

OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS TIPO ESPINÉLIO VIA SÍNTESE POR LIOFILIZAÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA COMO SENSOR DE TEMPERATURA NTC.

Edson José Lima da Silva;

Universidade Estadual de Ponta Grossa;

Campus Uvaranas - Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84030-900 –
magaiver03@yahoo.com.br

Palavras chave- Termistores NTC, liofilização, estrutura espinélio.

Resumo

Este projeto de qualificação tem por objetivo a síntese de estruturas cerâmicas do tipo espinélio a baixas temperaturas via processo de liofilização. Os materiais cerâmicos serão preparados com base em três óxidos de metais, são eles, óxido de manganês, cobalto e níquel. Os resultados serão comparados por sistemas obtidos via processo convencional (mistura de óxidos). Posteriormente, os pós obtidos e tratados termicamente em diferentes temperaturas serão caracterizados através de difração de raios-x, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, determinação de dispersão do tamanho de partícula. Num segundo momento serão obtidos compactos cerâmicos, os quais serão sinterizados em diferentes temperaturas. Será realizada caracterização elétrica das cerâmicas sinterizadas para verificação da viabilidade de sua utilização como sensor de temperatura tipo NTC. Estas também serão caracterizados microestruturalmente (MEV), por difração de raios X (DRX) e o mapeamento elétrico microestrutural será realizado por microscopia de força atômica.

1. Introdução

A definição de materiais eletrocerâmicos foi adotada para designar materiais cerâmicos com propriedades elétricas magnéticas e ópticas específicas, podendo apresentar características isolante, semicondutor, condutor, supercondutor, ferro elétrica e ferromagnética. Estes materiais apresentam um forte apelo tecnológico, tendo as mais variadas aplicações, tais como sensores, atuadores, substratos, capacitores, transdutores, piezoelétricos e uma grande variedade de termistores. [1]

Os sensores cerâmicos apresentam uma quantidade grande de funções devido as suas características físicas e elétricas. Sensores de temperatura convencionais utilizam metais, como platina, cobre e níquel. Os termistores semicondutores cerâmicos, por definição, são materiais que exibem uma elevada variação da resistência elétrica com a temperatura [2]. São usados em aplicações médicas, siderúrgicas e em uma infinidade de fins industriais a fim de se determinar com exatidão a temperatura desejada, com precisão de 0,001 °C. Daí sua vantagem frente aos sensores de temperatura metálicos cuja previsão é bem inferior [3]. Portanto, os objetivos deste projeto são:

- Sintetizar estruturas cerâmicas, tipo espinélio, a base de MnO_2 , via processo de liofilização.
- Estudar as propriedades elétricas e microestruturais, dos compostos sinterizados.
- Avaliar as propriedades das cerâmicas obtidas pelo uso como sensores de temperatura em comparação com os obtidos via processo convencional.

2. Pesquisa bibliográfica

2.1. Propriedades de NTC.

A qualidade das propriedades de termistores NTC são avaliadas com base na razão da resistência característica, no valor de seu coeficiente de temperatura e com relação a sua estabilidade. A razão da resistência característica (fator B) é a razão da resistência elétrica medida em duas temperaturas específicas, geralmente 25 e 100 °C, e obtida pelas expressões:

$$R = R_0 \cdot e^{B \{ (1/T) - (1/T_0) \}} \quad (1)$$

$$\alpha = [(T_o \cdot T) / (T - T_o)] \cdot \ln (R_o / R) \quad (2)$$

R e R_o são os valores de resistência elétrica nas temperaturas T e T_o, respectivamente. O fator B depende da temperatura e os valores para materiais NTC comerciais, estão na faixa de 2000 a 600 K. O coeficiente de temperatura (α) é a mudança relativa da resistência elétrica pela mudança na temperatura, ou seja, representa a sensibilidade do termistor. A sensibilidade de um termistor pode ser obtida pela equação que relaciona resistência elétrica e temperatura de tolerância, representada abaixo, calculada em pequenos intervalos de temperatura [4].

$$\alpha = (1/RT) \cdot (dRT/dT) \quad (3)$$

$$\alpha = - p/T^{\wedge} \quad (4)$$

RT é a resistência elétrica à temperatura T. Estabilidade é a propriedade de um termistor de reter características especificadas após ser submetido às condições de testes ambientais ou elétricos em função do tempo. Termistores de boa qualidade apresentam variação de 1 % de sua resistividade em um ano [5].

