



**Universidad Autónoma de Zacatecas**

Francisco García Salinas

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA 1



**MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES**

**Efecto de dopaje de Ta en el TiO<sub>2</sub> mediante molienda mecánica en  
Spex Mixer/Mill.**

**Que para obtener el grado de:**

**Maestro en Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

**Presenta:**

**Ing. Elizabeth Castillo Torres**

**Director de tesis:**

**Dr. Miguel Montoya Dávila.**

**Co-Directores**

**Dr. Victor Hugo Baltazar Hernández.**

**Dr. Francisco Alvarado Hernández.**

**Junio 2019**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE ZACATECAS  
"FRANCISCO GARCÍAS SALINAS"



UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA 1

MAESTRIA EN CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES

Efecto de dopaje de Ta en el TiO<sub>2</sub> mediante molienda mecánica en  
Spex Mixer/Mill.

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Presenta:

Ing. Elizabeth Castillo Torres

Director de tesis

Dr. Miguel Montoya Dávila.

Co-Directores

Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández.

Dr. Francisco Alvarado Hernández.

Junio 2019



**Universidad Autónoma de Zacatecas**  
*"Francisco García Salinas"*  
**Unidad Académica de Ingeniería I**



A la Pasante de la Maestría en  
Ciencia e Ingeniería de los Materiales  
**ING. ELIZABETH CASTILLO TORRES**  
Presente

En relación con su atento oficio de fecha 22 de marzo del presente año, del cual solicita se le señale el **TEMA** que deberá desarrollar para la elaboración de su Tesis de Grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de los Materiales manifiesto a Usted lo siguiente:

Con esta fecha se reunieron los Docentes Investigadores, Dr. Miguel Montoya Davilla, Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández, y el Dr. Francisco Alvarado Hernández, integrantes del H. Comité de Tesis, en la Dirección de esta Unidad Académica de Ingeniería y estuvieron acordés en fijar el siguiente:

**TEMA**

**"EFECTO DE DOPAJE DE Ta EN TiO<sub>2</sub> MEDIANTE MOLUENDA MECANICA EN SPEK MIXER / MILL"**

Lo que comunico a Usted Para su conocimiento manifestándole que se acordó un plazo de **SEIS MESES** para la presentación de su **TESIS**, indicándole que esta no deberá ser impresa hasta en tanto no envíe las copias correspondientes para ser revisadas por el H. Comité de Tesis para su aprobación o en caso indicarle las correcciones que fueren pertinentes.

**A T E N T A M E N T E**

Zacatecas, Zac., 19 de Junio del 2019

M.A. Lourdes Oliván Tiscareño

Directora de la Unidad Académica de Ingeniería



Unidad Académica  
de Ingeniería I  
U A I

**Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales**



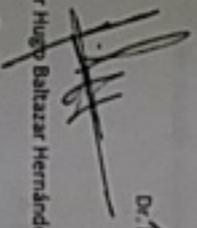
Universidad Autónoma de Zacatecas  
"Francisco García Salinas"  
Unidad Académica de Ingeniería I



M.L. MARÍA DE LOURDES OLIVAN TISCAREÑO  
DIRECTORA DE LA UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA  
PRESENTE

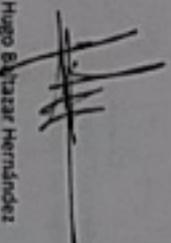
Zacatecas, Zac., 19 de junio del 2019

Los miembros del H. Comité de Tesis le informamos que la Tesis "EFECTO DE DOPAJE DE  
TA EN T01 MEDIANTE MOLIENDA MECANICA EN SPEX MIXER / MILL" realizada por la  
alumna **ELIZABETH CASTILLO TORRES**, pasante de la Maestría en Ciencia e Ingeniería de los  
Materiales con número de matrícula 256001239, se acepta para su impresión y defensa como opción  
al Grado de Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales por este H. Comité de Tesis

  
Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández  
Revisor

  
Dr. Miguel Méndez Davila  
Asesor

  
Dr. Francisco Alvarado Hernández  
Revisor

  
Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández  
Coordinador de la  
Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales  
Vo.Bo.

Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Centro de  
Investigaciones  
en Materiales

Av. Ricardo López Velarde No. 801, CP 98060, Zacatecas, Zac.  
Tel: (021) 92 5 6690 Ext: 4281, 4285



Universidad Autónoma de Zacatecas  
"Francisco García Salinas"  
Unidad Académica de Ingeniería I



DR. EN D. SAMANTA DE CIRE BERNAL AYALA  
COORDINADORA DEL DEPARTAMENTO ESCOLAR  
CENTRAL DE LA UAZ.  
PRESENTE

La Dirección de esta Unidad Académica, comunica a Usted que las copias del manuscrito de Tesis "EFECTO DE DOPAJE DE 1a EN TIO, MEDIANTE MOLUENDA MECANICA EN SPEX MIXER / MILL", de la C. Elizabeth Castillo Torres a la misma, ya fueron revisadas y aprobadas para su impresión por el H. Comité de Tesis, constituida por el Dr. Miguel Montoya Dávila, Dr. Víctor Hugo Balazar Hernández, y el Dr. Francisco Avarado Hernández, del Programa de la Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

Me despido de Usted enviándole un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Zacatecas, Zac., 19 de junio del 2019

M.L. María de Lourdes Olivan Tiscareño  
Directora de la Unidad Académica de Ingeniería



Unidad Académica  
de Ingeniería I  
U. I. Z.

C.c.p.: Archivo

Unidad de  
Investigación  
en Materiales

Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Av. Ramón López Velasco No. 801, CP 98000, Zacatecas, Zac.  
Tel: (0152) 21 5 6699 Ext: 4011, 4015

## Agradecimientos

A Conacyt en conjunto con el Dr. Miguel Montoya Dávila, Victor Hugo Baltazar Hernández, Francisco Alvarado Hernández, por el apoyo en el proyecto, desde inicio a fin, así como el tiempo invertido en el mismo.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) Unidad Saltillo y al Dr. Martín I. Pech Canul por aceptarme para hacer la Estancia de Investigación en las instalaciones y brindarme el soporte, conocimiento y enseñanza, así como también al personal que me apoyo en las Técnicas aplicadas a las muestras.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas por los recursos brindados, así como a cada docente que me impartió clase.

A Dios por darme la fuerza, salud y paciencia en esta etapa tan importante de mi vida, también por brindarme una vida privilegiada llena de retos a vencer, siendo uno de ellos la culminación de la Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

## Dedicatoria

A mis padres Juan Castillo y Rosalva Torres por estar conmigo incondicionalmente por brindarme su amor, paciencia y la sabiduría necesaria para guiarme en cada etapa de la vida. Así como el apoyo en todos los aspectos que siempre me han dado y el impulso para lograr las metas y objetivos que en mi vida me he puesto. Ahora este nuevo logro se los dedico principalmente a ustedes con mucho cariño que son mi máximo ejemplo a seguir.

A mi hermana Jhocoelyn, mi hija Elizabeth, y mi esposo Daniel, que en conjunto con mis padres forman parte de las personas más importantes para mí. Les agradezco el haberme acompañado todo este tiempo en la obtención del grado.

## Contenido

1. Introducción.....	1
1.1 Objetivo general.....	1
1.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Justificación.....	2
1.4 Hipótesis.....	2
2. Revisión de la Literatura.....	1
2.1 Materiales Cerámicos.....	1
2.2 Propiedades.....	2
2.3 Estructura.....	3
2.4 Procesamiento.....	5
2.5 Materiales Semiconductores.....	6
2.5.1 Conductividad eléctrica.....	6
2.5.2 Teoría de las bandas de energía.....	7
2.5.3 Semiconductores intrínsecos.....	9
2.5.4 Semiconductores extrínsecos.....	10
2.6 Aisado Mecánico.....	11
2.6.1 Proceso de molenda mecánica.....	12
2.7 Óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	13
2.8 Tántalo.....	15
3. Procedimiento experimental.....	17
3.1 Composición de las mezclas.....	18
3.2 Molienda Mecánica.....	18
3.3 Compactación y sinterizado de las pastillas.....	19
3.4 Caracterización.....	20
3.4.1 Difracción de rayos X.....	20
3.4.2 Tamaño de partícula.....	21

3.4.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	21
3.4.4	UV-vis .....	21
3.4.5	Densidad y porosidad .....	21
4.	Análisis y discusión de resultados .....	23
4.1	Tamaño de partícula .....	23
4.2	Porcentaje de reducción .....	24
4.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	25
4.3.1	Pólvos .....	25
4.3.2	Pastillas sintetizadas .....	26
4.4	Microscopia Electrónica de Barrido .....	27
4.5	UV-VIS .....	30
4.6	Densidad por Arquímedes .....	33
5.	Conclusiones .....	34
6.	Referencias .....	35

