



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en
Nanotecnología



**Soporte de Nanopartículas de Oro en Películas de SrTiO_3 por el Método de
Deposición Coloidal**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Ingeniera en Nanotecnología

Presenta:

Silvia Lizbeth Pérez García

Dirigido por:

Dr. Jesús Valdés Hernández

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Qro.

México.

Febrero 2024



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Soporte de Nanopartículas de Oro en Películas de
SrTiO₃ por el Método de Deposición Coloidal

por

Silvia Lizbeth Pérez García

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

Clave RI: IGLIN-227605



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en
Nanotecnología



**Soporte de Nanopartículas de Oro en Películas de SrTiO₃ por el Método de
Deposición Coloidal**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Ingeniera en Nanotecnología

Presenta:

Silvia Lizbeth Pérez García

Dirigido por:

Dr. Jesús Valdés Hernández

SINODALES

Dr. Jesús Valdés Hernández

Presidente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza

Secretario

Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Vocal

Firma

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Suplente

Firma

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez

Suplente

Firma

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Qro.
México.
Febrero 2024

© 2024 - Silvia Lizbeth Pérez García

Todos los derechos reservados.

A Dios

Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Jesús Valdés Hernández, Director de esta tesis, por compartir no solo su vasto conocimiento, sino también por brindarme su constante apoyo a lo largo de este trabajo. Además, deseo reconocer el valioso respaldo de mi comité sinodal, integrado por el Dr. Rufino Nava Mendoza, el Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo, la Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández y el Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez, quienes, como profesores durante mi carrera, me inspiraron a llevar a cabo esta investigación. Agradezco especialmente a la M. en C. Jessica Hernández Galván y al M. en C. Aldo Córdoba Guerrero por alentarme a seguir adelante.

Quisiera destacar la invaluable contribución del Dr. Manuel Aguilar Franco en los estudios de microscopía electrónica y espectroscopía de energía dispersiva, así como el apoyo brindado por la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo y el M. en C. Luis Fernando Morelos Medina en las caracterizaciones de Difracción de Rayos-X. Reconozco también la colaboración del Dr. José Santos Cruz y del M. en C. Arturo Velasco Hernández en el análisis de espectroscopía de Raman y a la M. en C. Ileri Graciela Segura Gutiérrez por su disposición y auxilio en el laboratorio.

Expreso mi profundo agradecimiento a mi padre, Juan de Dios, por ser mi principal impulsor en mis estudios, y a mi hermana, Judith, por el soporte que han sido en mi vida. A mis amigos Patricia, Ana, Eric, Gabriela, Mariel, Paco, Paulina, Jessica, Aldo y Jesús por brindarme su apoyo y sus palabras de aliento en todo momento. También valoro la guía y el apoyo brindados por el Dr. Jorge Domingo Mendiola Santibañez, el Dr. Miguel Angel Nieto Cardona y la Mtra. María Guadalupe Méndez López, quienes me han ayudado a crecer como persona a lo largo de esta investigación.

Por último, quiero expresar mi gratitud a la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Universidad Nacional Autónoma de México por proporcionarme el espacio y los recursos necesarios para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Resumen

En este trabajo se desarrolló una metodología alternativa para la formación de películas de perovskita de SrTiO_3 , utilizando el surfactante Pluronic F-127 con el propósito de facilitar la deposición coloidal mediante *spin-coating*, seguido de la decoración con nanopartículas de oro. La técnica de *spin-coating* se empleó para obtener películas uniformes de manera simple. La efectividad de esta metodología se confirmó mediante la comparación del ángulo de contacto entre la solución precursora con y sin surfactante, así como a través de la caracterización por difracción de rayos X, espectroscopia de energía dispersiva, espectroscopía de Raman y microscopía de barrido de las películas, que evidenciaron la uniformidad y calidad de las mismas.

La adición del surfactante Pluronic F-127 modificó el ángulo de contacto entre la solución precursora de la perovskita y el sustrato de cuarzo, mejorando significativamente la adherencia. El ángulo de contacto se redujo a tan solo 18.7° , en comparación con los 39.8° sin surfactante. La caracterización por difracción de rayos X mostró que la película depositada con el surfactante Pluronic F-127 presentaba las reflexiones de Bragg correspondientes a los planos cristalinos (100), (200) y (211), de acuerdo con el PDF: 35-0734. Mientras que el difractograma de la película depositada sin surfactante solo mostraba una banda ancha a 22° , característica del cuarzo fundido utilizado como sustrato.

La microscopía de barrido electrónico reveló que la película formada con surfactante era más uniforme que aquella formada sin él. La película delgada resultante tenía un grosor aproximado de 100 nm, y tras la decoración con nanopartículas de oro, se observó que estas tenían un tamaño promedio de 30 nm. Los espectros de energía dispersiva de rayos X indicaron la presencia de los elementos que componen la perovskita: estroncio (Sr), titanio (Ti) y oxígeno (O).

En los espectros de Raman para las películas formadas con y sin surfactante, se observaron principalmente los modos vibracionales del sustrato, debido a la delgadez de las películas. Sin embargo, fue posible identificar la superficie compuesta por oxígeno y titanio en 66 cm^{-1} , así como los modos vibracionales TO_1 en 119 cm^{-1} y TO_2+LO_1 en 171 cm^{-1} . Respecto a LO_4 en 790 cm^{-1} , este modo vibracional se sobrepuso con el modo vibracional del cuarzo fundido que se encuentra en 800 cm^{-1} . Finalmente, no se observaron en los espectros de las películas las vibraciones de segundo orden (SO), que corresponden a las vacancias de oxígeno, debido a la cantidad de material que permanece adherido durante el proceso de *spin-coating*.

Palabras clave: perovskita SrTiO_3 ; Pluronic F-127; *spin-coating*; ángulo de contacto.

Abstract

In this work, an alternative methodology for the formation of SrTiO₃ perovskite films using the Pluronic F-127 surfactant is developed to facilitate colloidal deposition via spin-coating, followed by decoration with gold nanoparticles. The spin-coating technique is employed to achieve uniform and simple films. The effectiveness of this methodology is confirmed by comparing the contact angle formed by the precursor solution with and without surfactant, as well as by characterization using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy of the films, demonstrating the uniformity and quality of the obtained films.

The addition of this surfactant modified the contact angle between the perovskite precursor solution and the quartz substrate, significantly improving adhesion, as the contact angle was reduced to just 18.7°, compared to 39.8° without surfactant. X-ray characterization showed that for the film deposited with the Pluronic F-127 surfactant, Bragg reflections corresponding to the crystal planes (100), (200), and (211) were present, according to PDF: 35-0734. Meanwhile, the diffractogram of the film deposited without surfactant only showed a broad band at 22°, which is characteristic of the fused quartz used as the substrate for the film.

Scanning electron microscopy shows that the film formed with surfactant has greater uniformity than that formed without. The resulting thin film has an approximate thickness of 100 nm. The film already decorated with gold nanoparticles, showed that the nanoparticles have an average size of 30 nm. The energy-dispersive spectroscopy spectrum denotes the presence of the elements composing the perovskite, which are strontium (Sr), titanium (Ti), and oxygen (O).

In the Raman spectra for films formed with and without surfactant, the vibrational modes of the substrate are more evident than those of the perovskite, partly due to the thinness of the films. However, it is possible to observe the surface composed of oxygen and titanium at 66 cm⁻¹, in addition to the TO₁ vibrational modes at 119 cm⁻¹ and TO₂+LO₁ at 171 cm⁻¹. Regarding LO₄ at 790 cm⁻¹, it overlaps with the vibrational mode of fused quartz found at 800 cm⁻¹. Finally, the second-order vibrations (SO) corresponding to oxygen vacancies are not clearly observed in the film spectra due to the amount of material that remains adhered during the spin-coating process.

Keywords: perovskite SrTiO₃; Pluronic F-127; spin-coating; contact angle.

Contenido

Contenido	VII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Antecedentes	5
1.3. Planteamiento del Problema	10
1.4. Hipótesis y Objetivos	11
2. Marco Teórico	13
2.1. Perovskita de titanato de estroncio (SrTiO_3)	14
2.2. Proceso sol-gel	14
2.3. Método spin-coating	15
2.4. Ángulo de contacto	17
2.5. Uso del surfactante	18
3. Metodología	21
3.1. Materiales y Métodos	22
3.1.1. Preparación del sustrato	23
3.1.2. Spin-coating	23
3.1.3. Tratamiento térmico	24
3.2. Decoración con nanopartículas de oro	25
3.3. Caracterización de los materiales, equipos de medición y parámetros	26
3.3.1. Difracción de Rayos-X (DRX)	26
3.3.2. Espectroscopía micro Raman	26
3.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	26
4. Resultados y Discusión	27
4.1. Ángulo de contacto	29
4.2. Difracción de Rayos-X	30
4.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	33

4.4. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	35
4.5. Espectroscopia Raman	37
5. Conclusiones	41
Referencias	51

