

## Programul din PNCDI III - Program 2 - Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare

**Finanțare:** bugetul de stat și din alte surse atrase

**Autoritate contractantă:** Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI)

**Programul din PNCDI III: Program 2 - Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare, Subprogram 2.1.:** Competitivitate prin cercetare, dezvoltare și inovare

**Direcția de cercetare:** 4 - Eco-nanotehnologii și materiale avansate

**Contractor:** Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrică ICPE-CA (INCDIE ICPE-CA); **Partener 1:** MAIRA MONTAJ SRL

**Tipul proiectului:** Proiect Experimental Demonstrativ (PED);

**Cod proiect:** PN-III-P2-2.1-PED-2019-5337; **Contract 327 PED/2020**

### RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC - ETAPA 1/2020 la Contract Nr. 327 PED/2020 “Dezvoltarea de varistoare fiabile pe bază de oxizi metalici pentru îmbunătățirea efectului protector al descărcătoarelor de supratensiuni” (Acronim proiect: REMOVAR)

**Denumirea etapei:** Cercetare industrială privind studiul, realizarea și caracterizarea modelelor experimentale (ME) de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici utilizate la realizarea de varistoare sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni

**Perioada de derulare a etapei:** 03.08.2020 - 31.12.2020

**Activități / Partenerii implicați în realizarea activității:**

**Activitate 1.1.** Studiu documentar din literatura de specialitate privind stadiul actual al metodelor de sinteză și caracterizare pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la realizarea de varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni / CO, P1

**Activitate 1.2.** Studiu documentar din literatura de specialitate privind stadiul actual al metodelor de realizare și caracterizare varistoare pe bază de oxizi metalici (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni / CO, P1

**Activitate 1.3.** Realizare modele experimentale (ME) de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la obținerea de varistoare sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni și caracterizare ME de pulberi compozite din punct de vedere structural (analize XRD), fizico-chimic (metoda Hall, analize SEM, EDX/XRF), optic (spectrometrie UV-Vis, FT-IR) și termic (analize DSC-TGA); Elaborarea raportului de etapă și crearea paginii web a proiectului / CO, P1

**Rezultate așteptate:** 2 Studii documentare; Minim 6 ME de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici; Pagina web a proiectului; Raport de etapă

**Colectiv de lucru:**

**CO: INCDIE ICPE-CA**

**Director de proiect:** Dr. Ing. Lungu Magdalena Valentina

Membri CO:

Dr. Ing. Enescu Elena

Dr. Ing. Velciu Georgeta

Dr. Ing. Lucaci Mariana

Dr. Fiz. Cîrstea Cristiana Diana

Dr. Ing. Tsakiris Violeta

Dr. Ing. Pătroi Delia

Dr. Fiz. Sbarcea Gabriela

Dr. Chim. Lungulescu Marius

Dr. Ing. Ion Ioana

Dr. Ing. Caramitu Alina

Dr. Ing. Tălpeanu Dorinel

Drd. Fiz. Marinescu Virgil

Drd. Ing. Marin Mihai

Ing. Brătulescu Alexandra

Cârlan Maria-Steliana

Florea Cristina

Fierăscu Eugenia

Cosac Adrian

Ghita Marian

**P1: MAIRA MONTAJ SRL**

**Responsabil de proiect:**

Ing. Godeanu Petrișor

Membri P1:

Ing. Barbu Alexandra

Ing. Cerga Dan Viorel

Ing. Chitaigoroski Gabriel Mirell

Ing. Banu Izabela

Tehn. Georgescu Gheorghe

Director de proiect,  
Dr. Ing. Lungu Magdalena Valentina

## REZUMATUL ETAPEI DE EXECUȚIE

În Etapa 1/2020 a proiectului REMOVAR, Contract nr. 327 PED/2020, derulat în cadrul programului PNCDI III - Program 2 - Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare au fost prevăzute și îndeplinite activități de cercetare industrială, care vor conduce în etapa următoare la elaborarea de noi materiale compozite sinterizate de tip varistoare pe bază de oxizi metalici (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni de medie tensiune (MVSA), precum și la validarea tehnologiei de fabricare a acestora.

**Capitolul 1.1.** prezintă activitatea de cercetare industrială 1.1. *Studiu documentar din literatura de specialitate privind stadiul actual al metodelor de sinteză și caracterizare pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la realizarea de varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni.* În cadrul acestei activități au fost prezentate metode de obținere amestecuri de pulberi compozite pe bază de ZnO+MO și SnO<sub>2</sub>+MO prin procedee chimice și mecanice (omogenizări, măcinări mecanice), compozițiile chimice ale compozitelor variind într-o gamă largă. S-a constatat faptul că metodele prezentate fie nu conțineau informații suficiente asupra parametrilor de procesare, fie investigarea pulberilor compozite se realiza de regulă prin XRD, SEM, TEM, EDS sau deloc, deși pulberile compozite se utilizau pentru realizarea de varistoare MOV.

**Capitolul 1.2.** prezintă activitatea de cercetare industrială 1.2. *Studiu documentar din literatura de specialitate privind stadiul actual al metodelor de realizare și caracterizare varistoare pe bază de oxizi metalici (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni.* În cadrul acestei activități au fost prezentate atât metode clasice (presare, sinterizare), cât și moderne (sinterizare în plasmă de scânteie (SPS), sinterizare cu microunde (MWS)) ale tehnicilor metalurgiei pulberilor de realizare varistoare (MOV) sub formă de disc. S-a constatat faptul că metodele prezentate nu conțineau informații suficiente asupra parametrilor de procesare, iar experimentările se realizau pe loturi mici de pulberi și varistoare MOV disc de dimensiuni mici, cu diametrul de 8-30 mm și înălțimea de 1-3 mm. Investigarea varistoarelor s-a realizat prin XRD, SEM, TEM, EDS, din punct de vedere electric și funcțional, la nivel de maturitate tehnologică de TRL4 (teste în laborator). S-a pus în evidență faptul că proprietățile varistoarelor sunt direct influențate de structura internă, compoziția chimică, finețea și puritatea pulberilor inițiale, modul de pregătire a amestecului de pulberi compozite de MO și de procesele de sinterizare ale acestora.