## Índice de Figuras.

Figura 2-1. Algunos productos de materiales cerámicos: a) sanitario, b) capacitor y c) ladrillos refractarios.....	1
Figura 2-2. Relación entre estructura, propiedades y procesamiento.....	2
Figura 2-3. Cuatro niveles de estructura de un material: a) estructura atómica, b) estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) típica de los metales, c) estructura granular en un cerámico basado en óxido de titanio, d) estructura multifásica en un cerámico basado en óxido de zinc.....	4
Figura 2-4. Diagrama general del procesamiento de los materiales cerámicos: 5	
Figura 2-5. Estructuras de bandas para materiales: a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.....	8
Figura 2-6. Etapas del aleado mecánico en un material dúctil-dúctil. 1) Materia prima. 2) Inicial. Deformación de partículas. 3) Predominio de soldadura. 4) Formación de partículas equiaxiales. 5) Soldadura con orientación desordenada.....	13
Figura 2-7. Estructura cristalina octaédrica del TiO <sub>2</sub> en Anatasa, donde los círculos que están rellenos con color rojo corresponden al elemento oxígeno mientras los más oscuros son titanio.....	14
Figura 3-1. Etapas de la investigación.....	17
Figura 3-2. Molino 8000M MixerMill utilizado con un víal contenedor de acero inoxidable.....	19
Figura 3-3 Prensa CARVER.....	19
Figura 3-4. Horno tubular de alumina y pastillas que se sintetizaron.....	20
Figura 3-5. Balanza analítica. En su interior, kit de medición de la densidad..	22
Figura 4-1. Gráficas de distribución de tamaños de partícula sin moler, 9 y 12 horas.....	23
Figura 4-2. Imágenes de MEB para los polvos TiO <sub>2</sub> con 0.6% de Ta con a) 9 y b) 12 horas de molenda.....	24
Figura 4-3. Difractogramas realizados de las muestras en polvo con molenda mecánica y sin molenda.....	25
Figura 4-4. Difractogramas de los polvos con molenda de 9 horas y con 0.1, 0.3 y 0.6% de Ta.....	26

Figura 4-5. Difractogramas de los polvos con molienda de 12 horas y con 0.1, 0.3 y 0.6% de Ta. ....	26
Figura 4-6. Difractogramas de las pastillas fabricadas con $TiO_2$ .....	27
Figura 4-7. Difractogramas de las pastillas con molienda de 12 horas y con 0.1, 0.3 y 0.6% de Ta. ....	27
Figura 4-8. Fotomicrografía representativa de una pastilla en verde. ....	28
Figura 4-9. En estas imágenes se muestra la fotomicrografía de una zona de las pastillas sinterizadas tomadas a 500x en las cuales en a) es la muestra sin dopar a 12 horas y b) es la muestra sin dopar a 9 horas. ....	28
Figura 4-10. Muestras sinterizadas tomadas a 500x en las cuales a) es la muestra dopada con el 0.1%mol con un tiempo de molienda de 9 horas y b) es la muestra dopada con el 0.1%mol con el tiempo de molienda de 12 horas ....	29
Figura 4-11. Resultado del análisis de EDS de la zona brillante. ....	29
Figura 4-12. Muestras sinterizadas tomadas a 500x en las cuales a) es la muestra dopada con el 0.3%mol con un tiempo de molienda de 9 horas y b) es la muestra dopada con el 0.3%mol con el tiempo de molienda de 12 horas ....	30
Figura 4-13. Muestras sinterizadas tomadas a 500x en las cuales a) la muestra dopada con el 0.6%mol con un tiempo de molienda de 9 horas y b) es la muestra dopada con el 0.6%mol con el tiempo de molienda de 12 horas .....	30
Figura 4-14. Gráfica de Absorbancia para las muestras con 9 horas de molienda .....	31
Figura 4-15 Gráfica de Absorbancia para las muestras con 9 horas de molienda .....	31
Figura 4-16. Resultados de los estudios realizados por P. Xiang <sup>1</sup> y colaboradores en $TiO_2$ puro. ....	32
Figura 4-17. Muestra los espectros UV-vis de sólidos realizados a los fotocatalizadores dopados y calcinados a 500 y 800 °C. ....	32

## Índice de tablas

Tabla 1. Algunas de las características de los polimorfos del $TiO_2^{42}$ .....	14
Tabla 2. Propiedades físicas del Ta .....	16
Tabla 3. Porcentajes y pesos de las muestras para cada composición .....	18
Tabla 4. Porcentaje de reducción de las pastillas sintetizadas .....	24
Tabla 5. Densidad medida de las pastillas sintetizadas .....	33

## 1. Introducción

Actualmente el uso de dopantes en materiales con aplicaciones fotocatalíticas va en aumento, debido a que cada día se requiere de elevar la eficiencia de estas propiedades. Estudios como los de Peng Xiang<sup>1</sup>, Wenjin Ma<sup>2</sup>, sobre el efecto del dopaje de  $\text{TiO}_2$  con Ta para diferentes aplicaciones se han llevado a cabo. Los resultados arrojaron que el dopaje de las esferas mostró una máxima eficiencia de conversión de energía del 7,10% cual es el 29% más alto que el de las esferas de  $\text{TiO}_2$  sin dopar (5,42%) debido al aumento en la densidad de corriente de cortocircuito y la tensión de circuito abierto.

Uno de los autores que comenzaron a manejar el Ta es Kiyoung Lee y col<sup>3</sup>, en su trabajo "Dopaje con Ta para una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) basada en nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ". En este trabajo se generaron capas del dopaje por el método de anodización catódica con diferentes contenidos de Ta (0,03, 0,1 y 0,4 at.%). Las muestras obtenidas se caracterizaron por MEB, DRX, IMPS<sup>45</sup> y IMVS<sup>4</sup>. Se determinó que bajo condiciones óptimas para la atación de 0,1 la eficiencia de la celda solar podría ser del 25% comparado con los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  no dopados. Las mediciones realizadas por IMPS y IMVS a las celdas solares indican que el efecto beneficioso se debe a la supresión de efectos de recombinación. En contraste con lo reportado con  $\text{Nb}^7$  en vez de Ta el efecto beneficioso del Ta puede observarse incluso durante mucho tiempo en los tubos (15 $\mu\text{m}$ ). En la mayoría de los trabajos que actualmente se están realizando sobre el dopaje de  $\text{TiO}_2$  se llevan a cabo mediante procesos muy complicados y por lo mismo, muy costosos, una alternativa para llevar a cabo un dopaje efectivo es el uso del aleado mecánico, ya que es un método de procesamiento de alta energía que permite la integración a nivel atómico de materiales.

### 1.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del contenido del dopaje mediante el aleado mecánico de Ta en  $\text{TiO}_2$  sobre la estructura, microestructura y absorción de electrones.

### 1.2 Objetivos específicos

- a. Estudiar el efecto de las adiciones de 0.1, 0.3 y 0.6% de Ta como dopaje y el tiempo de molenda (9 y 12 horas) sobre la microestructura del  $\text{TiO}_2$ , por medio de DRX, MEB y Difracción Laser
- b. Establecer el comportamiento de la absorbancia en función del contenido de dopaje.
- c. Encontrar el efecto del dopaje sobre la densidad del compacto de  $\text{TiO}_2$ .

### 1.3 Justificación

Actualmente el  $\text{TiO}_2$  se emplea en diferentes aplicaciones desde pigmentos fotocatalíticos y celdas solares. De estas aplicaciones las últimas requieren de tratamientos muy especializados como Sol Gel o CVD. Sin embargo, actualmente ha crecido el uso de procesos más comerciales que permiten obtener resultados iguales o similares que con procesos muy avanzados. El Ta en  $\text{TiO}_2$  por medio de aleación mecánica da una alternativa muy efectiva para dopar, y por lo tanto mejorar propiedades enfocadas a aplicaciones especializadas.

### 1.4 Hipótesis

La adición del Ta en el proceso de molenda el  $\text{TiO}_2$  influirá en la microestructura y las características de densidad y absorbancia, propiedades importantes en la fabricación de materiales fotocatalíticos.

## 2. Revisión de la Literatura

En esta sección se muestra la revisión bibliográfica correspondiente al tema de este trabajo, abarca la descripción de distintos conceptos y procesos, para la obtención de las muestras de  $TiO_2$  dopado con Ta.

Se muestra la literatura revisada a cerca de los fundamentos, sistemas que se manejan en estos procesos, así como las distintas variables que influyen en la composición y microestructura final de la muestra fabricada.

### 2.1 Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, amorfos o mezcla de ellos. Estos materiales tienen gran variedad de propiedades físicas y mecánicas. Debido a sus enlaces iónicos y covalentes, los materiales cerámicos generalmente son duros, frágiles y altamente resistentes a la compresión, tiene elevados puntos de fusión, baja conductividad térmica y eléctrica, buena estabilidad química y térmica. Aunque por lo general son buenos aislantes térmicos y eléctricos, existen cerámicos con conductividades térmicas similares a las de los metales, otros cerámicos son semiconductores y otros que presentan superconducción<sup>2</sup>. La mayoría de los materiales cerámicos tienen estructuras más complejas si se comparan con las de los metales. Sus aplicaciones son muy diversas, ejemplos de ello se muestran en la figura 2.



Figura 2-1. Algunos productos de materiales cerámicos. a) sanitario, b) capacitor y c) aislantes refractarios.

## 2.2 Propiedades

Las propiedades de un material pueden clasificarse en dos categorías: propiedades físicas y propiedades mecánicas. Las propiedades físicas incluyen el comportamiento eléctrico, óptico, elástico y magnético y otras características como densidad, calor específico y punto de fusión.