Lista de Figuras

1.1. Concentración anual total de gases antropogénicos de efecto invernadero	4
1.2. Correlación de la temperatura y la concentración de CO ₂ en la atmósfera	5
1.3. Unión Schottky	7
1.4. Irradiancia solar directa e irradiación solar global con una inclinación hacia el sol de 37 grados, para los Espectros Estándar ASTM G159.	8
2.1. Estructura perovskita para SrTiO ₃	14
2.2. Esquema de las reacciones en el método Pechini.	15
2.3. Recubrimiento por spin coating.	16
2.4. Diagrama de un sistema de spin coating.	16
2.5. Clasificación de las películas de acuerdo a su grosor.	17
2.6. Ángulo de contacto para una gota en reposo	18
2.7. Interacción entre precursores de SrTiO ₃ y Pluronic F127 [1].	19
3.1. Esquema de las reacciones para generar SrTiO ₃ por medio del método Pechini.	22
3.2. Preparación del sustrato.	23
3.3. Formación de películas de SrTiO ₃	24
3.4. Tratamiento térmico para generar SrTiO ₃	25
4.1. Ángulo de contacto para dos gotas, a) de solución A y b) de solución B	29
4.2. Ángulo de contacto para una gota de gel de SrTiO ₃	29
4.3. Difracción de Rayos-X de la muestra en polvo de SrTiO ₃ sin surfactante.	31
4.4. Difracción de Rayos-X de la muestra en polvo de SrTiO ₃ con surfactante.	31
4.5. Difracción de Rayos-X de la película M1 de SrTiO ₃ sin surfactante.	32
4.6. Difracción de Rayos-X de la película M2 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127.	32
4.7. Microscopia de Barrido Electrónico de la película M1 de SrTiO ₃ sin surfactante.	33
4.8. Microscopia de Barrido Electrónico de la película M2 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127.	34
4.9. Microscopia de Barrido Electrónico de la película M3 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127 y posterior a su calcinación decorada con nanopartículas de oro.	35
4.10. Área de mapeo por Espectroscopía de Energía Dispersiva de la película M2 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127.	36
4.11. Mapeo por Espectroscopía de Energía Dispersiva de la película M2 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127.	36

4.12. Espectro Raman del polvo de SrTiO ₃ sin surfactante.	38
4.13. Espectro Raman de película M1 de SrTiO ₃ sin surfactante.	38
4.14. Espectro Raman de película M2 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127.	39
4.15. Espectro Raman de película M3 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127, posterior a su calcinación decorada con nanopartículas de oro.	39

Lista de Tablas

1.1. Comparación entre sistemas fotocatalíticos	3
1.2. Materiales semiconductores	6
1.3. Comparación del rendimiento de diferentes óxidos de perovskita para la reducción fotocatalítica de CO ₂	9
4.1. Resultados del mapeo por Espectroscopía de Energía Dispersiva de la película M2 de SrTiO ₃ con surfactante Pluronic F-127.	36

Introducción

La fabricación de películas delgadas de materiales avanzados es un área de investigación en constante evolución que desempeña un papel crucial en numerosas aplicaciones tecnológicas. En este contexto, se ha llevado a cabo un estudio detallado sobre la preparación y caracterización de películas delgadas de perovskita de SrTiO_3 soportadas en láminas de cuarzo fundido y decoradas con nanopartículas de oro. El objetivo principal de este trabajo fue obtener películas uniformes de perovskita SrTiO_3 en sustratos de cuarzo.

Para lograr este objetivo, se abordó primero la preparación del sustrato de cuarzo fundido para garantizar que las impurezas no interfirieran en la adherencia de la película. Posteriormente, se identificó una adherencia no uniforme de la solución precursora de la perovskita SrTiO_3 al sustrato de cuarzo fundido, lo que llevó a la implementación del surfactante Pluronic F-127 para mejorar el mojado de la solución precursora en el sustrato. Esta estrategia demostró ser efectiva para lograr una adherencia uniforme y mejorar las propiedades de la película delgada.

La fabricación de la película de perovskita de SrTiO_3 se llevó a cabo mediante el método de deposición coloidal por spin-coating, utilizando la solución precursora con el surfactante Pluronic F-127. Además, se decoraron las películas delgadas con nanopartículas de oro para potenciar sus propiedades fotocatalíticas. La caracterización de las películas delgadas se realizó utilizando diversas técnicas, incluyendo la difracción de Rayos-X, espectroscopia de energía dispersiva, Micro-Raman y la microscopía electrónica de barrido, lo que confirmó la presencia y distribución de las nanopartículas de oro en la superficie de las películas.

Los resultados obtenidos en este trabajo proporcionan una metodología alternativa para la fabricación de películas delgadas de perovskita de SrTiO_3 con propiedades mejoradas de adherencia y fotocatalisis, mostrando un potencial prometedor para aplicaciones en la conversión de CO_2 debido a la facilidad de recuperación del material y sus propiedades fotocatalíticas optimizadas. Además, este trabajo contribuye al desarrollo de la nanotecnología al explorar nuevas estrategias para optimizar el uso eficiente de materiales en la fabricación de películas delgadas avanzadas.

1.1. Motivación

La fotocatalisis solar destaca como una tecnología clave dentro de los procesos avanzados de oxidación y reducción, siendo eficaz para abordar problemas ambientales aprovechando la energía solar para síntesis y remediación ambiental, como la purificación del aire y el agua. La inmovilización de fotocatalizadores emerge como una estrategia eficiente para mitigar los posibles efectos negativos asociados con la liberación de partículas al medio ambiente. La inmovilización puede manifestarse en diversas formas macroscópicas, como gránulos, esferas, películas delgadas y macroagregados [2].

En particular, la utilización de películas delgadas en reacciones que involucran la división del agua presenta ventajas significativas. Se sugiere que los reactores tipo panel pueden mejorar la eficiencia de la reacción, y estas películas delgadas pueden competir económicamente con tecnologías de alta eficiencia debido a que se utiliza la menor cantidad de material requerido. Además, se destaca que películas delgadas como las de TiO_2 , ya han demostrado tener aplicaciones amplias, como en celdas solares sensibilizadas con colorantes y paneles de ventanas autolimpiantes [3].

La comparación entre sistemas fotocatalíticos ya sea en forma de polvo o coloidales y sistemas fotocatalíticos inmovilizados, como se muestra en la tabla 1.1, ofrece una visión clara de las ventajas y desventajas asociadas con cada enfoque.

Una de las mayores problemáticas que enfrenta la humanidad es el incremento de CO_2 en el medio ambiente altera el cambio climático afectando la biosfera del planeta; el CO_2 eleva la acidez en los mares y provoca severa polución en las grandes ciudades. La generación y control de este agente contaminante es de gran interés para la sociedad moderna. Con el fin de mitigar los efectos de la elevada concentración de CO_2 en el planeta, en este trabajo se estudia un sistema que emplea la fotocatalisis para la conversión del CO_2 , debido a que este método aprovecha la energía emitida por el Sol y por tanto es sostenible.

La llegada de la Revolución Industrial a mediados del siglo XVIII, trajo consigo la invención del motor de vapor y la implementación del ferrocarril, cuyas fuentes de energía provenían de la quema de carbón. Las posteriores Revoluciones Industriales han permitido diversificar las fuentes de energía sin embargo, la quema de combustibles fósiles sigue siendo la fuente de energía predominante [4, 5].

Los diversos tipos de desarrollos tecnológicos y procesos industriales que se han perfeccionado a lo largo de más de 250 años, han generado un incremento significativo en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), lo que ha derivado en problemas ambientales [6]. Los GEI son parte de la composición de la atmósfera de la Tierra, tanto naturales como antropogénicos, e intervienen en el intercambio de radiación, entre el Sol y la Tierra. De acuerdo a [7], el vapor de agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) y ozono (O_3) son de los gases de efecto invernadero más abundantes en la atmósfera terrestre. Las emisiones de GEI provocadas por la actividad humana son las más altas desde que se tiene registro. En gran medida esto se debe al crecimiento económico y demográfico [8], aunado a un deficiente control y manejo de los desechos generados.

Como se muestra en la Figura 1.1, desde los registros de 1970 el CO_2 producido a partir de la quema de combustibles fósiles supera el 55 % de los gases emitidos, representando en 2010 el 65 % de los GEI de origen antropogénico. La medición realizada en julio de 2023 fue de 422ppm para la concentración de CO_2 en la atmósfera[9]. Con el cambio en la concentración de los GEI, donde el CO_2 es de los gases más abundantes, la absorción de radiación electromagnética por parte de la

Tabla 1.1: Comparación entre sistemas fotocatalíticos en polvo/coloidales y sistemas fotocatalíticos inmovilizados [2].

Sistema en suspensión	Sistema Soportado
<i>Ventajas</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Buena relación superficie-volumen • Sin limitaciones de transferencia de masa 	<ul style="list-style-type: none"> • No se requiere separación entre partículas y fluido • Las películas pueden ser inmovilizadas en sustratos transparentes-UV • Mejora en la dinámica del fluido del reactor • Flexibilidad en el diseño del reactor • Configuraciones en las cuales es posible iluminar todo el catalizador • Se utiliza una pequeña cantidad de material
<i>Desventajas</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Separación partícula-fluido • Diseño rígido del reactor • Limitada penetración de la luz 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción del área superficial activa • Limitaciones en la transferencia de masa • Presencia de especies extrañas (Na^+, Si^{4+}, Fe^{3+}, etc.) • Dificultad para diseñar recubrimientos estables

atmósfera terrestre se ve alterada, lo cual modifica las condiciones climáticas globales [10], esto da lugar a un desequilibrio en los ecosistemas de la Tierra. En los ecosistemas naturales algunos de los problemas que se presentan son la extinción de especies y la pérdida de hábitats, mientras que a la sociedad le atañen problemas de salud como el aumento de mortalidad asociadas a olas de calor, enfermedades respiratorias en las grandes urbes y pérdida de productividad agrícola por sequías y tormentas. [10].

En 2014 el Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) identificó a las erupciones volcánicas, las variaciones solares y los cambios antropógenos en la composición de la atmósfera y el cambio de uso del suelo como agentes de forzamiento radiativo, llamados así porque inducen al cambio del sistema climático concentrando parte de la radiación solar en la Tierra [8]. Debido a que las erupciones volcánicas son intermitentes y representan una gran perturbación del sistema climático durante un período relativamente corto, no exhiben relación al aumento de la temperatura global [11].

