

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 POR MOLIENDA
MECÁNICA Y SU INCORPORACIÓN EN UN SISTEMA A BASE DE SnO_2
COMO AGENTE DENSIFICADOR**

POR

ALDO ENRIQUE MARIÑO GÁMEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

DICIEMBRE, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 POR MOLIENDA
MECÁNICA Y SU INCORPORACIÓN EN UN SISTEMA A BASE DE SnO_2
COMO AGENTE DENSIFICADOR**

POR

ALDO ENRIQUE MARIÑO GÁMEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis obtención de nanopartículas de TiO_2 por molienda mecánica y su incorporación en un sistema a base de SnO_2 como agente densificador realizada por el alumno Aldo Enrique Mariño Gámez con número de matrícula 1556678 , sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología

El Comité de Tesis



Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez
Director



Dra. Marla Berenice Hernández Hernández
Co-Director

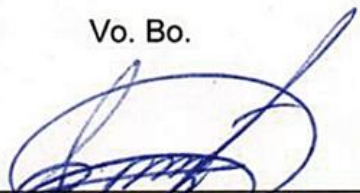


Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Revisor



Dr. Rene Fabián Cienfuegos Peláez
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



«No he sido sino un muchacho que juega a la orilla del mar, que se distrae de cuando en cuando al encontrar un pedrusco más liso o una concha más bella que las habituales, mientras el gran océano de la verdad se extendía ante mi aún por descubrir.»

-ISAAC NEWTON.

Dedicatoria

Dedico esta investigación a:

Mi única hermana, Erika, pues al no tener más hermanos, me resultó difícil darme cuenta de lo extraordinaria que es.

Mis padres, Enrique y Pilar, por haber compartido su vida conmigo, desde los momentos espléndidos, disparatados y alegres, hasta los serios.

Mis amigos, por permitirme aprender más de este mundo a su lado.

Esto es posible gracias a ustedes.

Agradecimientos institucionales

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA).

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado.

A la Incubadora de Nanotecnología en el Parque de Investigación e Innovación Tecnológica por abrirme las puertas y permitirme la estancia en sus instalaciones.

A la empresa Nanomateriales S.A de C.V. por el uso de sus instrumentos y el gran apoyo que me dio su equipo de trabajo.

Agradecimientos generales

Al Dr. Guillermo Acosta por su apoyo y enseñanza del proceso de molienda mecánica, el cual fue parte fundamental para el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Rene Cienfuegos por sus consejos y apoyo desinteresado.

A mi compañero Martín por su capacitación en la preparación del sistema cerámico, así como en la obtención de las imágenes SEM y desde luego su gran apoyo.

A mi compañero Daniel por su gran aporte a este trabajo al ayudar con los análisis por DRS.

Al Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez, por su sabiduría e interés, pues de él se originaba la motivación continua para lograr este esfuerzo científico, por lo que siempre le estaré agradecido.

A los alumnos y profesores investigadores de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por compartir su experiencia y conocimiento.

A mi comité tutorial conformado por: Dr. Josué Amilcar Martínez, Dr. Rene Fabián Cienfuegos Peláez y la Dra. Marla Berenice Hernández Hernández por sus correcciones y comentarios realizados a la presente tesis que dieron como resultado una mayor comprensión de los temas.

A José Luis Rosas y su esposa Rosario Castilla que con sus amables charlas, me animaron a abordar el viaje más espectacular de todos, la interminable búsqueda de comprenderlo todo.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a esto.

Gracias.

Resumen

El presente trabajo de tesis contiene una experimentación muy extensa, por lo que, para su mejor entendimiento, se tomó la decisión de dividirla en dos etapas. La primera etapa consistió en la obtención de nanopartículas del TiO_2 mediante la técnica molienda mecánica, posteriormente se caracterizaron y evaluaron por: Dispersión dinámica de luz (DDL); para determinar el tamaño de partícula, Difracción de rayos X (DRX); para identificar las fases y calcular el tamaño de cristal, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); para estudiar el aspecto morfológico y Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD); para obtener la energía de transición del ancho de banda prohibida. Mientras que la segunda etapa, abarco la incorporación de las nanopartículas del TiO_2 obtenidas previamente, para la conformación de sistemas cerámicos binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, con la finalidad de revelar un agente altamente densificador. Ahora bien, la intención con todo esto, es profundizar el estudio, sobre los efectos del agente densificador TiO_2 reducido a nanopartículas, en la modificación morfológica superficial del SnO_2 , que repercuten en su densidad relativa y porosidad. Por lo que, en esta segunda y última etapa, fue posible revelar el comportamiento del TiO_2 al ser incorporado al SnO_2 , en cuanto a su disminución de tamaño de partícula de 318 nm hasta 92.8 nm (media en volumen) como también de su concentración a 1, 5, 10 y 20 en % molar de TiO_2 . En esta etapa se obtuvieron: los difractogramas característicos de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$; para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra en su aspecto cualitativo como cuantitativo, los análisis de densidad por el principio de Arquímedes; para estudiar el cambio de la densidad relativa y con ello la porosidad y por último las fotomicrografías de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$; para observar la evolución del tamaño y crecimiento del grano.

La tesis, está constituida por capítulos para organizar de la mejor manera posible la información correspondiente a esta investigación.

En el primer capítulo, se presentan los antecedentes de la técnica molienda mecánica, la cual, fue utilizada en este trabajo, para la obtención de las nanopartículas y aquí también se incluyen: la justificación, hipótesis y objetivos de esta investigación.

El segundo capítulo, contiene: fundamentos teóricos relacionados a la mecanosíntesis desde sus orígenes hasta la actualidad, sistemas secuenciales que constituyen el proceso de molienda mecánica, elementos y parámetros de operación de la molienda. Como se expondrá en el desarrollo de este documento, es de gran importancia tener en cuenta estos conceptos generales, para la obtención de las nanopartículas. Por último, en este capítulo se introduce una explicación detallada sobre los principios de los conductores no

ómicos, se explica como está definido el varistor, su comportamiento eléctrico no óhmico y la influencia de los agentes densificadores en los varistores a base de SnO₂.

En cuanto al capítulo tercero, se explican cada una de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio y análisis de este trabajo, así como sus condiciones de operación, ya que como es sabido, el uso de una sola técnica, no es suficiente para obtener toda la información necesaria acerca de un material.

Una descripción detallada de cada uno de los pasos a seguir de todo lo que abarca la experimentación en el orden que ésta se desarrolló, se encuentra en el capítulo cuarto. En este capítulo, se incluye la información de los equipos de laboratorio que se usaron, así como las condiciones y variables de procesamiento.

En el capítulo cinco, se exponen los resultados obtenidos de los análisis y se hace una discusión extensa de cada uno, además, con la bibliografía de respaldo, se explican ciertos fenómenos encontrados que se presentaron conforme la experimentación se fue realizando.

En el capítulo sexto, se exhiben las conclusiones con los hallazgos obtenidos en la realización de esta investigación.

Y por último, en el capítulo séptimo, se exteriorizan algunas recomendaciones a tener en cuenta que aquí se consideraron, pueden ser de gran interés a proseguir investigando en un futuro.

Palabras claves— Varistor cerámico, Nanopartículas, Molienda mecánica, Sistema binario SnO₂-TiO₂, Agente densificador, DDL, MEB, DRX, ERD.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes	2
1.2	Justificación	3
1.3	Hipótesis	3
1.4	Objetivos	3
1.4.1	Objetivo general	3
1.4.2	Objetivos específicos	3
2	Fundamentos teóricos	4
2.1	Principios generales de la molienda mecánica	5
2.1.1	Mecanosíntesis	5
2.1.2	Sistema de dispersión	7
2.1.3	Sistema de separación	8
2.1.4	Cabina de molienda	9
2.2	Principios físicos del comportamiento varistor	10
2.2.1	Fundamentos físicos del comportamiento no óhmico	10
2.2.2	Respuesta eléctrica del varistor	12
2.2.3	Agentes densificadores para varistores a base de SnO ₂	14
3	Técnicas de caracterización y parámetros	15
3.1	Dispersión dinámica de luz (DDL)	16
3.2	Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD)	18
3.3	Medición de densidad y porosidad (Principio de Arquímedes)	21
3.4	Difracción de rayos X (DRX)	23
3.5	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	25
4	Procedimiento experimental	27
4.1	Obtención de las nanopartículas del TiO ₂	28
4.1.1	Materias primas	28
4.1.2	Preparación de las dispersiones del TiO ₂	28
4.1.3	Molienda de las dispersiones del TiO ₂	29
4.2	Conformación del sistema cerámico binario	30

4.2.1	Mezclado de los constituyentes	30
4.2.2	Secado y pulverización	32
4.2.3	Compactación y sinterización	33
5	Resultados y discusión.	35
5.1	Caracterización de las nanopartículas de TiO_2	36
5.1.1	Tamaño de las nanopartículas y sus parámetros de molienda	36
5.1.2	Análisis de la estructura cristalina y tamaño de cristal en las nanopartículas	39
5.1.3	Estudio de la morfología en las nanopartículas	42
5.1.4	Determinación de la energía en la banda prohibida de las nanopartículas	44
5.2	Caracterización de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	45
5.2.1	Análisis de la estructura cristalina de los sistemas binarios	45
5.2.2	Medición de la densidad y porosidad en los sistemas binarios	53
5.2.3	Estudio microestructural de los sistemas binarios	57
6	Conclusiones	62
7	Recomendaciones	64
	Bibliografía	65
A	Caracterización de las nanopartículas de TiO_2	74
A.1	Reflectancia de las nanopartículas de TiO_2	75
A.2	Micrografías de las nanopartículas de TiO_2 a magnificaciones de 2,500	76
B	Caracterización de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	77
B.1	Difractogramas de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	78
B.2	Micrografías de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ a magnificaciones de 5,000	79

Índice de tablas

Tabla 4.1.1	Porcentajes de materia prima para cada una de las moliendas del TiO ₂	28
Tabla 4.1.2	Parámetros de operación para la dispersión.	29
Tabla 4.1.3	Parámetros de operación para el molino.	30
Tabla 4.2.1	Masa de los componentes para el sistema binario (valores en gramos).	31
Tabla 5.1.1	Condiciones de la dispersión.	38
Tabla 5.1.2	Resultados de los análisis cuantitativos de fases del TiO ₂ a las 0, 2, 4, 8, 13 horas de molienda, por método de Rietveld. Donde se tiene: porcentaje de fases (%), posición del pico (θ) y bondad de ajuste (χ^2).	40
Tabla 5.2.1	Resultados de los análisis cuantitativos de fases de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO ₂ (sin molienda antes de sinterizar), por método de Rietveld. En la cual se muestra: Peso (%), constante de red (Å) y bondad de ajuste (χ^2).	46
Tabla 5.2.2	Resultados de los análisis cuantitativos de fases de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO ₂ (sin molienda después de sinterizar) por método de Rietveld. En la cual se muestra: Peso (%), constante de red (Å) y bondad de ajuste (χ^2).	46
Tabla 5.2.3	Resultados de los análisis cuantitativos de fases de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ con 20% molar de TiO ₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda sin sinterizar, por método de Rietveld. En la cual se muestra: Peso (%), constante de red (Å) y bondad de ajuste (χ^2).	51
Tabla 5.2.4	Valores de la densidad (μ) y su desviación estándar en los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ a 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO ₂ (sin molienda).	54
Tabla 5.2.5	Valores de la densidad (μ) y su desviación estándar en los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ con 20% molar de TiO ₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.	55
Tabla 5.2.6	Prueba <i>t</i> Student sobre una sola media (varianza desconocida) para los valores experimentales y teóricos.	56

Índice de figuras

Figura 2.1.1	Esquema de la fractura del material por las esferas colisionando.	5
Figura 2.1.2	Esferas de óxido de circonio (ZrO_2), tamaño promedio $100 \mu m$	6
Figura 2.1.3	Diagrama de un sistema de dispersión. a) Tanque de dispersión, b) Impacto del material con el disco giratorio.	7
Figura 2.1.4	Capas de la cabina del molino con pines agitadores (marca Netzsch modelo LMZ 10).	8
Figura 2.1.5	Cabina de molienda con terminación plana (marca Netzsch).	9
Figura 2.2.1	La corriente en un cierto conductor de cobre en función de la diferencia de potencial. Este conductor obedece la ley de Ohm.	10
Figura 2.2.2	La curva muestra como varía el voltaje entre las terminales del termistor al aumentar la corriente que lo atraviesa. Este conductor no obedece la ley de Ohm [41].	11
Figura 2.2.3	Esquema V-I, curva característica de un varistor idealizado. (a) Región de baja corriente, (b) Región de no lineal, (c) Región de alta corriente [45].	12
Figura 2.2.4	Mapeo (color) de los elementos Sn, Mn y O de los sistemas de varistores basados en SnO_2MnO mediante EED unido al MEB. (a) Micrografía típica del varistor basado en SnO_2MnO con precipitación parcial del Mn en la región límite del grano; (b) mapeo de Sn, indicando que la región precipitada es pobre en Sn, pero rica en (c) Mn y (d) oxígeno [53].	14
Figura 3.1.1	Esquema de la configuración instrumental característica de un equipo DDL [54].	17
Figura 3.2.1	Representación esquemática de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración [64].	18
Figura 3.2.2	La aproximación Schuster-Kubelka-Munk en la espectroscopia de reflectancia difusa. Los flujos de luz incidente y remitida se aproximan por dos recorridos opuestos, perpendiculares a la superficie de la barrera de la muestra infinitamente gruesa (Marcel Dekker, Copyright 1984).	20
Figura 3.4.1	Representación de un frente de onda en fase y en desfase: a) frente de onda en fase por lo tanto incide en los planos de átomos para salir difractado y b) frente de onda desfasado por lo tanto la difracción es nula.	24
Figura 3.5.1	Esquema del microscopio electrónico de barrido [76].	25
Figura 4.1.1	Elementos de la instrumentación utilizados para la dispersión (equipo marca Camframo modelo BDC1850).	28

Figura 4.1.2 Molino mecánico (marca Netzsch modelo LMZ 10).	29
Figura 4.2.1 Balanza analítica (marca Ohaus modelo Voyager Pro).	30
Figura 4.2.2 Instrumentación de mezclado: a) molino micro planetario (marca Fritsch modelo Pulverisette 7) y b) contenedor y esferas de ágata.	31
Figura 4.2.3 Plancha digital utilizada para secar las muestras (marca Scilogex modelo MS7-H550-S).	32
Figura 4.2.4 Mortero de ágata utilizado para pulverizar las muestras.	32
Figura 4.2.5 Equipo utilizado para la compactación de los polvos: a) prensa (marca Hengyl modelo CHY-12T) y b) molde.	33
Figura 4.2.6 Muestras colocadas sobre polvo de SnO ₂ dentro de un crisol de alúmina.	33
Figura 4.2.7 Horno utilizado para la sinterización (marca Nabertherm modelo R 50/250/12).	34
Figura 4.2.8 Ciclo térmico utilizado para la sinterización de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂	34
Figura 5.1.1 Análisis del tamaño de partícula de TiO ₂ medido por dispersión dinámica de luz (DDL), mostrando una tendencia clara en la disminución del tamaño de nanopartícula (media en volumen) en relación al aumento del tiempo de molienda.	36
Figura 5.1.2 Parámetros de velocidad angular (rpm) empleados por el molino mecánico.	37
Figura 5.1.3 Análisis de gasto energético requerido por el molino mecánico.	38
Figura 5.1.4 Difractogramas de Rayos X del TiO ₂ a las 0, 2, 4, 8, 13 horas de molienda, con los picos característicos identificados de las fases a las 0 horas (sin molienda) señalados con la letra “A” para la anatasa y “R” para el rutilo.	39
Figura 5.1.5 Gráfico de DRX que muestra una disminución las intensidades máximas en el pico (110) del TiO ₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.	40
Figura 5.1.6 Tamaño de cristalito por DRX y tamaño de partícula por DLS para el TiO ₂ a diferentes tiempos de molienda	41
Figura 5.1.7 Microestructura del a) TiO ₂ y b) SnO ₂ sin molienda por microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones.	42
Figura 5.1.8 Microestructura del TiO ₂ sinterizado a: a) 2, b) 4, c) 8 y d) 13 horas de molienda por microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones.	43
Figura 5.1.9 Borde de absorción de las nanopartículas de TiO ₂ rutilo, para transición indirecta, calculada mediante el método de Kubelka-Munk a temperatura ambiente.	44
Figura 5.2.1 Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO ₂ (sin molienda antes de sinterizar).	45
Figura 5.2.2 Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO ₂ (sin molienda después de sinterizar).	47
Figura 5.2.3 Difractograma de rayos X enfocado en el pico principal de los sistemas binarios sinterizados presentando un desplazamiento hacia ángulos altos a medida que se aumenta la concentración de TiO ₂	48

Figura 5.2.4 Diagrama de fase del sistema binario SnO ₂ -TiO ₂ adaptado y modificado del trabajo de Padurrow y colaboradores [102].	49
Figura 5.2.5 Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ con 20 % molar de TiO ₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda sin sinterizar.	50
Figura 5.2.6 Medición de la densidad (Principio de Arquímedes) y de la porosidad en los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO ₂ (sin molienda).	53
Figura 5.2.7 Medición de la densidad (Método de Arquímedes) y de la porosidad en los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ con 20 % molar de TiO ₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.	55
Figura 5.2.8 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario SnO ₂ -TiO ₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO ₂ sin molienda.	57
Figura 5.2.9 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario SnO ₂ -TiO ₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO ₂ obtenido a dos horas de molienda.	58
Figura 5.2.10 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario SnO ₂ -TiO ₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO ₂ obtenido a cuatro horas de molienda.	59
Figura 5.2.11 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario SnO ₂ -TiO ₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO ₂ obtenido a ocho horas de molienda.	60
Figura 5.2.12 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario SnO ₂ -TiO ₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO ₂ obtenido a trece horas de molienda.	61
Figura A.1.1 Reflectancia de las nanopartículas de TiO ₂ a: 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda	75
Figura A.2.1 Microestructura del TiO ₂ sinterizado a: a) 2, b) 4, c) 8 y d) 13 horas de molienda por microscopía electrónica de barrido a 2,500 magnificaciones.	76
Figura B.1.1 Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ con: 1, 5, 10 y 20 en % molar de TiO ₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda sin sinterizar.	78
Figura B.2.1 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 5,000 magnificaciones para los sistemas binarios SnO ₂ -TiO ₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO ₂ obtenido a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.	79

Capítulo 1

Introducción

La rama de la ciencia que estudia el comportamiento de materiales con al menos una de sus dimensiones por debajo de 100 nm, es conocida como nanociencia o nanotecnología, aludiendo aquella con enfoque en el dominio, creación e innovación de técnicas para su manipulación. Pues bien, la intención de la nanociencia toma carácter en diseñar materiales avanzados, que logren mejorar las capacidades de los ya existentes [1], ya que una gran parte de las necesidades actuales se derivan principalmente del frenético desarrollo de un mundo dominado por la tecnología, que nos muestra una gran tendencia en adquirir dispositivos cada vez más pequeños y más potentes.

Lo cierto es que la mayoría de los instrumentos que se usan en la actualidad y por consiguiente una buena parte del carácter de nuestra civilización tecnológica, dependen de manera fundamental de energía eléctrica, por lo tanto, son susceptibles a las problemáticas que traiga consigo, por ejemplo, las sobre tensiones transitorias que se pudieran presentar al momento de la operación de dicho aparato, que suelen suceder de manera inesperada a raíz de algún fenómeno atmosférico y que inevitablemente dañaría la funcionalidad del mismo. Ante esta eventualidad, normalmente se emplean resistores no lineales, ya que, debido a su comportamiento no óhmico, son capaces de limitar los picos de voltaje fluctuantes en cualquier equipo, haciendo posible la subsistencia de estos.

Los resistores no óhmicos que frecuentemente se usan en la actualidad, son los varistores cerámicos (resistores variables), gracias al trabajo del autor Matsuoka en 1971 [2,3], el cual, sentó las bases de este elemento electrónico, remplazando a los rectificadores de SiC que se usaban en ese entonces, por varistores basados en composiciones de ZnO, particularmente porque presentaba mejoras en el procesamiento [4].

No obstante, como la tecnología se inclina a miniaturizar cada vez más los dispositivos electrónicos, en consecuencia, el varistor desactualizado termina siendo inservible, por consiguiente, el objetivo principal de este trabajo, es proseguir desarrollando este elemento electrónico mediante nanotecnología, pues, la intención es obtener diferentes distribuciones de tamaño de nanopartículas de TiO₂, por la técnica molien-da mecánica de alta energía, donde posteriormente serán caracterizadas y evaluadas. Después, se hará un sistema binario SnO₂-TiO₂ incorporando las diferentes distribuciones de nanopartículas de TiO₂ obteni-

das, con la finalidad de que su conglomerado, revele mejores características y propiedades. En definitiva, se caracterizarán los diversos sistemas obtenidos por las técnicas correspondientes, para analizar si se ha cumplido con los objetivos y sentado esto, salir al encuentro de exteriorizar estos hallazgos dirigidos al diseño de un varistor que deslumbre mayores ventajas ante las exigencias de la evolución tecnológica.

1.1. Antecedentes

Los primeros varistores, se diseñaron como sistemas cerámicos a base de SiC [5, 6], y más tarde para ser reemplazados por ZnO, los cuales mostraban una mejor forma de procesamiento, en relación con los estudios realizados por el autor Matsuoka a mediados de 1971 [2] y [3].

Además, este varistor posee un voltaje de interrupción que supera los 1000 V/mm, así como también, un alto coeficiente no lineal de 50, por lo que hasta ahora, esta cerámica se ha utilizado más ampliamente para campos de altas tensiones. Sin embargo, el constante progreso en tecnología, trajo consigo la reducción de muchos componentes electrónicos, a tal grado, que las necesidades del mercado emigraron en búsqueda de obtener varistores con la capacidad de proteger equipos integrados de menor voltaje [7].

Por lo que en 1982, se reportó un importante estudio, realizado por Yan y Rhodes [8], destacando un nuevo varistor hecho de TiO₂ dopado con (Nb, Ba), el cual, resultó capaz de operar a voltajes relativamente bajos, oscilando entre 1 a 20 V y un α de 3 a 7, haciendo así posible su utilidad, aunque presentaba una desventaja, pues este, requería de una atmósfera oxidante durante el enfriamiento [9].

Esto condujo más tarde que los autores Yang y Wu publicaran un análisis de una cerámica de TiO₂ dopada con (Ba, Bi, Nb) obteniendo un α de 0 a 9.5 así como un voltaje de 0.8 V, el cual, prescindía de una atmósfera oxidante [10], de este modo la investigación concerniente a las cerámicas de varistor con enfoque a bajos voltajes, continuó hasta la actualidad, constatando la posibilidad de obtener nuevas conformaciones con diversidad de óxidos como, Ta₂O₅ [11], WO₃ [12, 13], SrTiO₃ [14, 15], y SnO₂ [16–18], que demostraron apropiadas propiedades físicas y eléctricas con características micro estructurales favorables.

Con todo esto, gracias al desarrollo de estos hechos a fin de conseguir mejores sistemas cerámicos enfocados a bajos voltajes, una extensa colectividad científica ha direccionado su interés sobre el funcionamiento del SnO₂ [19–23], puesto que el atractivo que este óxido irradia aplicable a varistores, se desvanece en una gran diversidad de fenómenos aun por explorar y en lo que respecta a este trabajo, la investigación se acentúa en analizar la evolución de la porosidad al incorporar nanopartículas de TiO₂, abrigando la esperanza de que en un futuro, estos resultados revelen un agente densificador deseable en la modificación de las propiedades consustanciales del SnO₂ aplicable a varistores.

1.2. Justificación

La relevancia sujeta a esta investigación, es la fundamental contribución de hallazgos científicos, que revelen un nuevo progreso en la obtención de un agente densificador constituido por nanopartículas de TiO_2 , que permita atisbar un futuro prometedor como constituyente de sistemas a base de SnO_2 aplicable en varistores, mediante una técnica de fabricación nanotecnológica, que brinda una capacidad de producción elevada y garantiza reproducibilidad, ahorrando costes adicionales ante las exigencias tecnológicas e industriales.

1.3. Hipótesis

La reducción de tamaño micro del TiO_2 a nanopartículas, se especula debería presentar aumento en el porcentaje de densidad relativa y como consecuencia de ello, una disminución de la porosidad del sistema binario SnO_2 - TiO_2 .

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

El propósito fundamental de esta investigación, es desarrollar un agente densificador en relación con la reducción de tamaño del TiO_2 a nanopartículas, que al ser incorporado en el SnO_2 altamente poroso, pueda conglomerar un sistema binario SnO_2 - TiO_2 con reducida porosidad.

1.4.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos que contribuirán a desarrollar el *objetivo general* del trabajo son los siguientes:

- Obtener diferentes distribuciones de tamaño de nanopartículas (<100 nm) del TiO_2 , por molienda mecánica.
- Determinar el tamaño de cristal, tamaño de partícula y energía de banda prohibida de las nanopartículas.
- Estudiar el aspecto morfológico que tienen las nanopartículas obtenidas.
- Incorporar al SnO_2 cada una de las diferentes distribuciones de tamaño de nanopartículas del TiO_2 obtenidas para conformar diferentes sistemas binarios SnO_2 - TiO_2 .
- Evaluar la evolución en la modificación superficial que tiene el sistema binario al reducir el TiO_2 a tamaños nanométricos.
- Analizar el efecto de incorporar las diferentes distribuciones de tamaño de nanopartículas del TiO_2 al SnO_2 en cuanto a la densificación y porosidad.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

El propósito que tiene este capítulo, no es otro, que el de equipar al interesado de forma concreta con los *Principios generales de la molienda mecánica*, así como también, con los *Principios físicos del comportamiento varistor*. De antemano estimamos necesario hacer constatar, que encaminados a ésta finalidad, no será posible explicar y demostrar con entero rigor todos los conceptos que sobre la marcha se nos vayan presentando. Sin embargo, el objetivo esencial que irradia este capítulo, es el de suministrar lo necesario para tener la capacidad de flotar en este océano, aspirando así, sembrar curiosidad sobre el lector y atisbar que a un futuro cercano, despierte en él, un deseo ardiente de explorar a mayor profundidad los conocimientos que aquí adquiera.

2.1. Principios generales de la molienda mecánica

2.1.1. Mecanosíntesis

A mediados de 1970 se publicó un trabajo del autor Jhon S. Benjamin, el cual presentaba un nuevo proceso llamado *aleación mecánica*, capaz de obtener diversas aleaciones compuestas de partículas que conservaban homogeneidad, así como, una estructura interna uniformemente dispersa, su primer uso fue una superaleación compleja de base níquel, constituida por una mezcla de óxido de itrio y la fase gama prime (γ) [24]. En la actualidad se dispone de una gran variedad de técnicas de fabricación, pero las más atractivas y de suma importancia para las industrias que fabrican nanomateriales, son naturalmente las que tienen la capacidad de poder generar grandes volúmenes de nanopartículas de manera rentable.

Por lo cual, el principal método comercial de fabricación de nanometales y nanocerámicos coincidiendo con el desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica (CMM), son los procesos basados en la molienda y que incluso pueden conseguir aleaciones mecánicas de complicada obtención, a comparación de otros métodos. Así pues, el molino de bolas es una de las herramientas dentro de la clasificación *arriba hacia abajo* más sobresalientes en la nanotecnología, usada para preparar un amplio espectro de nanomateriales, ya que logra trabajar los materiales en su forma gruesa hasta la obtención de nanocristales, nanopartículas, nanocompuestos, y así, una abundante cantidad de complejos materiales avanzados que podemos mencionar. Debido a que la molienda mecánica producida por este sistema, propicia la reducción del tamaño de partículas al grado de tener una finura final deseada [25] y [26].

Si bien, todo el proceso de obtención del material a reducir radica dentro del molino, que al encontrarse en movimiento rotacional, generado por un motor eléctrico, ocasiona que las esferas debidamente introducidas, así como el material también adquieran movimiento, lo que a su vez suscita colisiones entre ellos a altas velocidades.