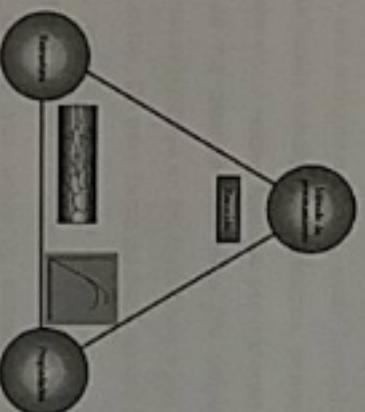


Figura 2-2. Relación entre estructura, propiedades y procesamiento.

Las propiedades mecánicas describen la forma en que el material responde a una carga aplicada. Las cargas aplicadas a los materiales incluyen la tensión, flexión, compresión, corte, impacto, etc.

Algunas propiedades mecánicas son rigidez, ductilidad, resistencia al impacto, resistencia a la fatiga y resistencia al desgaste. Estas propiedades permiten determinar la dificultad o facilidad con la que se puede deformar un material para llegar a una forma útil.

Tanto las propiedades físicas como las mecánicas de un material dependen de su estructura, así como del procesamiento que se le aplique.

Existe otra clasificación de propiedades que conviene mencionar: propiedades intensivas y propiedades extensivas. Las propiedades intensivas son independientes de la cantidad de materia que forma un cuerpo o sistema; ejemplos de éstas son la temperatura y la densidad. Las propiedades extensivas son aquellas que dependen de la cantidad de materia que hay en un cuerpo, por ejemplo,

volumen, energía y peso. Las propiedades intensivas describen a un material, mientras que las extensivas describen a un sistema<sup>9</sup>.

### **2.3 Estructura**

Los materiales tienen cuatro niveles de estructura bien definidos: atómica, cristalina, granular, y multifásica. En el primer nivel se encuentra la estructura atómica. Los átomos tienen una estructura interna, están formados por partículas más pequeñas llamadas partículas subatómicas: electrones, protones y neutrones. Los electrones giran alrededor de un núcleo formado por protones y neutrones. La configuración electrónica de los átomos determina las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas e influye en los mecanismos por los que se unen entre sí para formar compuestos. De esta forma se tiene cuatro tipos de enlaces atómicos: iónico, covalente, metálico y de Van der Waals.

El segundo nivel considera el arreglo o disposición de los átomos. Un material tiene estructura cristalina cuando sus unidades estructurales constituyentes (átomos) disponen de una configuración geométrica definida. Por lo contrario, los materiales amorfos no presentan un agrupamiento atómico definido<sup>10</sup>. La naturaleza cristalina o amorfa de los materiales influye en sus propiedades; por ejemplo, materiales cristalinos como el aluminio y el cobre tienen puntos de fusión bien definidos, mientras que los materiales amorfos como el vidrio o el asfalto lo hacen de un gradual y en un amplio rango de temperatura.

El tercer nivel se refiere a la estructura granular, presente en la mayor parte de los metales y cerámicos. Se llama grano a una porción del material en la que el arreglo atómico y su orientación son idénticos. La forma y el tamaño de los granos influyen en las propiedades del material.

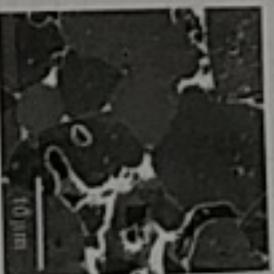
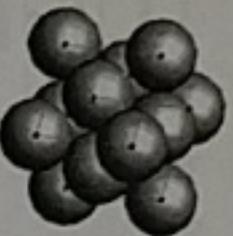
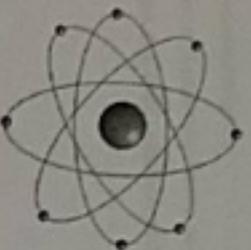
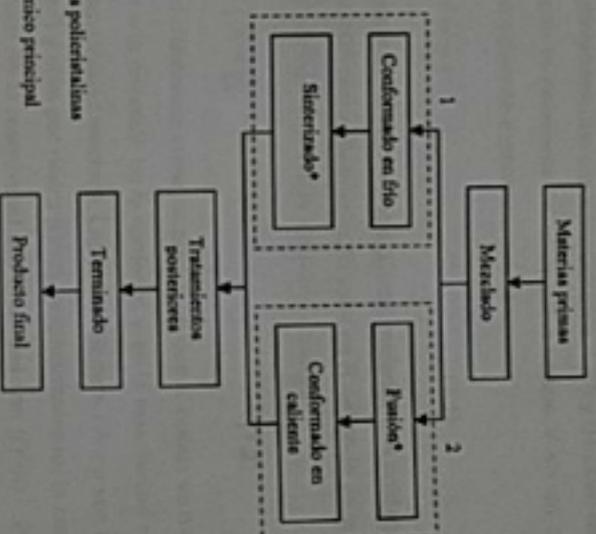


Figura 2-3. Cuatro niveles de estructura de un material: a) estructura atómica, b) estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) típica de los metales, c) estructura granular en un cerámico basado en óxido de titanio, d) estructura multicristalina en un cerámico basado en óxido de zinc.<sup>12</sup>

En el último nivel se consideran las fases, generalmente más de una presente en la mayoría de los materiales. Una fase es una porción de material que tiene la misma estructura, una misma composición y aproximadamente las mismas propiedades; además, es físicamente diferenciable y separable mecánicamente (2, 6). Nuevamente la cantidad, tipo, tamaño y distribución de las fases influyen en las propiedades del material.

## 2.4 Procesamiento

Mediante el procesamiento se le da a los materiales una forma final deseada, o se modifican sus propiedades mediante el cambio de su estructura.



Nota 1. Cerámicas policristalinas

Nota 2. Vidrios

\* Tratamiento térmico principal

Figura 2-4. Diagrama general del procesamiento de los materiales cerámicos.

## 2.5 Materiales Semiconductores

### 2.5.1 Conductividad eléctrica

Una de las características más importantes de los materiales sólidos es la facilidad con la que transmiten una corriente eléctrica. La ley de Ohm relaciona la corriente eléctrica  $I$  con la diferencia de potencial o voltaje  $V$  en un dispositivo conductor mediante la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{R} V \quad (1.1)$$

Donde  $R$  es la resistencia eléctrica, en ohms ( $\Omega$ ) del material. Las unidades de  $I$  y  $V$  son amperes (A) y volts (V) respectivamente. El valor de  $R$  depende de la geometría del conductor y se determina mediante la siguiente ecuación:

$$R = \frac{l}{A} \rho = \frac{l}{A\sigma} \quad (1.2)$$

Donde  $l$  es la longitud o distancia entre los puntos en que el voltaje es medido,  $A$  es el área perpendicular a la dirección de la corriente,  $\rho$  es la resistividad eléctrica del material y  $\sigma$  es la conductividad eléctrica. Las unidades para  $l$ ,  $A$  y  $\rho$  son metros (m), metros cuadrados ( $m^2$ ) y ohm por metro ( $\Omega \cdot m$ ), respectivamente; la conductividad eléctrica es el recíproco de la resistividad sus unidades son  $(\Omega \cdot m)^{-1}$ . Para que un material cumpla con la ley de Ohm su resistencia eléctrica debe ser independiente de la magnitud y polaridad del voltaje aplicado. A un material o dispositivo eléctrico que se comporte de esta manera se le llama óhmico<sup>13</sup>.

Al combinar las ecuaciones 1.1 y 1.2 se obtiene la ecuación equivalente a la ley de Ohm para parámetros intensivos.

$$J = \sigma E \quad (1.3)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente del material y  $E$  es el campo eléctrico a través de él.

La conductividad eléctrica indica la facilidad con la que el material es capaz de conducir una corriente eléctrica. Los materiales sólidos exhiben un amplio rango de conductividades eléctricas, extendiéndose sobre 27 órdenes de magnitud. De

acuerdo con la facilidad con la que conducen una corriente eléctrica, los materiales pueden clasificarse en tres categorías: conductores, semiconductores y aislantes. En el grupo de los conductores se encuentran los metales con conductividades en el orden de  $10^7$  ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup>. En el otro extremo se encuentran los aislantes, con valores de conductividad en un rango de  $10^{-10}$  a  $10^{-20}$  ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup>. Los semiconductores tienen conductividades intermedias, generalmente de  $10^{-6}$  a  $10^4$  ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup> <sup>14</sup>.

### 2.5.2 Teoría de las bandas de energía.

Una corriente eléctrica resulta del movimiento de partículas eléctricamente cargadas, o portadoras de carga, en respuesta a un campo eléctrico externamente aplicado. Los portadores de carga pueden ser eléctricos o iones. El tipo de conducción que se logra por un flujo de electrones se denomina conducción electrónica, mientras que la conducción iónica se presenta en los materiales iónicos ya que requiere del movimiento de iones para producir una corriente eléctrica.

En la mayoría de los materiales, solo existe conducción electrónica. Por lo tanto el valor de su conductividad es muy dependiente de los electrones disponibles para participar en los procesos de conducción, aunque no todos los electrones de los átomos se aceleran en presencia de un campo eléctrico. La cantidad de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un determinado material está muy relacionada con su estructura atómica.