Los datos recopilados desde 1885 hasta 2020 [12] muestran que, aunque la cantidad de energía solar recibida por la Tierra ha seguido el ciclo natural del Sol de 11 años sin aumentos netos desde la década de 1950, la temperatura global ha experimentado un notable aumento durante el mismo

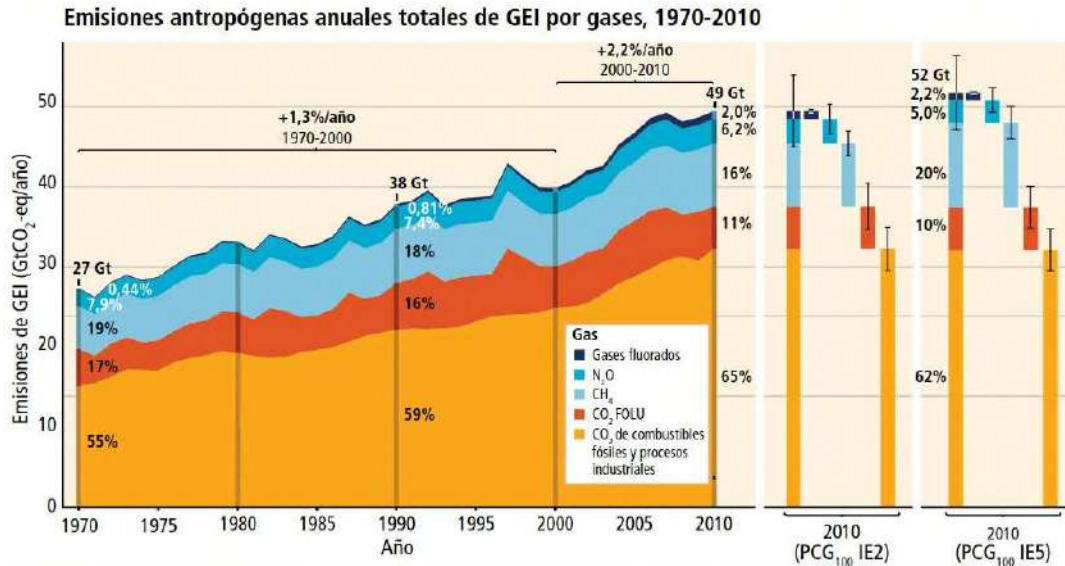


Figura 1.1: Concentración anual total de gases antropogénicos de efecto invernadero, por grupos. Datos de 1970 a 2010 [8].

período. Por lo tanto, no hay una correlación directa entre la irradiancia solar y el aumento de la temperatura en el último medio siglo.

El análisis realizado por [13] revela dos aspectos importantes. En primer lugar, se observa una aparente correlación entre la concentración de CO₂ y la temperatura. En segundo lugar, tanto la concentración de CO₂ como la temperatura se mantienen dentro de ciertos rangos específicos, con la concentración de CO₂ oscilando entre 160 ppm y 320 ppm como confirman [14, 15] y la temperatura entre los -12°C y los 6°C respectivamente.

Como se muestra en la Figura 1.1 el CO₂ es de los gases antropogénicos predominantes y ha aumentado considerablemente su concentración en la atmósfera. Entonces, al tener en cuenta la correlación temperatura-concentración del CO₂ por [13], cabe aclarar que si se eleva la concentración del CO₂, también se esperaría el mismo comportamiento por parte de la temperatura.

Confrontando la contribución de causalidad de los forzamientos naturales, como son la irradiancia solar y la actividad volcánica a largo plazo, no resulta significativa [16]. Por tanto, se concluye que cuando la humanidad vuelve más compleja la forma de consumir energía, haciendo uso de recursos no renovables [10], recursos mejor conocidos como combustibles fósiles, generan una gran cantidad de CO₂, provocando un deterioro al medio ambiente.

En un esfuerzo por reducir las alteraciones en el cambio climático, se han generado acuerdos entre las naciones para mitigar las emisiones de CO₂ en la atmósfera. Hoy, más de 170 países, entre ellos México, han asumido varios compromisos para la reducción o limitación de sus emisiones de GEI. El más relevante es el Acuerdo de París (COP 23) firmado el 12 de diciembre de 2015, un plan de acción para limitar el aumento de la temperatura global por debajo de los 2 °C . Derivado del Protocolo de Kioto de 1997, el Acuerdo de París está vigente desde el 4 de noviembre de 2016 [17].

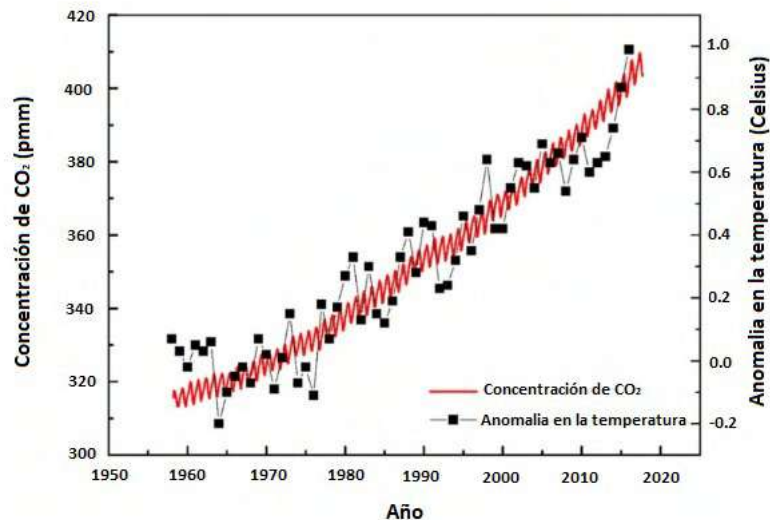


Figura 1.2: Correlación de la temperatura y la concentración de CO₂ en la atmósfera [18].

1.2. Antecedentes

En investigaciones previas, se ha destacado la aplicación frecuente de diversos materiales como fotocatalizadores solares. Estos incluyen TiO₂, C₃N₄, ZnO, Ag, Au, Pt, CdS, grafeno, BiVO₄, WO₃, Ag₃PO₄, perovskitas, SrTiO₃, MOFs, MoS₂, CuO, Cu₂O, Si₂O, y Bi₂WO₆. Entre estos, Co₃O₄, SiO₂, Fe₂O₃, H₃PW₁₂O₄₀, Bi₂O₃, y CdS también han sido presentados como sistemas inmovilizados en la literatura, ofreciendo una diversidad de opciones para investigaciones futuras en este campo [2].

En este sentido, el uso de fotocatalizadores además de reducir las emisiones de CO₂, se tiene la opción de utilizar al mismo como materia prima para la generación de combustibles, tomando como inspiración el proceso de fotosíntesis de las plantas, y así reducir su impacto en el medio ambiente. Se han demostrado varias metodologías para la conversión de CO₂ en hidrocarburos [19, 18], de entre los cuales se incluyen la reducción fotocatalítica [20, 21, 22, 23], la reducción fotoelectroquímica [24, 25, 26] y la reducción termoquímica [27, 28, 29]. Por ejemplo, Chueh [30], combinó la capacidad de absorción y liberación de oxígeno del óxido de cerio y la catálisis a temperaturas elevadas para disociar de esta manera el CO₂ y el H₂O, produciendo CO e H₂, por medio de la fotoelectroquímica, [31] mostró reducción del CO₂ con metanol como medio, a alta presión, usando electrodos de un semiconductor tipo p como InP, GaAs y Si.

Entre los métodos mencionados, destaca la fotocatalisis. Este proceso hace uso de la radiación solar como fuente de energía con el fin de modificar la cinética química de alguna reacción sin tener que recurrir al uso de altas temperaturas, altas presiones o energía eléctrica como los métodos termoquímicos y electroquímicos. De esta manera, la fotocatalisis se ha convertido en un método atractivo para la generación de productos químicos y tratamiento de agua contaminada [32]. De este modo, se han implementado procesos de fotocatalisis en complejos de renio (I) [33] y láminas atómicas de SnS₂ parcialmente oxidadas [34] para la reducción del CO₂.

El método de fotocatalisis consiste en una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química y se lleva a cabo mediante materiales semiconductores [35]. Los semiconductores son materiales que se caracterizan por poseer una brecha energética (E_g) entre su banda de valencia y conducción, de modo que, E_g es la energía mínima necesaria para excitar un electrón a la banda de conducción, generando un par hueco-electrón.

En los procesos de fotocatalisis, la energía es obtenida a través de los fotones, cual se define como $E_f = h\nu$. Si al interaccionar el fotocatalizador (semiconductor) con un fotón cuya energía es $E_f \geq E_g$, el electrón podrá acceder a estados energéticos de la banda de conducción, dejando así un nivel energético desocupado, llamado *hueco*. Este proceso hace posible que moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador puedan reducirse u oxidarse, dependiendo si existe una transferencia del electrón o del hueco, respectivamente [36].

Además del proceso de obtención de energía (fotocatalisis), la cantidad de energía requerida (E_g) tiene un papel muy importante en las propiedades finales de los semiconductores (el valor de E_g para algunos semiconductores se muestra en la tabla 1.2).

Tabla 1.2: Brecha energética de algunos materiales semiconductores [37].

Material	Símbolo Químico	Brecha energética (eV)
Germanio	Ge	0.7
Silicio	Si	1.1
Arsenuro de Galio	GaAs	1.4
Carburo de Silicio	SiC	3.3
Oxido de Zinc	ZnO	3.4
Nitruro de Galio	GaN	3.4

*SiC, ZnO y GaN son de brecha energética ancha, ya que el valor de su brecha energética es mayor a 2 eV[38].