Estas colisiones provocan que el material se fragmente cada vez que las esferas tengan interacción con este [27], como se observa en la figura 2.1.1.

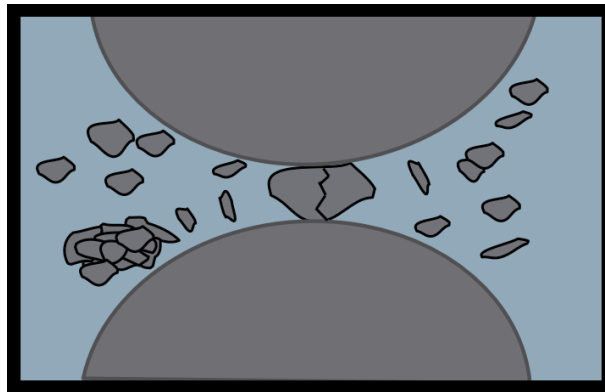


Figura 2.1.1: Esquema de la fractura del material por las esferas colisionando.

Una de las cosas más importantes del proceso de molienda, son los parámetros que repercuten en el tamaño de las partículas como: el tiempo de molienda, la velocidad angular del molino, el diámetro de las esferas, la cantidad de esferas, el material de las esferas, el material del contenedor, el material a modificar y la temperatura. Por conveniencia en la experimentación, normalmente se modifican los parámetros más simples y rentables de manipular como la velocidad y el tiempo de molienda.

En la figura 2.1.2 se exhibe como se ven las esferas del molino que se utilizan en este trabajo con un tamaño promedio de $100\ \mu\text{m}$, las cuales, en este caso en particular, son de óxido de circonio (ZrO_2). Esta foto fue obtenida en el Laboratorio de Incubadora de Nanotecnología del *Instituto de Innovación y Transferencia de Tecnología* de Nuevo León.



Figura 2.1.2: Esferas de óxido de circonio (ZrO_2), tamaño promedio $100\ \mu\text{m}$.

2.1.2. Sistema de dispersión

Una vez que se ha elegido la técnica a emplear, en este caso molienda mecánica, o bien cualquier otra que pudiera ser con la finalidad de obtener nanopartículas, de antemano una de las consideraciones a tener en cuenta, son los efectos de las fuerzas intermoleculares de van der Waals, que se presentan sin importar la técnica empleada tan pronto como el tamaño de las partículas empieza a disminuir, comúnmente por debajo de 100 nm. Pues bien, las aglomeraciones son hechos muy bien conocidos que tratan de evitarse siempre que es posible, por tal motivo, la técnica de molienda mecánica, ha sido cuidadosamente elegida, puesto que la compone un mecanismo encargado de mantener en constante separación las partículas de su tendencia a unirse, localmente conocido como sistema de dispersión, en la figura 2.1.3 se muestra un esquema de este mecanismo.

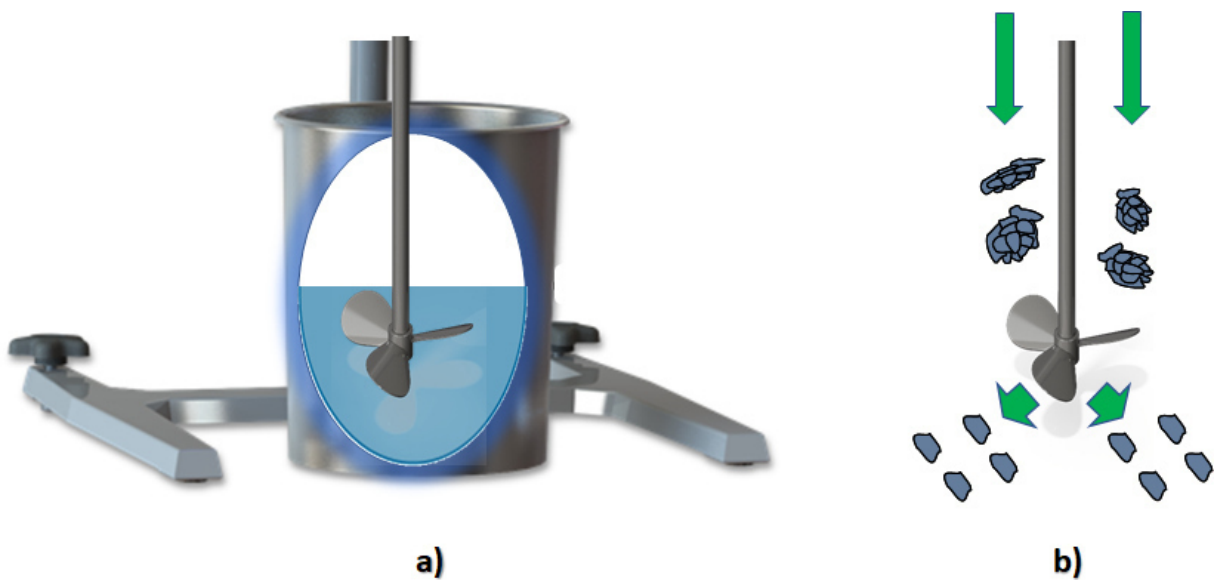


Figura 2.1.3: Diagrama de un sistema de dispersión. a) Tanque de dispersión, b) Impacto del material con el disco giratorio.

El sistema de dispersión comúnmente acoplado en el molino, contiene un disco giratorio con velocidades de hasta 1000 rpm, apto de generar fuerzas cortantes con la capacidad de separar las aglomeraciones al momento de existir contacto. En él se introduce un agente dispersante, normalmente agua, para después cuidadosamente vertir el material a moler.

Con la finalidad de hacer este proceso más eficiente se agregan agentes dispersantes conforme se va necesitando. El mecanismo de dispersión revoluciona a grandes velocidades suscitando fuertes impactos del material con el disco giratorio y las paredes en el interior de la cabina. Por lo tanto, los aglomerados se deshacen debido a los esfuerzos cortantes entre las partículas del material [28].

2.1.3. Sistema de separación

Cuando se ha conseguido refinar el material con el tamaño de partícula deseado, se somete la mezcla a un proceso de separación, donde el material es descargado de la cabina mientras que es separado del medio abrasivo. Existe una variedad de sistemas de separación dependiendo del fabricante, como: cilindro rotatorio con abertura, cribas de diferentes materiales, rotores clasificadores, entre otros.

En el caso del molino utilizado en este trabajo, el sistema de separación es un cilindro rotacional con una abertura longitudinal, el cual está localizado entre un cilindro exterior y uno interior, ambos estacionarios. Se logra la separación de los cuerpos de molienda debido a que la abertura longitudinal es de menor tamaño que el diámetro de estos, manteniéndolos de este modo en el interior de la cámara. Además, este diseño se complementa con una malla de filtrado estacionaria localizada en el interior central de la cabina de molienda. Esta malla está diversamente agujereada y con menores tamaños de orificios que los cuerpos de molienda, de esta forma el material refinado mezclado con el medio abrasivo, pasa hacia el exterior y mantiene los sólidos no deseados en el interior. La figura 2.1.4 muestra una representación de las diferentes capas que componen el sistema de separación.

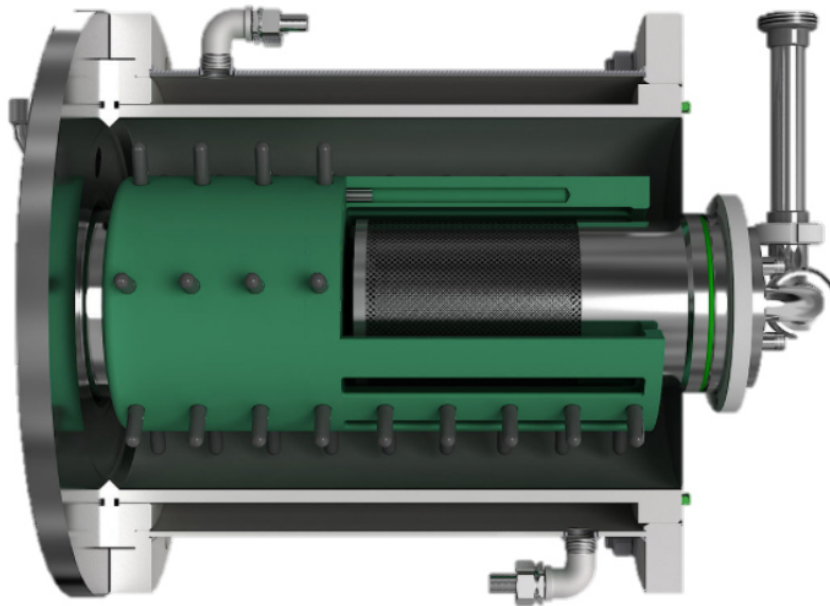


Figura 2.1.4: Capas de la cabina del molino con pines agitadores (marca Netzsch modelo LMZ 10).

Por otro lado, la relación de tamaño que debe tener el medio abrasivo en contraste al material ultrafinado, que se ha establecido como regla [29], es que el tamaño final medio de las nanopartículas (D_{50}) debe ser aproximadamente $1/1,000$ del diámetro de los cuerpos de molienda. Por lo tanto, si en este trabajo se tiene la intención de obtener nanopartículas a un tamaño medio de ~ 100 nm, los cuerpos de molienda deberán ser de $100 \mu\text{m}$ de diámetro.

2.1.4. Cabina de molienda

Uno de los aspectos de gran importancia a considerar, es el material del que está hecho el recipiente de molienda (cabina, vial, frasco o contenedor, son algunos de los otros términos utilizados), puesto que los impactos, sobre todo por el medio abrasivo en las paredes internas del contenedor, pueden ocasionar que parte del material del que está hecho el contenedor se desprenda y con ello llegando a influir en el polvo o alterar su química. Por lo que, si se tiene que el material del contenedor de molienda es diferente a la del polvo, entonces el polvo puede estar contaminado con este material.

En cambio, si material del que fue hecho el contenedor es el mismo que el polvo, el resultado será que la química puede ser alterada a excepción de que se tomen las precauciones apropiadas para compensar la cantidad extra del material que se ha infiltrado en el polvo.

Acero endurecido, acero al cromo endurecido, acero herramental, acero templado, acero inoxidable, acero para rodamientos y acero revestido de WC [30] son algunos tipos de materiales más comunes utilizados para hacer contenedores de molienda. Otros materiales como: cobre [31], ágata [32,33], titanio [34], zafiro [35,36] y CuBe [37–39], por mencionar algunos, se utilizan para ciertos propósitos más especializados.

Además, la forma del contenedor, especialmente el diseño interno, también parece influir en la molienda. En otra investigación [40] se encontró que contenedores con terminación plana, en comparación con los de terminación redonda, favorecen en tasas significativamente más altas, el amalgamiento de los compuestos. En la figura 2.1.5 se muestra una fotografía de una cabina con terminación plana marca NETZSCH.



Figura 2.1.5: Cabina de molienda con terminación plana (marca Netzsch).

2.2. Principios físicos del comportamiento varistor

2.2.1. Fundamentos físicos del comportamiento no óhmico

Si se aplica un diferencial de potencial entre los extremos de un alambre de cobre de cierta longitud y se mide la corriente I en función del voltaje V , se puede hacer un gráfico como se representa en la figura 2.2.1. La línea recta resultante de este gráfico, quiere decir que la resistencia es la misma cualquiera que sea el voltaje aplicado para medir la resistencia. Este resultado se conoce como la ley de Ohm, que es válido para los conductores metálicos.

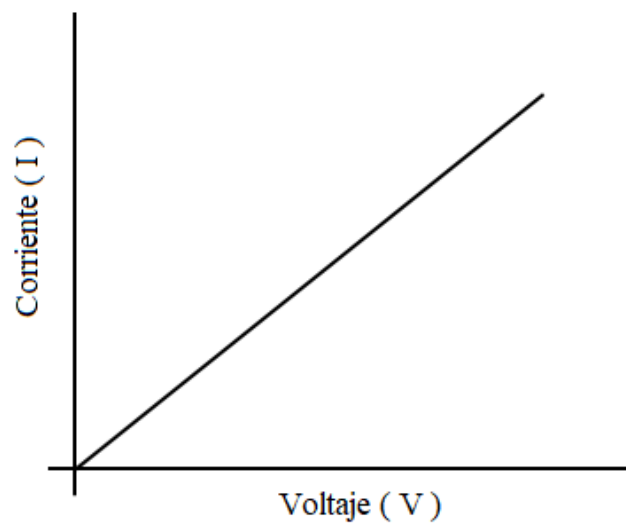


Figura 2.2.1: La corriente en un cierto conductor de cobre en función de la diferencia de potencial. Este conductor obedece la ley de Ohm.

La relación típica de la ley de Ohm se puede expresar como:

$$V = IR. \quad (2.1)$$

Donde V es el voltaje I es la corriente y R es la resistencia al paso de la corriente. La resistencia R es una característica de los materiales que componen el circuito:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A}. \quad (2.2)$$

Donde l es la longitud (cm) del conductor, A es el área transversal (cm²) del mismo, ρ es la *resistividad eléctrica* ($\Omega \cdot \text{cm}$), y σ , que es el recíproco de ρ , es la *conductividad eléctrica* ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Una segunda forma de la ley de Ohm se obtiene combinando las ecuaciones 2.1 y 2.2:

$$V = IR = \frac{Il}{\sigma A}, \quad \text{o bien} \quad \frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l}. \quad (2.3)$$

Si se define I/A como la *densidad de corriente* J (A/cm²) y V/l como el campo eléctrico ε (V/cm), entonces:

$$J = \sigma \varepsilon. \quad (2.4)$$

Sin embargo, no todos los conductores obedecen la ley de Ohm. La figura 2.2.2 por ejemplo muestra una gráfica V-I para un *termistor*. Se trata de un semiconductor. La gráfica no es recta y la resistencia depende del voltaje usado para medirla [41].

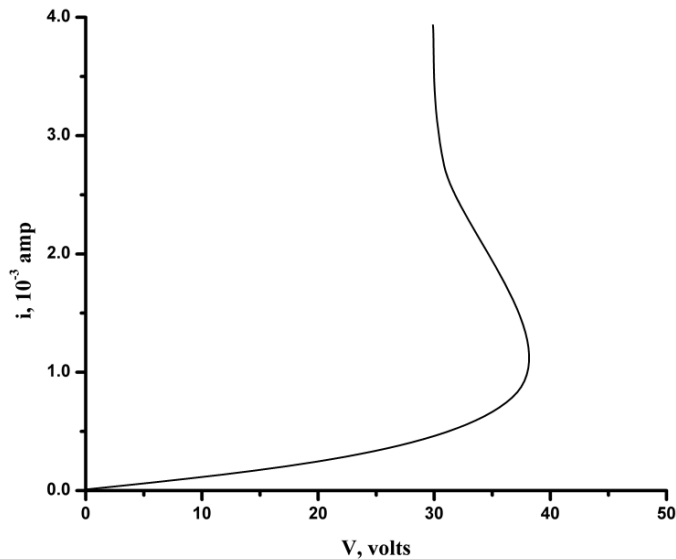


Figura 2.2.2: La curva muestra como varía el voltaje entre las terminales del termistor al aumentar la corriente que lo atraviesa. Este conductor no obedece la ley de Ohm [41].

La mayoría de nuestra electrónica moderna o aparatos tecnológicos actuales, dependen de gran medida del hecho de que muchos conductores tales como los termistores, tubos al vacío, los rectificadores de cristal, transistores y demás, no obedezcan la ley de Ohm al igual que el varistor. Pues, cada de estos conductores que se mencionó y faltó por mencionar e incluido el varistor, funcionan de manera específica para que en conjunto en un circuito integrado, logren que los aparatos electrónicos operen y hagan lo que hacen. Así pues, el comportamiento eléctrico específico del varistor, se abarcará más adelante, para tener un mejor entendimiento de como funciona este dispositivo, que es de gran relevancia en este trabajo.

2.2.2. Respuesta eléctrica del varistor

El varistor es una resistencia sensible a las fluctuaciones transitorias de voltaje [42] y [43], pues se trata de un semiconductor donde la característica con mayor notoriedad, se exhibe en su curva típica V-I, la cual, no obedece el enunciado de Ohm, de hecho, por esto mismo es que se emplea como un mecanismo de protección en sobre tensiones, ya que actúa limitando el voltaje circundante en una gran diversidad de dispositivos electrónicos, desde los que operan con pequeños voltios, hasta redes de distribución de energía eléctrica de decenas de kilovoltios, garantizando así, la supervivencia de todos los componentes electrónicos [44].

Para tener una mejor comprensión de esta propiedad peculiar del varistor, se ilustra la gráfica V-I en la figura. 2.2.3 obtenida del trabajo de S. C. Pillai [45]. Este gráfico es bastante revelador en cuanto a las características principales de un varistor, en él se puede ver la clasificación de tres regiones; baja corriente, región de operación no óhmica y región de alta corriente.

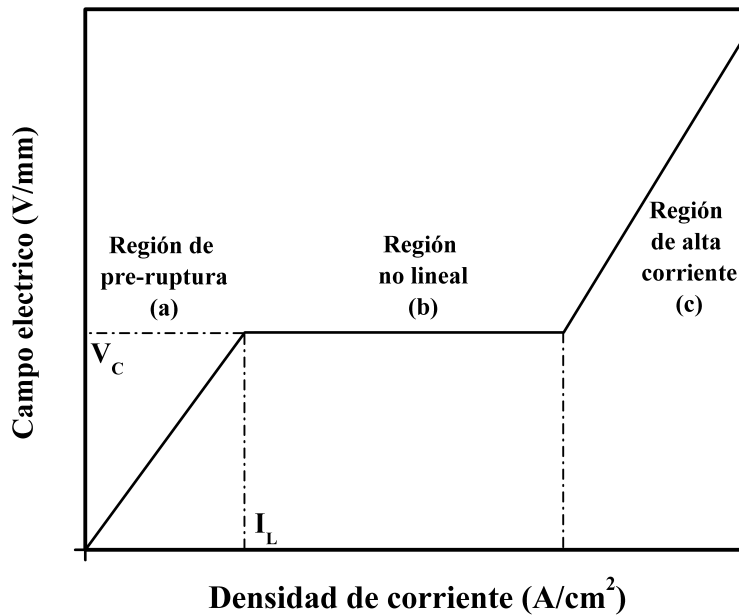


Figura 2.2.3: Esquema V-I, curva característica de un varistor idealizado. (a) Región de baja corriente, (b) Región de no lineal, (c) Región de alta corriente [45].

Región de baja corriente

En esta región se tiene normalmente tensiones superiores a 10^{-4} amp-cm⁻², la curva aquí presenta comportamiento óhmico con una resistividad muy alta, aproximadamente 10^{10} Ω-cm⁻² para un varistor normal de ZnO, por lo tanto, a lo largo de esta región se considera como un circuito abierto.

Región de operación no óhmica

Esta zona es la parte de acción más importante de un varistor, aquí se muestra una curva no lineal, pues el voltaje permanece constante para una gran variación en la corriente, esta región está caracterizada por la relación:

$$I = C(V)^\alpha. \quad (2.5)$$

De esta relación la C es una constante del material, α representa el gradiente de no-linealidad y se considera el parámetro más significativo para la acción del varistor. Este se puede determinar a partir de la fórmula:

$$\alpha = \log(I_2/I_1)/\log(V_2/V_1). \quad (2.6)$$

Donde, V_1 y V_2 son voltajes en las corrientes I_1 e I_2 . Cuanto mayor sea el gradiente de no-linealidad mejor será el rendimiento del varistor.

Región de alta corriente

En esta región el varistor se acerca a un corto circuito, el rango de corriente aquí es mayor a 100 amp-cm⁻², esta zona expresa comportamiento lineal muy parecida a la región de baja corriente.

En resumen a partir de la argumentación precedente, los parámetros que nos permiten determinar las propiedades más deseables del varistor son; un alto coeficiente no lineal (α), un bajo valor de corriente de fuga (I_L), una calificación aceptable de voltaje no lineal (V_c), una larga vida de varistor, una capacidad de absorción de alta energía, y un voltaje de interrupción (V_f). Donde este último nos indica el punto que delimita el comportamiento resistivo y conductivo del dispositivo [44, 45].

2.2.3. Agentes densificadores para varistores a base de SnO_2

Un extenso estudio hecho por I. Safaee [46], sobre varistores a base de SnO_2 , concluyeron que es un semiconductor tipo n similar al ZnO y al TiO_2 pero con el inconveniente, de que el SnO_2 presenta problemas de densificación tras el proceso de sinterización en ausencia de aditivos. Debido a este problema, es necesario introducir en el sistema cerámico agentes densificadores con elementos de baja valencia como: Co^{2+} [47, 48], Zn^{2+} [49, 50], Mn^{2+} [51], CuO [52] entre otros, para promover así la formación de vacancias de oxígeno y la provisión de un aumento adicional del coeficiente de difusión de los iones en varistores de SnO_2 .

Los agentes densificadores tienen iones más grandes e insolubles que se segregan en las fronteras de grano del SnO_2 , lo cual, causa la densificación mediante la generación de vacancias de oxígeno. En este estudio, se empleó TiO_2 como agente densificador para este propósito.

Un trabajo sobre el desarrollo de agentes densificadores en los límites de los granos dentro de un sistema a base de SnO_2 , bastante interesante que podemos citar, es el de P. Bueno [53], en el cual se examina este comportamiento en asociación con una fase de precipitación de MnO localizadas en las fronteras de grano de un sistema SnO_2MnO , por medio de un microanálisis de espectrometría de energía dispersiva (EED) unida a un microscopio electrónico de barrido (MEB), donde se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 2.2.4. El mapeo del elemento oxígeno por EED unido a MEB muestra que en los bordes del grano es más rico el oxígeno que en el grano.

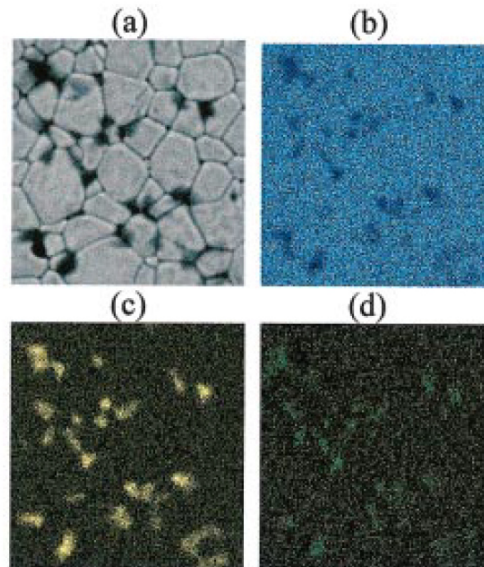


Figura 2.2.4: Mapeo (color) de los elementos Sn, Mn y O de los sistemas de varistores basados en SnO_2MnO mediante EED unido al MEB. (a) Micrografía típica del varistor basado en SnO_2MnO con precipitación parcial del Mn en la región límite del grano; (b) mapeo de Sn, indicando que la región precipitada es pobre en Sn, pero rica en (c) Mn y (d) oxígeno [53].

Capítulo 3

Técnicas de caracterización y parámetros

En este capítulo, se explica cada una de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio y análisis de este trabajo, así como sus condiciones de operación. Se utilizó una diversidad de técnicas para el análisis de esta investigación, pues como es sabido, el uso de una sola técnica no es suficiente para obtener toda la información necesaria acerca de un material. A continuación, en este capítulo se explicarán las técnicas: Dispersión dinámica de luz (DDL), Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD), los análisis de densidad por el principio de Arquímedes, Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3.1. Dispersión dinámica de luz (DDL)

Una de las técnicas analíticas encargadas de medir los tamaños de partícula así como sondear la dinámica de soluciones de gran eficacia es la dispersión dinámica de luz (DDL), o también conocida como espectroscopia de correlación de fotones (ECF) y dispersión de luz casi elástica (DLCE). Con esta técnica es posible determinar tamaños de partículas que van desde unos cuantos nanómetros hasta partículas de mayor tamaño que pueden llegar a medir $5 \mu\text{m}$.

Normalmente cuando se requiere hacer un análisis DDL típico de una muestra, el primer paso es asegurarse de tener la muestra bien dispersa, para lograr esto comúnmente se utiliza un medio de suspensión en el que las partículas son insolubles y la concentración permanece homogénea, con una mayor uniformidad en tamaños. La medición se debe registrar con la intención de aplicar la relación Stokes-Einstein para determinar el diámetro hidrodinámico d_h , en donde la partícula se considera como esférica (Ec. 3.1):

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D_T}. \quad (3.1)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del medio, mientras que el coeficiente de difusión translacional D_T se calcula con la (Ec. 3.2):

$$\tau = D_T q^2. \quad (3.2)$$

La constante de tiempo τ posee un decrecimiento exponencial relacionado estrechamente con el coeficiente de difusión translacional dado por sentado la forma de la partícula como esférica y por lo tanto las partículas se comportan isotrópicamente con movimiento Browniano. Aquí, q se refiere al módulo del vector dispersión y se obtiene de la siguiente relación (Ec. 3.3):

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (3.3)$$

Donde el índice de refracción perteneciente al medio en suspensión viene representado por n , y el ángulo de dispersión por θ y la longitud de onda de la radiación láser por λ . El medio de suspensión es importante, ya que se encarga de tener la muestra bien dispersa y debido a que las partículas son insolubles la concentración se mantiene homogénea, provocando una mayor uniformidad en tamaños. Para una mejor dispersión de la muestra en el medio de suspensión, se suele agitar suavemente y en ocasiones con agitación de ultrasonido, un exceso de agitación causa aglutinación en ciertos materiales o pudiera producir partículas fracturadas. Por otro lado, se deben filtrar con cuidado los solventes para prevenir partículas de polvo y otros contaminantes que pueden causar dispersión. Para el presente trabajo los análisis fueron realizados con un sistema de medición Microtrac modelo Zetatrac, con H_2O desionizada como medio de suspensión correspondiente a un índice de refracción $n = 1.33$ y para el material analizado TiO_2 $n = 2.55$.

Un sistema de medición DDL está compuesto por una fuente láser, una celda de muestra, un fotodetector y una computadora con un autocorrelacionador. La figura 3.1.1 ilustra un esquema representativo de la instrumentación DDL.

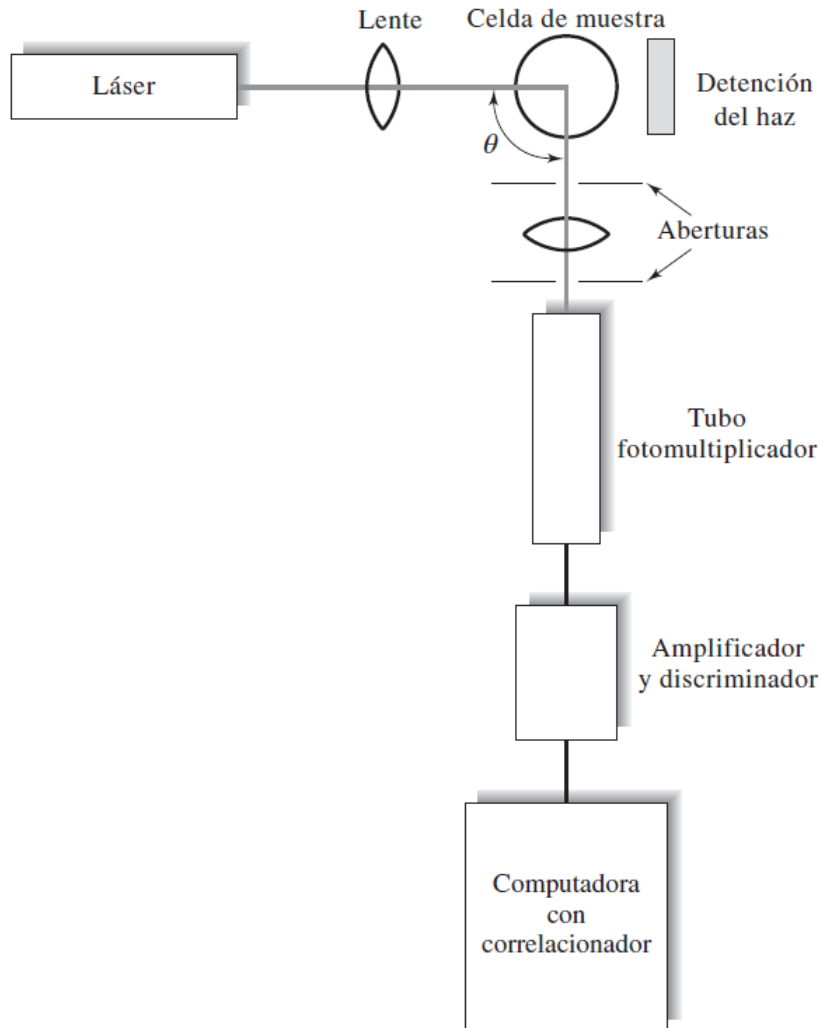


Figura 3.1.1: Esquema de la configuración instrumental característica de un equipo DDL [54].