**Capitolul 1.3.** prezintă activitatea de cercetare industrială 1.3. *Realizare modele experimentale (ME) de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la obținerea de varistoare sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni și caracterizare ME de pulberi compozite din punct de vedere structural (analize XRD), fizico-chimic (metoda Hall, analize SEM, EDX/XRF), optic (spectrometrie UV-Vis, FT-IR) și termic (analize DSC-TGA); Elaborarea raportului de etapă și crearea paginii web a proiectului.* În cadrul acestei activități au fost dezvoltate și realizate 6 ME de amestecuri de pulberi compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO, codificate AMV1-AMV6 care vor fi utilizate în etapa următoare a proiectului pentru obținerea de varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni de medie tensiune. Pulberile compozite elaborate au avut densitatea aparentă de 0,535-0,851 g/cm<sup>3</sup>, fiind policristaline, cu dimensiunea de cristalit (faza de SnO<sub>2</sub>) de 43,2-94,6 nm, cu maxime de absorbție în domeniul UV la 268-289 nm (AMV1-AMV6) și în domeniul vizibil la 460-738 nm (AMV1, AMV2, AMV4, AMV6), având lărgimea benzii de energie interzisă directă de 3,720-3,798 eV, respectiv indirectă de 3,286-3,416 eV, fiind stabile din punct de vedere termic. Rezultatele analizelor efectuate au demonstrat potențialul pulberilor compozite realizate în cadrul acestei etape de a fi utilizate pentru obținerea de varistoare (MOV) sub formă de disc. De asemenea, printr-un management eficient partenerii proiectului au elaborat raportul de etapă, a fost creată și actualizată pagina web a proiectului în limba română pe site-ul CO.

**Capitolul 1.4.** prezintă concluziile rezultate din activitățile prezentate în capitolele anterioare.

**În urma îndeplinirii activităților 1.1.-1.3. s-au obținut următoarele rezultate:** ► 2 studii documentare din literatura de specialitate; ► 6 ME de amestecuri de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (SnO<sub>2</sub>+MO), codificate AMV1-AMV6; ► pagina web a proiectului în limba română creată pe site-ul CO; ► raportul de etapă - RST pentru Etapa 1/2020.

Având în vedere rezultatele obținute în Etapa 1/2020 a proiectului PED REMOVAR, Contract 327 PED/2020 se consideră îndeplinite activitățile și obiectivele tehnico-științifice prevăzute în Planul de realizare a proiectului, fiind create condițiile pentru continuarea cercetărilor prevăzute în Etapa 2/2021.

## DESCRIEREA ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ

**Scopul Etapei 1/2020** a constat în elaborarea a două studii documentare din literatura de specialitate privind atât stadiul actual al metodelor de sinteză și caracterizare pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la realizarea de varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni, cât și stadiul actual al metodelor de realizare și caracterizare MOV sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni. De asemenea, au fost realizate 6 modele experimentale (ME) de amestecuri de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici ( $\text{SnO}_2+\text{MO}$ ), codificate AMV1-AMV6, care au fost caracterizate din punct de vedere fizic, structural, optic și termic, conform standardelor în vigoare, fiind relevat potențialul pulberilor compozite în dezvoltarea de MOV sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni de medie tensiune (MVSA). Diseminarea rezultatelor proiectului s-a realizat prin crearea și actualizarea paginii web a proiectului.

### **CAPITOLUL 1.1. Studiu documentar din literatura de specialitate privind stadiul actual al metodelor de sinteză și caracterizare pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la realizarea de varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni**

În cadrul acestei activități s-au prezentat metode reprezentative de obținere amestecuri de pulberi compozite pe bază de  $\text{ZnO}+\text{MO}$  și  $\text{SnO}_2+\text{MO}$  prin procedee chimice și mecanice (omogenizări, măcinări mecanice) [1-57]. Studiul documentar în extenso se află în Raportul științific și tehnic de etapă (RST) nr. 1/2020 la Ctr. 327 PED/2020 [58].

În cadrul studiului documentar elaborat s-a constatat faptul că metodele prezentate de obținere amestecuri de pulberi compozite pe bază de  $\text{ZnO}+\text{MO}$  și  $\text{SnO}_2+\text{MO}$  fie nu conțineau informații suficiente asupra parametrilor de procesare, fie investigarea pulberilor compozite s-a realizat prin XRD, SEM, TEM, EDS sau deloc, deși pulberile compozite se utilizau pentru obținerea de varistoare (MOV). În plus, compozițiile chimice ale compozitelor variază într-o gamă largă, iar rezultatele diferă între producători.

### **CAPITOLUL 1.2. Studiu documentar din literatura de specialitate privind stadiul actual al metodelor de realizare și caracterizare varistoare pe bază de oxizi metalici (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni**

În cadrul acestei activități s-au prezentat atât metode clasice (presare, sinterizare), cât și moderne (sinterizare în plasmă de scânteie (SPS), sinterizare cu microunde (MWS)) ale tehnicilor metalurgiei pulberilor de realizare varistoare (MOV) sub formă de disc [1-57]. Studiul documentar în extenso se află în Raportul științific și tehnic de etapă (RST) nr. 1/2020 la Ctr. 327 PED/2020 [58].