Os termistores agora podem ser usados em muitos campos como uma alternativa adequada aos componentes de aplicação mais especializados [6].

2.2. Composição.

Estruturas cerâmicas de espinélio, com elevado valor de coeficiente de temperatura negativo de resistência (NTC) são os materiais mais conhecidos para produção de termistores NTC. Tradicionalmente uma solução sólida a base de óxidos de metais de transição são usadas [7]. Em particular, os conjuntos de termistores NTC com uma vasta gama de parâmetros de exploração, uma baixa dependência das propriedades elétricas no teor de cátions e como consequência, um alto nível de reprodutibilidade podem ser obtidos nos limites dos ternários Mn-Cu-Co, Mn-Co-Ni e Mn-Cu-sistema de óxido de Ni [8]. Os materiais mais utilizados comercialmente são as estruturas de espinélio de manganês. O sistema de óxido de manganês com pequenos desvios de quantidade de espinélio cúbico (CuMn₂O₄, MnCo₂O₄ e NiMn₂O₄). Outras variações de composições são as soluções sólidas de cátions de composição variável por exemplo (Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2y}O₄) [7]. Portanto, a síntese de pó de óxido de sinterização com atividade melhorada e homogeneidade é crucial para a melhoria do termistor NTC [8].

2.3. Processos de Obtenção do pó.

A ordem de grandeza da difusão em sólidos é muitas vezes menor que em líquidos ou gases, exigindo temperaturas altas para que as reações ocorram em uma escala de tempo razoável. Os produtos obtidos pela técnica de mistura de óxidos apresentam geralmente inadequada homogeneidade química, diferentes formas e ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas. Tais características influenciam o processamento e as propriedades do corpo sólido sinterizado, dificultando sua reprodutibilidade. A sinterização é a etapa mais importante na fabricação de peças cerâmicas, pois é quando geralmente ocorre densificação, que definirá as propriedades destas peças. A sinterização por reação de estado sólido em cerâmicas pode ser dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. Para o processamento deve-se ter um conhecimento do material para escolher as melhores condições de tratamento [8]. O método de estado sólido envolve a mistura e moagem de precursores, geralmente óxidos ou sais, em temperatura ambiente e calcinação em temperaturas elevadas, nesse momento a estrutura espinélio é formado. Este método tem a vantagem de um número relativamente baixo de etapas de processamento e baixos custos de processo, mas o pó preparado é menos ativo na sinterização devido à alta temperatura de calcinação utilizada, e a homogeneidade do pó é muitas vezes insuficiente devido ao grau de mistura [9].

2.4. Processo por precursores de complexos de coordenação.

O método químico via úmida geralmente envolve a preparação da composição intermediária, de uma solução suspensão precursora e posterior calcinação do intermediário em temperaturas elevadas. O pó preparado pelo processo químico via úmida apresenta uma melhor sinterização, atividade e homogeneidade química, mas o método tem um número de etapas, que o deixa em desvantagens, comparando-o com o processo de mistura de óxidos [10]. Reações de complexos de coordenação de estado sólido: por exemplo um misto de oxalato $\text{NiMn}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sintetizado por moagem de uma mistura de acetato de níquel, acetato de manganês, e ácido oxálico por 5 h em temperatura ambiente. Um pó ultra fino de NiMn_2O_4 pode ser obtido por calcinação do oxalato misto no ar à 850°C por 2 h. Cerâmicos com uma densidade relativa de mais de 97% podem ser obtidos

por sinterização em pó compacto em temperaturas tão baixas quanto 1050°C por 5 h. A resistividade elétrica específica a 25°C e da constante térmica B_{25°/85°C} foram 2174 Ω . cm e 3884 K, respectivamente. O desvio da resistividade após envelhecimento de 150°C por 1000 h foi de 3,0% [11].