La fuente láser que se utiliza es de onda continua. Los láseres de He-Ne (632.8 nm) y de Ar^+ (488.0 nm y 514.5 nm) son las fuentes más comunes. En algunos instrumentos se emplea también láseres de diodo (650 nm). El haz láser se posiciona en la mitad de la celda de muestra que contiene las partículas de interés suspendidas en un líquido. La fuente láser invade la muestra que por lo general es una suspensión bien agitada. La radiación dispersa que contiene la información de ensanchamiento Doppler incide en un tubo fotomultiplicador. Se usa procesamiento de señal de conteo de fotones. La función de autocorrelación de la señal de dispersión se calcula y utiliza para calcular el coeficiente de difusión translacional DT, que se relaciona después con el tamaño de partícula [54–63].

3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD)

La espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) en la región ultravioleta, visible y del infrarrojo cercano, es una técnica espectroscópica de utilidad diversificada, pues con el uso de esta técnica es factible obtener información muy diversa, como: el sondeo de las transiciones d-d, la transferencia de carga (TC), los espectros de reflectancia difusa (RD) de los materiales, sólo por mencionar algunos. [64, 65]. La información obtenida por DRS es de naturaleza química, puesto que, los electrones de la corteza externa son sondeados y sus análisis resultantes son cuantitativos. Además, esta técnica ERD puede utilizarse *in situ*.

El análisis ERD se basa en la reflexión de la luz en la región ultra violeta, visible (UV-Vis) y del infrarrojo cercano (IRC) a una muestra en polvo. En un espectro de reflectancia difusa, la relación entre la luz dispersa en una barrera de espesor infinito y la luz dispersa por una muestra de referencia no absorbente ideal, es medible en función de la longitud de onda λ .

La radiación incidente de las muestras en polvo provoca una iluminación difusa, pues como, la luz incidente se absorbe parcialmente, es también dispersada parcialmente. Por otro lado, el curso de la radiación dispersa que emana de la muestra, termina en una esfera de integración para su detección, en la figura 3.2.1 se tiene un esquema para representar este hecho. Una descripción fenomenológica de la reflexión difusa es discutible con la ecuación de transferencia de radiación (Ec.3.4):

$$\frac{-dI}{k\rho dS} = I - \frac{j}{k} \quad (3.4)$$

Donde I es la intensidad de la luz incidente de una longitud de onda dada; dI/dS el cambio de la intensidad con la longitud de trayectoria dS ; ρ la densidad del medio; k un coeficiente de atenuación correspondiente a la pérdida total de radiación debido a la absorción y dispersión; j es la función de dispersión.

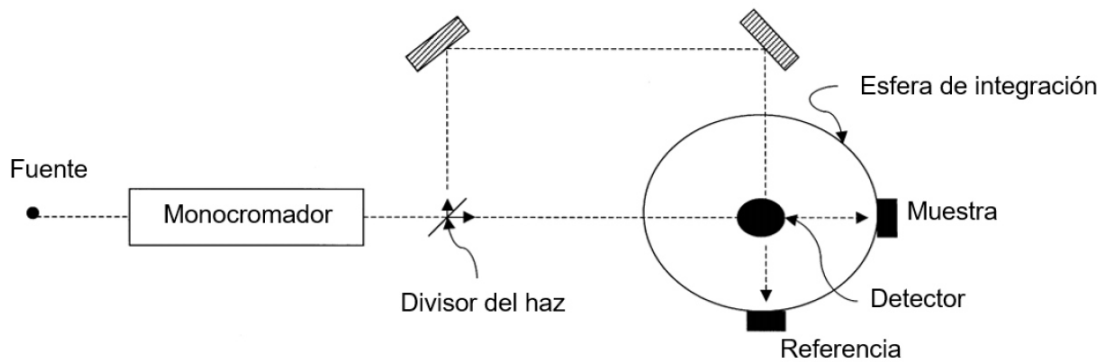


Figura 3.2.1: Representación esquemática de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración [64].

Introduciendo simplificaciones relacionadas con condiciones experimentales fácilmente alcanzables, puede resolverse la ecuación (Ec.3.4). Este planteamiento, sugerido primeramente por Schuster y luego desarrollado por Kubelka y Munk, simplifican la solución de la relación de transferencia de radiación (Ec.3.4) y a partir de ello reconocido como la teoría de Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M).

En base a esta teoría, la luz incidente y remitida se aproxima por dos recorridos I y J perpendiculares a la superficie de la muestra en polvo, pero en dirección opuesta. Esto se ilustra en la figura 3.2.2, donde I es el flujo de la iluminación difusa monocromática, mientras que J es el flujo de la luz difusa. Considerando que la muestra es de grosor infinito, se relaciona la reflexión difusa R_∞ con la absorción aparente K y coeficiente de dispersión aparente S a través de la función Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M) o Kubelka-Munk (K-M) (Ec.3.5):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}. \quad (3.5)$$

La Ecuación (Ec.3.5) es válida bajo las siguientes condiciones:

1. Irradiación monocromática difusa de la muestra en polvo.
2. Dispersión de luz isotrópica.
3. Espesor de capa infinito.
4. Baja concentración de TMI.
5. Distribución uniforme de las TMI.
6. Ausencia de fluorescencia.

K y S son características del material a analizar, y los verdaderos coeficientes de absorción α_ν y dispersión σ_ν con frecuencia ν están relacionados con K y S mediante la ecuación (Ec.3.6) y (Ec.3.7):

$$\alpha_\nu = \eta K. \quad (3.6)$$

$$\sigma_\nu = \chi S. \quad (3.7)$$

Donde η y χ se grafican y tabulan para un rango de valores K/S y se muestra que en el límite de pequeñas absorciones son iguales a $1/2$ y $4/3$, respectivamente.

Este formalismo de Kubelka-Munk [66] hace posible el uso de espectros de reflectancia difusa para la determinación de la energía de transición del ancho de banda prohibida y esta es considerada información de esencial interés en el presente proyecto.

Por otro lado la elección del material de referencia es crucial para mediciones de DRS confiables. Un material de referencia deseable debe ser totalmente reflejante en un amplio intervalo de frecuencia. Adicionalmente debe ser químicamente inerte y estable [64, 67–70]. Para el presente trabajo los análisis por espectroscopia de reflectancia difusa fueron realizados en un espectrofotómetro JASCO modelo V-770 (UV-Vis/NIR) equipado con una esfera de integración y el material de referencia utilizado fue bromuro de potasio (KBr).

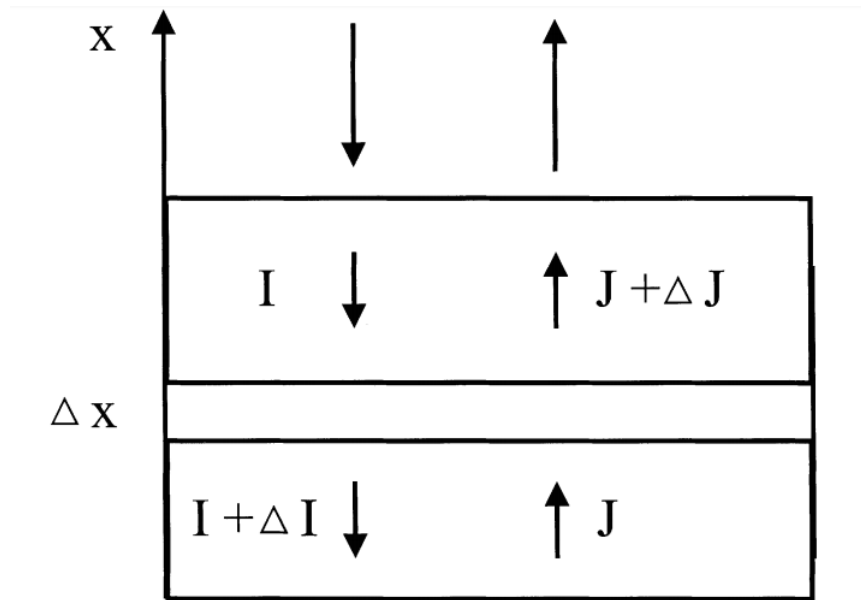


Figura 3.2.2: La aproximación Schuster-Kubelka-Munk en la espectroscopia de reflectancia difusa. Los flujos de luz incidente y remitida se aproximan por dos recorridos opuestos, perpendiculares a la superficie de la barrera de la muestra infinitamente gruesa (Marcel Dekker, Copyright 1984).

3.3. Medición de densidad y porosidad (Principio de Arquímedes)

Como se dijo originalmente, el principio de Arquímedes (PA) dice lo siguiente:

Un sólido más pesado que un fluido, si se coloca en él, desciende al fondo del fluido, y un sólido, cuando se pesa en el fluido, es más ligero que su peso real por el peso del fluido desplazado [71].

De tal forma que la densidad ρ es el cociente de la masa m y el volumen v , como se pone de manifiesto en la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m}{v}. \quad (3.8)$$

El sistema internacional de unidades especifica Kg/m^3 como unidad de densidad. Sin embargo, la unidad g/cm^3 se adapta mejor a las necesidades del laboratorio.

Este principio establece que todo cuerpo sólido sumergido en un fluido aparentemente pierde peso en una cantidad igual a la del fluido que desplaza. El principio de Arquímedes abarca la obtención de la densidad de sólidos o líquidos, para este trabajo los cálculos serán enfocados a sólidos.

La obtención de la densidad de un sólido se logra a partir de sumergir este en un líquido auxiliar con densidad conocida ρ_0 a la temperatura de la medición así como también se debe considerar la densidad del aire ρ_L (0.0012 g/cm^3). En este trabajo se utiliza agua destilada como líquido auxiliar. Primero se pesa el sólido en seco A para después pesarlo sumergido en el líquido auxiliar B . El cálculo para obtener la densidad ρ del sólido con los pesos medidos A y B se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L. \quad (3.9)$$

El equipo integral de la balanza Ohaus Voyager Pro que se utiliza para la medición de los pesos incluye un manual de usuario que adjunta tablas de referencia para las densidades de algunos líquidos auxiliares a diferentes temperaturas, por lo que de estas tablas se extrae los valores de la densidad del agua destilada.

Para obtener la densidad teórica se utilizó la regla de las mezclas, ya que puede predecir con exactitud la densidad de un compuesto particulado, la ecuación es la siguiente:

$$\rho_c = \sum f_i \rho_i = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + \dots + f_n \rho_n. \quad (3.10)$$

Donde se tiene ρ_c como la densidad del compuesto, y $\rho_1 \rho_2 \dots \rho_n$ son las densidades de cada constituyente que conforma el compuesto, así como también $f_1 f_2 \dots f_n$ las fracciones volumétricas de cada constituyente dentro del compuesto.

Teniendo ya la densidad teórica y la densidad medida con la báscula, se pasa a calcular la densidad relativa en porcentaje de las muestras de la siguiente forma:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} 100. \quad (3.11)$$

Un tipo de defecto superficial que se presenta comúnmente en los materiales cerámicos, es la porosidad. Se sabe que los poros pueden estar interconectados o bien cerrados en un cerámico. La porosidad aparente es la medición de los poros que se encuentran interconectados y determina la permeabilidad, en otras palabras es la facilidad con la cual pasan gases y otros fluidos a través del componente cerámico.

La porosidad aparente se obtiene pesando el material cerámico seco W_d ; después se pesa cuando está suspendido en agua W_s y por último se vuelve a pesar cuando este ha sido retirado del agua W_w [72]. Utilizando unidades en gramos y cm^3 :

$$\text{Porosidad}_{aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s}. \quad (3.12)$$

La porosidad real incluye tanto poros interconectados como cerrados. La porosidad real que se correlaciona mejor con las propiedades del cerámico es:

$$\text{Porosidad}_{real} = \left(\frac{\rho - \beta}{\rho} \right) 100. \quad (3.13)$$

Donde:

$$\beta = \frac{W_d}{W_w - W_s}. \quad (3.14)$$

β es la densidad en masa y ρ es la densidad real o gravedad específica del cerámico. La densidad en masa es el peso del cerámico dividido entre su volumen.

3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Cierto día en noviembre de 1895, los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Roentgen, dicho momento paso a ser memorable en la eternidad, pues su hallazgo estableció las bases de la técnica difracción de rayos X, ya que en la actualidad no ha dejado de funcionar bajo el mismo principio, el cual consta de tres elementos básicos: un tubo de rayos catódicos, un porta muestras y un detector de rayos X.

A partir del calentamiento de un filamento (cátodo) que se encuentra dentro de un tubo rayos catódicos y mediante la aplicación de un voltaje eléctrico, los electrones son desprendidos y arrojados con semejante velocidad que logran penetrar el metal objetivo (ánodo), dado que una gran cantidad de la energía cinética de los electrones se convierte en calor en el ánodo, este último debe enfriarse con agua para evitar su fusión.

Varios experimentos de difracción de rayos X precisan que la radiación sea lo más monocromática posible. El metal objetivo normalmente empleado para producir rayos X monocromáticos, es el cobre con una radiación $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$.

Una vez que los electrones colisionan con los núcleos atómicos que se encuentran a su paso, comienzan a emitir energía en forma de rayos X salientes del objetivo, que finalmente acaban por ser recolectados en el detector y mediante un ordenador se genera el espectro para después ser analizado. En el espectro se tienen diferentes componentes, como $K\alpha$ y $K\beta$. $K\alpha$ a su vez se compone de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. $K\alpha_1$ posee el doble de intensidad que $K\alpha$ pero una longitud de onda levemente menor. La longitud de onda específica depende del metal objetivo (Cu, Fe, Mo, Cr).

Un hecho importante a recalcar cuando se propone efectuar el análisis de la difracción de rayos X a un cierto material para conocer su estructura cristalina y mucho más, es que profundamente sucede un fenómeno llamativo con toda una teoría fundamental detrás, que abarca lo concerniente a la interacción de los haces de rayos X con la disposición periódica de los átomos en la muestra, para precisar como sucede este fenómeno, se ilustra una representación en la figura 3.4.1 de manera bastante noble de como se ve la red cristalina en el interior de un cierto sólido, esta alusión también servirá de sustento para esclarecer cada una de las variables de la ley de Bragg.

Como paso inicial, en la imagen se tiene unos cuantos puntos morados muy bien ordenados, estos representan los átomos en un orden periódico en todo el cristal, así es todo el cristal, pues como en realidad son millones los que lo componen, la tarea de dibujar cada uno sería extremadamente complicada, además de que se ocuparía una hoja enorme y solamente se lograría representarlos en una dimensión, pues entiéndase que también hay átomos vecinos hacia dentro y fuera de esa imagen, por lo que al saber que es un cristal, se puede asumir el hecho de que al conocer una sola geometría de su estructura unitaria, esta se repite idénticamente en todo el espacio de dicho cristal.

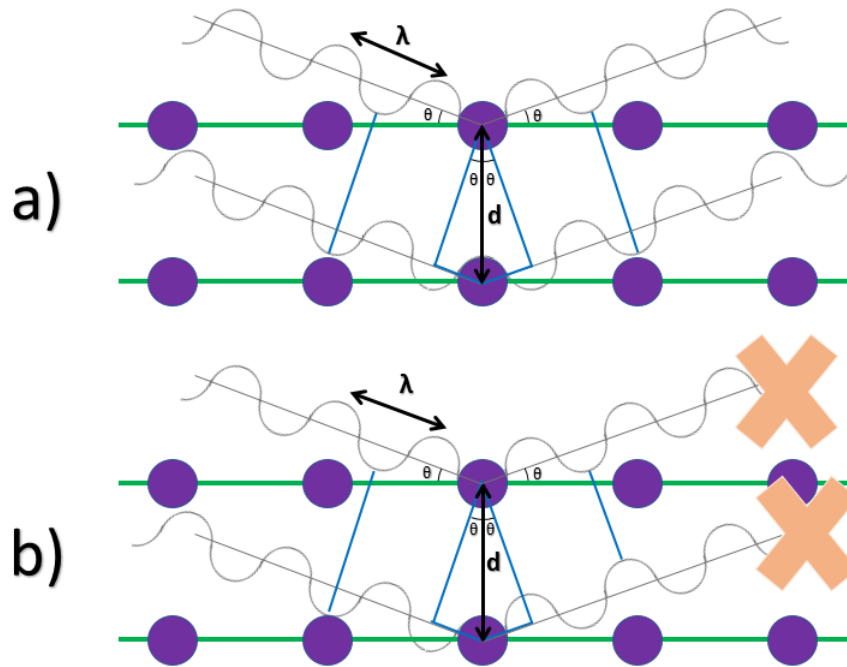


Figura 3.4.1: Representación de un frente de onda en fase y en desfase: a) frente de onda en fase por lo tanto incide en los planos de átomos para salir difractado y b) frente de onda desfasado por lo tanto la difracción es nula.

Teniendo este escenario en cuenta, la difracción de rayos X se puede plantear como una cantidad de haces, que inciden como ondas con un ángulo θ y una cierta longitud λ en los planos de átomos de la red cristalina (se llama planos a las líneas horizontales que pasan por los centros de los átomos que se ilustran como líneas verdes), que como se mencionó debido a que el cristal posee una naturaleza repetitiva de átomos, estos planos estarán separados entre sí por distancias iguales d , en este caso para no batallar el dibujo tiene solamente un par de haces, normalmente conocido como frente de onda.

Ahora bien, en el momento que los haces inciden en los átomos de la red cristalina, se difractarán siempre y cuando al salir, dos o más haces estén en fase, pues al tener interferencia constructiva en ondas, se tiene como resultado la difracción, ante esta condición se dice que se cumple la ley de Bragg, (Ec. 3.15) en honor a los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.15)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia, λ la longitud de onda del haz de rayos X, d la distancia interplanar.

3.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es una herramienta de investigación bastante útil empleada por una extensa comunidad científica, dado que, ofrece información ilustrativa que sirve para analizar la morfología a altas magnificaciones de los materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.) con excepción de muestras líquidas [73–75]. En la figura 3.5.1 se muestra un esquema general de las partes de un MEB.

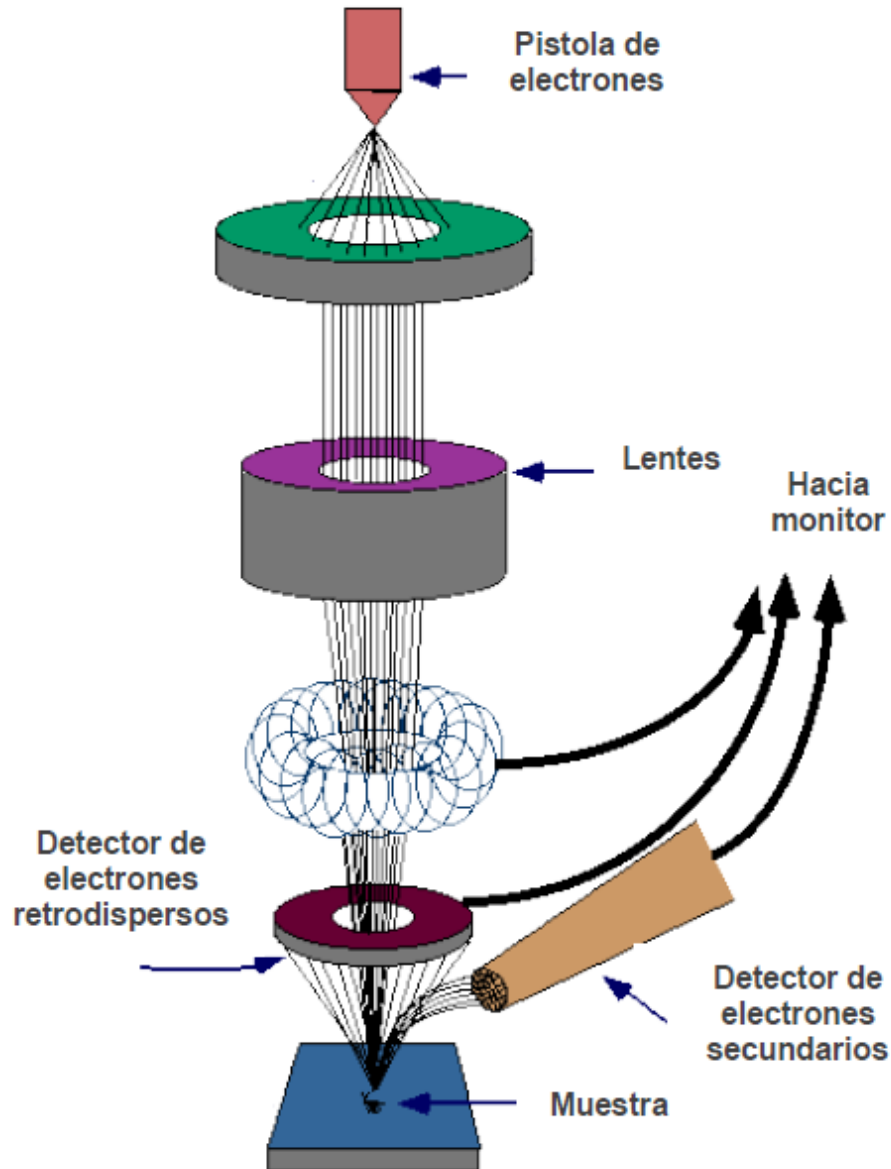


Figura 3.5.1: Esquema del microscopio electrónico de barrido [76].

Los dos componentes principales que constituyen un MEB son la columna por donde viajan los electrones y el monitor de control. La columna de un MEB convencional consiste en un cañón o pistola de electrones y dos o más lentes de electromagnéticas, que influyen en las trayectorias de los electrones.

El cañón de electrones se compone de tres partes: un filamento comúnmente de tungsteno en forma de V un cátodo en forma de horquilla, un cilindro Wehnelt y un ánodo de tungsteno, este cañón se encuentra en la parte superior de la columna y produce los electrones acelerándolos a un nivel de energía de 0.1-30 keV. Sin embargo el haz de electrones originado por el cañón tiene un diámetro demasiado grande para formar una imagen de alta resolución. Por lo que, la función de las lentes electromagnéticas y las aperturas es lograr enfocar y definir el haz de electrones, de manera que pueda formar una pequeña mancha de electrones en la muestra.

Este proceso desmagnetiza el tamaño de la fuente de electrones ($\sim 50 \mu\text{m}$ para un filamento de tungsteno) a menores escalas al tamaño final requerido (1-100 nm). Por otra parte, es necesario que la columna del MEB este en alto vacío, pues esto permitirá que el flujo de los electrones no se disperse por el aire. Este entorno sin aire generalmente se logra con bombas de vacío que producen un vacío de aproximadamente 10^{-4} Pa. El espécimen, la detección de señales y el sistema de procesamiento proporcionan observación en tiempo real y registro de imágenes de la parte superficial del espécimen.

La imagen escaneada es formada punto por punto. El sistema de deflexión hace que el haz se mueva a una serie de ubicaciones específicas de forma lineal para seguir de manera continua trazando este mismo recorrido hacia abajo y así sucesivamente en movimiento lineal, hasta que se genera un escaneo rectangular en el espécimen. Simultáneamente, el mismo generador crea un escaneo similar en la pantalla de visualización.

Se utilizan dos pares de bobinas de desviación electromagnética para barrer el haz a través de la muestra (bobinas de exploración) se utilizan para barrer el haz a través de la probeta. El primer par de bobinas desvía el haz fuera del eje óptico del microscopio y el segundo par dobla el haz de nuevo sobre el eje en el punto de giro de la exploración. La ampliación M de la imagen es la relación de la longitud de la trama en la pantalla de visualización con la longitud correspondiente de la trama del espécimen L . Por ejemplo, un escaneo de $100\text{-}\mu\text{m}$ de $100\text{-}\mu\text{m}$ de ancho en el espécimen mostrado en una pantalla de 10 cm de ancho genera una imagen de 1000 X de aumento. Cuando el operador solicita un aumento en la ampliación de la imagen, las bobinas de exploración se excitan con menos fuerza, de modo que el haz se desvía a través de una distancia menor en la muestra [77–80].

Capítulo 4

Procedimiento experimental

Justamente meditado al término de la presente experimentación, la elección del conveniente orden a cada una de las etapas que engloba esta, ameritó la más sabia decisión de dividirla en dos etapas. La primera etapa *Obtención de las nanopartículas del TiO₂* constituye todo lo concerniente a la experimentación para la obtención de las nanopartículas, mientras que, la segunda etapa *Proceso de conformación del sistema cerámico binario* muestra toda lo que abarca la experimentación para la conformación del sistema cerámico binario SnO₂-TiO₂.

4.1. Obtención de las nanopartículas del TiO₂

4.1.1. Materias primas

El TiO₂ utilizado para la obtención de las nanopartículas fue de la marca Nanomateriales con un 99.9 % de pureza mientras que el SnO₂ fue de la marca Aldrich con un 99.9 % de pureza. En cada muestra se tuvo una cantidad específica de materia prima (TiO₂, agua desionizada (H₂O DI), alcalinizantes y dispersantes). En la tabla 4.1.1 se presentan los porcentajes de materia prima utilizados para este trabajo.

Tabla 4.1.1: Porcentajes de materia prima para cada una de las moliendas del TiO₂

Materia prima	%Solidos				
	T(0)	T(2)	T(4)	T(8)	T(13)
TiO ₂	41.65 %	40.72 %	40.98 %	41.75 %	40.38 %
Dispersantes	1.38 %	1.35 %	1.75 %	2.48 %	2.40 %
Alcalinizantes	0.42 %	0.41 %	0.41 %	0.60 %	0.58 %
H ₂ O DI	56.55 %	57.52 %	56.86 %	55.17 %	56.64 %

4.1.2. Preparación de las dispersiones del TiO₂

Para el mezclado en la dispersión, se utilizaron las materias primas antes mencionadas (agua desionizada (H₂O DI), TiO₂, agentes alcalinizantes y dispersantes). El H₂O DI como el TiO₂ fueron pesados en cubetas de 20 litros. Los demás reactivos fueron pesados en vasos de precipitado. Con la materia prima ya pesada, se preparó la dispersión de TiO₂ con H₂O DI, en un equipo de ultra torque para mezclado de la marca Caframo modelo BDC1850. La figura 4.1.1 ilustra los elementos de la instrumentación utilizada.

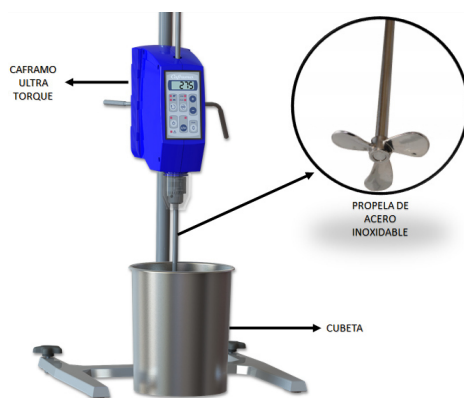


Figura 4.1.1: Elementos de la instrumentación utilizados para la dispersión (equipo marca Caframo modelo BDC1850).