În cadrul studiului documentar elaborat s-a constatat faptul că metodele prezentate nu conțineau informații suficiente asupra parametrilor de procesare, iar experimentările se realizau pe loturi mici de pulberi și varistoare MOV disc de dimensiuni mici, cu diametrul de 8-30 mm și înălțimea de 1-3 mm. Investigarea varistoarelor (MOV) s-a realizat de regulă prin XRD, SEM, TEM, EDS, din punct de vedere electric și funcțional, la nivel de maturitate tehnologică de TRL (teste în laborator). S-a pus în evidență faptul că proprietățile varistoarelor sunt direct influențate de structura internă, compoziția chimică, finețea și puritatea pulberilor inițiale, modul de pregătire a amestecului de pulberi compozite de MO și de procesele de sinterizare ale acestora. În plus, parametrii de procesare se selectează experimental, funcție de dimensiunile varistoarelor și de infrastructura disponibilă, iar rezultatele diferă între producători.

### **CAPITOLUL 1.3. Realizare și caracterizare fizico-chimică și structurală modele experimentale (ME) de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la realizarea de varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni**

#### **1.3.1. Mod de lucru**

În cadrul activității A.1.3. au fost elaborate 6 modele experimentale (ME) de pulberi compozite pe bază de oxizi metalici ( $\text{SnO}_2+\text{MO}$ ) (codificate AMV1-AMV6), având compozițiile chimice conform [58].



Amestecurile de ME de pulberi compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO s-au realizat în șarje de câte 100 g/ME, prin procedee de omogenizare mecanică, fiind caracterizate prin analize de difracție de raze X, fizice (determinarea densității aparente/densității liber vărsate), SEM și EDS (investigarea morfologiei și a compoziției chimice), spectrofotometrie UV-Vis (determinarea absorbanței pulberilor, lărgimea benzii interzise (E<sub>g</sub>) directe și indirecte), spectrometrie FTIR și analize DSC-TGA.

### 1.3.2. Rezultate obținute

Densitatea aparentă a pulberilor compozite AMV1 și AMV2 a fost cuprinsă în intervalul 0,802-0,851 g/cm<sup>3</sup>, în timp ce densitatea aparentă a pulberilor compozite AMV3-AMV6 a variat în intervalul 0,535-0,582 g/cm<sup>3</sup>. Rezultatele analizei XRD sunt prezentate în Fig. 1.3.1.

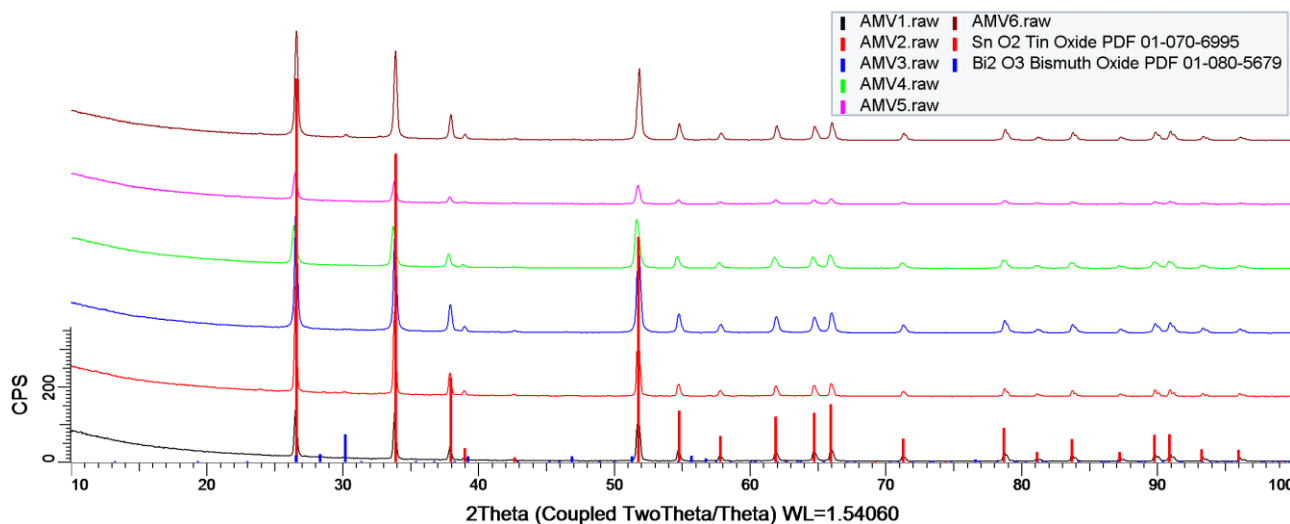


Fig. 1.3.1. Difractograme pulberilor compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO (AMV1-AMV6).

Analiza calitativă de fază prin difracție de raze X a evidențiat natura policristalină a eșantioanelor analizate [58]. Probele de pulberi compozite AMV1-AMV6 au avut valori ale dimensiunii de cristalit (SnO<sub>2</sub>) cuprinse în intervalul 43.2-94,6 nm.

În Fig. 1.3.1 se remarcă faptul că difractogramele probelor de pulberi compozite AMV1-AMV6 au un aspect asemănător, dar intensitatea liniilor de difracție diferă [58].