Cuando los semiconductores poseen una brecha energética de entre 2 eV y 4 eV son llamados semiconductores de brecha energética ancha (por sus siglas en ingles *WBG*, *wide band gap*). En comparación con los semiconductores con brecha energética menor a 2 eV, los materiales *WBG* funcionan a altas temperaturas ($>600^\circ\text{C}$) [39] y la mayoría presentan un campo eléctrico de ruptura mucho mayor. La combinación de estas propiedades les permiten operar a altas potencias con menores pérdidas energéticas. Estas cualidades hacen que los semiconductores *WBG* sean adecuados para muchas funciones en los sistemas de conversión energética [40, 38].

Entre los materiales semiconductores utilizados como fotocatalizadores, se han reportado varios óxidos metálicos que presentan una alta actividad fotocatalítica en la disociación de la molécula de agua y la reducción del CO_2 [41, 42], como el SrTiO_3 mencionado en la tabla 1.3. Este compuesto tiene una fórmula química $AB\text{I}_3$ donde A representa una tierra rara y B un metal de transición, formula característica de las perovskitas. Estos tipos de compuestos son materiales cerámicos que poseen propiedades tales como, magnetorresistencia, ferro electricidad y actividad fotocatalítica por su E_g característica [43, 44, 41].

Entre los semiconductores fotocatalíticos más investigados actualmente, destaca el uso de perovskitas. Por ejemplo, el uso de la perovskita CsPbBr_3 como punto cuántico para la conversión del CO_2 obtuvo una tasa de reducción de $23.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ con una selectividad superior al 99.3 %

[45]. Por su parte [46] hace un cotejo de diferentes sistemas, como la perovskita de SrTiO_3 con TiO_2 cargado con nanopartículas bimetálicas de AuCu reportado por [47] también, la perovskita NaTaO_3 cargada con rutenio reportado por [48].

Como se muestra en la Tabla 1.3, las perovskitas comunmente van acompañadas de un co-catalizador, mejorando su eficiencia. Esto se debe a que el co-catalizador genera sitios activos para la transferencia interfacial de electrones fotogenerados, reduce la tasa de recombinación de los pares hueco-electrón y así aumenta la eficiencia de la fotocatalisis [49, 50, 51]. El autor [44] menciona que el oro es un excelente co-catalizador para el SrTiO_3 debido a que mejora su actividad catalítica en la fotorreducción de CO_2 en combustibles de hidrocarburos (CO y CH_4).

En este sentido, utilizar nanopartículas de oro resulta ventajoso, como lo expone [52], ya que de esta forma se aprovechan ciertas cualidades que poseen las nanopartículas metálicas de oro, como la resonancia plasmónica.

EL uso de co-catalizadores, como nanopartículas metálicas, en materiales semiconductores para procesos fotocatalíticos da pie a un proceso conocido como fotocatalisis plasmónica. Este fenómeno presenta dos características principales: una unión Schottky (unión expuesta en la Figura 1.3) y el fenómeno de resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés). El primero es beneficioso para la separación y transferencia de carga, mientras que el segundo contribuye a la fuerte absorción de la luz visible y a la excitación de los portadores de carga activos [53].

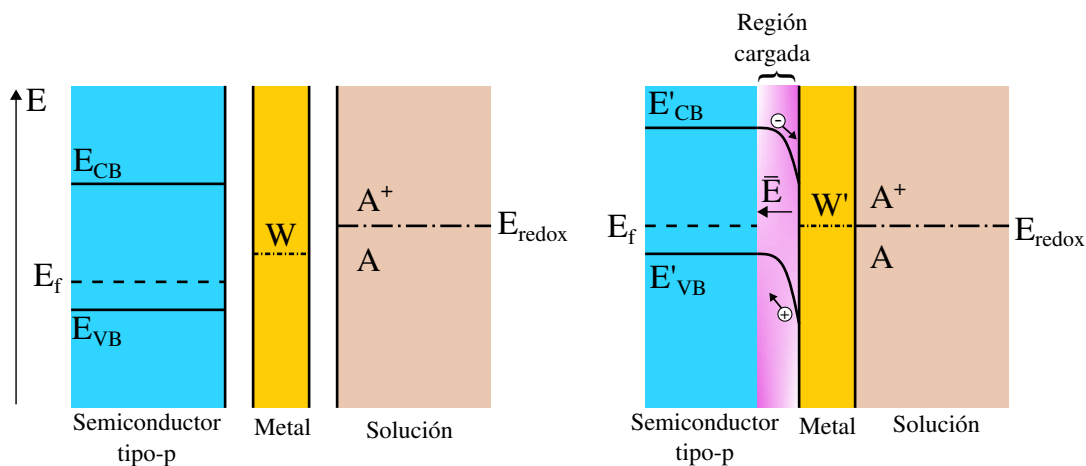


Figura 1.3: Unión Schottky [53]

La fotocatalisis plasmónica ya ha demostrado su asombrosa capacidad para abordar dos problemas fundamentales de la fotocatalisis actual: baja eficiencia fotocatalítica y baja respuesta a luz que se encuentra dentro del rango del visible (entre 400nm y 700nm [54]), que constituye aproximadamente el 40 % de la energía de la radiación solar[55] como se muestra en la Figura 1.4. Es razonable esperar que la fotocatalisis plasmónica desempeñe un papel cada vez más importante en la recuperación del medio ambiente, la limpieza del aire, obtención de productos de alto valor agregado y muchas otras aplicaciones que son vitales para la sociedad humana [56].

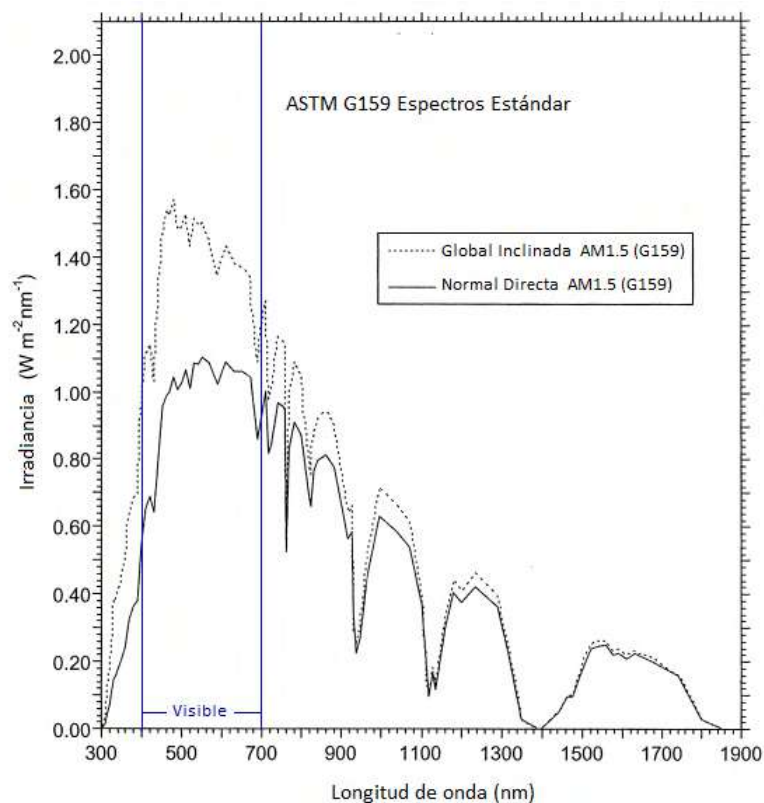


Figura 1.4: Irradiancia solar directa e irradiación solar global con una inclinación hacia el sol de 37 grados, Espectros Estándar ASTM G159 [57].

A pesar de la alta eficiencia que presentan estos sistemas compuestos, se han encontrado ciertos limitantes que afectan su desempeño. Entre ellas, en [58] se destacan las limitaciones asociadas al uso de estos materiales en forma de polvo para la división de agua. La necesidad de suspender estos materiales en agua conlleva la constante agitación de la suspensión para mejorar la captación de luz, lo que resulta en un consumo significativo de energía. Además, la recolección del catalizador implica procesos de filtración y centrifugación adicionales. Es importante tener en cuenta que aumentar la cantidad de fotocatalizador en la suspensión no conduce a una mejor absorción de luz, ya que una concentración más alta del catalizador aumenta la turbidez de la solución, lo que a su vez obstaculiza la distribución uniforme de la luz en toda la solución.[3]. Para subsanar estas limitantes, se han empleado varias técnicas de crecimiento de películas delgadas, como la pulverización catódica (de radiofrecuencia (rf) y rf-magnetron) [59, 60, 61], método hidrotermal[62], ablación con láser excimer[63], deposición química por vapor organometálico[64], así como también solo mediante la solución metalo-orgánica[65], por inmersión (dip coating) usando precursores poliméricos[66] y por rotación (spin coating)[67, 68] entre otras, a fin de obtener un sistema con mayor estabilidad y facilitar su recuperación.

Tabla 1.3: Comparación del rendimiento de diferentes óxidos de perovskita para la reducción fotocatalítica de CO₂ [46].