Para lograr la dispersión se utilizó como medio de corte una propela de acero inoxidable de cuatro aspas. Con un cucharón de polipropileno se agregó el TiO_2 a la cubeta con H_2O , de forma controlada. Los agentes dispersantes fueron agregados a la mezcla a medida que se hacía más densa. Conforme transcurría el tiempo del proceso de molienda se fueron extrayendo distintas muestras, cada muestra se identificó con el nombre T(n), donde n es el tiempo de molienda. Esto se hizo para su correspondiente estudio y evaluación de propiedades (densidad, viscosidad, pH y porcentaje de sólidos). Además esto sirvió como diagnóstico, para monitorear los parámetros adecuados durante todo el proceso de dispersión, hasta la obtención del tamaño de partícula final deseado del TiO_2 . En la tabla 4.1.2 se pueden consultar los parámetros de la dispersión.

Tabla 4.1.2: Parámetros de operación para la dispersión.

Dispersión			
Muestra	Torque (%)	Velocidad (rpm)	Temperatura (°C)
T(0)	42.4	350	25
T(2)	-	250	37
T(4)	34.6	250	40
T(8)	-	250	36
T(13)	28.2	250	37

4.1.3. Molienda de las dispersiones del TiO_2

La molienda se realizó en un molino mecánico de la marca Netzsch modelo LMZ 10, en la figura 4.1.2 se presenta una fotografía de este molino. En la tabla 4.1.3 se indican los parámetros del molino para la presente molienda. La molienda se llevó a cabo utilizando un medio abrasivo de dióxido de zirconio (ZrO_2) de 50 micras de diámetro.



Figura 4.1.2: Molino mecánico (marca Netzsch modelo LMZ 10).

Durante la molienda se examinó el pH controlando que oscilara entre 7 a 9, pues al estar dentro de este rango se registra una disminución de viscosidad tolerable. Además, se tomaron muestras de 5 ml para determinar el tamaño de partícula por medio de un equipo de dispersión dinámica de luz (DDL) de la marca Zetatrac modelo Microtrac y no se detuvo el proceso hasta que se alcanzó el tamaño de partícula menor a 100 nm.

Tabla 4.1.3: Parámetros de operación para el molino.

Molino					
Muestra	Velocidad angular (rpm)	Potencia (kW)	Temperatura (°C)	Corriente (A)	Totalizador (kW/hr)
T(0)	615	0	25	28	0
T(2)	1043	10.4	47.30	44.2	20.98
T(4)	1043	10.6	48.20	44.4	41.77
T(8)	1070	8.8	44.50	41.7	82.4
T(13)	1060	10	-	42	137.95

4.2. Conformación del sistema cerámico binario

4.2.1. Mezclado de los constituyentes

Una vez obtenidas las nanopartículas se procedió a la segunda etapa del experimento, es decir, el conformado del sistema cerámico binario SnO₂-TiO₂. Las mezclas a base de SnO₂ (Aldrich) se constituyeron de acuerdo a (100%-X)SnO₂-X%TiO₂, donde $X = 1, 5, 10$ y 20 % molar de TiO₂ y este sistema se repitió para los cinco diferentes tamaños de TiO₂ (T(0),T(2),T(4),T(8) y T(13)) obtenidos. Los polvos utilizados fueron pesados en una balanza analítica marca Ohaus modelo Voyager Pro, en la figura 4.2.1 se ilustra una fotografía de la instrumentación utilizada. Los diferentes sistemas se mezclaron con agua destilada.



Figura 4.2.1: Balanza analítica (marca Ohaus modelo Voyager Pro).

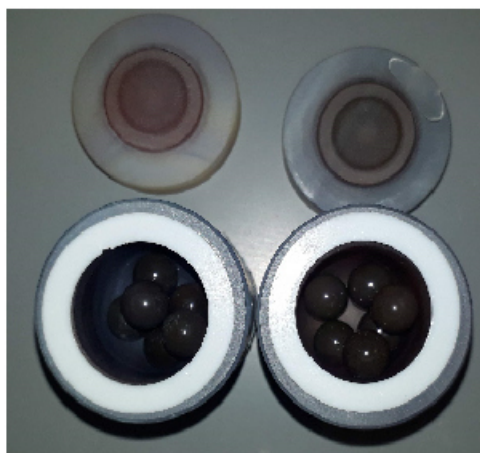
La cantidad necesaria de cada reactivo fue calculada en términos de porcentaje molar atómico; los equivalentes en masa de los porcentajes molares se calcularon para obtener sistemas de 3 gramos. Las cantidades pesadas de reactivos para cada sistema se presentan en la tabla 4.2.1. Una vez pesado el sistema cerámico, se procedió a su homogenización mediante un molino micro planetario de alta energía de la marca Fritsch modelo Pulverisette 7 utilizando un contenedor de 12 ml y 6 esferas de ágata de 10 mm de diámetro. En la figura 4.2.2 se ilustra una fotografía de la instrumentación utilizada. Las condiciones fueron de 60 minutos de molienda con reversa cada 5 min, a una velocidad de 300 revoluciones por minuto.

Tabla 4.2.1: Masa de los componentes para el sistema binario (valores en gramos).

$(100\% - X)\text{SnO}_2 - X\% \text{TiO}_2$			
%TiO ₂			
1 %	5 %	10 %	20 %
0.0160	0.0814	0.1669	0.3511



a) Molino



b) Contenedor y esferas

Figura 4.2.2: Instrumentación de mezclado: a) molino micro planetario (marca Fritsch modelo Pulverisette 7) y b) contenedor y esferas de ágata.

4.2.2. Secado y pulverización

Una vez los sistemas fueron homogeneizados por el molino micro planetario, se pasaron a vasos de precipitado para secarse con una plancha digital de la marca Scilogex modelo MS7-H550-S, en la figura 4.2.3 se ilustra una fotografía de la plancha utilizada. Los sistemas se secaron a una temperatura de plancha de 135 °C, esto se hace con la finalidad de deshacerse del agua destilada.



Figura 4.2.3: Plancha digital utilizada para secar las muestras (marca Scilogex modelo MS7-H550-S).

Después de que las muestras están completamente secas es necesario retirarlas de los vasos de precipitado para pasarlas a molturar con la ayuda de un mortero de ágata, en la figura 4.2.4 se ilustra una fotografía del mortero empleado. Esto se realiza con la intención de afinar el polvo y se encuentre muy bien distribuido, para su correcta compactibilidad.

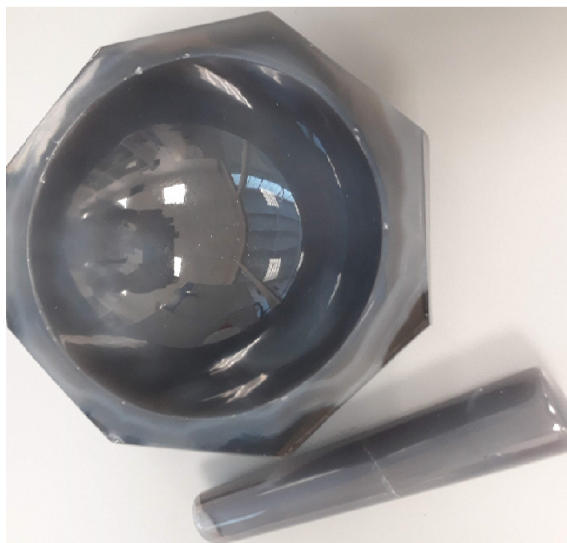


Figura 4.2.4: Mortero de ágata utilizado para pulverizar las muestras.

4.2.3. Compactación y sinterización

A partir de que se han molturado las muestras con el mortero antes mencionado, se transfieren 0.3 gramos del polvo a un molde y se compactan con una prensa hidráulica de la marca Hengyl modelo CHY-12T a 2.5 toneladas métricas para obtener compactos cerámicos en verde (se le denomina cuerpo en verde a los compuestos cerámicos en polvo que han sido consolidados en geometrías específicas antes de llevarse a cabo el proceso de sinterización). La compactación se realiza con el objetivo de disminuir el espacio entre el polvo debido a la infiltración de aire y con ello favorecer la disminución de la porosidad. Posterior a cada compactación, el molde de acero fue limpiado con acetona grado reactivo. En la figura 4.2.5 se muestra una fotografía del equipo utilizado.

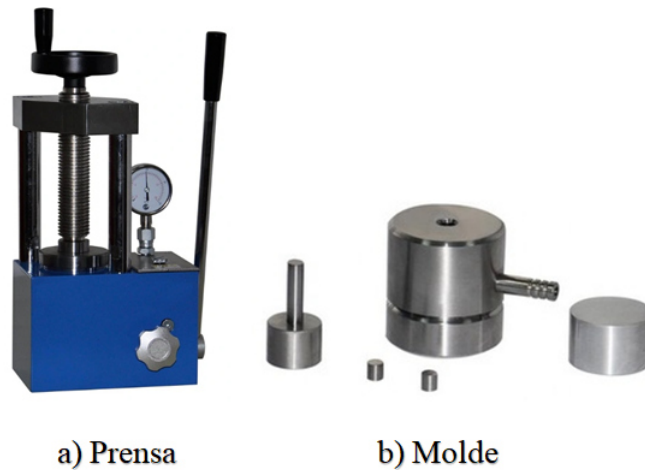


Figura 4.2.5: Equipo utilizado para la compactación de los polvos: a) prensa (marca Hengyl modelo CHY-12T) y b) molde.

El último paso fue sinterizar los compactos en verde, para esto fueron reposados sobre una cama de óxido de estaño dentro de un crisol de cerámica de alúmina como se observa en la figura 4.2.6 el cual fue introducido en el centro de un horno tubular de la marca Nabertherm modelo R 50/250/12. En la figura 4.2.7 se ilustra una fotografía de este equipo.



Figura 4.2.6: Muestras colocadas sobre polvo de SnO_2 dentro de un crisol de alúmina.



Figura 4.2.7: Horno utilizado para la sinterización (marca Nabertherm modelo R 50/250/12).

El ciclo térmico utilizado se muestran en la figura 4.2.8, en él se pueden ver las distintas rampas de calentamiento y enfriamiento utilizadas, donde la temperatura de sinterización fue de 1350 °C a un tiempo de una hora. Cabe mencionar que también se prepararon y sinterizaron pastillas sin ninguna de las nanopartículas de TiO₂, para tener el sistema binario SnO₂-TiO₂ sin nanopartículas como referencia. El proceso de sinterización se hace con la intención de que los dos compuestos cohesionen y, en segundo lugar, la producción de objetos sólidos a partir de los polvos, que se llama consolidación de polvo.

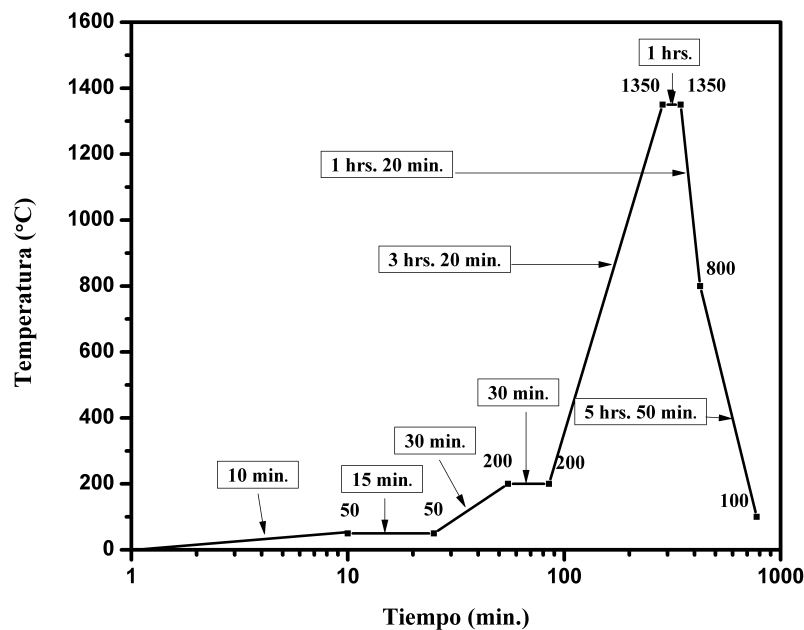


Figura 4.2.8: Ciclo térmico utilizado para la sinterización de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂.

Capítulo 5

Resultados y discusión.

Como se comentó en el capítulo anterior, a partir del momento en que se finalizó este trabajo, se tuvo una mejor noción de la amplitud de la experimentación llevada a cabo, por lo que en virtud de generar un mejor orden y por añadidura comprensión, este capítulo, parte los resultados y discusiones en dos secciones. La primera sección *Caracterización de las nanopartículas de TiO₂* constituye todo lo concerniente a la argumentación de los resultados obtenidos por los análisis, que tiene por enfoque, el estudio de las diferentes distribuciones de tamaño de nanopartículas de TiO₂. Del mismo modo que la primera, la segunda sección *Caracterización de sistema varistor* muestra el estudio de los resultados exhibidos por los análisis, pero con el enfoque de caracterizar el sistema varistor.

5.1. Caracterización de las nanopartículas de TiO₂

5.1.1. Tamaño de las nanopartículas y sus parámetros de molienda

En esta sección, se discute, el tamaño de las nanopartículas de TiO₂ así como la energía de molienda obtenidas durante el proceso de molienda. Al momento en que la molienda mecánica era realizada, se fueron extrayendo muestras de la dispersión de 5 ml en distintos tiempos, para posteriormente ser analizadas en un equipo de dispersión dinámica de luz (DDL) de la marca Zetatrac modelo (Microtrac), con la intención de verificar la reducción del compuesto TiO₂ a razón de la media en volumen. A continuación, en la figura 5.1.1, se ilustra, el cambio del tamaño de partícula con relación al tiempo de molienda, de este análisis se puede demostrar como al incrementar el tiempo de molienda, el tamaño de partícula disminuye, ya que, lo que sucede en el interior del molino, es que, conforme pasa el tiempo, las colisiones suceden mayor cantidad de veces, permitiendo así que las esferas de circonio fragmenten o compriman las partículas una y otra vez, hasta que se decida, sea lo suficientemente pequeña, según la reducción de tamaño de partícula buscado.

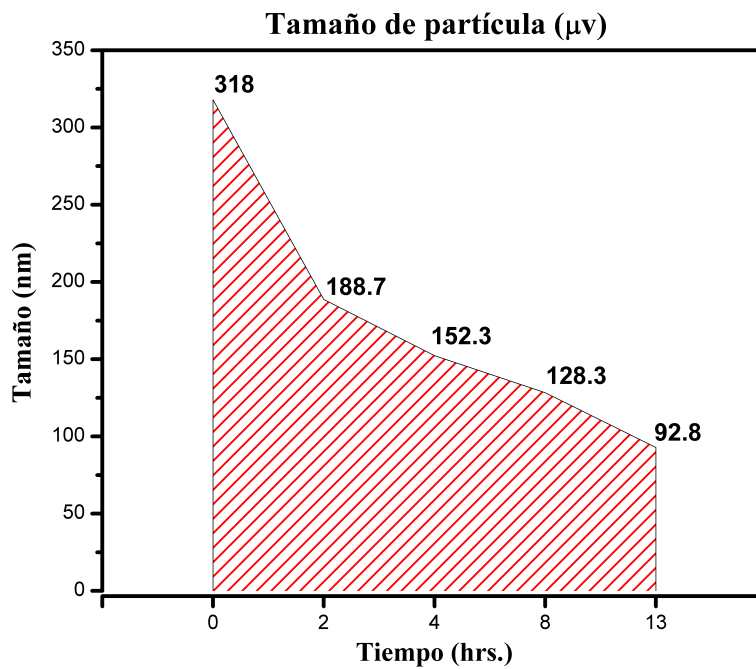


Figura 5.1.1: Análisis del tamaño de partícula de TiO₂ medido por dispersión dinámica de luz (DDL), mostrando una tendencia clara en la disminución del tamaño de nanopartícula (media en volumen) en relación al aumento del tiempo de molienda.

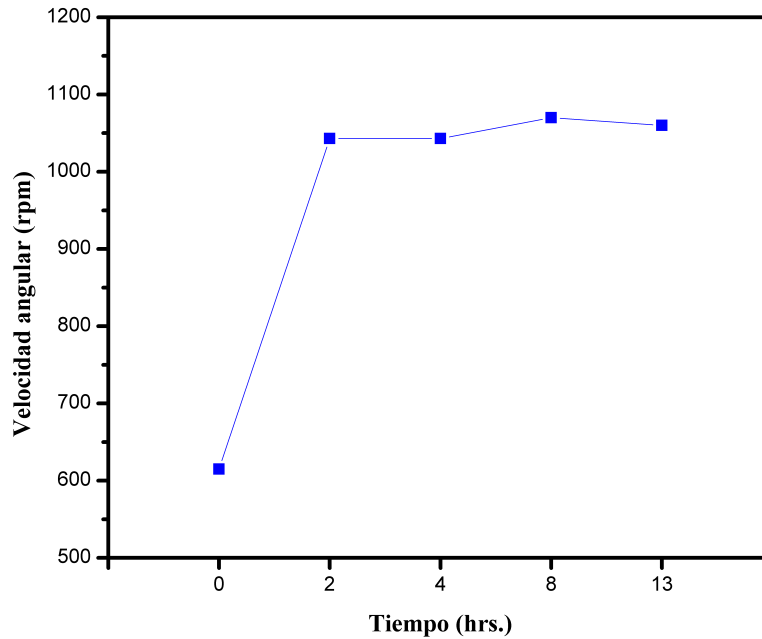


Figura 5.1.2: Parámetros de velocidad angular (rpm) empleados por el molino mecánico.

Los tamaños de partícula para las cinco muestras que se extrajeron, abarcaron una media de 318 nm hasta 92.8 nm para cero horas refiriéndose a como entra el TiO_2 en su estado inicial y para 13 horas de molienda respectivamente. Estos rangos se tomaron con la pretensión de observar la evolución que las partículas de TiO_2 tienen sobre el SnO_2 , puesto que al ser cada vez de menor tamaño, consiguen infiltrarse con mayor facilidad entre los poros del compuesto a base de SnO_2 y como resultado, la porosidad disminuye. En el gráfico de velocidad angular, que se muestra en figura 5.1.2, se puede reconocer una lectura con mayor brecha de ascensión entre cero a dos horas, este atenuado incremento de velocidad angular se debe al desarrollo del arranque por parte del motor para empezar a mover el material que se encuentra en reposo, pues al tener un tamaño inicial aun sin reducir, este contiene mayor inercia que el de las horas subsecuentes (4, 8 y 13) donde el tamaño de partícula es más pequeño. Después de que se ha alcanzado las dos horas de desarrollo en velocidad, se monitorea para que se mantenga en una frecuencia de 1000 a 1100 rpm, este parámetro se varía dependiendo de la temperatura. Una descripción general razonable de esto, es que, dentro de la cabina, las colisiones bola-polvo que ocurren de forma exponencial a medida que el tiempo transcurre, provocando mayor fricción por unidad de tiempo, haciendo que la cohesión de sus moléculas se debilite elevando la tendencia al flujo y en consecuencia la viscosidad disminuya, que como empíricamente se sabe, esta al ser disminuida, causa que la temperatura aumente. Como el equipo de molienda puede sufrir daños al trabajar con temperaturas altas, se examina el pH controlando que la muestra oscile entre 7 a 9, pues al estar dentro de este rango se registra una disminución de viscosidad tolerable, como se ilustra en la tabla 5.1.1. Sin embargo, si esta tendencia continúa descendiendo, pudiera provocar altas temperaturas, ya alarmantes para el molino, además el efecto como consecuencia de au-

mentar el pH hasta incluso 8 coadyuva a que las nanopartículas se mantengan muy bien dispersas y no se aglomeren, como ya se ha estudiado en otros trabajos [81, 82].

Tabla 5.1.1: Condiciones de la dispersión.

Tiempo (Hrs.)	Dispersante (kg)	pH	Viscosidad (cP)
0	0.41315	10.44	65.8
2	0.41315	9.62	19.6
4	0.53029	9.08	14.6
8	0.73739	8.17	12.72
13	0.73739	7.54	11.28

Por otro lado, la inspección del gráfico de gasto energético en la figura 5.1.3, se muestra que la energía (kW·h) empleada respecto al tiempo de molienda sugieren una relación lineal, por lo que se calculó una línea de regresión ajustada (roja) entre estos datos, con un coeficiente de correlación de Pearson de 0.9997. Se puede decir entonces que la estimación expresa una correlación lineal perfecta entre el gasto y el tiempo [83]. La conveniencia de tener una asociación lineal entre ambas variables con correlación perfecta, demuestra que, ésta técnica de obtención de nanopartículas propuesta en este trabajo, es ahorrativa, al no presentar malgastos de energía, gracias a su automatizado diseño mecánico, que asegura, además repetibilidad en los resultados.

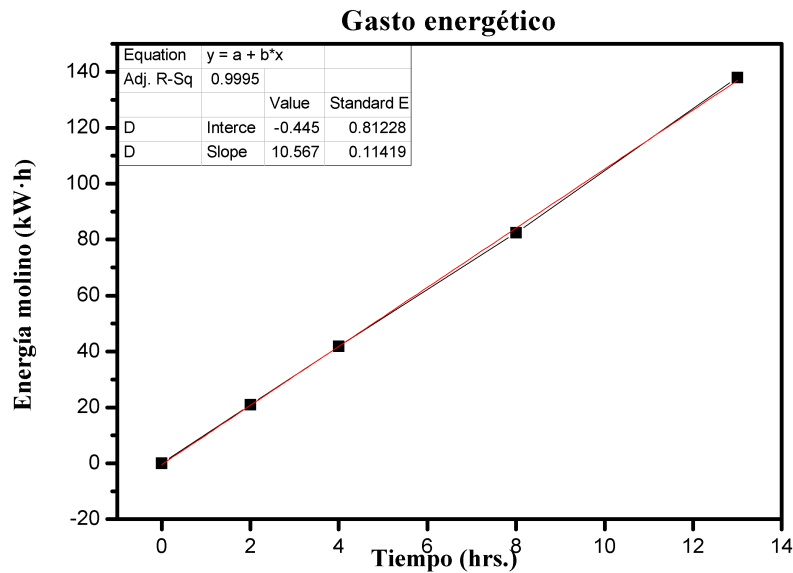


Figura 5.1.3: Análisis de gasto energético requerido por el molino mecánico.

5.1.2. Análisis de la estructura cristalina y tamaño de cristal en las nanopartículas

La figura 5.1.4 presenta los patrones representativos de difracción de rayos X para las cinco muestras que se extrajeron (0, 2, 4, 8 y 13), con la finalidad de identificar las fases presentes en el TiO_2 conforme aumenta el tiempo de molienda. En total, se detectaron dos fases, cada pico observado se señala con la letra “A” para la anatasa y con la letra “R” para el rutilo, así como sus índices de Miller de la familia de planos asociada, los códigos de referencia de las cartas empleadas son *ICSD:154602* y *ICSD:16636* para la anatasa y el rutilo respectivamente. Del análisis, se puede observar como el TiO_2 sin molienda exhibe intensas difracciones en los ángulos $2\theta \sim 27^\circ$, 36° y 54° correspondientes a los planos (110), (101) y (211) para la fase rutilo. Mientras que para la fase anatasa, los picos con más fuertes difracciones se observaron a 25° para el plano (101) y 54° para el plano (105) [84]. Sin embargo, éstos y todos los picos correspondientes a la fase anatasa se reducen conforme las horas de molienda avanzan. La tabla 5.1.2 resume los resultados de la cuantificación de fases y parámetros de red obtenidos por el método Rietveld.

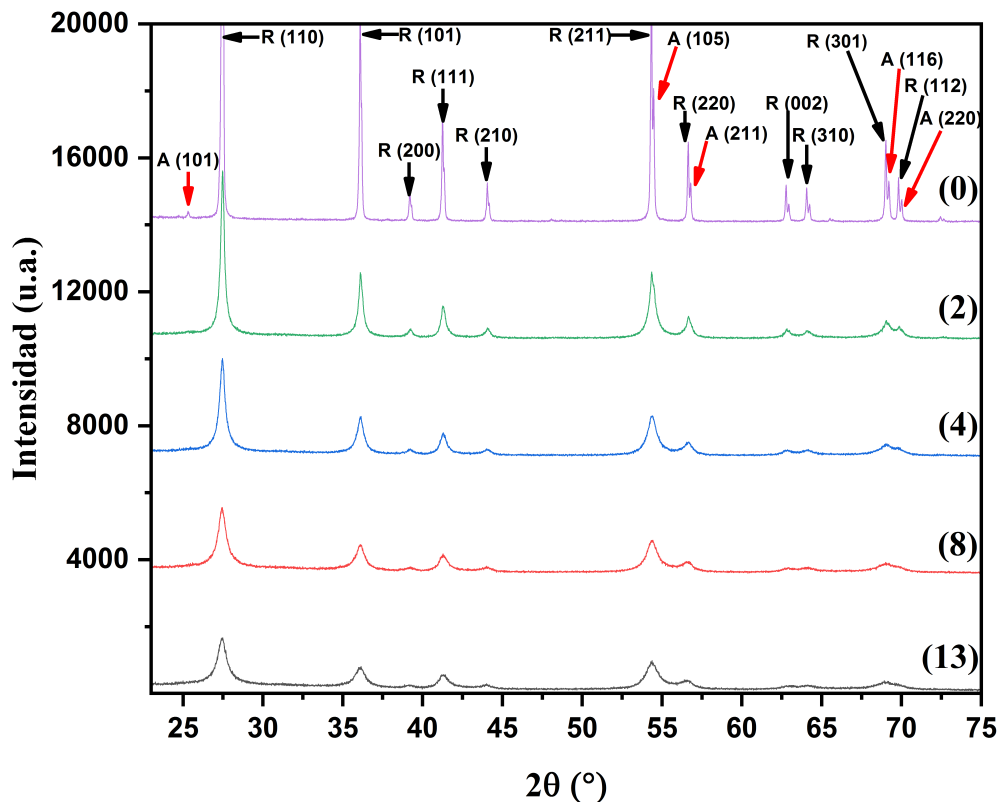


Figura 5.1.4: Difractogramas de Rayos X del TiO_2 a las 0, 2, 4, 8, 13 horas de molienda, con los picos característicos identificados de las fases a las 0 horas (sin molienda) señalados con la letra “A” para la anatasa y “R” para el rutilo.

Tabla 5.1.2: Resultados de los análisis cuantitativos de fases del TiO_2 a las 0, 2, 4, 8, 13 horas de molienda, por método de Rietveld. Donde se tiene: porcentaje de fases (%), posición del pico (θ) y bondad de ajuste (χ^2).

Muestra	Anatasa (% peso)	Rutilo (% peso)	θ pico (110)	(χ^2)
0	0.76	99.24	13.725	1.75
2	0.32	99.68	13.735	2.11
4	0.26	99.74	—	1.92
8	0.21	99.79	—	1.85
13	0.16	99.84	—	1.69

Para los objetivos que éste trabajo se ha impuesto, la disminución de la fase anatasa en el TiO_2 resulta ser muy conveniente, pues los estudios detallados en la literatura [81, 85, 86], se han reportado valores en energía de banda prohibida aproximados de 3.2, 3.11 y 3.0 eV, para anatasa, brookita y rutilo respectivamente, destacando así el rutilo con las más baja energía de transición, por lo tanto, el producto final al contener en su mayoría la fase rutilica, tendrá la menor zanja de banda prohibida posible y como consecuencia de ello, un mayor aumento en la altura de la barrera en la frontera del grano, que favorecerá, el rendimiento no óhmico de los varistores después del dopaje de este compuesto [87]. En cambio haciendo una mirada más de cerca en el plano (110) como se ve en la figura 5.1.5, se detectó una clara disminución de la intensidad máxima por parte del patrón de difracción a razón de que el TiO_2 es sometido a mayor tiempo de molienda.