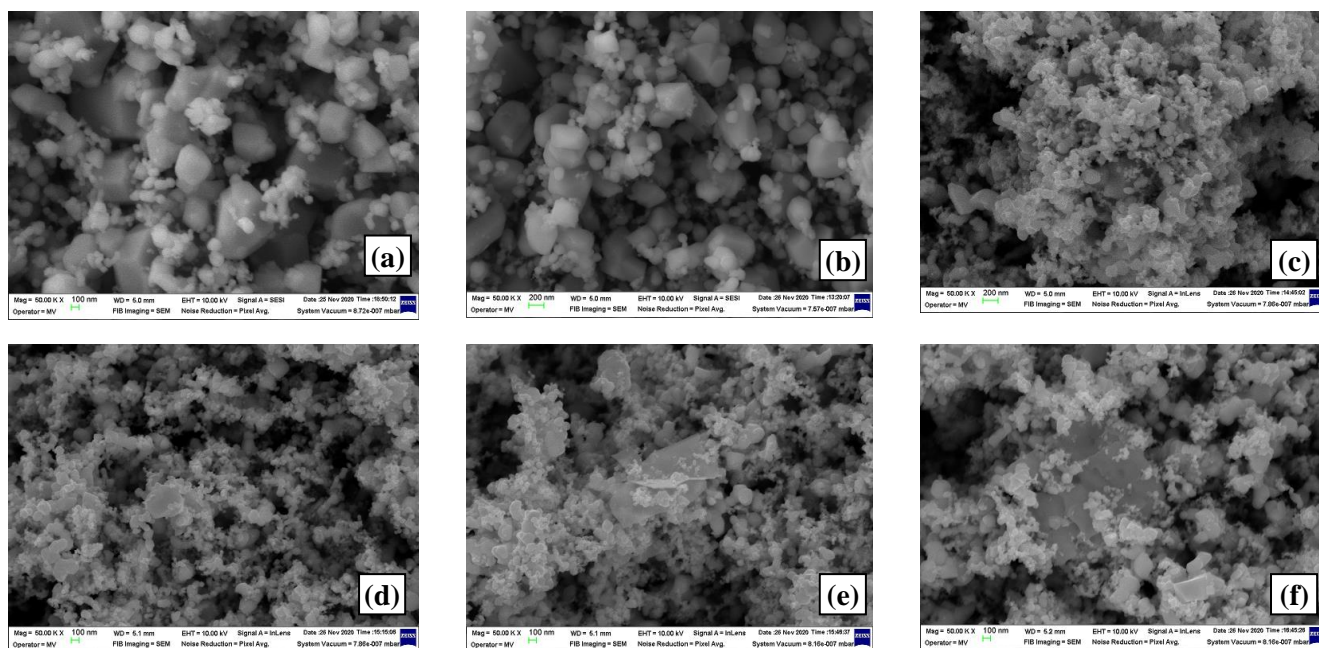


Fig. 1.3.3. Imagini SEM ale pulberilor compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO de tip (a) AMV1, (b) AMV2, (c) AMV3, (d) AMV4, (e) AMV5, (f) AMV6.

Analizele SEM (Fig. 1.3.2) și EDS au confirmat dimensiunile particulelor de pulberi inițiale de SnO<sub>2</sub> și indică obținerea pulberilor compozite fine, microcristaline pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO, în concordanță cu analizele XRD. Rezultatele obținute prin spectrometrie EDS pentru compoziția chimică a pulberilor compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO au confirmat prezența elementelor inițiale [58].

Fig. 1.3.4 prezintă spectrele de absorbție în UV-Vis (dependența semnalului măsurat de lungimea de undă ( $\lambda$ )) ale pulberilor compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO.

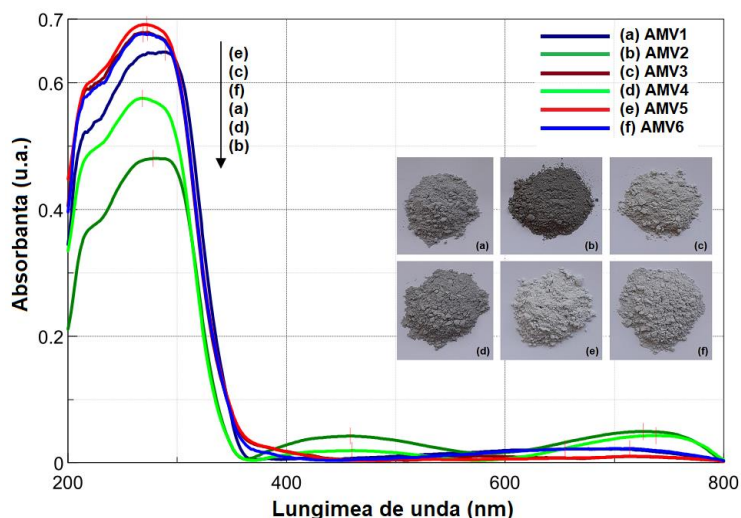


Fig. 1.3.4. Spectrele de absorbție în UV-Vis ale pulberilor compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO de tip (a) AMV1, (b) AMV2, (c) AMV3, (d) AMV4, (e) AMV5, (f) AMV6. Imaginile inserate prezintă culoarea pulberilor compozite.

Toate pulberile compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO (AMV1-AMV6) au culoare uniformă, care variază de la gri deschis la gri închis, în seria AMV5, AMV3, AMV6, AMV1, AMV4, AMV2 (Fig. 1.3.4), prezentând maxime de absorbție ( $\lambda_{max}$ ) în domeniul UV la lungimi de undă care indică amprenta caracteristică spectrului SnO<sub>2</sub>, dar cu o scădere a intensității absorbției comparativ cu spectrele pulberilor inițiale de SnO<sub>2</sub> [58].