Perovskita	Método de síntesis	Co-catalizador (método, wt. %)	Luz incidente	Condiciones de reacción	Producto principal	Eficiencia ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Selectividad	Referencias
NaTaO ₃	SG-templado	Au (IMP, 1)	UV-vis	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CO	0.173	17.3	[52]
NaTaO ₃	SS	-	UV-vis	GP (CO ₂ , H ₂ O)	CO	50.7	78	[69]
Rh-SrTiO ₃	SS	Pt (PD, 0.8)	AM 1.5G	LP (CO/CO ₂ = 1:10, H ₂ O, 2mM Fe ²⁺)	CH ₃ OH	1.0	91	[70]
SrTiO ₃	SG-templado	Au (PD, 1)	UV-vis	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CO	0.35	44.1	[44]
SrTiO ₃	Comercial	Au (PD, 0.5) + Rh (IMP, 0.5)	> 400 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CO	66.8	56	[71]
SrTiO ₃	Comercial	Au (PD, 0.5) + Rh (PD, 0.5)	> 400 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CO	369.2	84	[71]
Fe-SrTiO ₃	HT	Pt (PD, 0.5)	> 420 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CH ₄	421 ^b	-	[72]
Co-SrTiO ₃	HT	Pt (PD, 0.5)	> 420 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CH ₄	636 ^b	86	[72]
Co-SrTiO ₃	SS	Pt (PD, 0.5)	> 420 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CH ₄	159 ^b	-	[72]
Cr-SrTiO ₃	CS	-	> 420 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CH ₄	0.88	-	[73]
SrTiO ₃ /TiO ₂	LS	-	UV-vis	LP (CO ₂ , H ₂ O, 1 M KHCO ₃)	CH ₄	3.67 ^d	-	[74]
SrTiO ₃ /TiO ₂	LS	Pt (PD)	UV-vis	LP (CO ₂ , H ₂ O, 1 M KHCO ₃)	CH ₄	11.37 ^d	-	[74]
SrTiO ₃ /TiO ₂	LS	Pd (PD)	UV-vis	LP (CO ₂ , H ₂ O, 1 M KHCO ₃)	CH ₄	20.83 ^d	-	[74]
SrTiO ₃ /TiO ₂	HT	Au ₃ Cu (ST)	UV-vis	LP (CO ₂ , N ₂ H ₄ ·H ₂ O)	CO	3370	84 ^f	[47]
SrTiO ₃ /ZnTe	SC	-	> 420 nm	GP (CO ₂ , H ₂ O gas)	CH ₄	2.38	-	[75]
CaTiO ₃	SS (flux)	Ag (PD, 0.5)	UV-vis	LP (CO ₂ , H ₂ O, 1.1 M NaHCO ₃)	CO	2.25	44	[76]

SS, estado-sólido; HT, hidrotermal; PC, complejo polimerizado; SG, sol-gel; SC, sonoquímico; LS, estado-líquido. ^{b)} En ppm g⁻¹ h⁻¹; ^{c)} En $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$; ^{d)} En ppm cm⁻² h⁻¹; ^{e)} Selectividad = N(productos principales)/N(todos los productos de reducción) * 100%; ^{f)} Selectividad = N(productos principales)/N(Productos de reducción del CO₂) * 100%, del cual la producción de H₂ no es incluida.

Las películas formadas por estos métodos son utilizadas en el ámbito de la electrónica, los cuales en su mayoría utilizan altas temperaturas [59, 60, 61] o requieren de un ambiente especial para ser generadas[64], lo que conlleva un gran gasto energético y monetario. Una excelente opción para formar películas es el método de spin-coating, al consistir en extender una película líquida mediante fuerza centrífuga sobre un sustrato giratorio a altas velocidades[77], se realizan películas uniformes de manera rápida, factible y asequible.

En cuanto a la formación de películas de SrTiO_3 los estudios de [67, 68, 78], llevaron a cabo la dispersión de una solución precursora polimérica de SrTiO_3 en diversos sustratos mediante la técnica de spin coating. Aplicaron velocidades de 2000 y 4500 rpm como máximo durante un periodo de medio minuto. Cabe señalar que debido a la variación en los reactivos empleados para la síntesis de la perovskita en estos trabajos, se lograron obtener películas con espesores de 150 y 120 nm, respectivamente, aunque las velocidades son notoriamente diferentes.

Dado que el proceso de spin-coating implica la aplicación de recubrimientos a altas velocidades, es necesario emplear un surfactante o agente activo de superficie para facilitar un mejor mojado durante la aplicación. Esta consideración ayuda a mitigar posibles fallos en el recubrimiento [79]. Un surfactante utilizado en la perovskita SrTiO_3 es el Pluronic F127 [1, 80], cabe destacar que los autores utilizaron el surfactante para obtener una perovskita mesoporosa.

Con la aplicación del método spin-coating y el empleo de surfactante para obtener un mejor mojado del sustrato, se propone la síntesis películas del material semiconductor SrTiO_3 que al recibir luz en el espectro visible se ha de emplear como fotocatalizador. Con el objetivo de mejorar su eficiencia y selectividad, este trabajo además propone la decoración de las películas de SrTiO_3 con nanopartículas de oro, puesto que la combinación de ambos materiales los dotan de propiedades interesantes desde el punto de vista de la fotocatalisis, como lo son el efecto Schottky y la resonancia plasmónica localizada.

1.3. Planteamiento del Problema

El uso de fotocatalizadores en forma de polvo, presentan una dificultad importante: su recuperación después de su vida útil. El uso de películas de fotocatalizadores permiten la recuperación del material, disminuyendo así la complejidad de este tipo de sistemas. La versatilidad de la perovskita SrTiO_3 la hace un buen candidato para aplicaciones de fotocatalisis, como lo es la reducción de CO_2 . La formación de películas fotocatalíticas en sustratos que permitan la transmisión de luz visible puede aumentar el número de pares hueco-electrón que se formen en el material semiconductor. Si bien existen diversos métodos para la obtención de películas de cerámico, la adherencia y uniformidad de la película sigue siendo un reto importante desde el punto de vista ingenieril.

Además de las ventajas que presentan los fotocatalizadores en forma de película, para el caso de la perovskita SrTiO_3 , la alta probabilidad de recombinación del par hueco-electrón junto con un valor alto en su ancho de banda prohibida, son dos de las limitantes de este tipo de compuestos. Para obtener una mayor eficiencia al utilizar la perovskita de SrTiO_3 en forma de película para su posible uso en procesos de reducción de CO_2 se decoran las películas de perovskita con nanopartículas de Au para obtener un semiconductor fotoplasmónico, de modo que potencialmente se reduzcan los procesos de recombinación.

1.4. Hipótesis y Objetivos

Hipótesis: El uso de surfactante Pluronic F127 en el proceso de sol-gel permite controlar el ángulo de contacto entre el sustrato de cuarzo y la solución madre, lo que permite la generación de películas uniformes de SrTiO_3 .

Objetivo General: Obtención de películas uniformes de la perovskita SrTiO_3 en sustratos de cuarzo. **Objetivos Específicos.**

- Objetivo 1. Sintetizar la perovskita SrTiO_3 en forma de polvo por el método de Sol-Gel desarrollado por el grupo de trabajo.
- Objetivo 2. Determinación de composición, cristalinidad y propiedades ópticas de los polvos de SrTiO_3 obtenidos.
- Objetivo 3. Establecer una metodología para obtener los factores óptimos en el método de spin-coating que generen películas uniformes de SrTiO_3 .
- Objetivo 4. Determinación de composición, cristalinidad y propiedades ópticas de las películas de SrTiO_3 obtenidas.
- Objetivo 5. Síntesis de nanopartículas de oro por el método coloidal.
- Objetivo 6. Establecer una metodología para el soporte de nanopartículas de oro en las películas de SrTiO_3 .
- Objetivo 7. Determinación de composición, cristalinidad y propiedades ópticas de las películas de $\text{SrTiO}_3\text{-Au}$ obtenidas.

Marco Teórico

2.1. Perovskita de titanato de estroncio (SrTiO_3)

Las perovskitas son materiales descritos por la fórmula ABX_3 , donde X es un anión y A y B son cationes [81]. El compuesto SrTiO_3 pertenece al sistema cúbico simple, esta estructura cristalina se puede observar en la Figura 2.1, los átomos de estroncio están situados en las esquinas, el de titanio en el centro del cubo mientras que los de oxígeno se sitúan en los centros de las seis caras del cubo.

La perovskita SrTiO_3 es un material semiconductor, y es útil para aplicaciones como: sensores, fotoelectrodos, varistores, entre otros. Desde un punto de vista fundamental, el SrTiO_3 es un óxido modelo para la conducción mixta iónica y electrónica [82].

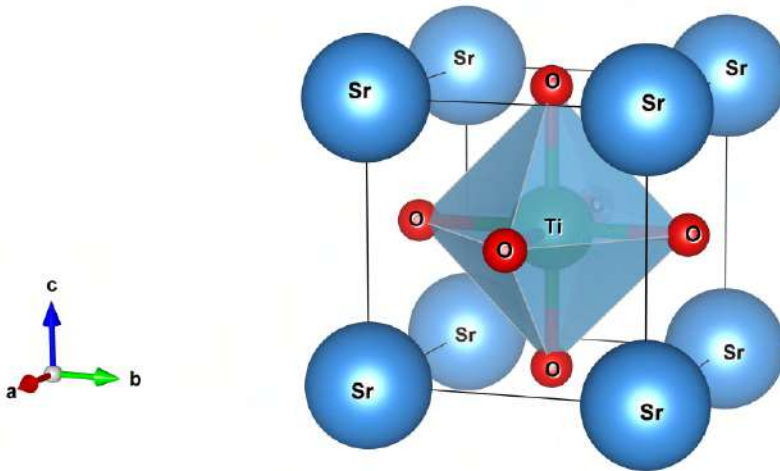


Figura 2.1: Estructura perovskita para SrTiO_3 [83].