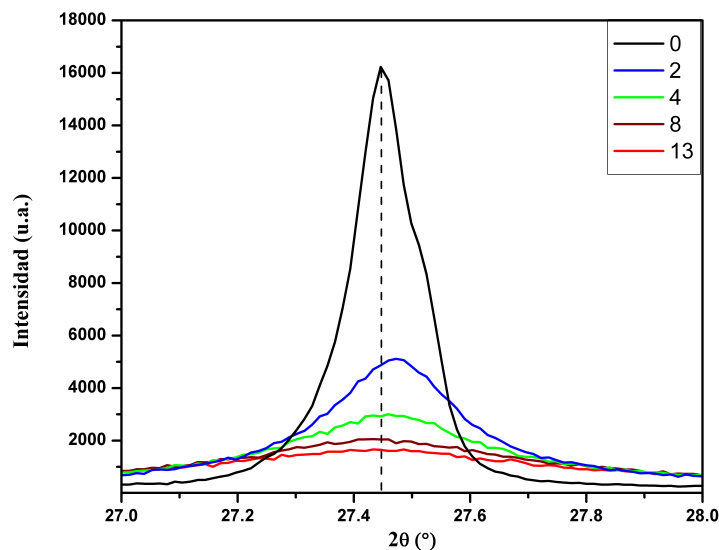


Figura 5.1.5: Gráfico de DRX que muestra una disminución las intensidades máximas en el pico (110) del TiO_2 a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.

Pues según lo reportado en [84], estas características de disminución de la intensidad máxima están relacionadas con la reducción del tamaño de las partículas y que, encima, estuvo en mutuo acuerdo con el análisis DDL visto anteriormente en la figura 5.1.1. Por otro lado, la información en la tabla 5.1.2 proporcionada por el método Rietveld del ángulo θ de este mismo pico (110), facilitó, la detección de la disminución del tamaño del cristalito, puesto que, éstos resultados, revelaron un ligero aumento del ángulo θ tras las primeras dos horas, en un rango de $\theta = 13.725$ a 13.735 , concretando así el desplazamiento del pico hacia ángulos de dispersión más altos, que de hecho, se alcanza a apreciar este fenómeno de “0” a “2” en la figura 5.1.5, en donde, según los hallazgos en [88] dicho desplazamiento hacia esa dirección indica que el tamaño de cristalito es decreciente. Cabe señalar que la anchura de este pico (110) a partir de la muestra “4” (cuatro horas de molienda) no cumple con las condiciones de “pico afilado” descritas en la presentación de la Ley de Bragg. Para este suceso se ha considerado la ecuación de Debye-Scherrer [89], que relaciona el ensanchamiento β del pico con el tamaño medio de los cristalitos, por lo que, se recurrió a ella, para confirmar estas visualizaciones. Para poder emplear dicha ecuación, fue necesario saber el ensanchamiento a media altura, abreviado FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum) de esta reflexión (110), y ya con ésto finalmente fue posible obtener los resultados que se pueden observar en la figura 5.1.6, donde además de mostrar los valores típicos de los tamaños de cristalito, también se muestra, los tamaños de partícula obtenidos por DLS para su correspondiente comparación.

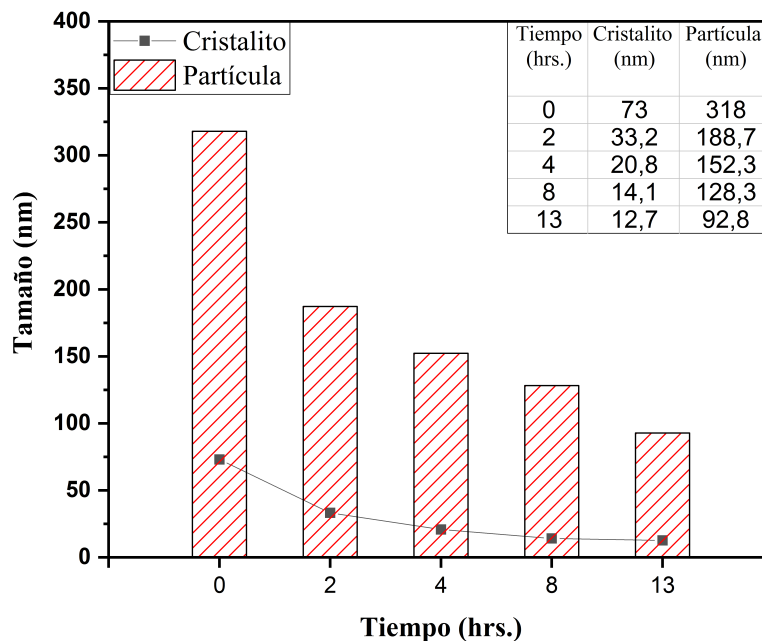


Figura 5.1.6: Tamaño de cristalito por DRX y tamaño de partícula por DLS para el TiO_2 a diferentes tiempos de molienda

De esta comparativa, se puede ver una brusca disminución del tamaño de cristalito en las primeras dos horas de molienda, mientras que para las subsiguientes horas (4, 8 y 13) la disminución del tamaño de cristalito no varió mucho, esto puede ser atribuido a los problemas de aglomeración que se presentan a éste nivel como se ha explicado en [90]. Merece la pena mencionar de esta comparativa, la similitud del tamaño de partícula y de cristalito en su etapa inicial, pues el resultado que se obtuvo por Debye-Scherrer reporta un tamaño de cristalito de 73 nm correspondiente a un tamaño de partícula de 318 nm (media en volumen según el DDL), con lo cual, se puede concluir que el TiO_2 era policristalino antes de la molienda, un hecho común, en la mayoría de los materiales metálicos y cerámicos, pues, rara vez, están formados por monocristales y nunca son totalmente perfectos [91], por lo tanto, las mediciones realizadas mediante el DDL eran de aglomeraciones de cristalitos, los cuales ya contaban con un tamaño adecuado de 73 nm, y que las horas sucesivas de molienda, sirvieron en su mayoría para segregarlos poco a poco, explicando así las ligeras reducciones de tamaño de partícula por DDL, en contraste del tamaño de cristalito. Es de gran importancia considerar estos resultados, puesto que optimizar el proceso de dispersión desde las primeras etapas, puede prevenir prolongadas horas de molienda y como fruto de ello reducir el gasto energético.

5.1.3. Estudio de la morfología en las nanopartículas

En esta sección se ilustran las micrografías por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) a magnificaciones de 1,000 X después de la sinterización ($1,350\text{ }^\circ\text{C}$ del TiO_2 a diferentes tiempos de molienda. Las micrografías de la figura 5.1.7 (a) y (b) se realizaron con la finalidad de tener una referencia del TiO_2 y SnO_2 sin ser reducido por molienda, donde se puede observar que en (a), el TiO_2 puro, tiene los tamaños de grano muy grandes, pero la distribución de tamaños granulares no es muy uniforme. Mientras que por otro lado, en (b), el SnO_2 puro, resulta tener tamaños de grano muy pequeños, pero aparentemente muy bien distribuidos, además, es posible notar en él una gran porosidad, lo cual para fines de uso en varistores, no es favorable.

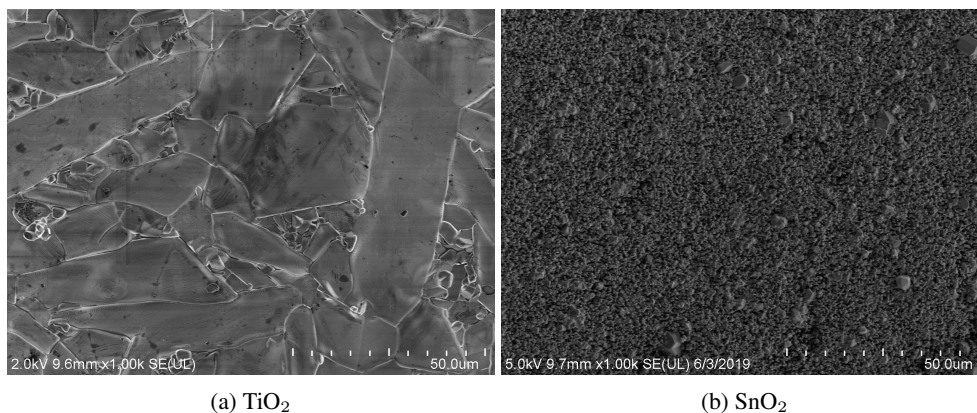
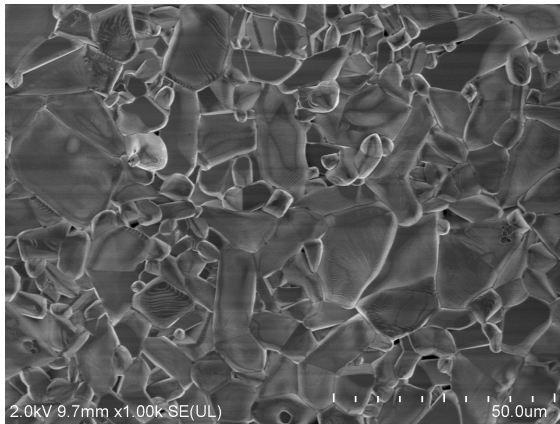
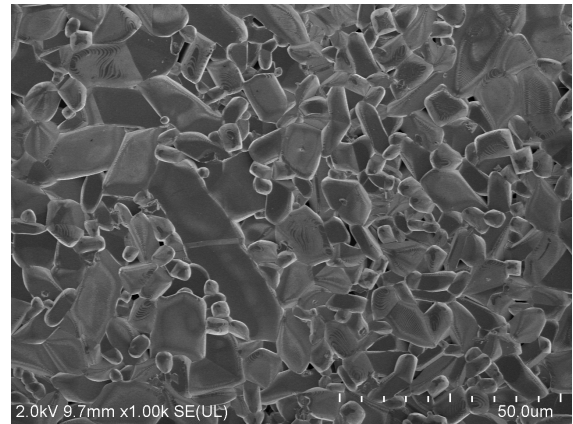


Figura 5.1.7: Microestructura del a) TiO_2 y b) SnO_2 sin molienda por microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones.

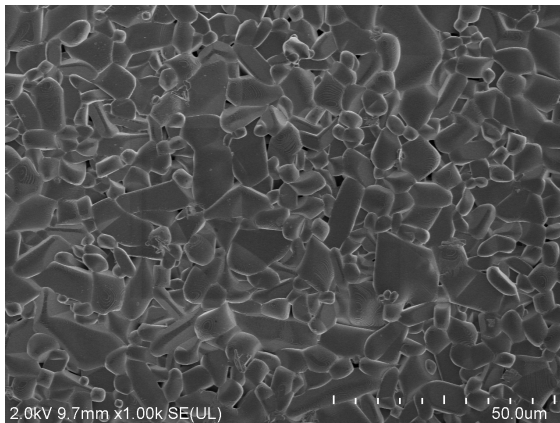
En contraste, la figura 5.1.8 indica las microestructuras del TiO_2 que se obtuvieron para a) 2, b) 4, c) 8 y d) 13 horas de molienda después de sinterizar, en donde se corrobora que los tamaños de grano resultan menores conforme el compuesto se refina, así como una distribución menos heterogénea y con principios de porosidad en las muestras de la figura 5.1.8 (c) y (d), como causalidad de la disminución del tamaño de partícula.



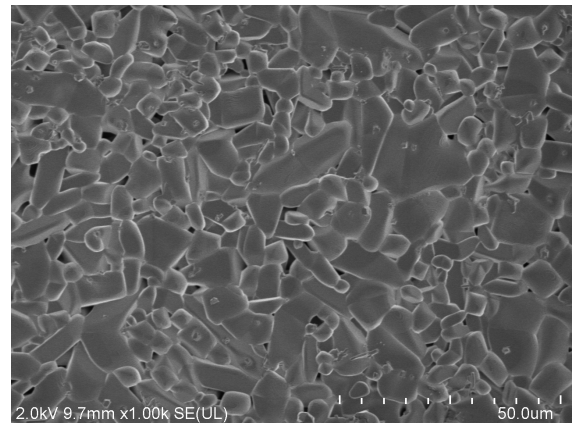
(a) 2



(b) 4



(c) 8



(d) 13

Figura 5.1.8: Microestructura del TiO_2 sinterizado a: a) 2, b) 4, c) 8 y d) 13 horas de molienda por microscopia electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones.

Teniendo en cuenta que el SnO_2 puro, dispone de una gran porosidad ver figura 5.1.7 (b), la incorporación del TiO_2 a mayor refinamiento de grano como en el figura 5.1.7 (d), hace posible aminorar la porosidad, dado que este se infiltra en los huecos rellenado así la superficie de forma continua. De aquí que el sistema varistor conduzca eficientemente la corriente [92–94]. En el apéndice A se puede consultar las micrografías a magnificaciones de 2,500.

5.1.4. Determinación de la energía en la banda prohibida de las nanopartículas

Con los espectros obtenidos por el análisis de reflectancia difusa (DRS) es posible determinar con el método de Kubelka-Munk el borde de absorción de transición indirecta en el óxido de titanio a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda como se muestran en la figura 5.1.9. Estos análisis dieron como resultado transiciones de menor energía a medida que el tamaño de partícula disminuía, llegando a tener como mínimo en transición indirecta una energía de 2.88 eV correspondiente al tamaño medio de partícula más pequeño obtenido (13 horas = 92.8 nm). En apéndice A A.1.1 se pueden consultar los espectros de reflectancia de estas muestras (0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda).

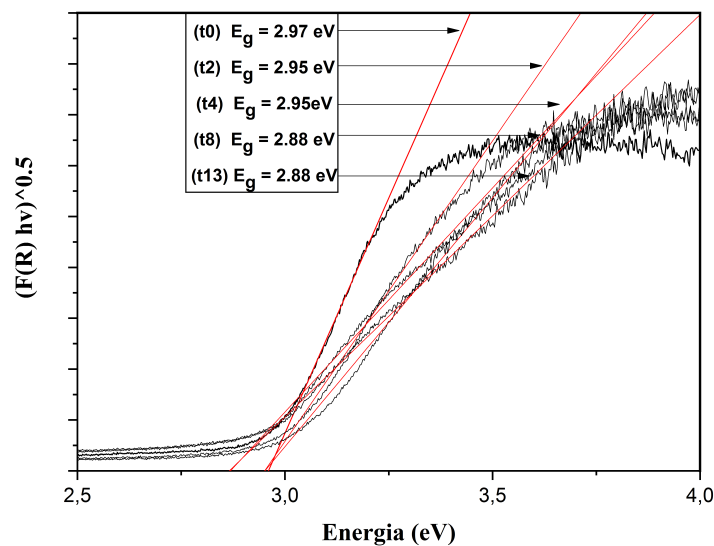


Figura 5.1.9: Borde de absorción de las nanopartículas de TiO_2 rutilo, para transición indirecta, calculada mediante el método de Kubelka-Munk a temperatura ambiente.

Estudios sobre el TiO_2 rutilo, reportan que la respuesta óptica es anisotrópica con transición directa de 3.06 eV a bajas temperaturas ($T = 1.6$ K) [85]. Sin embargo, otros trabajos han encontrado que el salto en la banda prohibida de energía cerca del borde, está dominado por transiciones indirectas de alrededor de 3.101 eV a temperatura ambiente [95–97] por lo que en este trabajo el acuerdo es satisfactorio con el resultado obtenido para el TiO_2 sin molienda (TiO_2 rutilo a “0” horas) de 2.97 eV que se muestran en la figura 5.1.9. Cabe señalar, que los resultados obtenidos presentaron una tendencia en cuanto al acortamiento de la brecha de banda prohibida conforme se reducía el tamaño de partícula, hasta llegar a nanopolvos. Esto es de gran relevancia en lo que atañe a los objetivos de este trabajo, pues, como se ha mencionado anteriormente, tras revisar una serie de estudios sobre varistores de SnO_2 - TiO_2 [87], concluyeron que el aumento en la altura de la barrera localizadas en las fronteras de grano se atribuye principalmente de la adición TiO_2 , debido a la disminución de la banda prohibida causada por defectos e impurezas a partir del cálculo de la teoría de la función de la densidad periódica.

5.2. Caracterización de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂

5.2.1. Análisis de la estructura cristalina de los sistemas binarios

A continuación se muestra los patrones obtenidos por medio del difractómetro de rayos X de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ sin molienda es decir, sin reducir a nanopartícula el TiO₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del óxido de titanio (TiO₂) etiquetados (ST1 %, ST5 %, ST10 % Y ST20 %). Se midieron estos sistemas antes y después de la sinterización, para observar las diferencias. Como resultado del análisis en los sistemas antes de sinterizar que se muestran en la figura 5.2.1, se encontró, que en todos ellos se conserva la fase casiterita del óxido de estaño (SnO₂) como la fase principal, así como difracciones de débil intensidad de acuerdo a las bajas constituciones molares del TiO₂, en donde se pudo establecer, que al aumentar la concentración molar por encima del 5 % las difracciones de este compuesto comienzan a ser detectables, como se puede confirmar en la tabla 5.2.1 la cuantificación de los compuestos por el método de Rietveld.

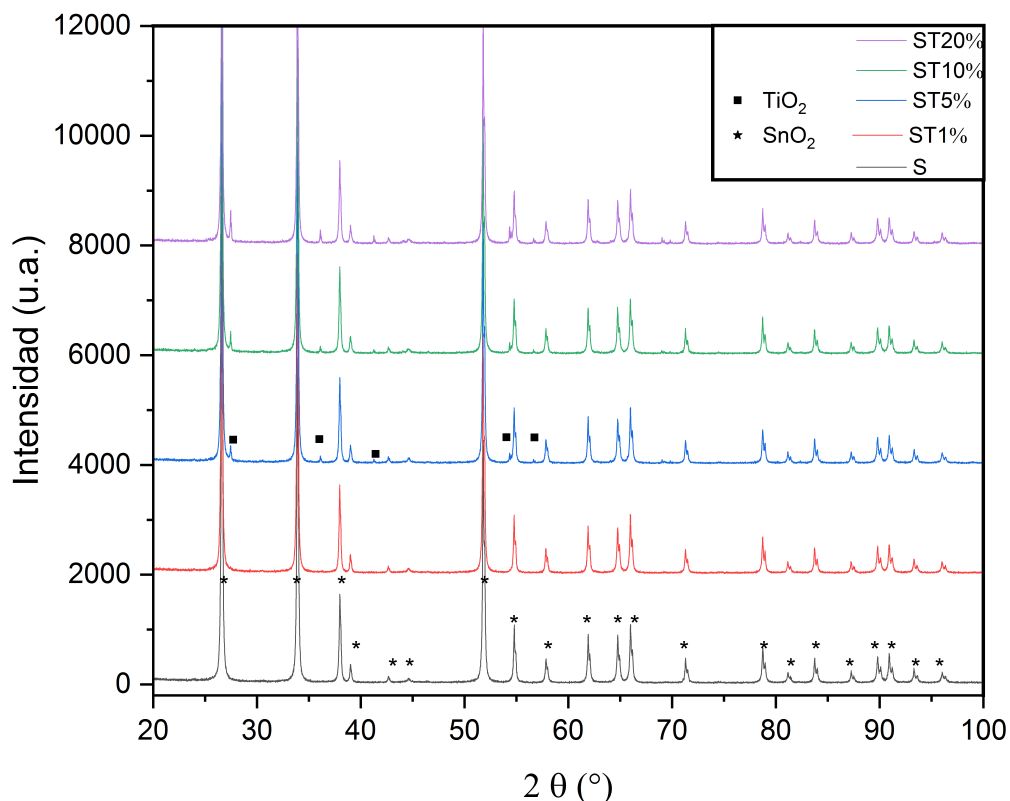


Figura 5.2.1: Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO₂ (sin molienda antes de sinterizar).

Tabla 5.2.1: Resultados de los análisis cuantitativos de fases de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO₂ (sin molienda antes de sinterizar), por método de Rietveld. En la cual se muestra: Peso (%), constante de red (Å) y bondad de ajuste (χ^2).

Muestra	Fase presente	Peso (%)	Parámetros de red (Å)			(χ^2)
			a	c	$\alpha = \beta = \gamma$	
ST1 %-(0)	SnO ₂	100	4.737	3.186	90	1.49
	TiO ₂	0	—	—	—	
ST5 %-(0)	SnO ₂	94.814	4.737	3.186	90	1.46
	TiO ₂	5.186	4.593	2.958	90	
ST10 %-(0)	SnO ₂	94.801	4.737	3.186	90	1.476
	TiO ₂	5.199	4.592	2.958	90	
ST20 %-(0)	SnO ₂	88.85	4.737	3.186	90	1.46
	TiO ₂	11.149	4.593	2.958	90	

En cuanto al difractograma de los sistemas después de sinterizar en la figura 5.2.2 el TiO₂ se vuelve indetectable por DRX, debido a que al sintetizarlo a 1350 °C los diferentes compuestos se unifican, pues bien, como poseen la misma estructura tetragonal con parámetros de red cercanos (SnO₂, a = 4.737 Å y c = 3.186 Å, y para rutilo TiO₂, a = 4.593 Å y c = 2.958 Å) los patrones de difracción no muestran una considerable diferencia, revelando soluciones sólidas Sn_xTi_{1-x}O₄ como se puede concretar en la tabla 5.2.2 que muestra los resultados de la cuantificación de fases y los parámetros de red obtenidos por el método Rietvel, que estuvieron en buen acuerdo con lo reportado [98].

Tabla 5.2.2: Resultados de los análisis cuantitativos de fases de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO₂ (sin molienda después de sinterizar) por método de Rietveld. En la cual se muestra: Peso (%), constante de red (Å) y bondad de ajuste (χ^2).

Muestra	Fase presente	Peso (%)	Parámetros de red (Å)			(χ^2)
			a	c	$\alpha = \beta = \gamma$	
ST1 %-(0)	SnO ₂	98.81	4.736	3.185	90	1.56
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	1.19	4.757	3.173	90	
ST5 %-(0)	SnO ₂	95.53	4.730	3.177	90	2.15
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	4.47	4.726	3.162	90	
ST10 %-(0)	SnO ₂	38.26	4.727	3.173	90	1.89
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	61.74	4.723	3.168	90	
ST20 %-(0)	SnO ₂	2.44	4.736	3.185	90	2.32
	Sn _{1,6} Ti _{0,4} O ₄	97.56	4.708	3.143	90	

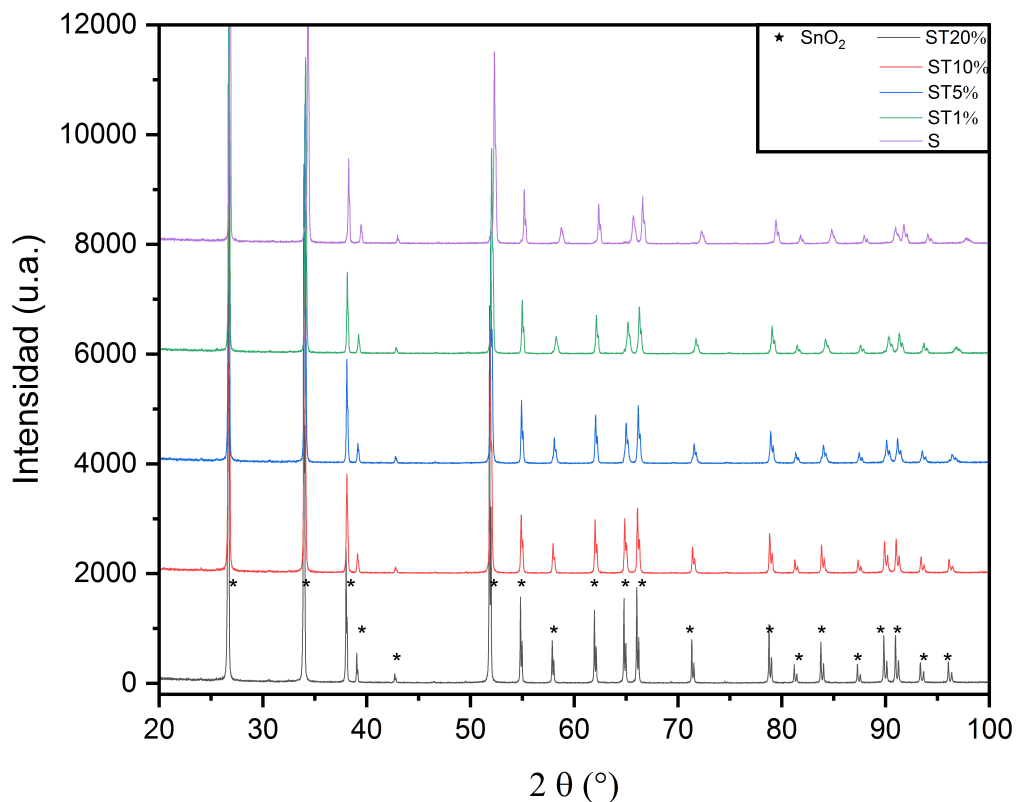


Figura 5.2.2: Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO_2 (sin molienda después de sinterizar).

Además, con otra visión magnificada como se ilustra en la figura 5.2.3 se encontró que los patrones por difracción de rayos X (DRX) de los sistemas binarios presentaban un ligero desplazamiento hacia ángulos altos a medida que la concentración de TiO_2 se acrecentaba.

La dirección hacia ángulos altos se interpreta como una disminución de la constante reticular del SnO_2 en circunstancias específicas [99] como se puede constatar en la cuantificación por método Rietveld que se muestra en la tabla 5.2.2. la disminución de los distanciamientos interatómicos es debido a que el ion Ti^{4+} tiene un diámetro aproximadamente de 0.68 \AA solo un poco más pequeño que el ion Sn^{4+} de 0.71 \AA , lo cual conlleva a que se incorpore a su parámetro de red fácilmente, reduciendo levemente la red reticular. Cabe señalar, que los últimos parámetros de red incrementaron debido a un cambio de carta que presentó mejor ajuste correspondiente a la concentración de 20 % en TiO_2 .

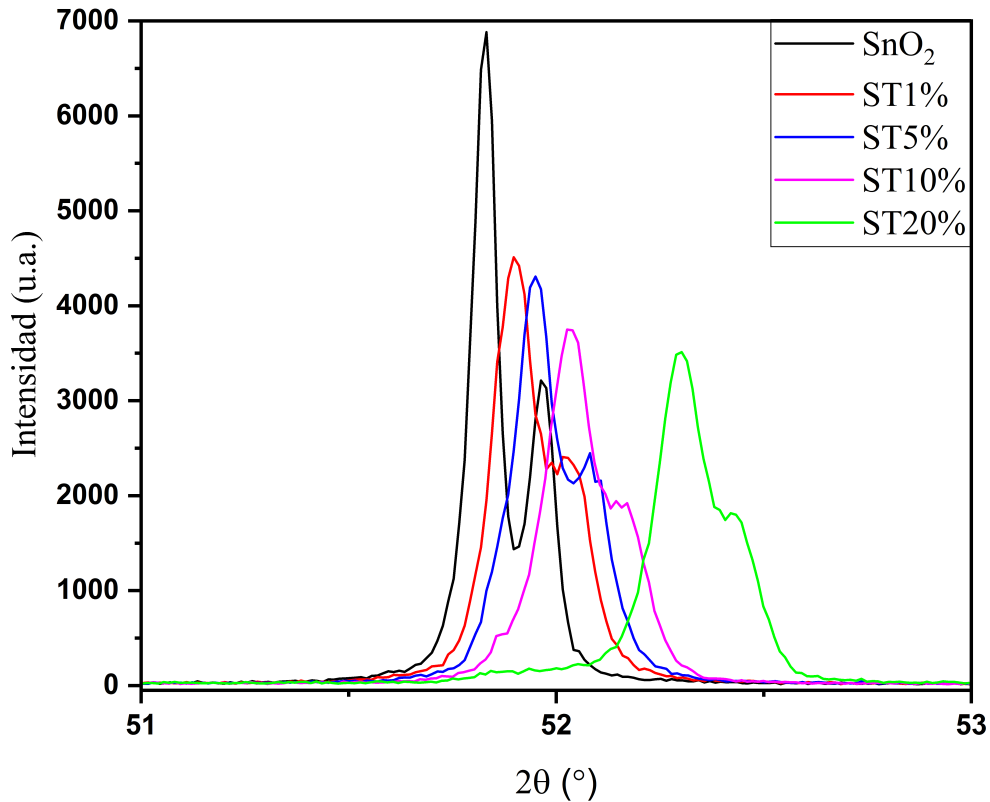


Figura 5.2.3: Diffractograma de rayos X enfocado en el pico principal de los sistemas binarios sinterizados presentando un desplazamiento hacia ángulos altos a medida que se aumenta la concentración de TiO_2 .