Absorbția optică indică faptul că prin compararea lărgimii benzii interzise directe cu lărgimea benzii interzise indirecte se poate determina cristalinitatea pulberilor. Dacă lărgimea benzii interzise directe este mai mare decât cea a benzii indirecte, atunci pulberile vor avea structură cristalină [45]. Pulberile compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO (AMV1-AMV6) au avut lărgimea benzii de energie ( $E_g$ ) interzisă directă de 3,720-3,798 eV, respectiv indirectă de 3,286-3,416 eV. Prin urmare, toate pulberile compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MO au avut structură cristalină, așa cum se confirmă și prin analizele XRD [58].

SnO<sub>2</sub> cristalin solid cu o structură rutil tetragonală (faza de casiterită) este un semiconductor de tip n (purătorii majoritari de sarcină electrică sunt electronii) cu bandă interzisă directă egală cu 3,6 eV (344 nm) la 300 K [47], [48]. Pulberile compozite AMV1, AMV2, AMV4, AMV6 care prezintă absorbție în domeniul vizibil vor avea proprietăți fotocatalitice mai bune decât cele ale pulberilor compozite AMV3 și AMV5. Lărgimea benzii interzise a crescut în seria: AMV1 < AMV6=AMV5 < AMV3 < AMV2 < AMV4.

În Fig. 1.3.5 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR înregistrate pe pulberile compozite. Din analiza spectrală se poate observa faptul ca spectrele de infraroșu înregistrate pe toate probele de pulberi compozite prezintă aceeași amprentă spectrală caracterizată de:

- existența unor benzi în regiunea spectrală 3600-3200 cm<sup>-1</sup> datorată vibrațiilor de întindere a -OH (grupări hidroxil care pot proveni atât de la urmele de apă adsorbite pe suprafața particulelor de material compozit [51], cât și de la prezența unor structuri de tipul Me-OH [50]);
- prezența unor benzi de absorbție în regiunile 1700-1600 cm<sup>-1</sup> și 1380-1350 cm<sup>-1</sup> este datorată vibrației de îndoire a grupărilor OH din Me-OH sau din moleculele de apă adsorbite pe suprafața particulelor [51];
- o bandă largă în domeniul spectral 800-400 cm<sup>-1</sup> datorată unor diferite moduri de vibrație ale componentului majoritar din pulberea compozită: Sn-O, respectiv O-Sn-O [50].

Deoarece, majoritatea compușilor oxidici folosiți pentru realizarea pulberilor compozite au vibrații caracteristice în IR în regiunea 400-700 cm<sup>-1</sup>, benzile de absorbție caracteristice sunt dificil de identificat, acestea suprapunându-se cu cele ale SnO<sub>2</sub>.

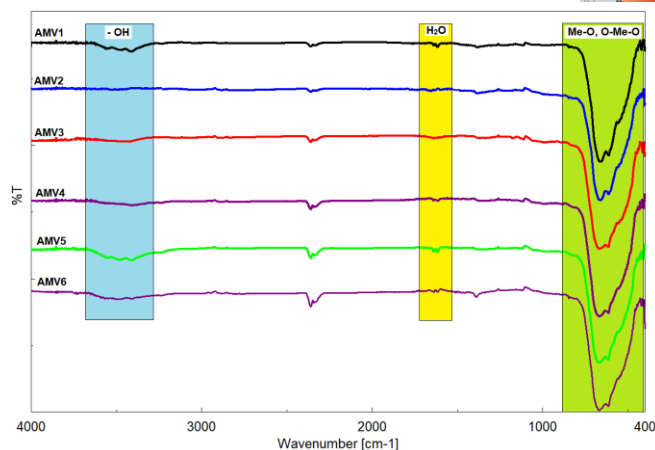


Fig. 1.3.5. Spectrele FTIR înregistrate pe pulberile compozite AMV1 - AMV6.

Fig. 1.3.6 prezintă curbele TG, DTG și DSC înregistrate în azot în intervalul de temperatură de 20 - 1000°C) pentru pulberea de SnO<sub>2</sub> și pulberile compozite AMV1-AMV6.

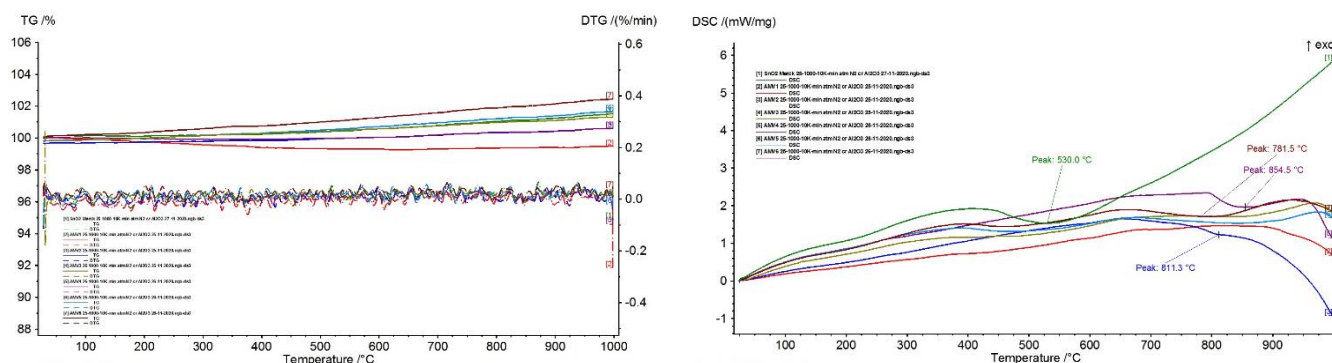


Fig. 1.3.6. Curbele TG + DTG (a) și DSC (b) înregistrate în azot în intervalul de temperatură de 20-1000°C pentru pulberea de SnO<sub>2</sub> și pulberile compozite AMV1-AMV6.