La conductividad en los materiales es consecuencia de la estructura de sus bandas de energía y de la forma en que son ocupadas por los electrones. <sup>15,16,17,18</sup>. La figura (1-7) presenta un esquema de las bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Las bandas representadas corresponden a la banda de valencia (la de menor energía) y la banda de conducción (la de mayor energía), separadas por una banda de energía prohibida de valor  $E_g$ . A temperaturas cercanas a 0 K los electrones ocupan los niveles más bajos de la banda de valencia, formando parte del enlace entre los átomos. Conforme aumenta la temperatura, una parte de los electrones llamados electrones libres, son excitados y pasan a niveles de energía superior, siempre que éstos se encuentren vacantes, dejando huecos en los niveles previamente ocupados. La

existencia de niveles vacantes permite que los electrones se desplacen dentro del material bajo la aplicación de un campo eléctrico. La eléctrica depende entonces de la cantidad de electrones libres y de huecos.

Los materiales conductores presentan una superposición de las bandas de valencia y de conducción de manera que no existe una banda de energía prohibida. De esta manera se requiere poca energía para generar el movimiento de electrones. Generalmente, la energía proveída por un campo eléctrico es suficiente para excitar una gran cantidad de electrones libres.

En el caso de aislantes, las bandas de valencia de conducción están separadas por la banda de energía prohibida. En estos materiales, con enlaces covalentes e iónicos, los electrones requieren de una energía bastante elevada, aproximadamente igual a  $E_g$ , para pasar a la banda de conducción. A temperatura ambiente, la banda de conducción se encuentra vacía y debido a la naturaleza de sus enlaces, no es posible que los electrones de la banda de valencia puedan ser arrastrados por la acción de un campo eléctrico externo.

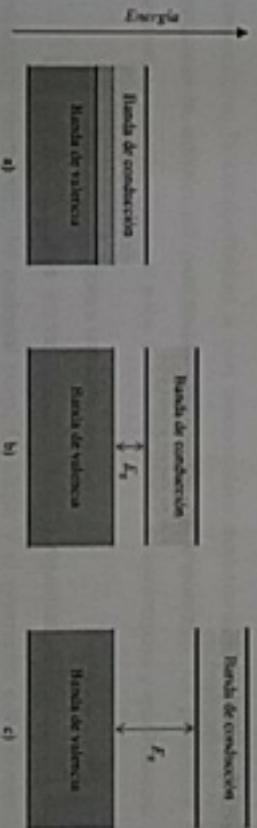


Figura 2-5. Estructuras de bandas para materiales: a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.

Los materiales semiconductores tienen una estructura de bandas de energía similar a la de los aislantes, sin embargo, se diferencian de éstos por la anchura de su banda de energía prohibida, para los semiconductores es pequeña mientras que para los aislantes es relativamente grande. A temperaturas cercanas a 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, formando parte de los enlaces

y la banda de conducción se encuentra completamente vacía. Sin embargo, la energía de enlace de estos electrones es muy pequeña por lo que a temperatura ambiente una fracción considerable de electrones rompe el enlace y pasan a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. A bajas temperaturas los semiconductores se comportan más bien como aislantes, mientras que a temperatura ambiente o mayor su comportamiento se asemeja más al de los conductores.

En resumen, en los metales siempre existe una concentración finita de electrones en la banda de conducción. En los semiconductores la concentración de electrones en la banda de conducción depende de la temperatura y composición; en los aislantes la banda de energía prohibida es suficientemente grande de modo que no hay electrones libres para moverse a través del material, por lo que la conducción sólo puede resultar del movimiento de iones<sup>19</sup>.

Aunque los semiconductores tienen conductividades eléctricas menores que las de los conductores, poseen características eléctricas únicas que les dan aplicaciones especiales. A pesar de que la conductividad es una función de la temperatura, la conductividad a una temperatura determinada puede mejorarse mediante la adición de cantidades controladas de impurezas. La presencia de impurezas permite clasificar a los semiconductores en intrínsecos y extrínsecos.

### **2.5.3 Semiconductores intrínsecos**

Los semiconductores intrínsecos basan su comportamiento eléctrico en la estructura electrónica del material puro. El silicio y el germanio son elementos semiconductores intrínsecos; ambos pertenecen al grupo IV-A de la tabla periódica y están unidos por enlaces covalentes. Además existen compuestos que presentan semiconducción intrínseca como los formados por la combinación de elementos de los grupos III-A y V-A de la tabla periódica, entre ellos arseniuro de galio (GaAs), antimonio de indio (InSb) y fosfuro de galio (GaP), o bien por la combinación de elementos de los grupos II-B y VI-A, por ejemplo sulfuro de zinc (ZnS) y telurio de cadmio (CdTe) (14-15).

Los semiconductores intrínsecos tienen una banda de energía prohibida relativamente estrecha generalmente menor a 2 eV. A 0 K la banda de valencia se encuentra completamente llena; sin embargo, conforme aumenta la temperatura algunas electrones ganan energía suficiente para romper el enlace y pasar a la banda de conducción. Cada electrón que pasa a la banda de conducción deja un estado vacante en la banda de valencia. Estos estados vacantes son llamados huecos y son considerados como partículas con carga eléctrica de magnitud igual a la de un electrón, pero de signo opuesto ( $1.6 \times 10^{-19}$  C). En presencia de un campo eléctrico, los electrones y los huecos participan en la conducción eléctrica moviéndose en direcciones opuestas.

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco es muy sensible a los cambios de temperatura.

#### 2.5.4 Semiconductores extrínsecos

La disponibilidad de portadores de carga en las bandas de valencia y de conducción es afectada por la presencia de impurezas introducidas en la estructura cristalina del material semiconductor. La introducción intencional de impurezas, dopaje, se realiza con la finalidad de obtener ciertas propiedades deseadas. Los materiales semiconductores así obtenidos son llamados extrínsecos. Las impurezas o dopantes que contribuyen con electrones a la banda de conducción son llamados donadores; los que proporcionan huecos en la banda de valencia son llamados aceptores <sup>29</sup>.

Los donantes son impurezas sustitucionales que tienen una valencia mayor que los átomos del material a dopar. Al incorporarse a la red, dicho dopante dona un electrón en la banda de conducción generando un exceso de electrones móviles que participan en la conducción, y el material es llamado semiconductor tipo n.

Los aceptores son impurezas con valencia menor que la del material a dopar, lo que genera enlaces incompletos en la red. El material así dopado es llamado semiconductor tipo p.

A diferencia de los semiconductores intrínsecos, cuya conductividad eléctrica depende de la temperatura, el comportamiento eléctrico de los semiconductores extrínsecos está determinado por la concentración y naturaleza de los dopantes añadidos.

## 2.6 Ateado Mecánico

El ateado mecánico es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde se deposita polvo de composición uniforme, como lo son metales puros, intermetálicos o polvos pre-ateados y son molidos con continuos impactos de alta energía por el medio de molenda, donde las partículas son adheridas, luego unidas y fracturadas lo que da como resultado la reducción del tamaño de las partículas además, de que no es requerida la transferencia de masa para la homogenización del material a este proceso se le conoce como molenda mecánica (MM).

La MM puede reducir el tamaño de partícula o de grano e incrementar el área superficial si se muelen materiales intermetálicos o metales puros. Una consecuencia de someter el polvo a este proceso es la modificación de su morfología, lo que da lugar a soldaduras frías y se forman partículas nuevas por la combinación de los polvos iniciales<sup>21</sup>.

La soldadura en frío lleva consigo la deformación plástica y la aglomeración de partículas, mientras que la fractura a la reducción de tamaño de partículas<sup>22</sup>.

Una de las ventajas que tiene la MM sobre el ateado mecánico es que el proceso de reducción de partícula es relativamente corto, ya que lleva la mitad de tiempo obtener el mismo efecto<sup>21</sup>.

Recientemente la molenda mecánica ha sido empleada como una técnica que utiliza impactos de alta energía para conseguir alear polvos muy finos, la molenda mecánica representa un nuevo proceso para producir materiales metaestables como amorfos, soluciones sólidas y polvos ultra finos<sup>23</sup>.

El proceso de molienda mecánica es influenciado por cambios en la deformación plástica, la difusión del material reforzante y el rango de refinamiento de partículas durante la molienda<sup>34</sup>.

### 2.6.1 Proceso de molienda mecánica

El proceso de molienda mecánica empieza con la selección de los polvos que se van a mezclar, además de definir la proporción con la que se va a trabajar. Para así obtener la carga de polvo que se va a introducir en el recipiente junto con el medio de molienda que por lo general son bolas de acero recubiertas con cromo duro. Luego de esto, se muelen los polvos a una intensidad determinada hasta que todas las partículas sean homogéneas en su composición.

Este proceso se divide en 4 etapas principales:

#### Etapas 1

Las partículas de polvo son apiladas por el medio de molienda en donde los materiales dúctiles son deformados y los frágiles se fracturan.

#### Etapas 2

Al momento de seguir siendo aplastadas las partículas de polvo unas con otras, éstas se van soldando unas con otras.

#### Etapas 3

Las partículas van aumentando su tamaño por la soldadura entre ellas, formando superficies laminares y partículas equiaxiales.

#### Etapas 4

Al momento de que las partículas formadas se vuelven a fracturar y a soldar con otras se incrementa la dureza.