Con todos estos análisis del sistema binario (sin molienda) hechos antes y después de sinterizar, no se puede decir que sorprendan los resultados, ya que estamos hablando de un fenómeno de difusión, es decir, el diagrama de fases para la composición binaria $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ que se ilustra en la figura 5.2.4 demostrado tanto empíricamente como teóricamente con la ecuación propuesta por Cahn-Hilliard [100] establece que las aleaciones de este tipo se descomponen por el mecanismo espinodal, de tal forma que predice un domo de inmiscibilidad que prueba que los dos óxidos presentan solubilidad sólida en todas sus composiciones, siempre y cuando, la temperatura de procesamiento sea superior a la temperatura crítica de $1,300\text{ °C}$ (umbral del domo), lo cual concuerda con los resultados antes y después de sinterizar obtenidos en este trabajo, en el que los compuestos de ser inmiscibles pasan a ser miscibles a todas las concentraciones únicamente por sintetizarlos por encima de esta temperatura crítica.

Por lo que, esta demás mencionar, que el análisis de las muestras (sin molienda) antes de la sinterización, mostrado en la tabla 5.2.1, revela para todas las concentraciones, el porcentaje en peso del sistema binario de forma individual, lo cual, era de esperar, puesto que se procesaron a temperatura ambiente (25°C) y debido a que los procesos de difusión involucrados en la reacción de precipitación pueden proceder con tasas razonables a temperaturas superiores a 800 °C [101], es comprensible que el sistema resultara inmiscible.

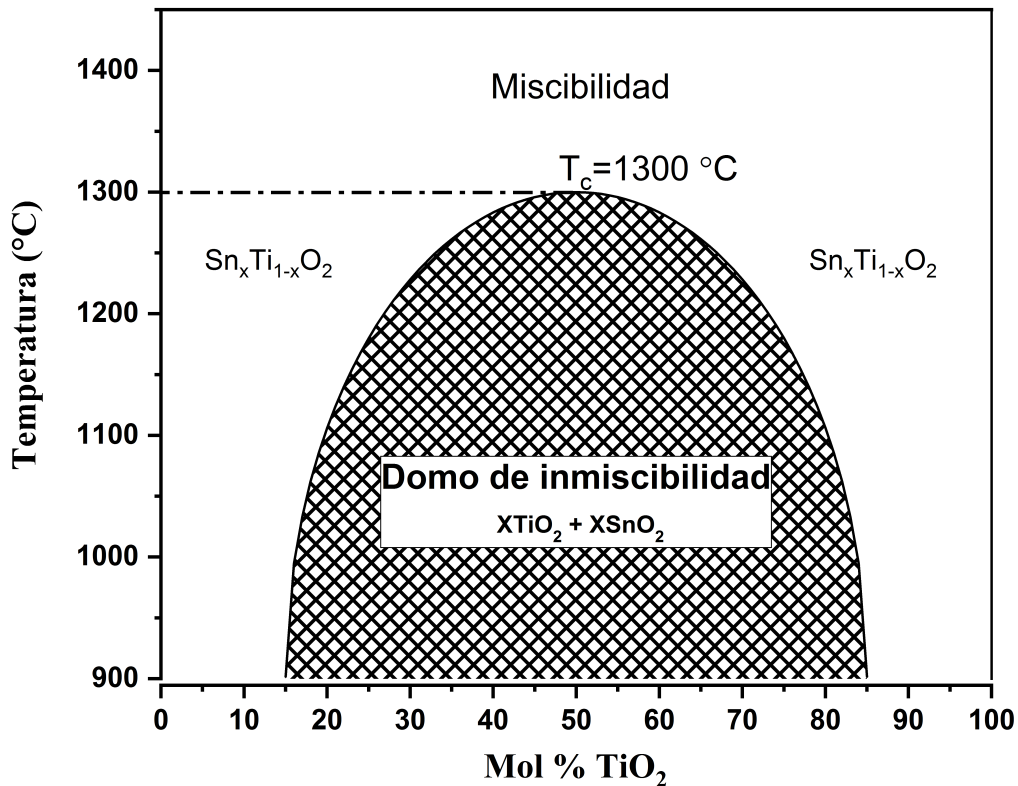


Figura 5.2.4: Diagrama de fase del sistema binario SnO₂-TiO₂ adaptado y modificado del trabajo de Padurrow y colaboradores [102].

En fin, hasta el momento solo se ha demostrado con estos resultados que el comportamiento de difusión del sistema binario (SnO₂-TiO₂) a diferentes composiciones para sus respectivas formaciones de fases, está gobernado por los principios del mecanismo espinodal, en cambio, aun no se ha definido su comportamiento ante la modificación de tamaño, de hecho, es uno de los objetivos primordiales de este trabajo, por lo que toca el turno de continuar este estudio profundizando la investigación bajo este aspecto.

Siguiendo con esta temática, la simple modificación de tamaño reveló resultados peculiares, pues en primer lugar, para el sistema binario dopado con la mayor concentración de óxido de titanio (20%) realizado en este trabajo, se encontró por medio de la difracción de rayos X mostrados en la figura 5.2.5), que a pesar de que estos sistemas binarios pertenecientes a distintos tamaños de nanopartículas aún no se sinterizaban, los patrones del TiO_2 resultaron visualmente indetectables, como lo sucedido en el difractograma de los sistemas después de sinterizar sin molienda (ver figura: 5.2.2), sugiriendo formación de fases sólidas $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ a causa de la reducción de tamaño de partícula, en tal caso, con la cuantificación por el método Rietveld mostrada en la tabla 5.2.3 se puede confirmar este hecho.

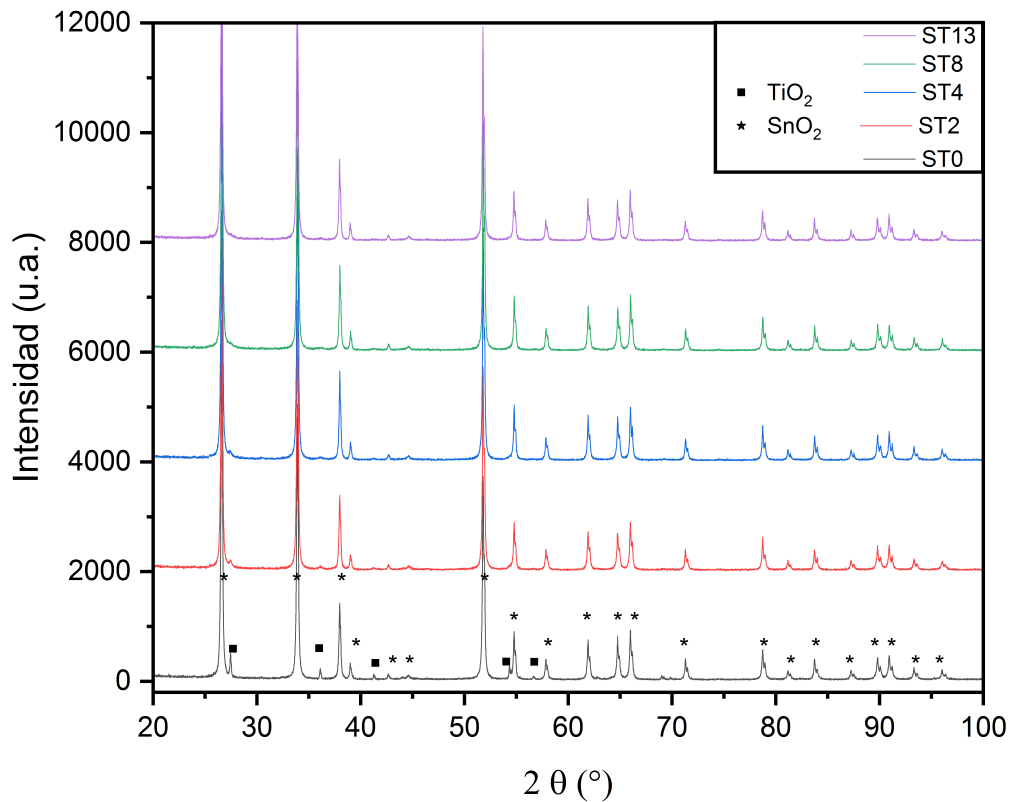


Figura 5.2.5: Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con 20% molar de TiO_2 a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda sin sinterizar.

Tabla 5.2.3: Resultados de los análisis cuantitativos de fases de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ con 20 % molar de TiO₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda sin sinterizar, por método de Rietveld. En la cual se muestra: Peso (%), constante de red (Å) y bondad de ajuste (χ^2).

Muestra	Fase presente	Peso (%)	Parámetros de red (Å)			(χ^2)
			a	c	$\alpha = \beta = \gamma$	
ST20 %-(0)	SnO ₂	88.65	4.737	3.186	90	1.42
	TiO ₂	10.86	4.593	2.958	90	
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	0.49	4.724	3.164	90	
ST20 %-(2)	SnO ₂	86.69	4.737	3.186	90	1.32
	TiO ₂	3.55	4.595	2.957	90	
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	9.77	4.751	3.194	90	
ST20 %-(4)	SnO ₂	85.21	4.737	3.186	90	1.37
	TiO ₂	2.48	4.592	2.957	90	
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	12.31	4.749	3.193	90	
ST20 %-(8)	SnO ₂	84.73	4.736	3.186	90	1.32
	TiO ₂	2.046	4.592	2.958	90	
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	13.22	4.747	3.192	90	
ST20 %-(13)	SnO ₂	82.18	4.736	3.186	90	1.29
	TiO ₂	1.55	4.598	2.956	90	
	Sn _{1,8} Ti _{0,2} O ₄	16.272	4.745	3.191	90	

En apéndice B B.1.1 se puede consultar los difractogramas hechos para los sistemas binarios a concentraciones 1, 5, 10 y 20 % de TiO₂, revelando el mismo efecto de indetección de los patrones correspondientes al TiO₂. Lo notable del análisis cuantitativo, es que, a pesar de que sí confirmó la presencia de la fase sólida Sn_xTi_{1-x}O₄ con tendencia creciente, a medida que se disminuía el tamaño de partícula, ésta resultó con bajas tazas de % en peso.

Ahora consideraremos una prueba de bondad de ajuste para determinar si los patrones tienen una distribución esperada específica. La prueba se basa en que tan buen ajuste tenemos entre la frecuencia de ocurrencias de los patrones experimentales y las frecuencias de los patrones esperados que se obtienen a partir del método Rietveld para todos los análisis hechos en este trabajo.

SOLUCIÓN

- H_0 : los patrones son iguales
- H_a : los patrones son diferentes
- $\alpha = 0,10$
- $\nu = k - 1 = 8$
- $\nu = k - 1 = 19$
- Región crítica: $\chi^2 \geq \chi_{\alpha}^2$.
- Cálculos: por tablas $\chi_{\alpha}^2 = 13.362$ y 27.204 para $\nu = 8$ y 19 grados de libertad respectivamente. En donde todos los valores de χ^2 calculada < 27.204 y 13.362 .
- Decisión: Se acepta la H_0

Como los valores de χ^2 calculados son menores que $\chi_{0,10}^2 = 13.362$ y 27.204 para $\nu = 8$ y 19 grados de libertad respectivamente, no tenemos razón para rechazar la hipótesis nula y concluimos que el método Rietveld para todas las comparativas de patrones experimentales y patrones esperados con un nivel de confianza del 90 % proporcionó un buen ajuste.

5.2.2. Medición de la densidad y porosidad en los sistemas binarios

En esta sección se determinó la densidad experimental (por el principio de Arquímedes), la densidad relativa que es la relación experimental y teórica (por regla de mezclas) y la porosidad real de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO₂ (sin molienda) después de sinterizar. Los resultados que se ilustran en la figura 5.2.6 para estos sistemas binarios, fueron determinados con la intención de evaluar algún efecto en el SnO₂ a causa del aumento en concentración del TiO₂. Lo perceptible de estas mediciones, es que, la incorporación TiO₂ en el SnO₂ para todas las composiciones binarias de este trabajo (1, 5, 10 y 20 % molar) presentaron valores de densidad relativa más altos que el SnO₂ puro. En la tabla 5.2.4 se puede consultar las medias (μ) de la densidad experimental así como su desviación estándar (σ).

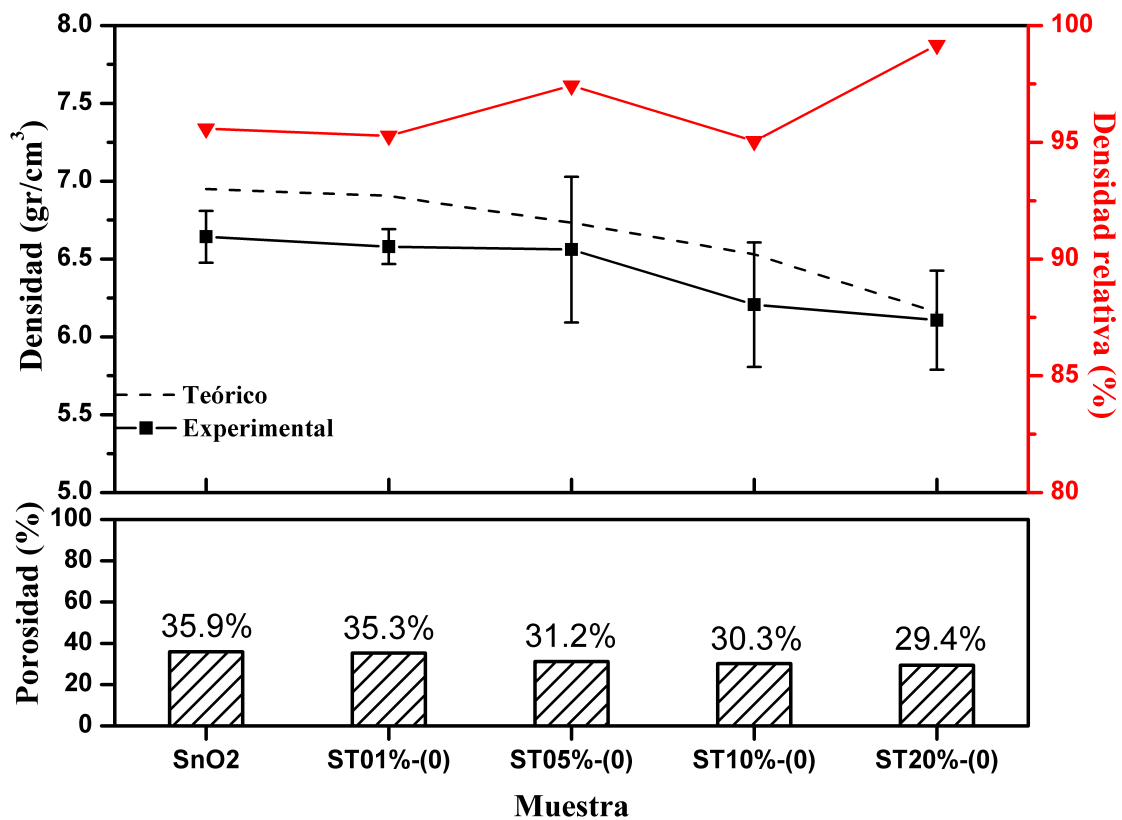


Figura 5.2.6: Medición de la densidad (Principio de Arquímedes) y de la porosidad en los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO₂ (sin molienda).

Tabla 5.2.4: Valores de la densidad (μ) y su desviación estándar en los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ a 1, 5, 10 y 20 en % molar del TiO₂ (sin molienda).

Muestra	Densidad experimental (gr/cm ³)	Desviación estándar (σ)
SnO ₂	6.64284	0.16654
ST1 %-(0)	6.57933	0.11246
ST5 %-(0)	6.56032	0.46772
ST10 %-(0)	6.20672	0.39931
ST20 %-(0)	6.10641	0.31834

Por otra parte se puede decir que, a mayor concentración de TiO₂ en las composiciones binarias, los valores de densidad relativa aumentan y como consecuencia de ello, la porosidad disminuye hasta un mínimo de 29.4 % para un sistema binario constituido por un 20 % molar de TiO₂. Además estos resultados evidenciaron una buena conformidad con lo reportado en [103]. Pues bien, la opinión ampliamente extendida sobre la baja tasa de densificación por el proceso de sinterización que presenta el dióxido de estaño debido a la preponderancia de mecanismos no densificadores para el transporte de masas, como la difusión superficial (a temperaturas bajas) y la evaporación-condensación (a temperaturas altas), que promueven el engrosamiento microestructural [104], hace imprescindible la incorporación de agentes densificadores en el sistema cerámico como CuO [52], Co₃O₄ [105], CoO [106]. Por otro lado, el engrosamiento consume la energía superficial encargada de la densificación. En tal caso, como consecuencia del engrosamiento microestructural se tendrá crecimiento de granos como de poros y naturalmente a la hora del procesamiento térmico los gases insolubles quedarán atrapados en estos poros retardando con ello la densificación [107]. Por lo que es conveniente añadir un densificador en el SnO₂ para su correcta operación como varistor, como en este trabajo, donde se constituyó el sistema binario con TiO₂ (nanopartículas) para este propósito. A partir del mejor resultado obtenido, es decir para un 20 % del TiO₂ los subsecuentes sistemas con nanopartículas se muestran a estas concentraciones, como se ve en la figura 5.2.7. Para las mediciones correspondientes a los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ constituidos por nanopartículas que se puede ver en la figura 5.2.7 se observó tendencias más favorables en contraste de los sistemas sin molienda mostrados anteriormente en los gráficos 5.2.6. De igual manera en la tabla 5.2.5 se puede consultar las medias (μ) de la densidad experimental así como su desviación estándar. Por lo que se puede concluir una mayor densificación en el SnO₂ así como una mejor disminución de la porosidad hasta de un 16.3 % con el uso de nanopartículas. La existencia del transporte masivo en el sistema binario SnO₂-TiO₂ (mecanismo de densificación) se puede plantear con el potencial químico. Pues para empezar, se sabe que los enlaces covalentes e iónicos fuertes es algo característico en el SnO₂ y en tal caso, que los sólidos cristalinos puros, estén en su mayoría dominados por enlaces covalentes, difícilmente resultará la densificación durante el proceso de sinterización, a no ser que se aplique presión [108]. En cambio, el TiO₂ es un sólido cristalino con fuertes características iónicas. Por ende, la incorporación del TiO₂ a mayores concentraciones en el sistema binario SnO₂-TiO₂, produce enlaces iónicos más fuertes, lo que promueve una alta densificación durante el proceso de sinterización como producto de un mayor y más rápido transporte de masas debido a la difusión iónica.

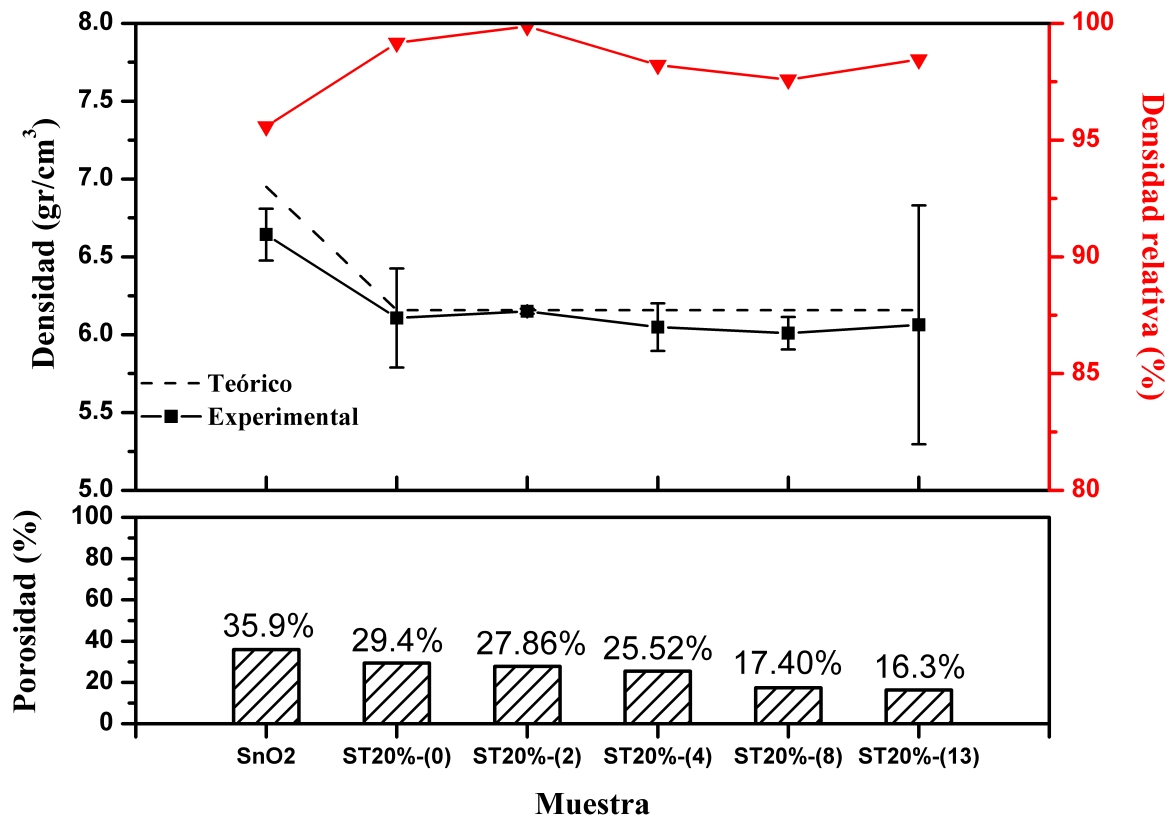


Figura 5.2.7: Medición de la densidad (Método de Arquímedes) y de la porosidad en los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ con 20 % molar de TiO₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.

Tabla 5.2.5: Valores de la densidad (μ) y su desviación estándar en los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ con 20 % molar de TiO₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.

Muestra	Densidad experimental (gr/cm ³)	Desviación estandar (σ)
SnO ₂	6.64284	0.16654
ST20 %-(0)	6.10641	0.31834
ST20 %-(2)	6.15003	0.01578
ST20 %-(4)	6.04773	0.15258
ST20 %-(8)	6.00959	0.10379
ST20 %-(13)	6.06238	0.76753

Ciertamente se puede sospechar si la medición experimental es correcta al diferir con el valor teórico debido a un error instrumental o humano, es decir, en estas situaciones, en donde se trata de determinar si las medias de dos muestras son significativamente diferentes, es imprescindible hacer uso de pruebas estadísticas para asegurar la aceptación de dichas lecturas. Estrictamente hablando se sometieron estos resultados a pruebas de distribución t de Student sobre una sola media (varianza desconocida) a una cola para fortalecer la rigurosidad de esta investigación en cuanto a los resultados obtenidos de densidad que se pueden ver en la tabla 5.2.6.

Tabla 5.2.6: Prueba t Student sobre una sola media (varianza desconocida) para los valores experimentales y teóricos.

Muestra	Densidad (gr/cm^3)		Desviación estándar (s)	t calculada
	Teórico (μ)	Experimental (\bar{x})		
SnO ₂	6.95	6.64284	0.16654	-3.1945
ST01 %-(0)	6.9056	6.57933	0.11246	-5.0250
ST05 %-(0)	6.73351	6.56032	0.46772	-0.6414
ST10 %-(0)	6.5301	6.20672	0.39931	-1.4027
ST20 %-(0)	6.15804	6.10641	0.31834	-0.2809
ST20 %-(0)	6.15804	6.10641	0.31834	-0.2809
ST20 %-(2)	6.15804	6.15003	0.01578	-0.8792
ST20 %-(4)	6.15804	6.04773	0.15258	-1.2522
ST20 %-(8)	6.15804	6.00959	0.10379	-2.4773
ST20 %-(13)	6.15804	6.06238	0.76753	-0.2159

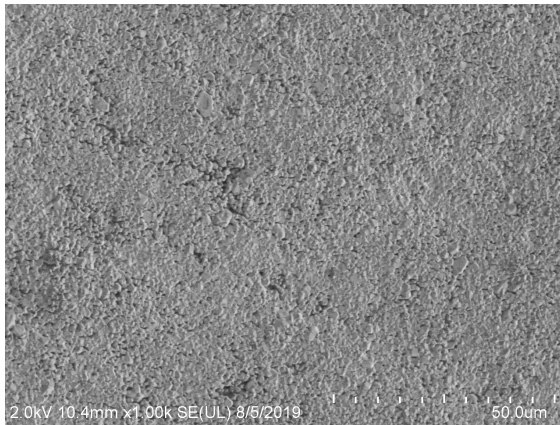
SOLUCIÓN

- $H_0 : \bar{x} = \mu$
- $H_a : \bar{x} < \mu$
- $\alpha = 0,01$
- $\nu = n - 1 = 2$
- Región crítica: $t < -t_{\alpha, n-1}$, en donde $t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$ con $\nu = 2$ grados de libertad.
- Cálculos: por tablas $-t_{\alpha, n-1} = -6,965$, en donde todos los valores de t calculada > -6.965 .
- Decisión: No rechazar H_0

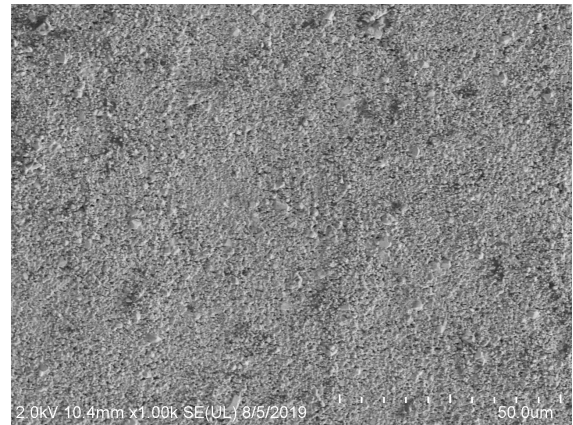
La decisión de la prueba por t de Student que se obtuvo fue no rechazar la hipótesis nula en todas las medias de densidad experimental con un nivel de confianza del 99% para $\nu = 2$ grados de libertad, por lo que se puede concluir que la densidad experimental medida instrumentalmente en este estudio es aceptable.

5.2.3. Estudio microestructural de los sistemas binarios

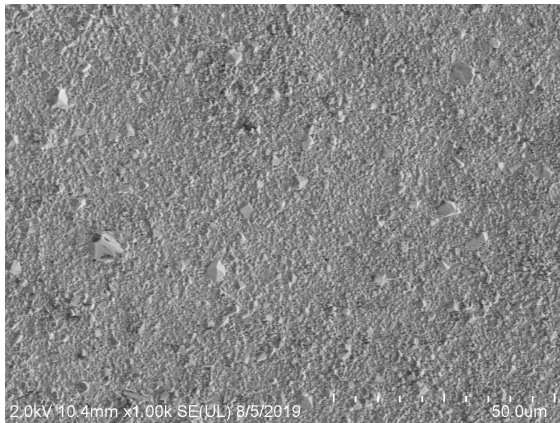
En esta sección se ilustran las micrografías por medio del MEB a magnificaciones de 1,000 X después de la sinterización (1,350 °C a una hora) del sistema binario SnO₂-TiO₂ a concentraciones de: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO₂ y en diferentes horas de molienda. Las micrografías de la figura 5.2.8 se realizaron con el fin de tener una referencia de la microestructura del sistema binario SnO₂ al incorporar oxido de titanio sin ser reducido por molienda. De estas imágenes se puede observar como al incrementar la concentración de TiO₂ en el SnO₂ la porosidad tiende a disminuir.