2.5 Processo por sol gel.

Pós nanocristalinos $\text{Ni}_1\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ podem ser sintetizados através de processo de auto-combustão de nitrato - citrato gel. O DRX mostra que um sol gel estável pode ser formado pela adição de etileno glicol (EG) e posterior ajuste dos valores de pH. Os géis secos exibem comportamento de combustão autocatalítico. Com dados obtidos pelas análises dos resultados das técnicas de DTA-DSC e XRD., foi possível mostrar que depois de ser sinterizado a 1150 ° C, foram obtidos, cerâmicas (NTC) bem densificadas com valores de B altos, superiores a 3600 K. Os resultados demonstram que o pó sinterizado produz cerâmicos com propriedades e aplicação em termistores NTC. [13] O processo de combustão do gel seco pode ser dividido em duas etapas. O primeiro passo é a decomposição e da auto-combustão do gel. A combustão e decomposição ocorrem em cerca de 200° C. A segunda etapa é a combustão e decomposição de restos de carboxilato cerca de 290° C. Acima de 300 ° C, o peso da amostra é mantido inalterado. Também é sabido que o processo de auto-combustão de nitrato - citrato gel tem combustão catalítica e que a síntese de combustão de baixa temperatura tem provado ser uma maneira simples e econômica para preparar os pós ultrafinos [16]. Afirma-se que durante o processo de polimerização da solução precursora contendo etilenoglicol, ácido nítrico, nitratos e metais a 80 ° C, a oxidação parcial do etilenoglicol ocorre dando origem à formação de grupos de ácido carboxílico. Os cátions metálicos seriam desta maneira presos dentro da complexa rede de gel polimérico coordenada para o COO^- grupos e / ou estabilizado através da interação com os grupos hidroxilas remanescentes na solução aquosa. O precursor decompõe completamente na fase tipo espinélio acima de 300 ° C com base nos resultados DTA / TG. Estudos de difração de raios-x mostram que as nanopartículas de $(\text{Co}_x\text{-NiMn}_{2-x})\text{O}_4$ cristalino com estrutura tipo espinélio puro foi alcançado com aumento da temperatura de calcinação entre 600 e 700 ° C. A estrutura cristalina da fase espinélio sintetizada tem uma simetria cúbica para as composições $(\text{Co}_{0.2}\text{NiMn}_{1.8})\text{O}_4$ e $(\text{Co}_{0.6}\text{NiMn}_{1.4})\text{O}_4$,

simetria tetragonal para a composição $\text{Co}_{1.2}\text{NiMn}_{0.8}\text{O}_4$, e uma significativa diminuição do volume da célula cúbica ocorreu quando o teor de Co aumentou [14]. A distribuição provisória para o óxido espinélio $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{O}_4$ pode ser proposta, e sua variação com a temperatura também é considerada. A dilatométrica e raios-x de difração de pó realizado para sinterização $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{O}_4$ mostra que há lugares em uma única etapa entre 900 e 1000 ° C e os rendimentos de uma cerâmica altamente densificada, com uma densidade aparente maior que 96% das calculadas por densidade de raios-X. Microscopia eletrônica de varredura revelam microestruturas diferentes para o óxido espinélio $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{O}_4$, dependendo das condições de sinterização. O valor do índice de sensibilidade, $\beta = K/3068$, indica um termistor de boa qualidade [15].

2.6. influência do pH na preparação.

Pesquisas mostram que o tamanho das partículas e da aglomeração aumenta com o aumento do valor de pH. Em pH 7 e 9, a forma como a estrutura de grãos foi observada na microestrutura de amostras sinterizadas por MEV, a razão para este fenômeno é que a fase tetragonal separadas da fase cúbica em pH 8, à pós apresentam sinterabilidade excelente com microestrutura homogênea e densa nas amostras sinterizadas [17]. Portanto, o valor de pH ideal para a preparação de nanopós termistor NTC é 8. Em pH 7 e 9, a forma como as estruturas de grãos observadas nas amostras sinterizadas são induzidas pela fase tetragonal separados da fase cúbica. Em pH 8, o nanopós CoMnNiO mostra sinterabilidade excelente com microestrutura homogênea e densa nas amostras sinterizadas [17]. Precipitação aquosa tem sido usado para preparar partículas de ZnO esférica. Estes pós obtidos pela técnica mostraram-se adequados para uso na preparação de varistores, que são dispositivos que variam a tensão pela corrente. A distribuição de tamanho uniforme e revestimento uniforme encontrados no pó, com os dopantes adequados, permitiu a fabricação de varistores com propriedades melhoradas sobre aqueles fabricados a partir do pó convencionalmente obtidos pelo moinho de bolas [18]. Um processo de preparação do pó adequado para a produção de varistor foi desenvolvido. A solução mista ácida contendo componentes varistores foi adicionado à solução de dietilamina co-precipitante. As misturas resultantes foram lavadas, secas e calcinadas para produzir composição de pós ativos e uniformes.