2.2. Proceso sol-gel

La perovskita de SrTiO_3 se ha preparado mediante deposición de soluciones químicas, sol-gel, métodos hidrotermales, etc [84]. El método convencional de mezcla mecánica de TiO_2 y SrCO_3 , para la síntesis de SrTiO_3 y otros titanatos requiere altas temperaturas de calcinación ($1000\text{-}1100^\circ\text{C}$), además no permite un control homogéneo de la estequiometría y formación de fases[85]. Dado que el proceso sol-gel permite la homogeneidad molecular, el control de la composición, la pureza y la temperatura de procesamiento reducida, ofrece claras ventajas para obtener películas de mejor calidad y altamente orientadas sobre sustratos[67].

Un método con proceso sol-gel que permite generar materiales que no poseen equilibrio durante la hidrólisis, como los titanatos, fue desarrollado por Maggio Paul Pechini [86]. Por ello a este método se le conoce con el nombre de Pechini o proceso de mezcla líquida.

El proceso implica disolver un óxido o alcóxido metálico en un alcohol polihidroxilado, como el

etilenglicol, con la adición de un agente quelante, como el ácido cítrico. El ácido cítrico evita la segregación de los componentes metálicos, en solución acuosa forma un quelatos entre cationes mixtos. Posteriormente, los quelatos se reticulan con el etilenglicol para crear un gel mediante esterificación. Este enfoque presenta la ventaja de permitir el uso de metales que no tienen especies hidroxilo estables [87]. El proceso se ilustra mejor en la Figura 2.2. Por lo que este trabajo hizo uso de la metodología generada en el grupo de trabajo[88], para la síntesis de la perovskita de SrTiO₃.

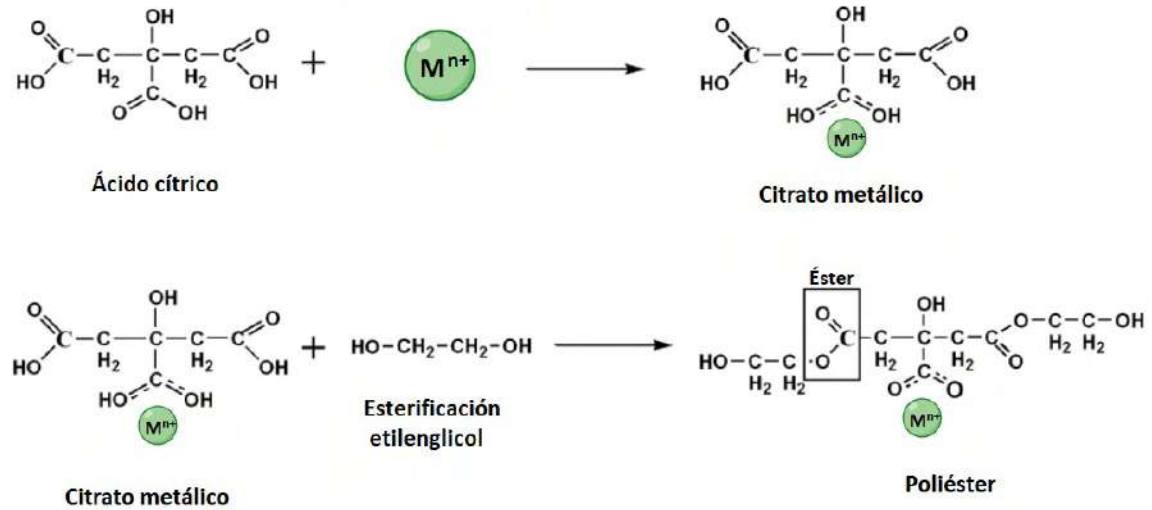


Figura 2.2: Esquema de las reacciones en el método Pechini.[89]

2.3. Método spin-coating

El método de spin-coating implica la aplicación de una fuerza centrífuga para extender una película líquida sobre un sustrato giratorio a altas velocidades. El proceso comienza al dejar caer el fluido de recubrimiento en el centro del objetivo, iniciando la rotación de la plataforma. Con el aumento de la velocidad de rotación, la fuerza centrífuga actúa sobre el fluido de recubrimiento, distribuyendo el líquido de manera uniforme sobre toda la superficie y formando así una película de recubrimiento, este proceso se explica mejor en la siguiente Figura 2.3.

La magnitud del grosor de la película resultante está influenciada por varios factores, tales como la viscosidad del fluido, la velocidad de rotación del objetivo, la aceleración inicial de la rotación y la ventilación, que a su vez afecta la velocidad de secado [77, 90], el equipo y sus partes se ilustran en la Figura 2.4.

En los trabajos de Pontes [68, 78], los distintos sustratos utilizados fueron recubiertos mediante centrifugación al dejar caer una pequeña cantidad de la solución precursora polimérica de SrTiO₃ sobre ellos. La velocidad de rotación y el tiempo de centrifugado fueron fijados en 4500 rpm durante 30 segundos, la viscosidad fue ajustada con H₂O. Lo que resultó en una película de aproximadamente 120 nm de grosor.

No obstante [67], utilizo sustratos de silica fundida y Si (100), para dispersar la solución pre-

cursora de SrTiO_3 usando spin-coater a 2000 rpm por 20 segundos, obteniendo un grosor promedio de 150 nm.

Se optó por utilizar la velocidad más baja mencionada (2000 rpm [67]), para generar películas delgadas, ya que no es posible hacer una comparación de viscosidad con los artículos mencionados (debido a que la solución precursora difiere en reactivos).

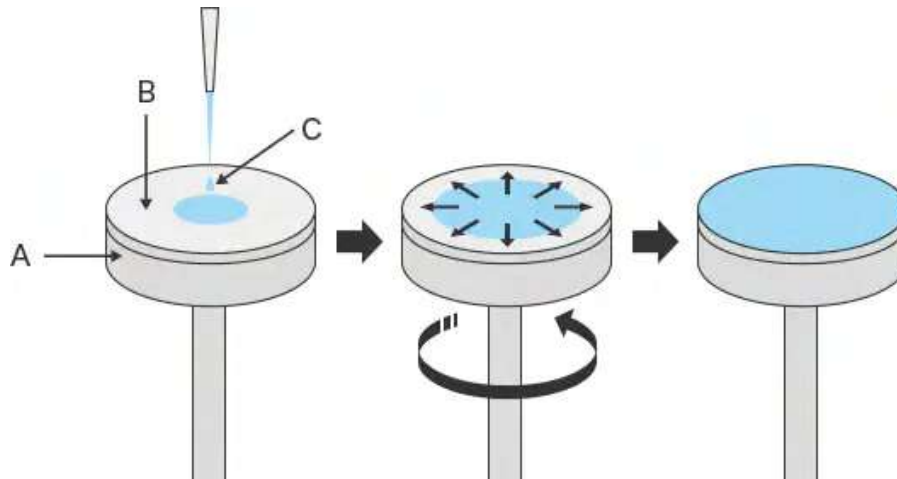


Figura 2.3: Esquema del proceso de recubrimiento por spin coating[90]. A) Plataforma giratoria. B) Superficie objetivo (sustrato). C) Fluido de recubrimiento.

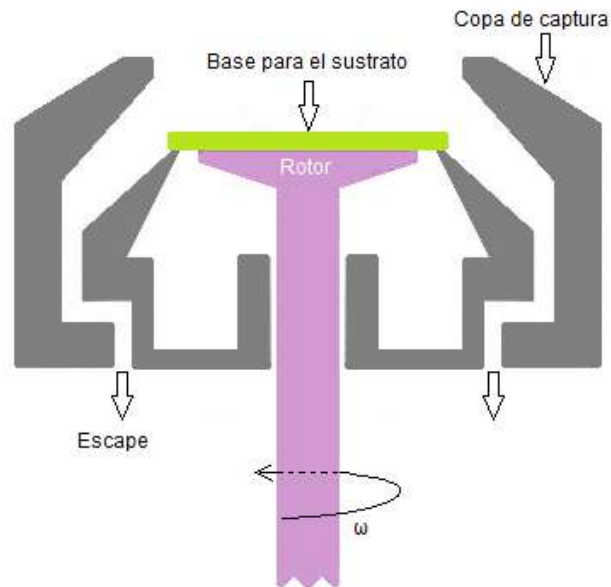


Figura 2.4: Diagrama de un sistema de spin coating[77].

Al utilizar una velocidad de 2000 rpm, se estima que la película rondará los 100 nm de grosor, la

cual es clasificada como una película delgada, como se muestra en la Figura 2.5, de acuerdo a ella, las películas delgadas tienen un grosor menor a 10,000 Ålo que es igual a 1000 nm o 0.0001 cm.