În Fig. 1.3.6 se remarcă faptul că în pulberea de SnO<sub>2</sub> (Merck) nu a avut loc nici o reacție în intervalul de temperatură studiat, datorită stabilității chimice la temperaturi înalte a SnO<sub>2</sub> [16]. Toate pulberile compozite AMV1-AMV6 au fost stabile din punct de vedere termic în atmosferă inertă (azot). Curbele TG, DTG și DSC au avut formă asemănătoare, cu excepția curbelor DSC pentru pulberile AMV2, AMV4 și AMV6, care indică o transformare de tip solid-solid la temperatura de 811,3 °C (AMV2), 854,5 °C (AMV4) și 781,5 °C (AMV6).

## CAPITOLUL 1.4. Concluzii

În **Etapa 1/2020** a proiectului au fost realizate următoarele activități de **cercetare industrială**:

- Au fost elaborate 2 studii documentare din literatura de specialitate privind atât stadiul actual al metodelor de sinteză și caracterizare pulberi compozite pe bază de oxizi metalici (MO) utilizate la realizarea de varistoare (MOV), cât și stadiul actual al metodelor de realizare și caracterizare varistoare (MOV) sub formă de disc pentru descărcătoare de supratensiuni;
- Au fost realizate 6 modele experimentale (ME) de amestecuri de pulberi compozite pe bază de SnO<sub>2</sub>+MeO, codificate AMV1-AMV6, care au fost caracterizate din punct de vedere structural (analize XRD), fizico-chimic (metoda Hall, analize SEM, EDS), optic (spectrometrie UV-Vis, FT-IR) și termic (analize TG, DTG, DSC);
- Pulberile compozite AMV1-AMV6 elaborate au avut densitatea aparentă de 0,535-0,851 g/cm<sup>3</sup>, fiind policristaline, cu dimensiunea de cristalit (faza de SnO<sub>2</sub>) de 43,2-94,6 nm, cu maxime de absorbție în domeniul UV la 268-289 nm (AMV1-AMV6) și în domeniul vizibil la 460-738 nm (AMV1, AMV2, AMV4, AMV6), având lărgimea benzii de energie (E<sub>g</sub>) interzisă directă de 3,720-3,798 eV, respectiv indirectă de 3,286-3,416 eV, fiind stabile din punct de vedere termic;
- A fost creată și actualizată pagina web a proiectului pe site-ul CO;
- A fost elaborat raportul de Etapă nr. 1/2020, în comun de către partenerii proiectului.



**Concluzie finală:** Având în vedere rezultatele obținute în Etapa 1/2020 de realizare a proiectului PED REMOVAR se consideră îndeplinite activitățile și obiectivele tehnico-științifice prevăzute în Planul de realizare a proiectului, fiind create condițiile pentru continuarea cercetărilor prevăzute în Etapa 2/2021.