Dando elevado coeficiente de não-linearidade ($\alpha \sim 50$) [19]. Pós nanocristalinos BaTiO₃ preparados por um sol-gel simples, sofrem os efeitos do pH sobre as suas propriedades, verificou-se que o valor do pH do solvente tem uma grande influência sobre o processo de fabricação de pó, incluindo a formação de colóide, na estrutura do gel em aglomerados. Como em pós preparados a pseudo estrutura cúbica foi observada com um tamanho médio de grãos de 13 nm [20].

2.7. Liofilização

A liofilização é um método relativamente caro, e consiste na sublimação da água após o congelamento do precipitado. Para tanto, é necessário um controle rigoroso da temperatura do processo, nesse caso, em temperaturas negativas para sublimar uma amostra acetatizada contendo acetatos de Mn e Co e sulfato de níquel. A partir de uma bomba de vácuo instalada de forma a diminuir a pressão no interior da câmara de sucção do equipamento, todo o líquido da amostra é sugado da mesma até que não reste resquícios de umidade, e a amostra se torne um pó ainda em temperatura negativa, qualquer contato com a atmosfera externa pode trazer umidade à amostra. O spray-drying ou secagem por spray ou atomização é uma técnica também muito utilizada, de custo aceitável no caso de grandes produções. Basicamente consiste na secagem do precipitado por sua vaporização em um meio adequado com controle da temperatura. Por fim, tem-se a destilação azeotrópica, que é relativamente simples, de baixo custo e eficiente. A liofilização age reduzindo a pressão circunvizinha, o que permite à água congelada no material passar diretamente da fase sólida ao gás - de modo similar àquela que faz com que os cubos de gelo não utilizados encolham em um freezer frost-free - sem entretanto destruir-lhe as propriedades pois mantém intacta a estrutura, que seriam destruídas na evaporação. A aplicação do vácuo elevado na liofilização faz com que o gelo sublime muito mais rapidamente, tornando um processo de secagem deliberado. Uma câmara fria do condensador e/ou as placas do condensador fornecem uma superfície para o vapor se solidificar. Estas superfícies devem estar mais frias do que a temperatura da superfície do material que está sendo secado, ou o vapor não migrará ao coletor. As temperaturas para esta captação do gelo estão tipicamente abaixo de -50 °C.

3. METODOLOGIA

3.1 Processamento

Para desenvolvimento desse projeto foram utilizadas as seguintes matérias primas: acetato de manganês P.A (Vetec); acetato de cobalto P.A (Carlo Erba); sulfato de níquel PA (Synth). A síntese das estruturas espinélio foi via processo não convencional a partir da solubilização química dos reagentes e obtenção de partículas via processo de liofilização. O procedimento para obtenção das soluções dos acetatos e sulfatos, consistirá primeiramente em se definir as percentagens de cada óxido no pó final. Com base nas composições comerciais os seguintes sistemas foram estudados, considerando as porcentagens em mol dos metais (cations) dos sais:

1 - 90 % Mn, 6 % Ni e 4% Co (cations)

2 - 94% Mn, 6% Ni (cations)

Cálculos estequiométricos foram efetuados e convertidos em quantidades percentuais em mol dos óxidos na composição. Após a preparação das soluções com pequena adição de ácido acético para melhorar a solubilização dos componentes, as mesmas foram transferidas para o frasco da pistola de nebulização (Bosch) e borrifadas em nitrogênio líquido dentro de um recipiente reacional. (explicar sobre o nitrogênio líquido, e a solução borrifada) Os sólidos congelados obtidos foram imediatamente transferidos para frascos de 100 ml e embutidos nos compartimentos próprios do liofilizador, o qual deverá ser previamente programado para atingir a temperatura final de -50°C sob alto vácuo. Os recipientes foram deixados no equipamento liofilizador até toda a umidade (água seja retirada do sólido) ser removida. Decorrido esse tempo, será retirada a amostra do liofilizador e colocada imediatamente na estufa a 130°C para evitar a re-hidratação do sistema. O pó foi então conformado e sinterizado em diferentes temperaturas. Paralelamente ao processo de liofilização, foi feita a preparação das mesmas composições via processamento cerâmico convencional a partir de óxidos dos componentes da composição. As composições foram homogeneizadas em frascos de polietileno de alta densidade de 250 ml juntamente com álcool isopropílico na proporção 1:1 e cilindros de zircônia como agentes de moagem. O conjunto foi transferido para uma máquina gira-moinhos por 6 horas a 100 rpm. Posteriormente, a suspensão foi

retirada do jarro e secada em estufa a 110°C . O pó resultante foi desagregado em peneira, compactado sob pressão uniaxial de 100 MPa em forma de discos com 1 mm de espessura e 13 mm de diâmetro e sinterizado em forno elétrico em diferentes temperaturas.