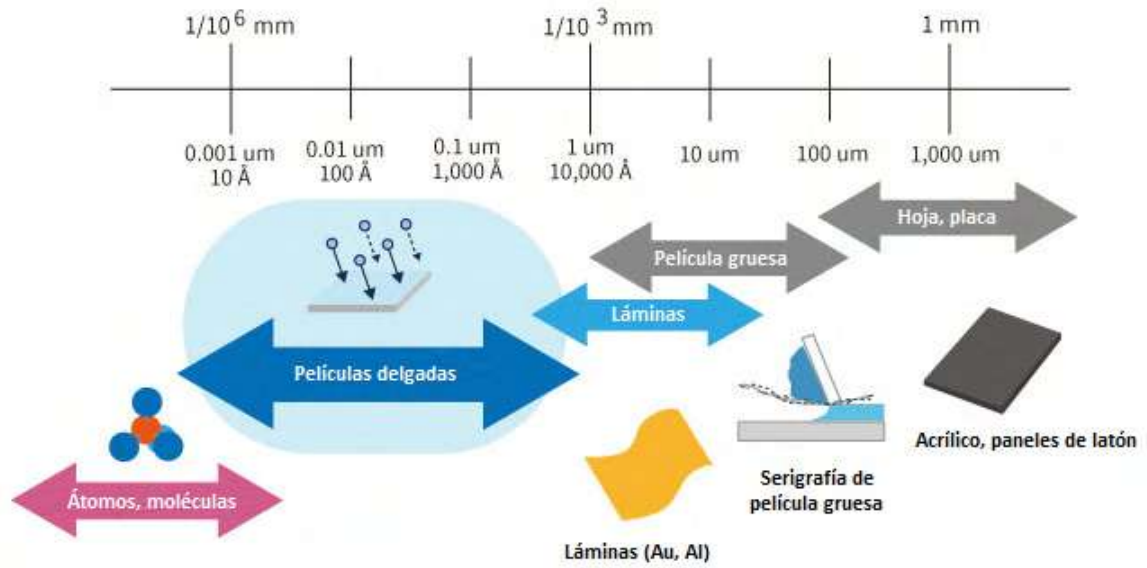


Figura 2.5: Clasificación de las películas de acuerdo a su grosor [91].

2.4. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto, como propiedad termodinámica que caracteriza el mojado de las superficies sólidas, es de suma importancia en las aplicaciones tecnológicas modernas y en la ciencia de materiales [92]. Cuando se coloca una gota de líquido en una superficie sólida, puede permanecer como una gota de área finita (una esfera) o extenderse sobre la superficie. Esto depende de las energías interfaciales asociadas, lo que da lugar al ángulo de contacto θ .

Tal que el ángulo θ es igual a:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (2.1)$$

Donde γ_{SA} , γ_{SL} , γ_{LA} , representan las energías entre las interfases sólido-aire, sólido-líquido y líquido-aire respectivamente. Para este modelo se tiene en cuenta que la superficie sólida es lisa y la gota se encuentra en reposo en ausencia de efectos gravitatorios [93].

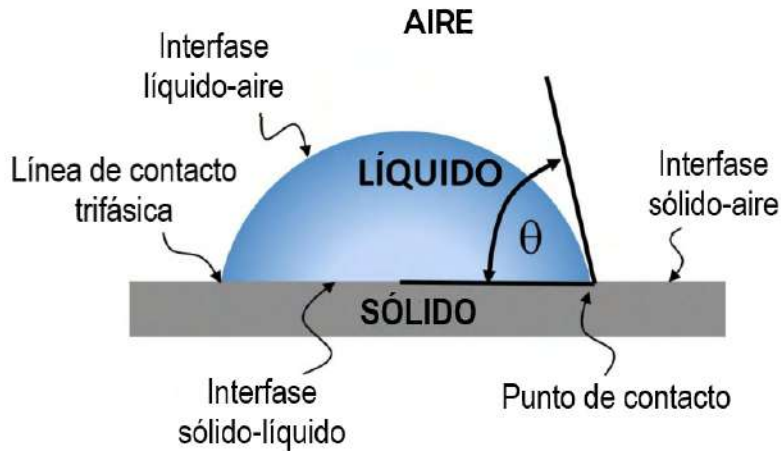


Figura 2.6: Ángulo de contacto para una gota en reposo [92].

El ángulo de contacto, θ , se muestra para una gota en reposo. La línea de contacto en este caso es el contorno del círculo de contacto entre el sólido y el líquido (teniendo en cuenta que se asume que la gota es axialmente simétrica).

De acuerdo con dicha ecuación, una disminución del ángulo de contacto ($\cos(\theta)$), y por tanto un aumento en el mojado de superficie, puede conseguirse con un aumento de la tensión superficial del sólido (γ_S), con una disminución de la tensión superficial del líquido (γ_L), con una disminución de la tensión interfacial sólido/líquido (γ_{SL}), o con una adecuada combinación entre estas [94].

En otras palabras, un aumento en el mojado puede conseguirse aumentando la hidrofiliidad de la superficie, de igual manera se puede reducir la tensión superficial del líquido introduciendo surfactante a la solución contribuyendo así a la disminución de la tensión superficial entre el sólido y el líquido.

2.5. Uso del surfactante

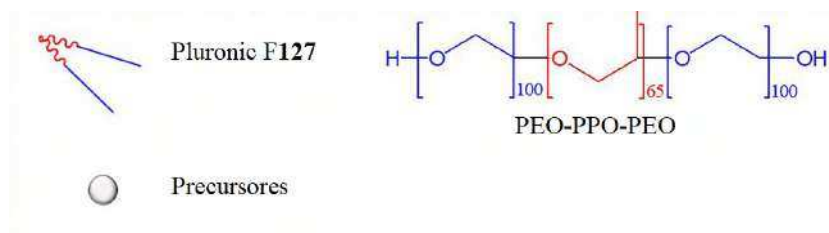
Los surfactantes, o agentes activos de superficie, son químicos versátiles que actúan debido a su naturaleza parcialmente hidrofílica y parcialmente hidrofóbica. Su acción se debe a su capacidad para adsorberse en interfaces que separan medios de diferente polaridad, promoviendo un mejor mojado durante el proceso de recubrimiento. La tensión superficial dinámica, que es la relevante durante procesos rápidos, es crucial para el éxito del recubrimiento. Aunque la determinación de la tensión superficial estática es fácil, rara vez se alcanza durante partes críticas del proceso de recubrimiento rápido. La comprensión del comportamiento dinámico del mojado es fundamental para reducir el riesgo de fallas en el recubrimiento y ampliar la ventana de recubrimiento, especialmente a velocidades más altas [79].

En muchos procesos interfaciales, como la humectación a alta velocidad o la formación de espuma, no se alcanzan las condiciones de equilibrio y los procesos dinámicos juegan un papel importante [95].

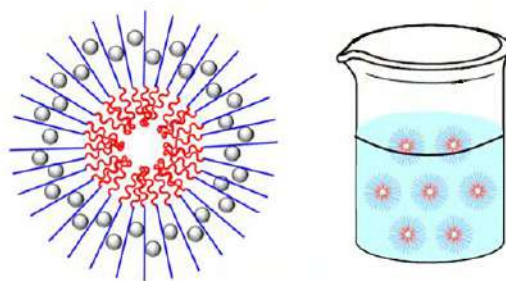
Por ejemplo, en la industria fotográfica, la formulación de películas delgadas de gelatina requiere altas velocidades de flujo y, por lo tanto, la tensión superficial dinámica debe controlarse durante el proceso de fabricación para evitar la deformación de la película y las irregularidades[96]. El término "tensión superficial dinámica" solo tiene un significado claro cuando se especifica bajo qué proceso dinámico se está considerando, en este caso en particular nos referimos al proceso de mojado mediante spin-coating.

Hablando de la perovskita SrTiO_3 , [1, 80] han utilizado el surfactante Pluronic F127 para dotar al polvo final de la perovskita de porosidad. Encontrando también que el número de poros aumenta en la muestra con la cantidad de surfactante así como la superficie específica y el volumen de poro. Por el contrario el autor menciona que de no utilizar surfactante F127 la muestra carece de porosidad.

Los copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno presentes en el F127 son agentes tensioactivos no iónicos. El agua es un buen disolvente para los bloques de EO (óxido de etileno) y un mal disolvente para los bloques de PO (óxido de propileno); por lo tanto, los segmentos de PO se atraen entre sí y repelen las moléculas de agua. En solución acuosa, las moléculas del polímero podrían adoptar una estructura tal que los bloques de PO estarían en su núcleo y estarían aislados del disolvente [97], como se muestra en la Fig 2.7.



(a) Estructura del Pluronic F127



(b) Precursores en solución acuosa con miscelas de F127

Figura 2.7: Interacción entre precursores de SrTiO_3 y Pluronic F127 [1].

En general, los polímeros Pluronic suelen tener buenas propiedades de dispersión y pueden adsorberse en superficies sólidas, proporcionando una capa delgada que puede mejorar la estabilidad de coloides y la capacidad de dispersión de partículas.

Metodología

3.1. Materiales y Métodos

La metodología generada en el grupo de trabajo [88] se muestra en la Figura 3.1, para la síntesis de la perovskita de SrTiO_3 . El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera. En un vaso de precipitado se colocaron 80 mmoles de Etilenglicol (EG) (pureza de 99.8 %, Sigma-Aldrich) y se adicionaron 2 mmoles de isopropóxido de titanio (pureza de 99.99 %, Sigma-Aldrich) en una cámara con atmósfera inerte (N_2) para evitar su hidrólisis. La solución se mantuvo en agitación vigorosa hasta verse transparente, después de este paso se trabaja a condiciones ambiente. Posteriormente, se agregaron a la solución 2 mmoles de nitrato de estroncio (pureza de 99 % Sigma-Aldrich) y se dejó en agitación vigorosa hasta alcanzar la transparencia de la solución. Después se adicionaron 20 mmoles de ácido cítrico (pureza de 99.5 %, Sigma-Aldrich) y se dejó en agitación vigorosa hasta alcanzar la transparencia. De esta manera es como se obtiene la *Solución A*.