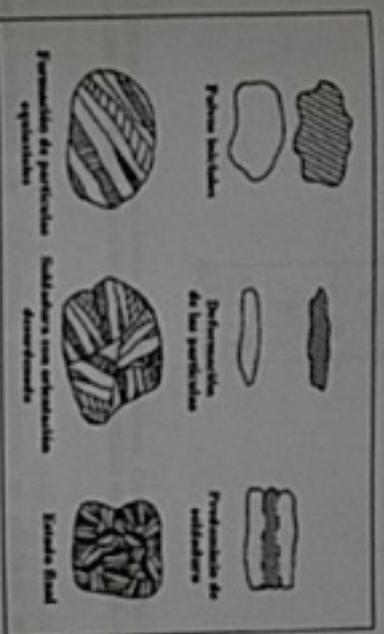


Figura 2-6. Etapas del aleado mecánico en un material dicalcídico. 1) Materia prima. 2) Inicial. Deformación de partículas. 3) Predominio de subunidad. 4) Formación de partículas equiaxiales. 5) Solubilidad con orientación desordenada.

## 2.7 Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

El óxido de titanio tiene como fórmula TiO<sub>2</sub>, más estrictamente TiO<sub>2-x</sub>. Es una sustancia de color blanco, siendo considerada la más blanca de todas; refleja toda la radiación visible que entra en contacto con él y mantiene el color de forma permanente. Es uno de los pigmentos blancos más producido a nivel mundial, con cerca de 4.5 millones de toneladas por año<sup>24</sup>. Este óxido es alótropico; presenta tres tipos principales de estructuras cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal), y brookita (rromboédrica) Figura 8. La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable.



Figura 2-7 Estructura cristalina octaédrica del  $\text{TiO}_2$  en Anatasita, donde los círculos que están rojos con color rojo corresponden al elemento oxígeno mientras los más oscuros son blanco.

Con un peso molecular de 79,87g/mol, actualmente es utilizado en pinturas, recubrimientos, protectores solares, ungüentos y pasta dental<sup>26</sup>. El óxido de titanio, es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV. Por las características mencionadas es el fotocatalizador más empleado y actualmente se utiliza para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua.<sup>27</sup> Se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productor cosméticos y de manera general en la industria cerámica<sup>28</sup>. También se ha aplicado en la degradación de diversos contaminantes entre los que se pueden destacar plaguicidas, colorantes, cianuros y formaldehído. En la Tabla 1 se presentan las características y propiedades de los polimorfos del  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 1. Algunas de las características de los polimorfos del  $\text{TiO}_2$ <sup>29</sup>.

Fase	$\beta$ - $\text{TiO}_2$	Brookita	Anatasita	Rutile
Estructura cristalina	Monoclínica	Ortorrónica	Tetragonal centrada en el cuadro	Tetragonal simple
Parámetros redúctores (Å)	a=12.10300 b=3.73500 c=6.51300	a=5.49500 b=9.18190 c=5.14220	a=3.77700 b=9.18190 c=8.50100	a=4.50300 c=2.96100
Temperatura de estabilidad (°C)	<500°C	<400°C	300-700°C	500-1200°C
Aplicaciones		Microelectrónica	Fotocatalisis	Pigmentos
			Biancañada	Catalizador
			Celdas solares	Joyería
			Aislante y dieléctrico	

Es el segundo polimorfo del dióxido de titanio, también conocido con el nombre de octaedrita, por su forma cristalina típica. La celda cristalina de la anatasa (tetraangular centrada en el cuerpo,  $a=b=3,782 \text{ \AA}$ ,  $c=9,502 \text{ \AA}$ ) es más grande que la del rutilo, de ahí que su densidad es inferior a la del rutilo, así como la dureza. Cuando se calienta la anatasa por encima de los  $915^\circ\text{C}$  se convierte en rutilo, siendo infusible<sup>29</sup>.

La anatasa es un mineral contenido en pegmatitas así como en otro tipo de rocas ígneas y metamórficas formando parte de los depósitos aluviales, asociado a cuarzo, feldspatos, etc. Localidades típicas para este mineral se hallan en los Alpes en Lercheltini y Thusis de Suiza, así como en Francia, Noruega, Italia, Gales, Rusia y otras localidades en Sur América<sup>18</sup>.

### 2.8 Tantalio

El tantalio es un metal estratégico poco conocido, sus pelliculares propiedades físico-químicas lo han vuelto esencial para las nuevas tecnologías. La tantalita y la columbita son minerales estratégicos poco conocidos; de ellos se extrae el tantalio y el niobio. Los misiles balísticos, cohetes espaciales, armas inteligentes, teléfonos móviles, airbags, computadoras, juguetes electrónicos lo emplean en sus microprocesadores, baterías, microcircuitos y condensadores. La notable resistencia del metal a la corrosión, como la capacidad para soldarse, su conductividad y buena resistencia mecánica, lo hacen muy adecuado para fabricar el equipo necesario en el manejo de productos químicos muy corrosivos. Con hojas de tantalio se fabrican reactores, refrigeradores de vapores, calentadores de bayoneta e intercambiadores de calor multitubulares.

Puesto que el Ta no reacciona con los líquidos del cuerpo y es tolerado por los tejidos, se ha convertido en un metal importante en la elaboración de alambre para suturas y de placas para recomponer huesos, de la misma manera su usa para la fabricación de material quirúrgico<sup>30</sup>. En la Tabla 2 se presentan las propiedades físicas del Ta.

Tabla 2. Propiedades físicas del Ta<sup>III</sup>

PROPIEDAD	VALOR
Símbolo	Ta
Clasificación	Metales de transición, grupo 5
Número atómico	73
Masa atómica	180,948
Números de oxidación	+3, +4, +5
Punto de fusión	3.017 °C
Punto de ebullición	5.458 °C
Densidad	16,65 gr/cc a 20 °C
Volumen atómico	10,87 cm <sup>3</sup> /mol cúbica
Estructura cristalina	
Color	gris
Calor específico	0,036 cal/g a 20 °C
Conductividad térmica	0,13 cal/seg cm <sup>2</sup> X°C/cm)
Resistividad	12,4 μΩ a 18 °C
Transmisión eléctrica	1 x 10 <sup>1</sup> ma/cm <sup>2</sup> a 1273 °K

### 3. Procedimiento experimental

Para cumplir los objetivos planteados, se realizaron las etapas que se muestran en la figura 8, variando los porcentajes de dopaje de Ta en TiO<sub>2</sub> con diferentes tiempos de molienda de 9 horas y 12 horas. Tanto en polvo dopado como no dopado para poder realizar discusiones comparativas.

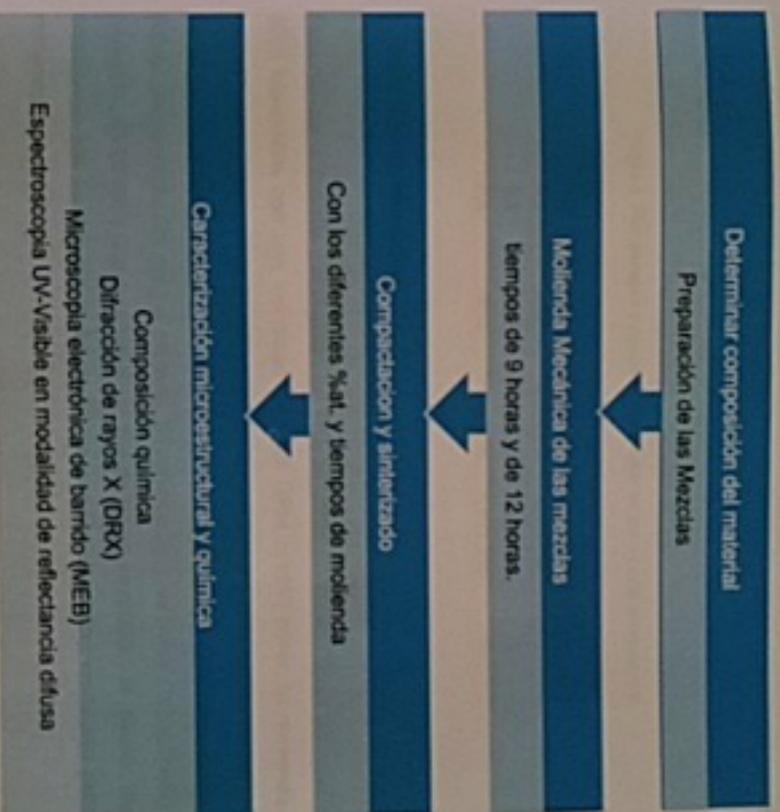


Figura 3-1. Etapas de la investigación

### 3.1 Composición de las mezclas

En esta investigación se empleó el titanato variando el porcentaje en tres niveles 0.1, 0.3 y 0.6 % at, para dopar el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Las muestras se prepararon para ser aleadas mecánicamente agregando en el vial cinco gramos por cada composición, en la tabla 3 se muestran los porcentajes y pesos para cada una de las muestras.