## BIBLIOGRAFIE

- [1]. L. Popa, C. Popescu, M.O. Popescu, Efectul neomogenităților de material asupra caracteristicilor de protecție a varistoarelor cu oxid de zinc, <http://snet.elth.pub.ro/snet2004>
- [2]. A. Vasile, N. Codreanu, A. Drumea, C. Marghescu, B. Mihailescu, Curs 8 - Componente și Circuite Pasive, UPB, 2015, <http://www.tet.pub.ro/pages/Mc/Curs%20CCP.pdf>
- [3]. UPB-CETTI, Note de curs, Componente și circuite pasive, Partea 2, 2-11, [http://www.cetti.ro/v2/curs\\_ccp/p2\\_11.pdf](http://www.cetti.ro/v2/curs_ccp/p2_11.pdf)
- [4]. S.-C. Cosmescu, Soluții pentru protecția la supratensiuni a intrărilor sistemelor de achiziții de date, control și comunicații industrial, 2010, <https://www.electronica-azi.ro/2010/07/06/solutii-pentru-protectia-la-supratensiuni-a-intrarilor-sistemelor-de-achizitii-de-date-control-si-comunicatii-industriale/>
- [5]. J. Li, K. Wu, Y. Huang, Chapter 4. Breakdown characteristics of varistor ceramics, p. 59 - 79, In Electrical and Electronic Properties of Materials, Edited by Md. Kawsar Alam, 2018 Nov 5, IntechOpen.
- [6]. S.E. Popa, Echipamente Electrice, Note de curs pentru studenții Facultății de Inginerie, Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, 2011, <http://cadredidactice.ub.ro/sorinpopa/files/2011/10/echipamenteelectrice1s.pdf>
- [7]. P. Meng, X. Yang, J. Hu, J. He, Tailoring electrical properties of multiple dopant-based ZnO varistor by doping with yttrium, gallium, and indium, Mater. Lett., 209 (Suppl. C) (2017), p. 413-416.
- [8]. P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, J. He, Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium, Ceram. Int., 44 (1) (2018), p. 1168-1171.
- [9]. H. Zhao, J. Hu, S. Chen, Q. Xie, J. He, Improving age stability and energy absorption capabilities of ZnO varistors ceramics, Ceram. Int., 42 (15) (2016), p. 17880-17883.
- [10]. M. Peiteado, A.M. Cruz, Y. Reyes, J. De Frutos, D.G. Calatayud, T. Jardiel, Progressive degradation of high voltage ZnO commercial varistors upon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping, Ceram. Int., 40 (8, Part B) (2014), p. 13395-13400.
- [11]. R.F. Gunnewiek, C.P. Perdomo, I.C. Cancellieri, A.L. Cardoso, R.H. Kiminami, Microwave sintering of a nanostructured low-level additive ZnO-based varistor, Ceram. Int., 46 (2020), p. 15044-15053.
- [12]. M.M. Shahraki, P. Mahmoudi, M. Abdollahi, T. Ebadzadeh, Fine-grained SnO<sub>2</sub> varistors prepared by microwave sintering for ultra-high voltage applications, Mater. Lett., 230 (2018), p. 9-11.
- [13]. A.E. Montes Mejía, M.I. Pech-Canul, et. al., Grain refinement and non-ohmic properties in (Co, Ta)-doped SnO<sub>2</sub> ceramics by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions and the in situ formation of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Appl. Phys. A-Mater., 24 (7) (2018), p. 474.
- [14]. M.B. Hernández, S. García-Villareal et. al., Structural, microstructure and electric properties of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor ceramics doped with Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spinel phase previously synthesized, J. Alloy. Compd., 699 (2017), pp. 738-744.
- [15]. J. Zhao, C. Zhang, C. Hu, K. Lu, Effect of thermal treatment on TiO<sub>2</sub> varistor properties in different atmospheres, J. Eur. Ceram. Soc., 37 (10) (2017), p. 3353-3359.
- [16]. J.A. Aguilar-Martínez, P. Zambrano-Robledo, et. al., Effect of high content of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr,Sb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors, Ceram. Int., 42 (6) (2016), p. 7576-7582.
- [17]. E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, Electric field-assisted sintering of tin dioxide with manganese dioxide addition, J. Eur. Ceram. Soc., 34 (15) (2014), p. 3699-3706.
- [18]. M.M. Shahraki, P. Mahmoudi et. al., Microstructural developments and electrical properties of novel coarse-grained SnO<sub>2</sub> varistors obtained by CuO addition for low-voltage applications, Ceram. Int. 44 (15) (2018), p. 18478-18483.
- [19]. P. Mahmoudi, A. Nemati, M.M. Shahraki, Grain growth kinetics and electrical properties of CuO doped SnO<sub>2</sub>-based varistors, J. Alloy. Compd., 2019 Jan 5;770, p. 784-791.
- [20]. M.I. Miranda-López, V.S. Rico, et. al., (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-doped SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistors: The Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in-situ formation and its influence over the electrical and microstructural properties, Ceram. Int., 47 (1) (2021), p. 163-172.
- [21]. S. Tominc, A. Rečnik, Z. Samardžija, G. Dražić, M. Podlogar et. al., Twinning and charge compensation in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub>-CoO ceramics exhibiting promising varistor characteristics, Ceram. Int., 44 (2) (2018), p. 1603-1613.
- [22]. A.N. Bondarchuk, A.B. Glot, A.R. Velasco-Rosales, Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO<sub>2</sub>, Ceram. Int., 44 (2018), p. 7844-7850.
- [23]. G.-Z. Zang, X.-F. Wang, L.-B. Li, D.-D. Wang, Role of oxygen vacancy on the electrical properties of SnO<sub>2</sub>-Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ceramic composites with the introduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide, Mater. Lett., 194 (2017), p. 238-241.
- [24]. S. Li, J. Lin, J. He, W. Liu, Influences of lithium on the defect structures and electrical properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors, J. Mater. Sci. - Mater. Electron., 28 (18) (2017), p. 13905-13911.
- [25]. P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, SnO<sub>2</sub>, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature, J. Eur. Ceram. Soc., 2008, 28(3), p. 505-529.
- [26]. P. Meng, C. Yuan, H. Xu, S. Wan, Q. Xie, J. He, H. Zhao, J. Hu, J. He, Improving the protective effect of surge arresters by optimizing the electrical property of ZnO varistors, Electric Power Systems Research, 178 (2020) 106041.
- [27]. J. Liang, X. Zhao, J. Sun, L. Ren, R. Liao, Yang L, Li W, Enhanced electrical properties of ZnO varistor ceramics by spark plasma sintering: Role of annealing, Ceram. Int., 46 (2020), p. 15076 - 15083.
- [28]. P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, J. He, Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium, Ceram. Int., 44(1) (2018), p. 1168-1171.
- [29]. A. Badev, S. Marinel, R. Heuguet, E. Savary, D. Agrawal, Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45 GHz, Acta Materialia, 61(20) (2013), p. 7849-7858.