3.2 Caracterizações

O pó (os dois, dos 2 processos de obtenção) finamente particulado foi caracterizado por difração de raios X, absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, tamanho de partícula por espalhamento laser e densidade real. Os compactos à verde e os sinterizados foram caracterizados quanto à densidade geométrica. Após retificação das amostras sinterizadas, estas foram caracterizadas eletricamente em função da temperatura para obtenção das curvas características do termistor e cálculo dos parâmetros elétricos B e α . Também foi calculada a energia de ativação para o transporte eletrônico utilizando-se equações específicas de emissão termiônica. Para tanto, foi utilizado uma fonte de tensão estabilizada Keithley modelo 237, e um porta amostra especial que permite obter medidas precisas em função da temperatura. A técnica de difração de raios X foi empregada para caracterizar os sistemas sinterizados quanto a formação ou não da fase espinélio considerando os diferentes sistemas em estudo. Esta caracterização foi realizada em equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), potência no tubo de 40 Kv e corrente de 40 mA a temperatura ambiente. Os difratogramas serão obtidos com a varredura na faixa de $2\theta = 5 - 75^\circ$, velocidade de varredura igual a $2^\circ.\text{min}^{-1}$. A análise das superfícies das amostras fraturadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento Shimadzu, modelo SSX-550. Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrômetro Nicolet, modelo 4700, resolução de 4 cm^{-1} para verificar a presença ou não de espécies adsorvidas (detecção dos óxidos, antes da sinterização, logo após a obtenção do pó) e sua eliminação ou não no processo de liofilização, na etapa de obtenção dos pós.

4. Referências

[1] J.M.J Ferreira, R. Muccillo “Síntese e caracterização elétrica de materiais com

comportamento termistor base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto”, Instituto de pesquisa e energias nucleares, (2007) p 3 – 56.

- [2] S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J. J. Couderc, J. L. Baudour, E. Snoeck, A. Rousset, "Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors", *Solid State Ionics* 109 (1998) 229-237.
- [3] J. G. Fagan, V. R. W. Amarakoon, "Reliability and reproductibility of ceramics sensors: Part 1: NTC Thermistor", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 72 (1993) 70-78.
- [4] . Feltz, J. Toupfer, F. Schirrmeister, " Conductivity data and preparation routes for NiMn₂O₄ thermistor ceramics" , *J. Eur. Ceram. Soc.* 9 (1992) 187-191.
- [5] A. Feltz, "Spinel forming ceramics of the system Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O₄ for high temperature NTC thermistor applications .*J.Eur. Ceram. Soc.* 20. 14 – 15 (2000) 2353 – 2366.
- [6] G. Lavenuta, Negative temperature coefficient thermistors. *Sensors* (Peterborough, Nh) 14 (1997), pp. 46–55.
- [7] L. Edwards and R. Murthy, Versatile thermistors for wide-ranging applications. *Electrotechnology* 15 (1987), pp. 89–91.
- [8] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Dispersão e empacotamento de partículas: princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico", *Fazendo Arte Editorial*, São Paulo (2000).
- [9] T. Hata, T. Kuroda and Y. Matsuo, New thermistor materials. *National Technical Report* (Matsushita Electric Industry Company) 28 (1982), pp. 1123–1134.
- [10] I.T. Sheftel, *Thermistors.* , Nauka, Moscow, 1973. (1973).
- [11] J. S. Jung, J. W. Kim, M. S. Kim, J. S. Jang, D. S. Ryu, "Reliability evaluation and failure analysis for NTC thermistor", *Int. J. Mod. Phys. B* 17, 8-9 (2003) 1254-1260.
- [12] S. M. Saviae, O. S. Aleksiae, P. M. Nikoliae, D. T. Lukoviae, "Geometrical and electrical properties of NTC polycrystalline thermistors vs. changes of sintering parameters", *Science of Sintering* 38 (2006) 223-229.
- [13] Wang, W., Gao, X., Tian, C. (2007), "Synthesis of nanocrystalline Ni₁Co_{0.2}Mn_{1.8}O₄ powders for NTC thermistor by a gel combustion process", *Ceramics International*, Vol. 33 pp.459.
- [14] Z. Yue, L. Li, Ji. Zhou, H. Zhang and Z. Gui. Preparation and characterization of

nicuzn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate–citrate gels Mater. Sci. Eng. B 64 (1999), p. 68.