Tabla 3. Porcentajes y pesos de las muestras para cada composición

TiO <sub>2</sub> (% at)	Ta (% at)	TiO <sub>2</sub> (g)	Ta (g)	Total
0.1	99.9	0.011314	4.988.868	5
0.3	99.7	0.03385	4.966.142	5
0.6	99.4	0.67459	4.932.540	5

### 3.2 Molienda Mecánica

Para realizar la mezcla y el dopado del TiO<sub>2</sub> se utilizó un molino Spex SamplePrep 8000 Mixer/Mills con una velocidad de 1725 RPM (115V) 60Hz, la molienda se realizó bajo dos tiempos de 9 y 12 horas, cabe mencionar que se realizaron periodos de 60 min de trabajo por 30 min de descanso, lo anterior con el objetivo de evitar sobrecalentamiento del vial y el material. El contenedor y las bolas (como medio de molienda, de 10 mm) que se emplearon son de acero inoxidable, la relación masa bolas/polvo fue de 4:1. En la figura 10 se muestra el molino empleado para la molienda.



Figura 3-2. Molino 8000M MixerMill utilizado con un vial contenedor de acero inoxidable.

### 3.3 Compactación y sinterizado de las pastillas

Una vez obtenidas mezclas de  $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  se procedió a realizar el compactado empleando una prensa hidráulica marca CARVER con una presión de 29 MPa y un dado metálico para fabricar pastillas cilíndricas con un diámetro de 1 cm y un peso de 1,13 g. En la figura 11 se muestra la prensa empleada para la fabricación de las pastillas.



Figura 3-3 Prensa CARVER.

Por cada composición se sacaron 12 pastillas, las cuales 6 de ellas fueron sometidas al proceso de sinterizado en un Horno Tubular Horizontal Carbónite a una temperatura de  $1400^{\circ}\text{C}$  y una permanencia de 2 horas. Se tomó esta temperatura debido a que el  $\text{TiO}_2$  que es el que se encuentra en mayor porcentaje tiene una temperatura de fusión de  $1843^{\circ}\text{C}$ . y se toma en cuenta para estos procesos las % partes del total de la temperatura. En la figura 12 se muestra el horno y una imagen representativa de las pastillas sinterizadas.



Figura 3-4 Horno tubular de alumina y pastillas que se sinterizaron.

### 3.4 Caracterización

Los productos de la molienda, las mezclas de polvos y los productos sinterizados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X, Microscopia Electrónica de Barrido, Tamaño de partícula y Espectroscopia Ultravioleta-Visible. De las pastillas se realizó la caracterización física determinando la densidad por el método de Arquimedes.

#### 3.4.1 Difracción de rayos x.

Para observar el efecto de las adiciones del dopante de Ta sobre fases formadas en el material, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. El equipo utilizado es de la marca BRUKER Ultima 4, que emplea radiación monocromática  $\text{K}\alpha$  de cobre con una velocidad de barrido de  $0.02^{\circ}/\text{s}$ ; el intervalo del ángulo de barrido  $2\theta$  fue de  $2\theta$  a  $100^{\circ}$ .

### 3.4.2 Tamaño de partícula

Para determinar el tamaño promedio de las partículas en los polvos de TiO<sub>2</sub>, Ta y de las mezclas se empleó la técnica de difracción láser, usando un analizador láser LA-950, con un índice refractivo de 2.5-0 y un algoritmo de cálculo estándar.

### 3.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la caracterización microestructural, las muestras fueron montadas en resina epóxica, desbastadas en platos de 6 pulgadas de diámetro con lijas de 320, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 2200, utilizando una desbastadora - pulidora manual marca BUEHLER, modelo Econet 6. El pulido se realizó a mano, en un paño de nylon de 6 pulgadas empleando como abrasivo alúmina de 3 µm y 1 µm, y finalmente se pulieron manualmente con gel de sílice sobre paños Chromet.

Para la caracterización se empleó un microscopio electrónico, pertenecientes al CNVESTAV Unidad Saltillo, cuya marca es PHILIPS modelo XL30 ESEM, se utilizaron las técnicas de electrones retrodispersados y electrones secundarios a alto vacío, con una distancia de trabajo de 10 mm y un voltaje de aceleración de 20 kV.

### 3.4.4 UV-vis

Las mezclas de los polvos obtenidas se caracterizaron por espectroscopia ultravioleta, en el modo de reflectancia en un rango de 190- 1100 nm, empleando un espectrofotómetro evolución 220 (ISA 220).

### 3.4.5 Densidad y porosidad.

Dentro de las instalaciones del CNVESTAV Unidad Saltillo, se realizaron las pruebas para determinar la densidad mediante el Método de Arquímedes y con los resultados se realizó el cálculo para la porosidad. Se midió la masa en seco, luego se colocó en el plato de la balanza un vaso de precipitado con agua destilada, donde

se sumergió la muestra sin producir derramamiento de agua y se registró el valor obtenido. La temperatura de la prueba fue de 23,5 °C a presión atmosférica.

El equipo empleado fue un kit para medición de densidad de la MARCA METTLER TOLEDO, así como una balanza analítica Explorer Pro marca OHAUS.



Figura 3-5. Balanza analítica. En su interior, kit de medición de la densidad.

La porosidad fue obtenida en porcentaje, tomando en cuenta los valores de densidad registrados para cada una de las muestras y el valor de densidad teórica calculado con la Regla de las mezclas.

## 4. Análisis y discusión de resultados

### 4.1 Tamaño de partícula

Los resultados obtenidos de la caracterización de difracción laser se muestran en la figura 14, en la que se puede observar que el  $\text{TiO}_2$  en condición de recibido tiene un tamaño promedio de  $0.96499 \mu\text{m}$  y posteriormente para los dos tiempos de molienda se ve que se incrementa hasta  $11.49022 \mu\text{m}$  con 9 Horas y  $12.00933 \mu\text{m}$  con 12 horas.

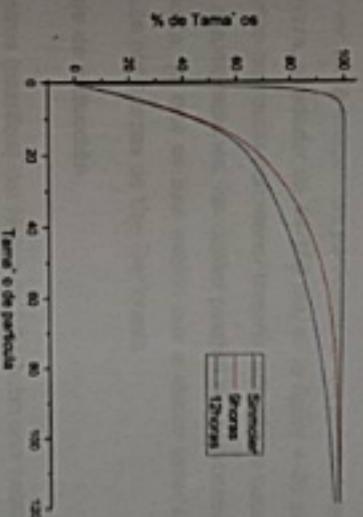


Figura 4-1. Gráficas de distribución de tamaños de partícula en moler, 9 y 12 horas.

Lo anterior no es congruente con la técnica del aleado mecánico ya que se supone que se tendría que haber una disminución en el tamaño de partícula. Con el objetivo de evaluar mejor estos resultados arrojados se implementó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido obteniendo las imágenes de la figura 4-2.

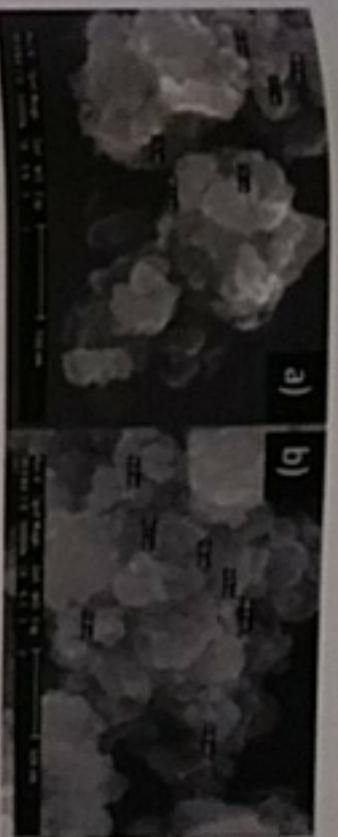


Figura 4.2. Imágenes de MEB para los póvros TiO<sub>2</sub> con 0.6% de Ta con a) 9 y b) 12 horas de sinterencia.

Como se puede ver en la imagen las partículas en los póvros tienen tamaños por debajo de una micra, alrededor de 44-150 nm, en la figura 4-2b siendo la de más tiempo se presentan partículas con menor tamaño, además se puede observar que existen muchas aglomeraciones, las cuales pueden ser provocados por el mismo tamaño de partícula, ya que es bien sabido que a menor tamaño se provoca un fenómeno de unión por fuerzas de Van Der Waals.

#### 4.2 Porcentaje de reducción

Al salir las muestras (pastillas) del Horno de tubo hubo una notable reducción de tamaño, se hizo una medición para ver el porcentaje total de disminución. En la tabla 4 se muestra el porcentaje de reducción de las pastillas después de ser sinterizadas.

Tabla 4. Porcentaje de reducción de las pastillas sinterizadas

% de reducción		Diámetro		Asura	
% de dopaje Ta	12hrs		9hrs		11.54
	12hrs	9hrs	12hrs	9hrs	
0.10%	12.17	10.62	12.04	9.83	
0.30%	10.42	11.91	5.24	11.54	
0.60%	11.02	9.26	11.07	8.90	

## 4.3 Difracción de rayos X (DRX)

### 4.3.1 Polvos

En esta sección primeramente se presentan los difractogramas de los polvos sin molida y con molida de a 9 y 12 horas del  $\text{TiO}_2$  sin dopar. En la figura 4.3 se presenta una gráfica comparativa de las tres condiciones, como se puede observar, el  $\text{TiO}_2$  a 0 horas de molida tiene el polimorfo de anatasa y ya para 9 horas de molida se transforma de Anatasa para a Rutilo.