- [30]. F. Kharchouche, E. Savary, A. Thuault, S. Marinel, S. d'Astorg, M. Rguiti, et. al., Effects of microwave sintering on intrinsic defects concentrations in ZnO-based varistors, *Ceram. Int.*, 40(8), Part B (2014), p. 13697-13701.
- [31]. Y. Beynet, A. Izoulet, S. Guillemet-Fritsch, G. Chevallier, V. Bley, T. Pérel, F. Malpiece, J. Morel, C. Estournès, ZnO-based varistors prepared by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(4) (2015), p. 1199-1208.
- [32]. M.M. Shahraki, M.D. Chermahini, M. Abdollahi, R. Irankhah, P. Mahmoudi, A. Karimi, Spark plasma sintering of SnO<sub>2</sub> based varistors, *Ceram. Int.*, 46(12) (2020), p. 20429-20436.
- [33]. M.M. Shahraki, S. Alipour, P. Mahmoudi, A. Karimi, Novel multifunctional capacitor-varistor ceramics based on SnO<sub>2</sub>, *Ceram. Int.*, 44(16) (2018), p. 20386-20390.
- [34]. S. Tominc, A. Rečnik, S. Bernik, M. Mazaj, N. Daneu, Charge compensation and electrical characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub>-CoO ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40(2) (2020), p. 355-361.
- [35]. M.I. Miranda-López, M.B. Hernández, P. Zambrano-Robledo et. al., Effect of milling speed and time on electrical properties and microstructure of SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistors, *Ceram. Int.* 44(18) (2018), p. 23185-23190.
- [36]. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976), p. 751-767, <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>
- [37]. M.V. Lungu et. al., Investigation of optical, structural, morphological and antimicrobial properties of carboxymethyl cellulose capped Ag-ZnO nanocomposites prepared by chemical and mechanical methods, *Mater. Charact.* 120 (2016), p. 69-81.
- [38]. \*List of elements by atomic number, <https://www.webelements.com/nexus/list-of-elements-by-atomic-number/>
- [39]. M.S. Beldean-Galea, Controlul poluanților chimici ai mediului, Suport de curs, seminarii și lucrări de laborator, [http://enviro.ubbcluj.ro/wp-content/uploads/2017/06/Controlul-poluantilor-chimici\\_Suport-curs-seminarii-si-laborator\\_Beldean.pdf](http://enviro.ubbcluj.ro/wp-content/uploads/2017/06/Controlul-poluantilor-chimici_Suport-curs-seminarii-si-laborator_Beldean.pdf)
- [40]. N.M. Shaalan, D. Hamad, A.Y. Abdel-Latief, M.A. Abdel-Rahim, Preparation of quantum size of tin oxide: Structural and physical characterization. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26(2) (2016), p. 145-151.
- [41]. A. Gaber, A.Y. Abdel-Latief, M.A. Abdel-Rahim, M.N. Abdel-Salam, Thermally induced structural changes and optical properties of tin dioxide nanoparticles synthesized by a conventional precipitation method, *Mater. Sci. Semicond. Processing*, 16(6) (2013), p. 1784-1790.
- [42]. T. Thilagavathi, D. Venugopal, Structural and optical characterization of tungsten oxide nanoparticles by wet chemical technique, *International Journal of Scientific Research and Reviews*, 7(2) (2018), p. 680-688.
- [43]. K. Vijayashree, K. Sheshappa Rai, T. Demappa, Synthesis of nanosized copper oxide by assimilating microwave radiation and its characterizations, *Indian Journal of Advances in Chemical Science* S1 (2016), p. 6-9.
- [44]. VWGA-589(32), Band Gap Program, Operation manual, Jasco, April 2003.
- [45]. A.A. Radhakrishnan, B.B. Beena, Structural and optical adsorption analysis of CuO nano particles, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2(2) (2014), p. 158-161.
- [46]. Fizica solidului, Note de curs, Lectia 12 - Teoria de bandă. Diagrama de benzi, [http://solid.fizica.unibuc.ro/cursuri/solid\\_ro/C12\\_2011.pdf](http://solid.fizica.unibuc.ro/cursuri/solid_ro/C12_2011.pdf)
- [47]. S. Anuchai, S. Phanichphant, D. Tantraviwat, P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, B. Inceesungvorn, Low temperature preparation of oxygen-deficient tin dioxide nanocrystals and a role of oxygen vacancy in photocatalytic activity improvement, *Journal of Colloid and Interface Science*, 512 (2018), p. 105-114.
- [48]. M. Karmaoui, A.B. Jorge, et. al., One-step synthesis, structure, and band gap properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles made by a low temperature nonaqueous sol-gel technique, *ACS Omega*, 3(10) (2018), p. 13227-13238.
- [49]. Book: Introduction to Inorganic Chemistry, 10.5: Semiconductors - Band Gaps, Colors, Conductivity and Doping, <https://chem.libretexts.org/@go/page/183289?pdf>
- [50]. A. Razeghizadeh et. al., Growth and optical properties investigation of pure and Al-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures by sol-gel method, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 36(5) (2017), p. 1-8.
- [51]. D. Bahati et. al., Synthesis, characterization and electrochemical performance of chromium doped tin oxide, *Open Science Journal* 5(3) (2020), p. 1-10.
- [52]. M.S. Chen et. al., Sintering temperature-dependence on radiopacity of Bi<sub>(2-x)</sub> ZrxO<sub>(3+x/2)</sub> powders prepared by sol-gel process, *Materials (Basel)*, 11(9) (2018), p. 1685-1699.
- [53]. A.B. Bodade et al., Bioelectrode based chitosan-nano copper oxide for application to lipase biosensor, *Journal of Applied Pharmaceutical Research*, 5(1) (2017), p. 30-39.
- [54]. P. Vijayarshan et. al., Large scale synthesis of nickel oxide (NiO) by self propagated combustion reaction, *Mat. Sci. Res. India*, 14(1) (2017), p. 37-42.
- [55]. M. Mylarappa et. al., A facile hydrothermal recovery of nano sealed MnO<sub>2</sub> particle from waste batteries: An advanced material for electrochemical and environmental applications, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, 149 (2016), 012178.
- [56]. H.M. Alyass, R.S. Khder, Surface and catalytic properties of triflic acid supported zirconia: Effect of zirconia tetragonal phase, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 411 (2016), p. 138-145
- [57]. H. Xu, Z. Hai et. al., Synthesis and microwave absorption properties of core-shell structured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2015 (2015), 845983.
- [58]. M.V. Lungu ș.a., Raport științific și tehnic de etapă (RST) nr. 1/2020 (în extenso) la Ctr. 327 PED/2020.