of 0.99SnO<sub>2</sub>-0.01CoO ceramic, J. Mat. Sci., **46**:1453-1458.
- Bacelar W. K., Oliveira M. M., Souza V. C., Leite E. R., Varela J. A. 2002. Influence of the oxygen adsorbed on tin varistor doped with Co, Mn, And Cr oxides, J. Mat. Sci., **13**: 409-414.
- Brankovi G., Brankovi Z., Davolos M. R., Cilense M., Varela J. A. 2004. Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on the structural properties of SnO<sub>2</sub> ceramics, Mat. Charac., **54**: 1945-1948.
- Bueno P. R., Oliveira M. M., Cassia-Santos M. R., Longo E., Tebcherani S. M., Varela J.A. 2000. Varistores à base de SnO<sub>2</sub>: estado da arte e perspectivas, Cerâmica, **46**(299): 124-129.
- Cerri J. A., Lriyr E. R., Gouvea D., Longo E. 1996. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) on sintering of the tin (IV) oxide, J. Ame. Ceram. Soc., **79**(3): 799-804.
- Chu S. Y., Yang T., Chen S. L. 2001. Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method, Ceram. Inter., **26**: 733-737.
- Clarke D. R. 1999. Varistor ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **82**(3): 485-502.
- Gouvea D., Varela J. A., Smith A., Bonnet J. P. 1996. Morphological characteristics of SnO<sub>2</sub> based powders containing manganese, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem., **33**: 343-354.
- Gupta T. K. 1990. Application of zinc oxide varistors, J. Am. Ceram. Soc., **73**(7): 1817-1840.
- Hohengerger G., Tomandl G. 1992. Sol-gel processing of varistor powders, J. Mater. Res., **79**(3): 546-548.
- Leite D. 2002. Caracterización eléctrica de cerámicas basadas en SnO<sub>2</sub> dopadas con Mn, Nb y Cr, Tesis de Maestría., Instituto de química, UNESP, Araraquara- SP, (en Portugués).
- Lorenz A., Ott J., Harrier M., Preissner A., Schreiber M. 2001. Modified citrate gel routes to ZnO-based varistors, J. Eur. Ceram. Soc., **21**: 1887-1891.
- Matsuoka M. 1971. Noohmic properties of zinc oxide ceramics, Jap. J. Appl. Phys., **10**(10): 736-746.

- Oliveira M. M.** 2002. Estudio de la influencia de los óxidos de Al, Pr, Ce y La en las propiedades varistoras del sistema  $\text{SnO}_2\text{CoO.Nb}_2\text{O}_5$  y un nuevo modelo de degradación, Tesis de Doctorado., Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP, (en Portugués).
- Oliveira M. M., Bueno P. R., Longo E., Varela J. A.** 2002. Influence of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  on the nonlinear properties of  $\text{SnO}_2$  multicomponent varistor, *Mater. Chem.*, **74**: 150-153.
- Pechini M. P.** 1967. Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent, No. 3330697.
- Pianaro S.** 1995. Propiedades no ohmicas de cerámicas basadas en  $\text{SnO}_2$ . Tesis de Doctorado., Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP, (en Portugués).
- Pizarro A. R.** 1996. Influencia de dopantes en la degradación de varistores con base en  $\text{SnO}_2$ . Tesis de Doctorado., Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP, (en Portugués).
- Santhosh P. N., Potdar H. S., Date S. K.** 1997. Chemical synthesis of a new tin based ( $\text{SnO}_2$ ; Co, Al, Nb) varistor, *J. Mater. Res.*, **12** (2): 326-328.
- Sinha A., Sharma B. P.** 1997. Novel route for preparation of high voltage varistor powder, *Mater. Res. Bull.*, **32**(11): 1571-1579.
- Takahashi J., Yamai I., Saito H.** 1975. Effect of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  additive on the sintering of  $\text{SnO}_2$  ceramics, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **83**: 362.
- Varela J. A., Cerri J. A., Leite E. R., Longo E.** 1999. Microstructural evolution during sintering of CoO doped  $\text{SnO}_2$  ceramics, *Ceram Int.*, **25**: 253-256.
- Wang Y. J., Wang J. F., Li H. C., Chen W. B., Su W., Zhong P., Zhang L., Zhao L.** 2001. Effects of niobium dopant on the electrical properties of  $\text{SnO}_2$  based varistor system, *J. Mat. Sci.*, **20**: 19-21.
- Zhang R., Lee J., Liu Z. L.** 2002. Pechini process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries, *J. Pow. Sor.*, **112**: 596-605.

Recibido el 23 de enero de 2007

Aceptado para su publicación el 23 de marzo de 2007