[15] P. Duran, J. Tartaj, F. Rubio, C. Moure and O. Pena, Preparation and powder characterization of spinel-type $\text{Co}_x\text{NiMn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) by the ethylene glycol–metal nitrate polymerized complex process, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004), pp. 3035–3042.

[16] Z. Yue, J. Zhou, L. Li, X. Wang and Z. Gui. Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg–Zn–Cu ferrites prepared by sol–gel auto-combustion method Mater. Sci. Eng. B 86 (2001), p. 64.

[17] Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang and Z. Gui. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method J. Magn. Magn. Mater. 208 (2000), p. 55.

[18] Z. Yue, J. Zhou, X. Wang, Z. Gui and L. Li. Preparation and magnetic properties of titanium-substituted LiZn ferrites via a sol-gel auto-combustion process J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003), p. 189.

[19] Z. Yue, X. Qi, X. Wang, J. Zhou, Z. Gui and L. Li. Low-temperature sintered Ni-Zn manganite NTC ceramics prepared by a gel auto-combustion method J. Mater. Sci. Lett. 21 (2002), p. 375.

[20] J.L. Martin De Vidales, P. Garcia-Chain and R.M. Rojas, Preparation and characterization of spinel-type Mn–Co–Ni–O negative temperature coefficient ceramic thermistors, J. Mater. Sci. 33 (1998), pp. 1491–1496.

[21] A. R. WEST, in “Solid state chemistry and its applications” (Wiley, New York, 1984) p. 734.

[22] T. MEGURO, T. YOKOHAMA and K. KOMEYA, J. Mater.Sci. 27 (1992) 5529.

[23] Zhuang, J.W., Chang, A.M., Jia, Z., Zhuang, S.C., Jia, D.Z. (2004), "The effects of pH value on the characterization of CoMnNiO NTC thermistor nanopowders", *Ceramics International*, Vol. 30 pp.1661-3.

[24] Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui and L. Li, Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution, J. Magn. Magn. Mater. 270 (2004), pp. 216–223.

[25] S.M. Haile, D.W. Johnson, Jr., G.H. Wiseman and H.K. Bowen, Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications. J. Am. Ceram. Soc. 72 10 (1989), pp. 2004–2008.

- [26] H. Shunichi, Y. Yao and S. Shin-ichi, Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing. J. Am. Ceram. Soc. 72 20 (1989), pp. 338–340.
- [27]. W.L. Luan, L. Gao and J.K. Guo, Influence of pH value on preparation of nanocrystalline BaTiO₃ powder by sol–gel method. Ceram. Int. 27 6 (2001), pp. 645–649.
- [28] Jusmar V. Bellini, Márcio R. Morelli, Ruth H. G. A. Kiminami “Physical changes of sintered ceramics obtained from freeze-dried ZnO+(CH₃COO)₂Cu_H₂O powders” Materials Letters, Volume 57, Issues 22-23, July 2003, Pages 3325-3329.
- [29] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Ed., Addison-Wesley, Massachusetts (1978) 86
- [30] H. J. Kestenbach, W. J. Botta Filho, "Microscopia eletrônica: transmissão e varredura". Associação Brasileira de Metais, São Paulo (1989).

Abstract

This project aims at qualifying the synthesis of spinel type ceramic structures at low temperatures via lyophilization process. The materials will be prepared based on three metal oxides, are they, manganese oxide, cobalt and nickel. The results will be compared by systems obtained via the conventional process (mixed oxide). Subsequently, the obtained powders and heat treated at different temperatures are characterized by x-ray diffraction, infrared, scanning electron microscopy, determination of dispersion of particle size. In a second stage will be obtained compact ceramic, which are sintered at different temperatures. Will be performed electrical characterization of sintered ceramics to verify the feasibility of its use as NTC temperature sensor. These are also characterized microstructurally (SEM), X-ray diffraction (XRD) and microstructural electrical mapping will be performed by atomic force microscopy.

Keywords-NTC Thermistors, lyophilization, spinel structure.