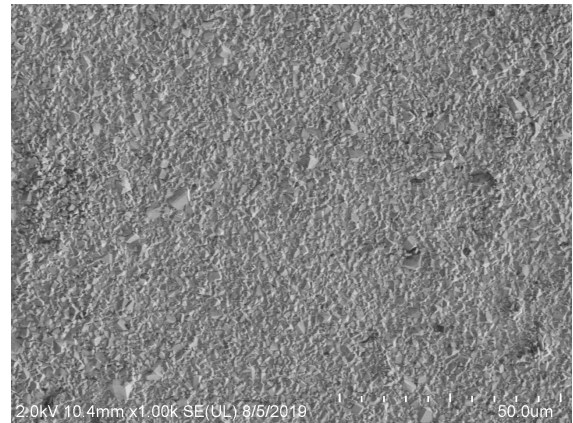
(a) ST1 %-(0)



(b) ST5 %-(0)



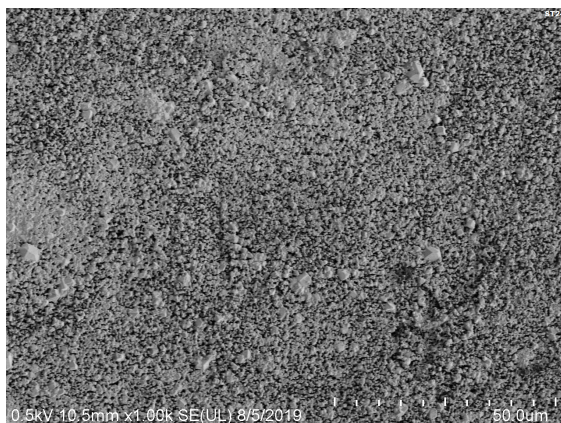
(c) ST10 %-(0)



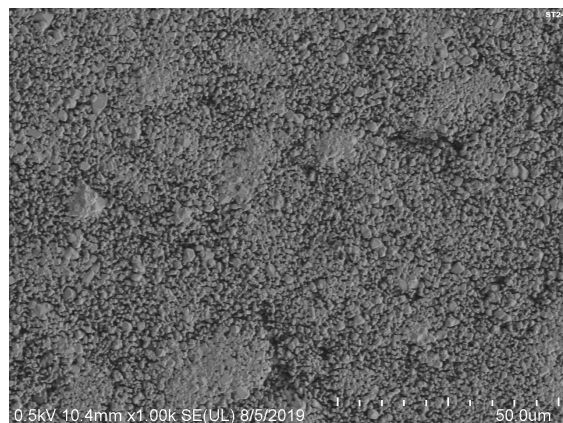
(d) ST20 %-(0)

Figura 5.2.8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario SnO₂-TiO₂ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO₂ sin molienda.

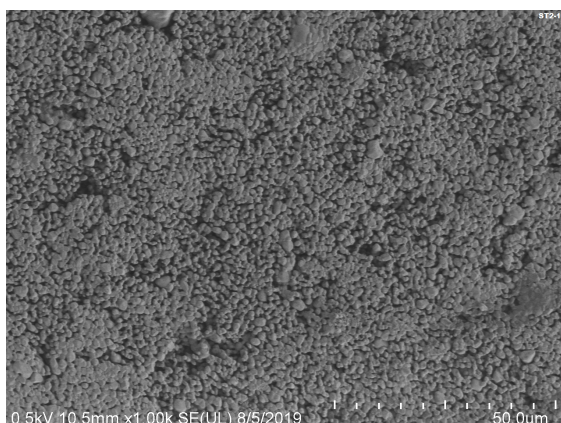
Desde la primera hora de molienda en la figura 5.2.9 (a) en comparativa con la micrografía de la figura 5.2.8 (a) se puede observar como la porosidad resultado ser mayor, esto se puede deber a que comienza a disminuir el tamaño de partícula del TiO_2 , sin embargo a medida que se aumenta gradualmente la concentración de este compuesto, el sistema empieza a mostrar menos porosidad, por lo tanto este efecto se encuentra más resaltado a 20 % molar en la figura 5.2.9 (d).



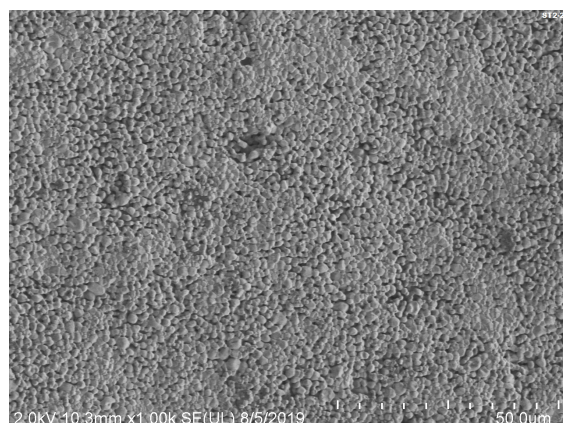
(a) ST1 %-(2)



(b) ST5 %-(2)



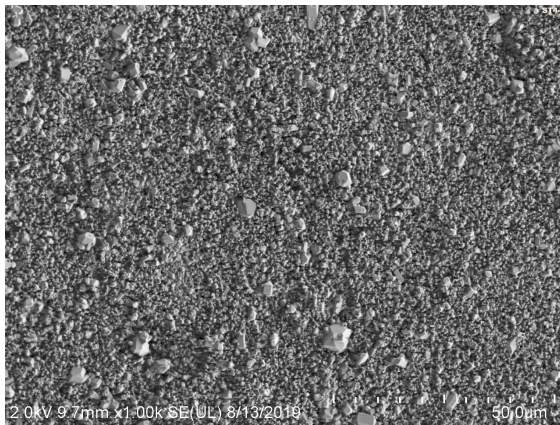
(c) ST10 %-(2)



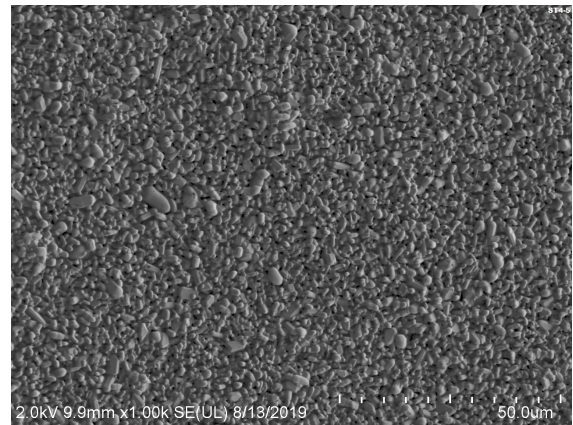
(d) ST20 %-(2)

Figura 5.2.9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO_2 obtenido a dos horas de molienda.

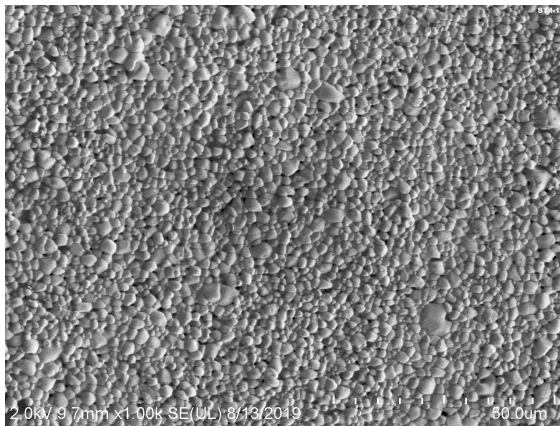
Las imágenes de la figura 5.2.10 corresponden a un tamaño medio de 152.3 nm exhibiendo con mayor claridad un efecto de crecimiento de grano, esto se ha atribuido a una mayor autodifusión y/o difusividad de las vacantes de oxígeno según lo reportado en otro trabajo [103], lo cual además, puede indicar como la adición de TiO_2 en el sistema actual, aumenta la tasa de difusión de los cationes de estaño, provocando así el crecimiento del grano. Por otro lado en la figura 5.2.10 (d) se presentaron algunos huecos entre los granos, esto puede ser debido a un mayor compactación de la debida, lo cual pude originar la formación de microporos y al momento de sinterizar el sistema los microporos crecen, se comunican y producen huecos.



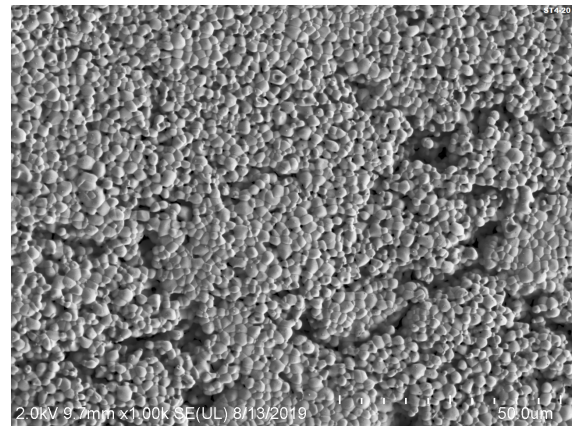
(a) ST1 %-(4)



(b) ST5 %-(4)



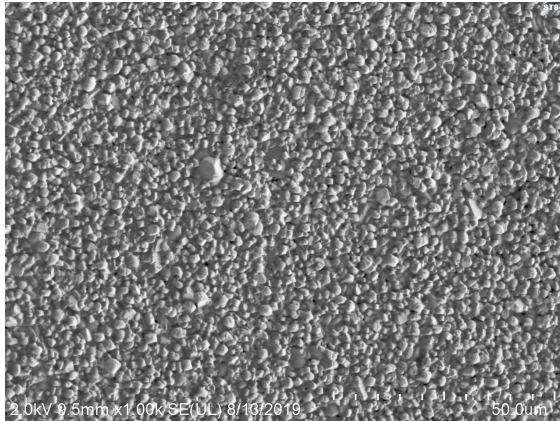
(c) ST10 %-(4)



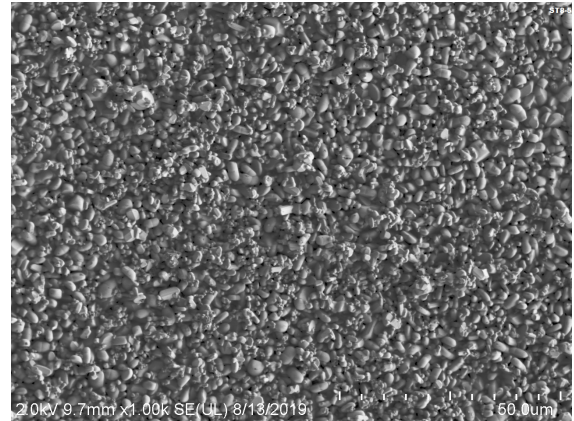
(d) ST20 %-(4)

Figura 5.2.10: Imágenes de microscopia electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO_2 obtenido a cuatro horas de molienda.

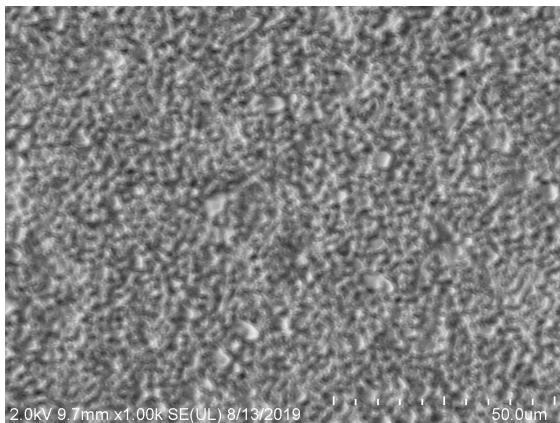
En las micrografías de la figura 5.2.11 se tiene la agregación del TiO_2 en un tamaño medio de partícula de 128.3 nm, en donde a comparación de las partículas con un tamaño de 152.3 nm que se tienen en figura 5.2.10, se puede notar una mejor homogeneidad del sistema, esto resulta muy conveniente al conformar un varistor, puesto que puede asegurar un flujo de corriente invariable al momento de la conductividad eléctrica.



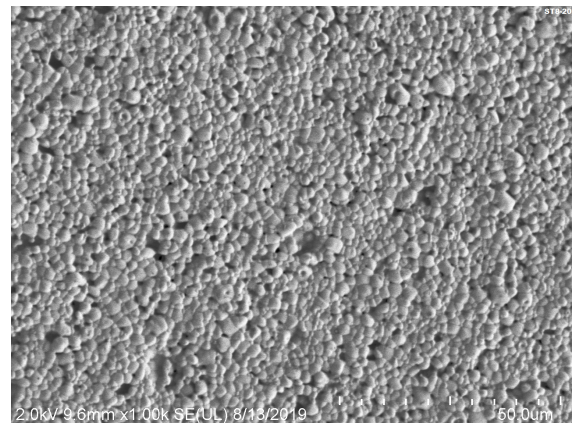
(a) ST1 %-(8)



(b) ST5 %-(8)



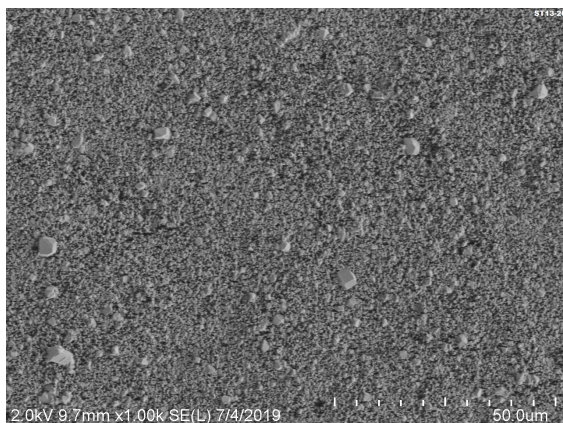
(c) ST10 %-(8)



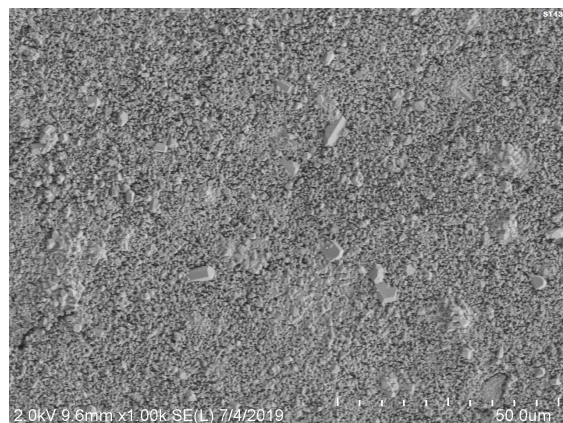
(d) ST20 %-(8)

Figura 5.2.11: Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO_2 obtenido a ocho horas de molienda.

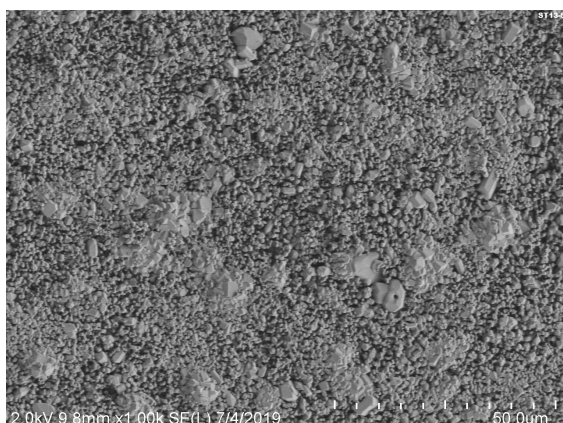
En las micrografías de la figura 5.2.12 se puede apreciar la morfología del sistema para los tamaños más pequeños adquiridos en este trabajo de 92.8 nm, donde se puede notar una mayor homogeneidad en crecimiento de granos y disminución de porosidad en comparación con los sistemas que incorporan mayor tamaño medio de nanopartículas. En el apéndice B.2.1 se puede apreciar las micrografías de los sistemas expuestos en este trabajo a magnificaciones de 5,000.



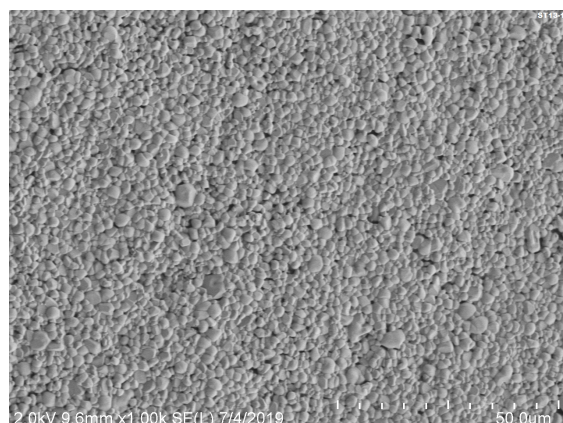
(a) ST1 %-(13)



(b) ST5 %-(13)



(c) ST10 %-(13)



(d) ST20 %-(13)

Figura 5.2.12: Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1,000 magnificaciones para el sistema binario $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO_2 obtenido a trece horas de molienda.

Capítulo 6

Conclusiones

Los resultados por la técnica molienda mecánica propuesta en este trabajo para la obtención de nanopartículas de TiO_2 , demostraron que es posible la disminución de tamaños de partículas menores a 100 nm exitosamente, además con el uso de esta técnica se evidenció que a medida que se incrementa el tiempo de molienda, se produce un cambio de la fase anatasa a fase rutilo a partir de la materia prima del TiO_2 . Mediante las técnicas de caracterización por DDL, DRX y el método Rietveld se determinó lo dicho anteriormente.

Vale la pena mencionar, que las mediciones realizadas mediante el DDL eran de aglomeraciones de cristalitas, los cuales ya contaban con un tamaño adecuado de 73 nm, y que las horas sucesivas de molienda, sirvieron en su mayoría para segregarlos poco a poco, explicando así las ligeras reducciones de tamaño de partícula por DDL, en contraste del tamaño de cristal.

Es de gran importancia considerar estos resultados, puesto que optimizar el proceso de dispersión desde las primeras etapas, puede prevenir prolongadas horas de molienda y como fruto de ello reducir el gasto energético. Mientras que por MEB, se pudo corroborar que los tamaños de grano del TiO_2 resultan menores conforme el compuesto se somete a mayores tiempos de molienda, así como una distribución menos heterogénea.

En cuanto al análisis las nanopartículas del TiO_2 por ERD se puede afirmar transiciones de menor energía a medida que el tamaño de partícula se disminuye, llegando a tener como mínimo en transición indirecta una energía de 2.88 eV correspondiente al tamaño medio de partícula más pequeño obtenido (13 horas = 92.8 nm). Esto es de gran importancia en lo que atañe a la composición de varistores, pues se sabe que el aumento en la altura de la barrera localizadas en las fronteras de grano, se atribuye principalmente a la disminución de la banda prohibida.

De la elaboración de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂, se sabe de antemano, que deben ser sinterizados a temperaturas superiores de 1300°C, para conseguir la miscibilidad de los compuestos a cualquier concentración de TiO₂. De hecho, este comportamiento fue también verificado en el presente trabajo a una temperatura de 1350°C.

Sin embargo, este estudio constató por DRX, como con el puro efecto de la reducción de tamaño de partícula de 318 nm hasta 92.8 nm del TiO₂ en el sistema, se puede lograr la miscibilidad de ambos compuestos, sin necesidad de ser sinterizados. Se cree que este hallazgo, puede ser relevante en la producción los sistemas binarios SnO₂-TiO₂.

Por otro lado, según la medición por el principio de Arquímedes, cuanto mayor fue el contenido de TiO₂ en el sistema después de sinterizar, mayor fue su densificación relativa y como consecuencia de ello se presentó menor porosidad. Por último, se observó por MEB, como la reducción del TiO₂ a nanopartículas, promueve una mayor homogeneidad en el crecimiento de granos, en comparación con los sistemas que incorporan mayor tamaño de partícula lo cual es de gran beneficio para la conformación de varistores.

Este estudio sobre el uso de nanopartículas del TiO₂ para la formación de un agente altamente densificador, que pueda ser incorporado en sistemas cerámicos varistores de SnO₂, ha sacado a luz nuevos e interesantes hallazgos, que permiten ser dirigidos al diseño de varistores que deslumbren mayores ventajas.

Capítulo 7

Recomendaciones

Uno de los propósitos de un proyecto de tesis, es el que al finalizarlo, este pueda originar propuestas y nuevas ideas que mejoren algún punto de interés sobre este trabajo, con la finalidad de ampliar en conocimiento el tema estudiado o para iniciar una nueva investigación, por lo que se han preparado las siguientes recomendaciones.

1. De acuerdo a los análisis por DRX y método Rietvel se detectaron dos fases: anatasa y rutilo en el TiO_2 . Sin embargo, los picos correspondientes a la fase anatasa se reducen conforme las horas de molienda avanzan. Estos estudios demostraron que al someter este compuesto a fuerzas mecánicas es posible ocasionar un cambio en su estructura cristalina, pues en la mayoría de técnicas para lograr dicho objetivo, suelen ser de naturaleza química. Debido a esto se recomienda, un amplio estudio acerca de la fenomenología que ocasiona dicho efecto, pero con otros materiales, a fin de demostrar la posibilidad que esta otra vía ofrece, en cuanto a la modificación de la estructura cristalina en los materiales.
2. Por otra parte de los análisis por ERD se demostró que es posible, obtener una acortamiento de la brecha de banda prohibida, conforme se reduce el tamaño de partícula. Esto es de gran importancia en cuanto al conformado de varistores, pues se sabe que el aumento en la altura de la barrera, localizadas en las fronteras de grano, se atribuye principalmente a la disminución de la banda prohibida. Por lo que se recomienda evaluar mediante pruebas eléctricas correspondientes, la repercusión del acortamiento de la banda prohibida sobre la respuesta eléctrica del sistema cerámico varistor. Esto con el fin de determinar si es posible modificar esta barrera de potencial de manera significativa con el tamaño de partícula.

3. Otro tema interesante de abordar, es el hecho de que el TiO_2 resultó policristalino antes de la molienda, por lo que se piensa que los análisis mediante DDL eran de aglomeraciones de cristales, los cuales ya contaban con un tamaño adecuado de 73 nm, y que las horas sucesivas de molienda, sirvieron en su mayoría para segregarlos poco a poco, explicando así las ligeras reducciones de tamaño de partícula medidas por DDL, en contraste del tamaño de cristal. Por lo tanto, se recomienda una investigación profundizando la optimización del proceso de dispersión en la molienda mecánica desde las primeras etapas, lo cual puede prevenir prolongadas horas de molienda y como fruto de ello reducir el gasto energético.

Bibliografía

- [1] K.T. Ramesh. *Mechanical Failure Processes in Nanomaterials*. 2009. 1
- [2] Masanori Inada, Jyh-kuang Tsai, Tai-bor Wu, Michio Matsuoka, Takeshi Masuyama, Yoshio Iida, and Varistor Properties. Related content Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. 1971. 1, 2
- [3] Michio Matsuoka, Takeshi Masuyama, and Yoshio Iida. Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 8(10):1275–1276, 1969. 1, 2
- [4] David R. Clarke. Varistor Ceramics. 502(189801):485–502, 1999. 1
- [5] C.J. Frosch. Improved silicon carbide varistors. *Bell Lab. Rec*, 32(10):336–340, 1954. 2
- [6] H.F. Diemel. Silicon carbide varistors: properties and construction. *Bell Lab. Rec*, 34:407, 1956. 2
- [7] Fengchao Peng and Dachuan Zhu. Effect of sintering temperature and Ho_2O_3 on the properties of TiO_2 -based varistors. *Ceramics International*, 44(17):21034–21039, 2018. 2
- [8] Man F. Yan and Warren W. Rhodes. Preparation and properties of TiO_2 varistors. *Applied Physics Letters*, 40(6):536–537, 1982. 2
- [9] Wen-bin Su, Jin-feng Wang, Hong-cun Chen, Wen-xin Wang, Guo-zhong Zang, and Chang-peng Li. Novel $\text{TiO}_2 \times \text{WO}_3$ varistor system. 99(v):461–464, 2003. 2
- [10] Seng-Lu -L Yang and Jenn-Ming -M Wu. Novel Niobium-Doped Titania Varistor with Added Barium and Bismuth. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(1):145–152, 1993. 2
- [11] S.C. Navale, A. Vadivel Murugan, and V. Ravi. Varistors based on ta-doped TiO_2 . *Ceramics International*, 33(2):301–303, 2007. 2
- [12] Xin-Sheng Yang, Yu Wang, Liang Dong, Min Chen, Feng Zhang, and Li-Zhen Qi. Effect of CeO_2 on the microstructure and electrical properties of WO_3 capacitor–varistor ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 110(1):6–10, 2004. 2
- [13] G.Z. Zang, J.F. Wang, H.C. Chen, W.B. Su, C.M. Wang, and P. Qi. Nonlinear electrical behaviour of the WO_3 -based system. *Journal of materials science*, 39(13):4373–4374, 2004. 2

- [14] T.R.N. Kutty and Sam Philip. Low voltage varistors based on srtio₃ ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 33(2-3):58–66, 1995. 2
- [15] F. Stucki and F. Greuter. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries. *Applied Physics Letters*, 57(5):446–448, 1990. 2
- [16] Bong-Chull Kim, Jae-Il Jung, Joon-Hyung Lee, and Jeong-Joo Kim. Precipitate concentration of co₂sno₄ in coo-doped sno₂ ceramics at different oxygen chemical potentials. *Solid State Ionics*, 144(3-4):321–327, 2001. 2
- [17] A.E. Montes Mejía, M.I. Pech-Canul, M.B. Hernández, S. García-Villarreal, C. Gómez Rodríguez, and J.A. Aguilar-Martínez. Grain refinement and non-ohmic properties in (co, ta)-doped sno₂ ceramics by cr₂o₃ additions and the in situ formation of cocr₂o₄. *Applied Physics A.*, 124(7):474, 2018. 2
- [18] J.A. Aguilar-Martínez, A. Durán-Régules, A.B. Glot, M.B. Hernández, M.I. Pech-Canul, and J. Castillo-Torres. Effect of cao on the microstructure and non-ohmic properties of (co, sb)-doped sno₂ varistors. *Revista mexicana de física*, 54(1):20–24, 2008. 2
- [19] Paulo R. Bueno, Jose A. Varela, and Elson Longo. Sno₂, zno and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(3):505–529, 2008. 2
- [20] J.A. Aguilar-Martínez, M.B. Hernández, A.B. Glot, and M.I. Pech-Canul. Microstructure and electrical properties in sno₂ ceramics with sequential addition of co, sb and ca. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22):7097, 2007. 2
- [21] Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, Guo-Zhong Zang, Biao Wang, and Ru-Wei Gao. Effects of sr on the microstructure and electrical properties of (co, ta)-doped sno₂ varistors. *Journal of alloys and compounds*, 413(1-2):35–39, 2006. 2
- [22] ER Leite, AM Nascimento, Paulo Roberto Bueno, Elson Longo, and José Arana Varela. The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of sno₂ based varistor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 10(4):321–327, 1999. 2
- [23] M.S. Castro and C.M. Aldao. Characterization of sno₂-varistors with different additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14):2233–2239, 1998. 2
- [24] John S. Benjamin. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, 1(10):2943–2951, 1970. 5
- [25] Byron D. Gates, Qiaobing Xu, Michael Stewart, Declan Ryan, C. Grant Willson, and George M. Whitesides. New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques. *Chemical reviews*, 105(4):1171–1196, 2005. 5
- [26] Carl C. Koch. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostructured Materials*, 9(1-8):13–22, 1997. 5