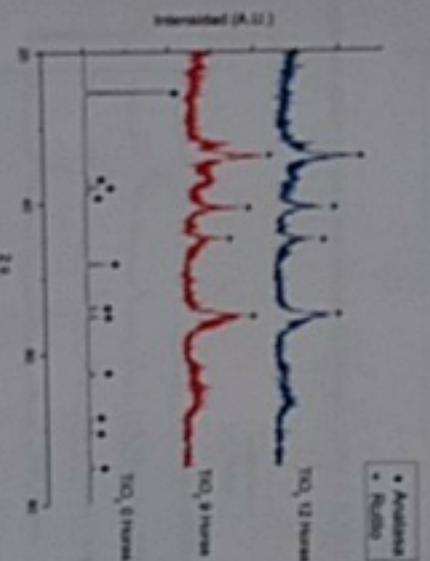


Figura 4.3 Difractogramas realizados de las muestras en polvo con molida mecánica y sin molida.

En la figura 4.4 y 4.5 se muestran los patrones de los polvos mezclados con 0.1, 0.3 y 0.6 % at de Ta a 9 y 12 horas, en ellos se pueden observar que no hay alguna diferencia con respecto al contenido del dopante. Además, debido a los contenidos del dopaje no aparece en ningún ángulo de difracción.

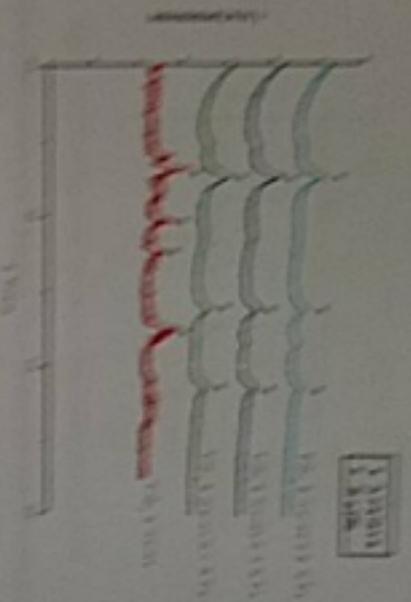


Figura 4-4. Cromatogramas de los polímeros con molecular de 9 horas y con 0.1, 0.3 y 0.6% de Fe.

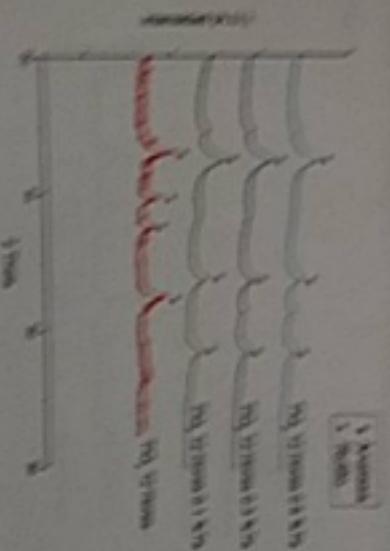


Figura 4-5. Cromatogramas de los polímeros con molecular de 12 horas y con 0.1, 0.3 y 0.6% de Fe.

#### 4.3.2. Polímeros sintéticos

En esta sección se muestran las figuras 4-6 y 4-7, en las cuales se presentan los patrones de vibración de los polímeros sintéticos comparados con sus respectivos estándares como se puede observar la características principal de los polímeros comparados ya que en las muestras comparadas las en verde se pueden tener más ruido y en las sintéticas más señal definida.

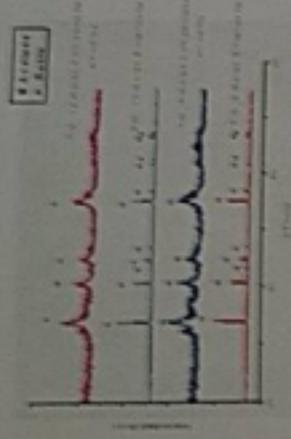


Figure 4.6. Difractogramas de las pastillas fabricadas con  $\text{TiO}_2$

Para las pastillas sinterizadas dopadas con Ta a diferentes contenidos y a diferentes horas, presentari el mismo comportamiento, además de que no existe un efecto significativo del Ta sobre las fases en el  $\text{TiO}_2$ . En la figura 4-7 se presentan de manera representativa los difractogramas para las pastillas dopadas a diferentes horas de molienda.

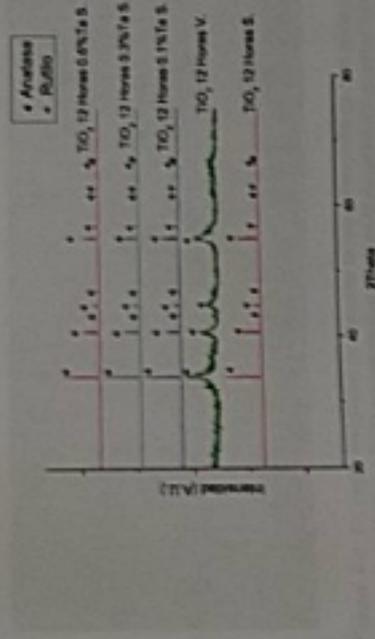


Figure 4.7. Difractogramas de las pastillas con molénda de 12 horas y con 0.1, 0.3 y 0.6% de Ta.

#### 4.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Esta técnica nos proporciona información sobre la estructura del material en otras palabras la distribución. En la Figura 4-8 se presenta una fotomicrografía que representa las muestras compactadas en verde, como se puede apreciar las partículas están por debajo de 10 micras.





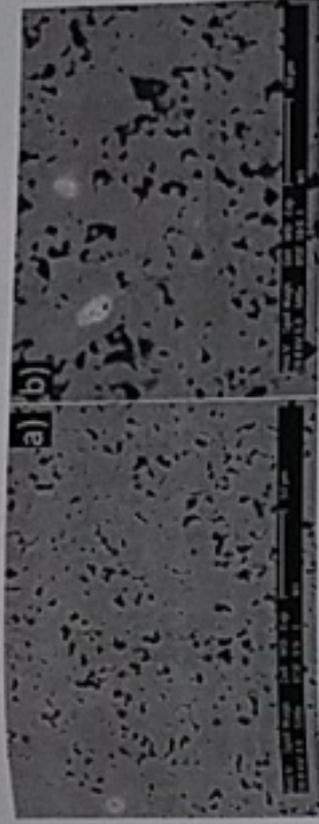


Figura 4-12. Muestras sintetizadas tomadas a 500x en las cuales a) es la muestra dopada con el 0.3%mol con un tiempo de mollienda de 9 horas y b) es la muestra dopada con el 0.3%mol con el tiempo de mollienda de 12 horas



Figura 4-13. Muestras sintetizadas tomadas a 500x en las cuales a) la muestra dopada con el 0.6%mol con un tiempo de mollienda de 9 horas y b) es la muestra dopada con el 0.6%mol con el tiempo de mollienda de 12 horas

#### 4.5 UV-VIS

Los resultados de la espectro-fotometria de UV-visible se muestran en las figuras 4.14 y 4-15, las cuales corresponden a muestras de 9 y 12 horas, respectivamente. En ellas se observa las curvas típicas las gráficas donde hay una cresta que es el máximo porcentaje de la absorbanca.

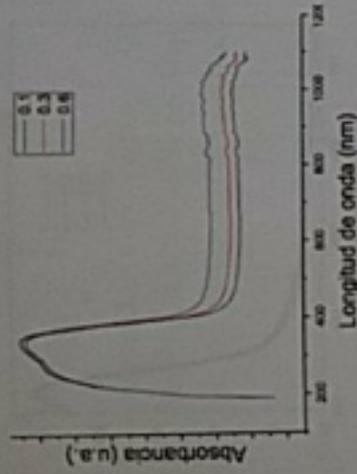


Figura 4-14. Gráfica de Absorbancia para las muestras con 9 horas de molienda

En la figura 4-14 se observa que el máximo porcentaje de absorbancia está en una longitud de onda de 345 nm para la muestra de 0.3 % at de Ta, mientras que en la figura 4-15 el máximo está ligeramente por debajo a 335 nm para la muestra con 0.6 % at de Ta.

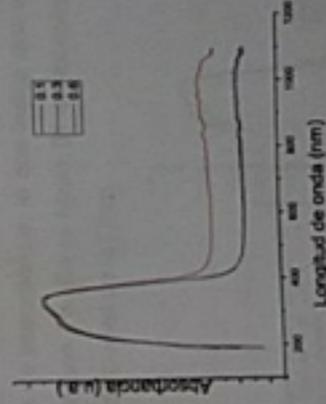


Figura 4-15 Gráfica de Absorbancia para las muestras con 9 horas de molienda

De acuerdo a los estudios realizados por P. Xiangli<sup>1</sup> Marcador no definido. y colaboradores en TiO<sub>2</sub> puro, marcan una curva semejante, los parámetros de longitud de onda se encuentran muy parecidos, donde se encuentra la variante es en la absorbancia. En la figura 30 se presenta la gráfica para el óxido de titanio.

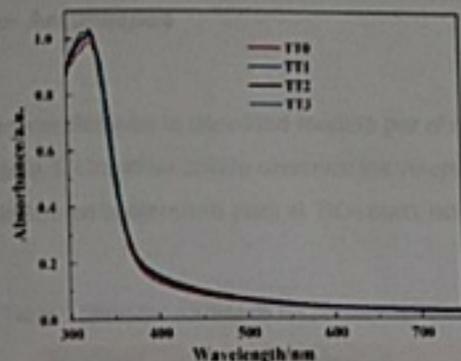


Figura 4-16. Resultados de los estudios realizados por P. Xiang <sup>[Error! Marcador no definido.]</sup> y colaboradores en  $\text{TiO}_2$  puro.

Comparando los resultados obtenidos por M. en C. Durvel de la Cruz<sup>32</sup> quien realizó una investigación de desarrollo de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con tierras raras mediante sol-gel, se puede observar que las curvas de los materiales obtenidos por aleado mecánico son parecidas tanto en los parámetros de longitud de onda, así como los de absorbancia, lo que indica que el aleado mecánico es efectivo para el dopaje con Ta. En la figura 31 se muestran las gráficas de los resultados del trabajo de Durvel de la Cruz.

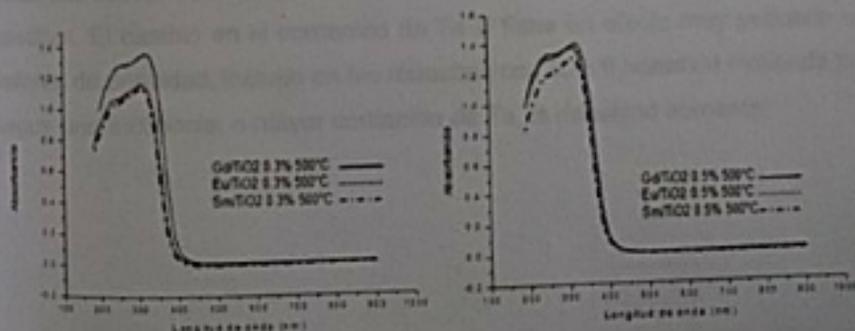


Figura 4-17. Muestra los espectros UV-vis de sólidos realizados a los fotocatalizadores dopados y calcinados a 500 y 800 °C.

#### 4.6 Densidad por Arquímedes

Los resultados de las mediciones la densidad medida por el método de Arquímedes se muestran en la tabla 5. Como se puede observar los valores obtenidos están muy cercanos a lo reportados en la literatura para el  $\text{TiO}_2$  puro, con una densidad de  $4.23 \text{ g/cm}^3$ .

Tabla 5. Densidad medida de las pastillas sinterizadas

Muestra	Tiempo	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{TiO}_2$	9 horas	3,96
01% Ta		4,02
03% Ta		4,12
06% Ta		4,22
$\text{TiO}_2$	12 horas	4,08
01% Ta		4,14
03% Ta		4,21
06% Ta		4,25

Cabe mencionar que para ambos tiempos de molienda los valores de densidad están por debajo de lo reportado, puede deberse a la alta porosidad presente en las pastillas. El cambio en el contenido de Ta si tiene un efecto muy pequeño en los valores de densidad, incluso en las muestras con solo 9 horas de molienda parece seguir una tendencia, a mayor contenido de Ta, la densidad aumenta.

## 5. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación se puede concluir que:

1. Durante la molienda al aumentar el tiempo se observa un incremento en el tamaño de partícula de 11.49 a 12  $\mu\text{m}$ , este se atribuye a la aglomeración de las partículas, ya que al revisarlo mediante MEB se pudo observar que eran aglomerados de partículas desde 44-150 nm.
2. El contenido de Ta en las muestras de  $\text{TiO}_2$  no tiene un efecto significativo en las fases o polimorfos presentes en las muestras, el cambio importante es debido al tiempo de molienda.
3. El uso de Ta en 1% mejora la consolidación de las muestras, esto se puede confirmar en la porosidad, ya que ésta no está muy profunda en la microestructura, alcanzándose a observar las partículas por debajo de la superficie.
4. El porcentaje máximo de absorbancia para las tres composiciones está en una longitud de onda de 335-345 nm, dichos valores están cercanos a los obtenidos por M. en C. Durvel de la Cruz en el desarrollo de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con tierras raras mediante Sol-gel.
5. El cambio en el contenido de Ta tiene un efecto ligero en los valores de densidad, tanto a 9 como a 12 horas de molienda parece seguir una tendencia, a mayor contenido de Ta, la densidad aumenta.

## 6. Referencias

- <sup>1</sup> College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang, HuBei 443002, P. R. China
- <sup>2</sup> College of Electrical Engineering & New Energy, China Three Gorges University, Yichang, HuBei 443002, P. R. China
- <sup>3</sup> K. Lee, P. Schmuki, "Ta doping for an enhanced efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotube based dye-sensitized solar cells", Department of Materials Science and Engineering, WW4-LKO, University of Erlangen-Nuremberg, Martensstrasse 7, D-91058 Erlangen, Germany. 2012.
- <sup>4</sup> F. F-Santiago, J. Bisquert, E. Palomeres, S. A. Haque, and J. R. Durrant, *J. of Appl. Phys.* 100, 034510 (2006).
- <sup>5</sup> G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 101, 8141 (1997).
- <sup>6</sup> Y. Liu et al., "Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells," *Nature Communications*, vol. 5, pp. 1-8, 2014.
- <sup>7</sup> M. Yang, D. Kim, H. Jha, K. Lee, J. Paul, P. Schmuki, *Chemical Communications* 47 (2011) (2032).
- <sup>8</sup> D.R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los materiales", 3ª Edición, Internacional Thomson Editores, 1998.
- <sup>9</sup> J.M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, "Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química", 5ª Edición, McGraw-Hill, México, 1997.
- <sup>10</sup> S.H. Maron, C.F. Prutton, "Fundamentos de Físicoquímica", Limusa, México, 1980. C. M. Barrado, J. W. Gomes, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, "Cerâmicas eletrônicas a base de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>". *CERÂMICA* 7 [303] (2001).
- <sup>11</sup> M. R. Cassia-Santos, V. C. Sousa, M. M. Oliveira, P. R. Bueno, W. K. Bacelar, M. O. Orlandi,
- <sup>12</sup> D. R. Clarke, "Varistor Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [3] 485-502 (1999).
- <sup>13</sup> D. Halliday, R. Resnick, K. S., "Física", 4ª Edición, CECSA, México, 1994.
- <sup>14</sup> W. D. Callister, Jr., "Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach", 2ª Edición, Wiley-VCH, 2004.
- <sup>15</sup> J. M. Albella, J. M. Martínez-Duart, "Fundamentos de electrónica física y microelectrónica", Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid 1996.
- <sup>16</sup> J. Singh, "Dispositivos semiconductores", McGraw-Hill, México 1997.
- <sup>17</sup> B. G. Streetman, "Solid state electronic devices" Prentice-Hall, U. S. A. 1990.
- <sup>18</sup> A. Bar-Lev, "Semiconductors and electronic devices", Prentice-Hall International, USA 1976.
- <sup>19</sup> W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", 2ª Edición, Wiley, 1976.
- <sup>20</sup> B. G. Yacobi, "Semiconductors materials. An introduction to basic principles", Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
- <sup>21</sup> Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001. P. 1-184

- <sup>22</sup> Vaquero, B. C., Síntesis y caracterización de los sistemas Eu203 y Gd203 por molienda mecánica, 2011, P. 81.
- <sup>23</sup> Rochman, N. T., et al., Effect of milling speed on an Fe-C-Mn system alloy prepared by mechanical alloying, Journal of Materials Processing Technology, 2003, P. 41-46.
- <sup>24</sup> Rochman, N. T., et al., Effect of milling temperature and additive elements on an FeC system alloy prepared by mechanical alloying, Journal of Materials Processing Technology, 1999, P. 367-372.
- <sup>25</sup> G. S. McNulty, Production of titanium dioxide, Norm. V Int. Conf. (2007), 169-189.
- <sup>26</sup> Alireza Khataee, G Ali Mansoori, "Nanostructure Titanium Dioxide Materials", 2012.
- <sup>27</sup> Yasser Ochoa, Yamileth Ortégón, Jorge Enrique. Synthesis of TiO<sub>2</sub>, anatase phase the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcACH in the system. Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC). Departamento de Física FACNED, Universidad de Cauca. Cañón 5 N° 4-70. Popayán, Cauca, Colombia.
- <sup>28</sup> R. Parra, M. S. Góes, M. S. Castro, E. Longo, P. R. Bueno, and J. A. Varela, "Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid", Chem. Mater., vol. 20, pp. 143- 150, 2008.
- <sup>29</sup> Q. Dai, L.Y. Shi, Y.G. Luo, J. L. Blin, et al., "Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured TiO<sub>2</sub>" J. Photochem. Photobiol., (A148)295-299, 2002.
- <sup>30</sup> Ajhuacho C. Epifanio, Velasco H. Carlos- "Tantalio: un metal estratégico" Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Universidad Técnica de Oruro. Revista Metalúrgica N° 23, 2002.
- <sup>31</sup> Mc Graw - Hill, "The periodic table on the WWW", Professional Edition, 2001.
- <sup>32</sup> Durvel de la Cruz Romero, Aguilar Elguezabal Alfredo, Torres Torres José Gilberto, "Desarrollo de Fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> dopados con tierras raras y su aplicación en la oxidación de  $\alpha$ -metiltestosterona" Chihuahua, Chih., Julio del 2013.