- [27] Elisa María Ruiz-Navas, Cesar Edil da Costa, Francisco Velasco López, and José Manuel Torralba Castelló. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Revista de metalurgia*, 36(4):279–286, 2000. 5
- [28] Albin J. Friedrich. Size reduction overview: shear, compression, and impact. *Powder and bulk engineering*, 15(6):19–25, 2001. 7
- [29] Stephen Miranda. Using an agitator bead mill for nanoparticle dispersion and comminution. *Nanotechnology*, 11, 2011. 8
- [30] L.M. Di and H. Bakker. Phase transformation of the compound v_3ga induced by mechanical grinding. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(20):3427, 1991. 9
- [31] C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M.A. Contreras, and J.J. Moore. Phase selection in a mechanically alloyed $cu_{20}13$; $in-ga-se$ powder mixture. *Journal of materials research*, 14(2):377–383, 1999. 9
- [32] T. Ohtani, K. Maruyama, and K. Ohshima. Synthesis of copper, silver, and samarium chalcogenides by mechanical alloying. *Materials research bulletin*, 32(3):343–350, 1997. 9
- [33] M. Sherif El-Eskandarany. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reaction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(8):2374–2382, 1996. 9
- [34] B-L Chu, C-C Chen, and T-P Perng. Amorphization of $ti_{1-x}mn_x$. *Metallurgical Transactions A*, 23(8):2105–2110, 1992. 9
- [35] M. Sherif El-Eskandarany. Solid state nitridation reaction of amorphous tantalum aluminium nitride alloy powders: the role of amorphization by reactive ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 203:117–126, 1994. 9
- [36] El-Eskandarany M. Sherif, K. Sumiyama, K. Aoki, T. Masumoto, and K. Suzuki. Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium-nitride alloy powders by reactive ball milling. *Journal of materials research*, 9(11):2891–2898, 1994. 9
- [37] Chung Hyo Lee, Toshiharu Fukunaga, and Uichiro Mizutani. Temperature dependence of mechanical alloying and grinding in $nizr$, $cuta$ and feb alloy systems. *Materials Science and Engineering: A*, 134:1334–1337, 1991. 9
- [38] Toshiharu Fukunaga, Kazuya Nakamura, Kenji Suzuki, and Uichiro Mizutani. Amorphization of immiscible $cuta$ system by mechanical alloying and its structure observation. *Journal of non-crystalline solids*, 117:700–703, 1990. 9
- [39] Kenji Sakurai, Chung Hyo Lee, Nariko Kuroda, Toshiharu Fukunaga, and Uichiro Mizutani. Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible $cu-v$: Extended x-ray absorption fine structure study. *Journal of applied physics*, 75(12):7752–7755, 1994. 9

- [40] J.L. Haringa, B.A. Cook, and B.J. Beaudry. Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in si 80 ge 20. *Journal of materials science*, 27(3):801–804, 1992. 9
- [41] Robert Resnick David Halliday. Física vol. 2. 1997. xi, 11
- [42] Richard Einzinger. Metal oxide varistors. *Annual Review of Materials Science*, 17(1):299–321, 1987. 12
- [43] Kunyong Kang, Kaimeng Xu, Gang Zhu, Can Liu, and Yuanbo Huang. Varistor properties of TiO₂-Ta₂O₅-CaCO₃ ceramics doped with GeO₂. *European Journal of Public Health*, 28(suppl_4):360–366, 2018. 12
- [44] S. Anas, K.V. Mahesh, M. Jeen Maria, and S. Ananthakumar. Sol-gel materials for varistor devices. In *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, pages 23–59. Springer, 2017. 12, 13
- [45] Suresh C. Pillai, John M. Kelly, Raghavendra Ramesh, and Declan E. McCormack. Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(20):3268–3281, 2013. xi, 12, 13
- [46] Iman Safaee, Mohammad Ali Bahrevar, Mohammad Maleki Shahraki, Saeid Baghshahi, and Kamran Ahmadi. Microstructural characteristics and grain growth kinetics of pr6o11 doped sno2-based varistors. *Solid State Ionics*, 189(1):13–18, 2011. 14
- [47] Jin-Feng Wang, Wen-Bin Su, Hong-Cun Chen, Wen-Xin Wang, Guo-Zhong Zang, Chang-Peng Li, and Sara Bodde. (pr, co, nb)-doped sno2 varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2):331–334, 2005. 14
- [48] Rodrigo Parra, Y. Maniette, José Arana Varela, and Miriam Susana Castro. The influence of yttrium on a typical sno2 varistor system: Microstructural and electrical features. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2-3):347–352, 2005. 14
- [49] L. Perazolli, A.Z. Simões, U. Coletto J.r., F. Moura Filho, S. Gutierrez, C.O.P. Santos, J.A.G. Carrió, R.F.C. Marques, and José Arana Varela. Structural and microstructural behaviour of sno2 dense ceramics doped with zno and wo3. *Materials Letters*, 59(14-15):1859–1865, 2005. 14
- [50] F. Moura Filho, A.Z. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, and J.A. Varela. Non-linear electrical behavior of the cr2o3, zno, coo and ta2o5-doped sno2 varistor. *Ceram Int.*, 32:283–9, 2006. 14
- [51] Changpeng Li, Jinfeng Wang, Wenbin Su, Hongcun Chen, Weilie Zhong, and Peilin Zhang. Effect of mn²⁺ on the electrical nonlinearity of (ni, nb)-doped sno2 varistors. *Ceramics International*, 27(6):655–659, 2001. 14
- [52] Guangliang Hu, Jianfeng Zhu, Haibo Yang, and Fen Wang. Effect of cuo addition on the microstructure and electrical properties of sno 2-based varistor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(8):2944–2949, 2013. 14, 54

- [53] P.R. Bueno, E.R. Leite, M.M. Oliveira, M.O. Orlandi, and E. Longo. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism. *Applied Physics Letters*, 79(1):48–50, 2001. XI, 14
- [54] Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Stanley R. Crouch. *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017. XI, 17
- [55] Wyn Brown. *Dynamic light scattering: the method and some applications*, volume 313. Clarendon press Oxford, 1993. 17
- [56] Michael R. Zachariah, D. Chin, H.G. Semerjian, and J.L. Katz. Dynamic light scattering and angular dissymmetry for the in situ measurement of silicon dioxide particle synthesis in flames. *Applied Optics*, 28(3):530–536, 1989. 17
- [57] Antonio D’Alessio. Laser light scattering and fluorescence diagnostics of rich flames produced by gaseous and liquid fuels. In *Particulate Carbon*, pages 207–259. Springer, 1981. 17
- [58] Robert Finsy. Particle sizing by quasi-elastic light scattering. *Advances in colloid and interface science*, 52:79–143, 1994. 17
- [59] B.J. Berne. R. pecora dynamic light scattering. *Wdey, New York*, 1976. 17
- [60] Benjamin Chu. *Laser light scattering: basic principles and practice*. Courier Corporation, 2007. 17
- [61] P. Štěpánek and Č Koňák. Quasielastic light scattering from polymers, colloids and gels. *Advances in colloid and interface science*, 21(3-4):195–274, 1984. 17
- [62] B. Chu. *Laser light scattering academic press. New York*, 1974. 17
- [63] Robert Pecora. *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2013. 17
- [64] Bert M. Weckhuysen and Robert A. Schoonheydt. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 49(4):441–451, 1999. XI, 18, 20
- [65] Gustav Kortüm. *Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications*. Springer Science & Business Media, 2012. 18
- [66] Paul Kubelka and Franz Munk. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys*, 12(593-601), 1931. 20
- [67] A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física*, 53(5):18–22, 2007. 20
- [68] José Torrent and Vidal Barrón. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of surface and Colloid Science*, 1:1438–1446, 2002. 20

- [69] G. Kortüm, Wo Braun, and G. Herzog. Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2(7):333–341, 1963. 20
- [70] AB Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14):1326–1337, 2007. 20
- [71] Thomas Little Heath, Martin Luther D’Ooge, et al. *The thirteen books of Euclid’s Elements. The works of Archimedes, including The method. Introduction to arithmetic*, volume 10. Encyclopaedia Britannica, 1990. 21
- [72] Donald R. Askeland and Pradeep P. Phulé. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson,, 2004. 22
- [73] Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Joseph Goldstein, David B. Williams, Alton D. Romig Jr., John Armstrong, Patrick Echlin, Charles Fiori, David C. Joy, Eric Lifshin, et al. *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook*. Springer Science & Business Media, 2012. 25
- [74] Oliver C. Wells, Françoise K. LeGoues, and Rodney T. Hodgson. Magnetically filtered low-loss scanning electron microscopy. *Applied physics letters*, 56(23):2351–2353, 1990. 25
- [75] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, Echlin Lyman, and Lifshin P.C.E. E, sawyer, I, and Michael, jr. 2003. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Third Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York Boston, Dordrecht, London, Moscow*. 25
- [76] purdue. equipment sem, 2019. [Web; accedido el 15-11-2019]. XI, 25
- [77] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry J. Scott, and David C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017. 26
- [78] Weilie Zhou, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, and David Joy. Fundamentals of scanning electron microscopy (sem). In *Scanning microscopy for nanotechnology*, pages 1–40. Springer, 2006. 26
- [79] Oliver C. Wells and Ping-Chin Cheng. Examination of uncoated photoresist by the low-loss electron method in the scanning electron microscope. *Journal of applied physics*, 62(12):4872–4877, 1987. 26
- [80] Sir Charles William Oatley. *The Scanning Electron Microscope: Pt. 1-Oatley, CW the instrument*. Cambridge University Press, 1972. 26
- [81] Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, and Xudong Sun. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13):4969–4976, 2007. 38, 40

- [82] Humin Cheng, Jiming Ma, Zhenguo Zhao, and Limin Qi. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, 7(4):663–671, 1995. 38
- [83] Ronald E. Walpole, Raymond H. Myers, and Sharon L. Myers. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. Pearson Educación, 1999. 38
- [84] Kheamrutai Thamaphat, Pichet Limsuwan, Boonlaer Ngotawornchai, et al. Phase characterization of tio₂ powder by xrd and tem. *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, 42(5):357–361, 2008. 39, 41
- [85] David Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. d de Coss, and G. Oskam. Phase-pure tio₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14):145605, 2008. 40, 44
- [86] M. Kiyono. Titanium oxide: physical property and application technology. *Gi-Ho-Do Press, Tokyo*, 1993. 40
- [87] Xiuli Fu, Ruichao Gao, Feng Jiang, Jianfeng He, and Zhijian Peng. Microstructure and nonohmic properties of sno₂–ta₂o₅–zno based ceramic varistors doped with tio₂. *International Journal of Modern Physics B*, 28(06):1450015, 2014. 40, 44
- [88] K Madhusudan Reddy, Sunkara V Manorama, and A Ramachandra Reddy. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1):239–245, 2003. 41
- [89] B.D. Cullit and S.R. Stock. Elements of x-ray diffraction, 388 prentice-hall inc. *Englewoord Cliffs, New Jersey*, 2001. 41
- [90] Gang Li, Lu Lv, Haitao Fan, Junyan Ma, Yanqiang Li, Yong Wan, and X.S. Zhao. Effect of the agglomeration of tio₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of colloid and interface science*, 348(2):342–347, 2010. 42
- [91] Donald R. Askeland and Wendelin Wright. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, volume 3. International Thomson Editores Mexico, 1998. 42
- [92] Katarzyna Zakrzewska, Marta Radecka, and Pawel Sobas. Preparation and application in gas detection of rutile oxide semiconductors. In *Optoelectronic and Electronic Sensors II*, volume 3054, pages 169–175. International Society for Optics and Photonics, 1997. 43
- [93] Marta Radecka, Katarzyna Zakrzewska, and Mieczysław Rekas. Sno₂–tio₂ solid solutions for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 47(1-3):194–204, 1998. 43
- [94] José Arana Varela, O.J. Whittemore, and Elson Longo. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. *Ceramics International*, 16(3):177–189, 1990. 43
- [95] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu. Fine structure in the intrinsic absorption edge of tio₂. *Physical Review B*, 18(10):5606, 1978. 44

- [96] Keith M. Glassford and James R. Chelikowsky. Optical properties of titanium dioxide in the rutile structure. *Physical Review B*, 45(7):3874, 1992. 44
- [97] A. Amtout and R. Leonelli. Optical properties of rutile near its fundamental band gap. *Physical Review B*, 51(11):6842, 1995. 44
- [98] Kranthi K. Akurati, Andri Vital, Roland Hany, Bastian Bommer, Thomas Graule, and Markus Winterer. One-step flame synthesis of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite nanoparticles for photocatalytic applications. *International Journal of Photoenergy*, 7(4):153–161, 2005. 46
- [99] Fabrício R. Sensato, Rogério Custodio, Elson Longo, Armando Beltrán, and Juan Andrés. Electronic and structural properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ solid solutions: a periodic dft study. *Catalysis today*, 85(2-4):145–152, 2003. 47
- [100] John W. Cahn and John E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy and free energy of a nonuniform system. iii. nucleation in a two-component incompressible fluid. *The Selected Works of John W. Cahn*, pages 25–28, 1998. 48
- [101] Allen Henry Schultz and V.S. Stubican. Modulated structures in the system $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. *Philosophical Magazine*, 18(155):929–937, 1968. 49
- [102] N.N. Padurow. Miscibility in the system rutile-cassiterite. *Naturwissenschaften*, 43(17):395–96, 1956. XIII, 49
- [103] Paulo Roberto Bueno, E.R. Leite, L.O.S. Bulhoes, Elson Longo, and C.O. Paiva-Santos. Sintering and mass transport features of $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ polycrystalline ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(6):887–896, 2003. 54, 59
- [104] Danniely S. de Melo, M.R.C. Santos, Iêda MG Santos, L.E.B. Soledade, M.I.B. Bernardi, Elson Longo, and A.G. Souza. Thermal and structural investigation of $\text{SnO}_2/\text{Sn}_2\text{O}_3$ obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3):697–701, 2007. 54
- [105] J.A. Aguilar-Martínez, M.I. Pech-Canul, César Leyva-Porras, Edén Rodríguez, and V Iván Hernández. Effect of Co_3O_4 content and compaction pressure on the microstructure and electric properties of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ varistor ceramics. *Ceramics International*, 39(7):8237–8243, 2013. 54
- [106] Jose Alberto Cerri, Edson Roberto Leite, Douglas Gouvêa, and Elson Longo. Effect of cobalt (ii) oxide and manganese (iv) oxide on sintering of tin (iv) oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(3):799–804, 1996. 54
- [107] T.K. Gupta and R.L. Coble. Sintering of ZnO : ii, density decrease and pore growth during the final stage of the process. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(9):525–528, 1968. 54
- [108] C. Greskovich and J.H. Rosolowski. Sintering of covalent solids. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(7-8):336–343, 1976. 54

Apéndice A

Caracterización de las nanopartículas de TiO₂

A.1. Reflectancia de las nanopartículas de TiO_2

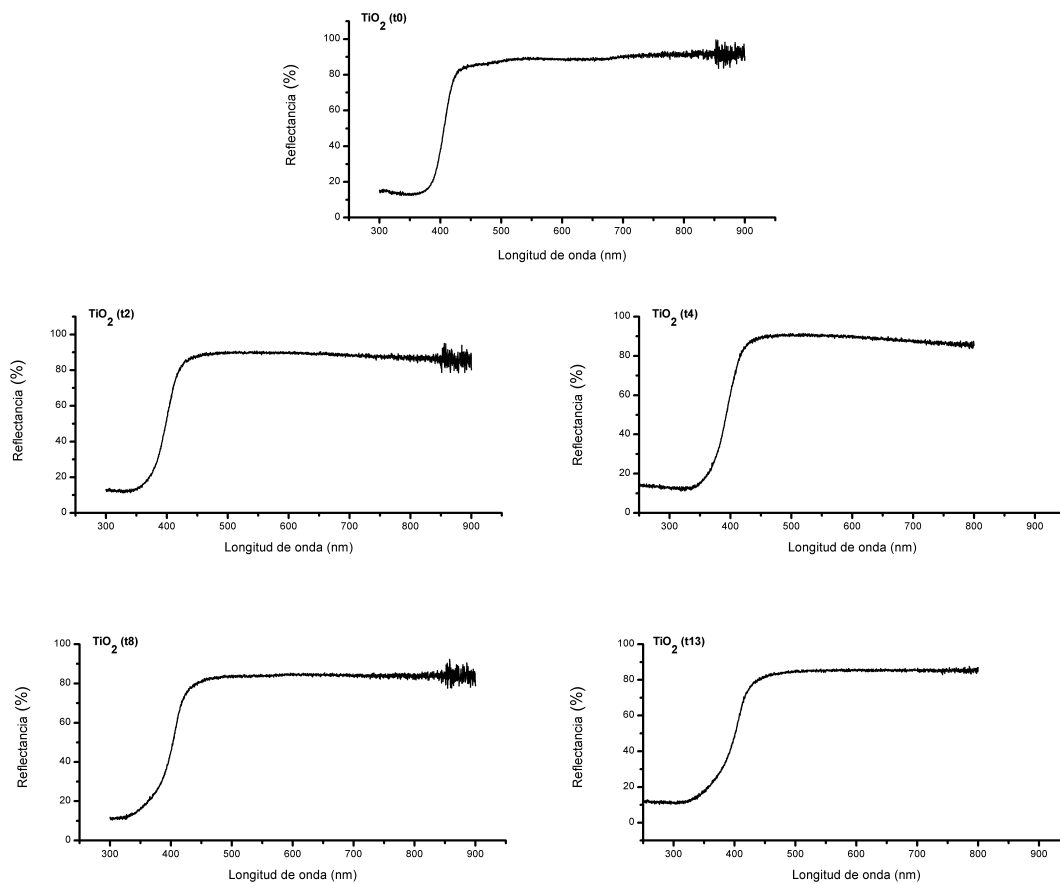
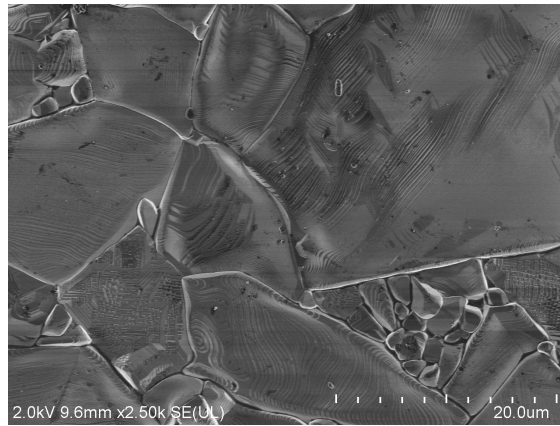
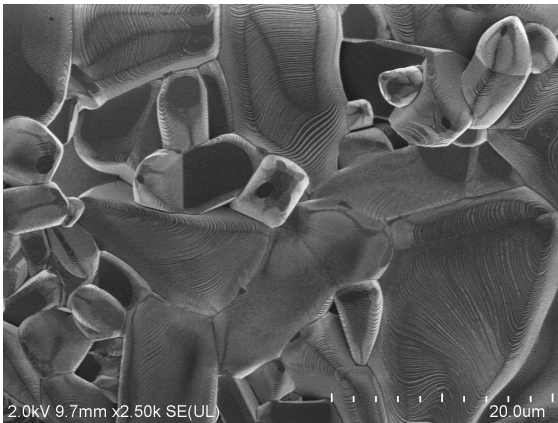


Figura A.1.1: Reflectancia de las nanopartículas de TiO_2 a: 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda

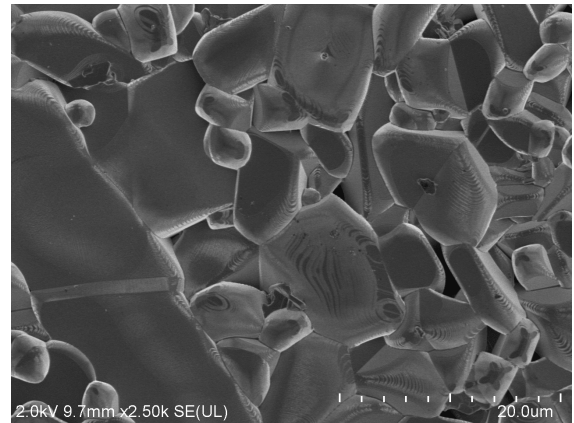
A.2. Micrografías de las nanopartículas de TiO_2 a magnificaciones de 2,500



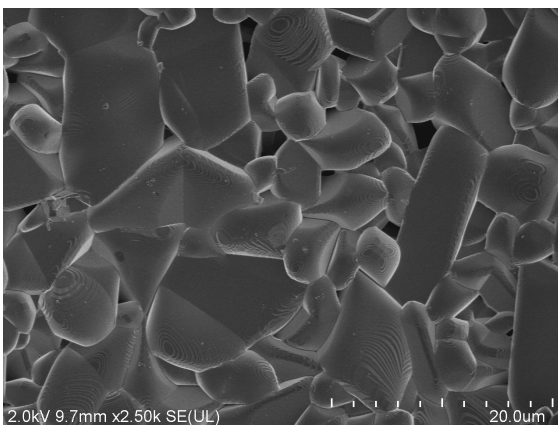
(a) 0



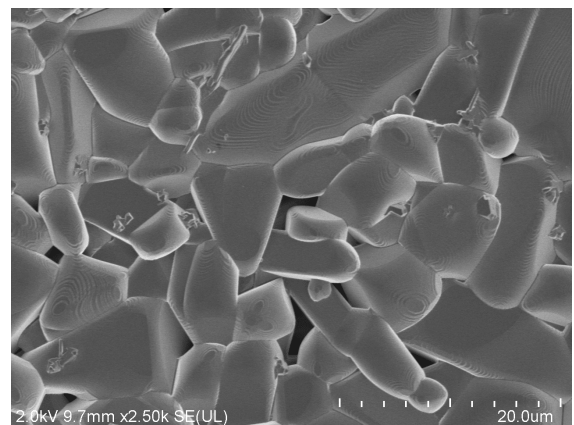
(b) 2



(c) 4



(d) 8



(e) 13

Figura A.2.1: Microestructura del TiO_2 sinterizado a: a) 2, b) 4, c) 8 y d) 13 horas de molienda por microscopia electrónica de barrido a 2,500 magnificaciones.

Apéndice B

Caracterización de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂

B.1. Difractogramas de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂

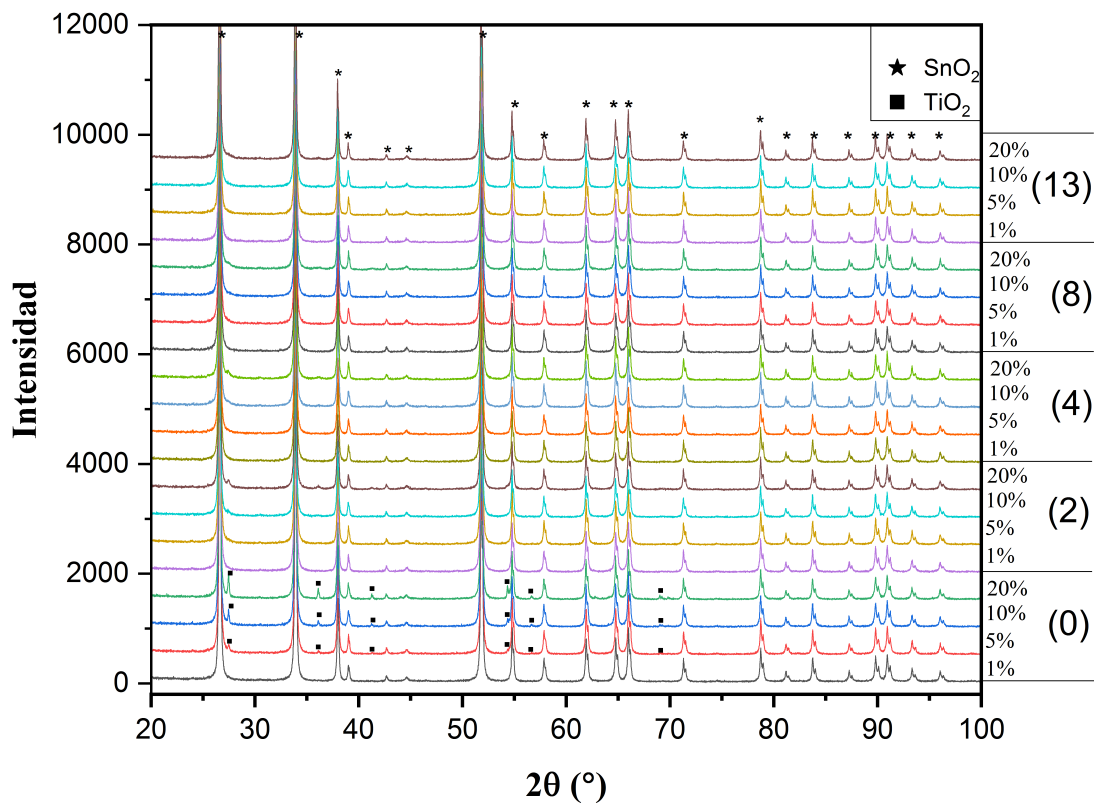


Figura B.1.1: Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas binarios SnO₂-TiO₂ con: 1, 5, 10 y 20 en % molar de TiO₂ a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda sin sinterizar.

B.2. Micrografías de los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ a magnificaciones de 5,000

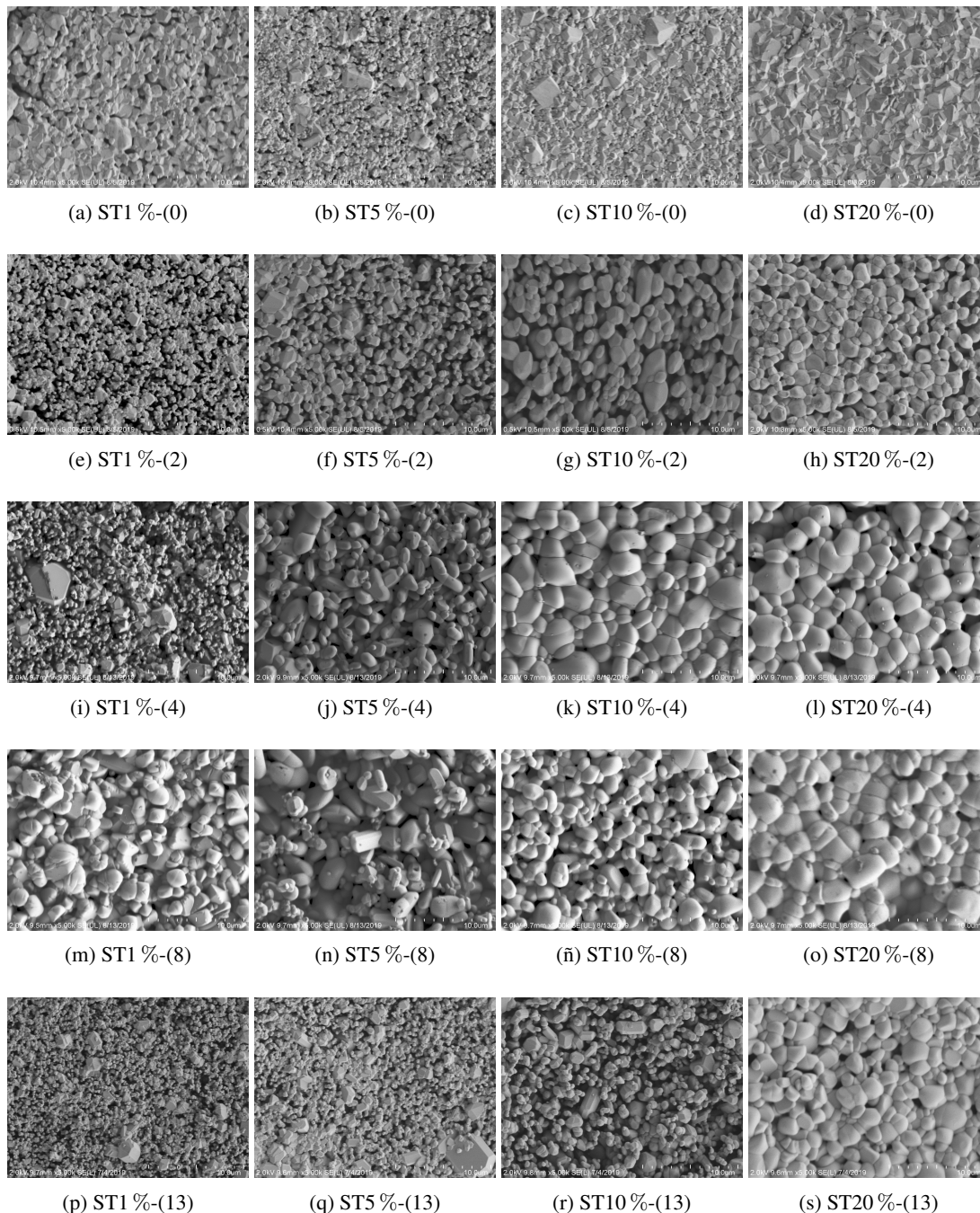


Figura B.2.1: Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 5,000 magnificaciones para los sistemas binarios $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con: a) 1, b) 5, c) 10 y d) 20 en % molar de TiO_2 obtenido a 0, 2, 4, 8 y 13 horas de molienda.