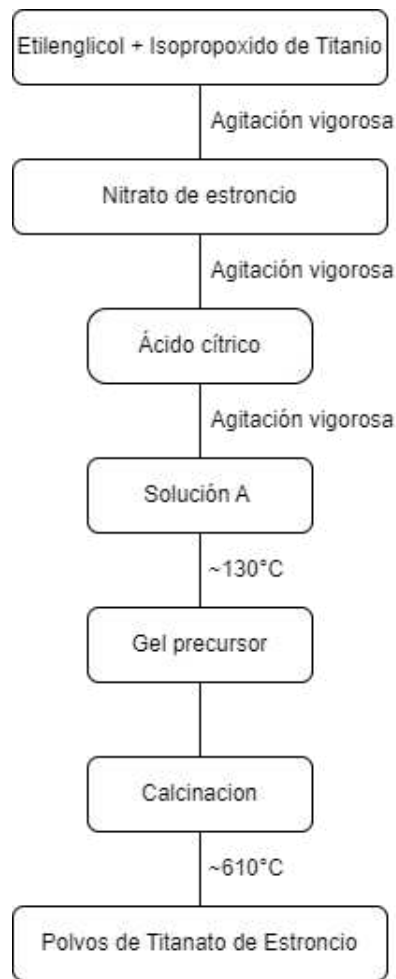


Figura 3.1: Esquema de las reacciones para generar SrTiO_3 por medio del método Pechini.

Para la formación de películas delgadas se empleó el método sol-gel por citratos metálicos, método mencionado en la Figura 3.1, partiendo de la solución A, a la cual se le adicionó un agente surfactante (Pluronic F-127 Sigma Aldrich 0.05 gr) a la que llamaremos solución B).

3.1.1. Preparación del sustrato

Se cortó el cuarzo en cuadros de 1cm de largo para su optimización, y se procedió a su limpieza para una mejor adherencia de la película y evitar cualquier agente externo que pudiera afectar sus propiedades. La limpieza de los sustratos consistió en mantener los fragmentos de cuarzo durante dos horas en HF al 10%, posteriormente fueron lavados con agua desionizada y puestos en una solución de $H_2SO_4 + H_2O_2$ con una relación de 3:1 respectivamente, durante 5 minutos. Finalmente el sustrato fue lavado con agua desionizada y secado con gas N_2 . Este proceso es ilustrado en la figura 3.2.

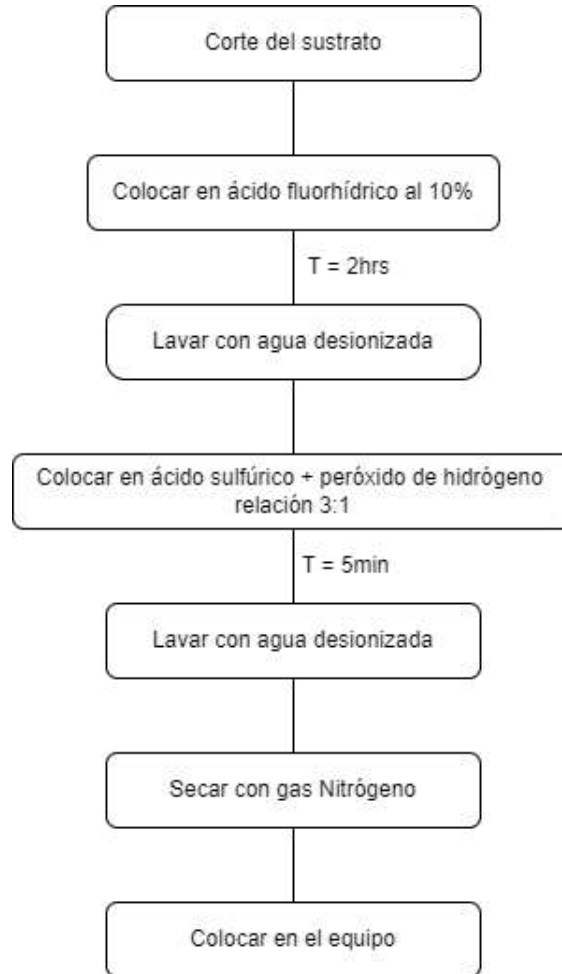


Figura 3.2: Preparación del sustrato.

3.1.2. Spin-coating

En relación con investigaciones [67, 68, 78], se formaron las películas delgadas por medio del método spin-coating. Este método se utilizó de manera dinámica, el cual consiste en depositar la solución cuando el equipo ya se encuentra en rotación. Primero, se fijó el sustrato al rotor del spin-coating; posteriormente con la solución B a 40 °C y con la ayuda de una micropipeta se tomaron

75 μ L, con una velocidad angular de 2000rpm durante 1min y 4s (en los primeros 4s se realizó la dispersión y se mantuvo en rotación 1 min), logrando la dispersión de la película de manera uniforme.

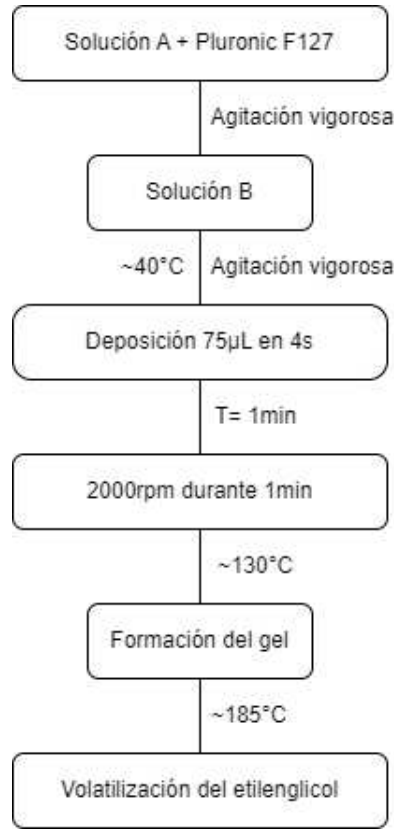


Figura 3.3: Formación de películas de SrTiO₃.

Tabla 3.1: Películas

Película	Nombre	Variante
1	M1	Solución A, precursora de SrTiO ₃ (§3.1)
2	M2	Solución B, precursora de SrTiO ₃ + Pluronic F127 (§3.1)
3	M3	Solución B (§3.1), *Nanopartículas de Oro

*La decoración con nanopartículas de oro se realizó después del tratamiento térmico.

3.1.3. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico que se lleva a cabo para la obtención del SrTiO₃ se describe en la Figura 3.4. La solución A es ingresada a una mufla que eleva su temperatura de 25°C a 130°C en 2 horas y permanece en esta temperatura durante 12 horas, lo que da lugar a la formación del gel precursor. Una vez obtenido el gel precursor se incrementó la temperatura hasta alcanzar una temperatura de 450°C durante 2 horas, la temperatura se mantuvo durante 8 horas para dar lugar a la fase amorfa

de la perovskita. Finalmente la temperatura se llevó a 610°C lo que tardó 1 hora y se mantuvo así durante 8 horas lo que resulta en la obtención de la perovskita en la forma cristalina.

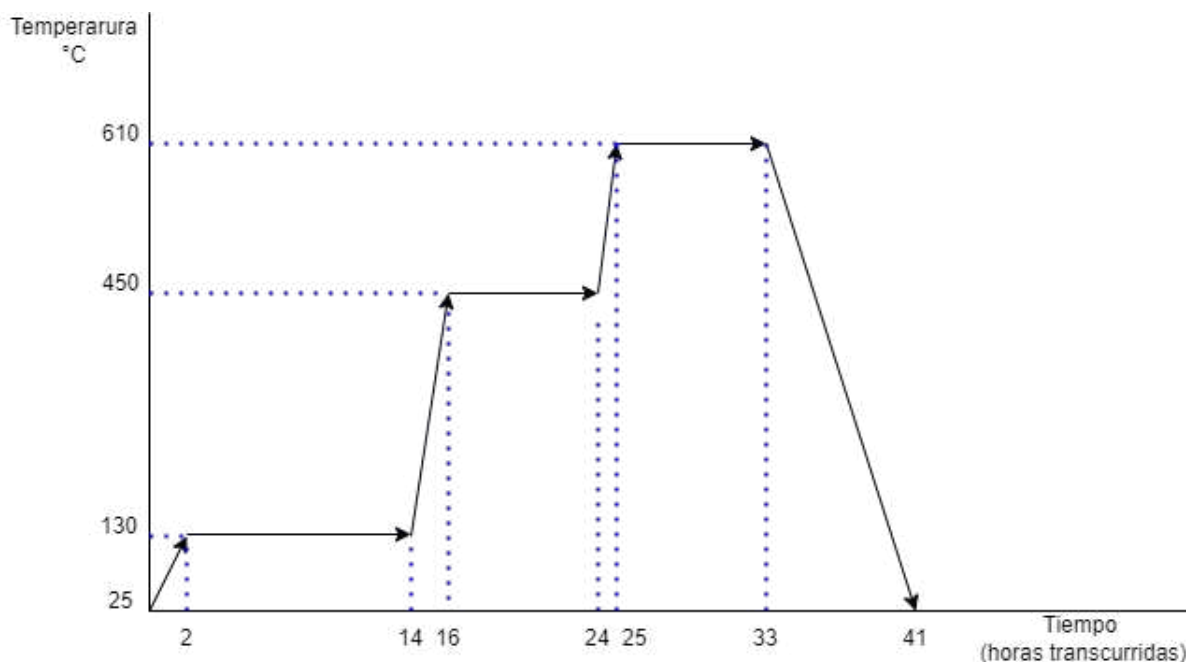


Figura 3.4: Tratamiento térmico para generar SrTiO₃.

La película depositada en el sustrato de cuarzo se colocó en un plato caliente a 130°C para dar lugar al gel precursor, durante 30 min. A continuación la película se fijó a una temperatura de 185°C, para volatilizar el solvente del gel, durante 5 min. Finalmente, la película delgada fue sometida al proceso de calcinación mencionado anteriormente en la Figura 3.4, para asegurar su fase cristalina. en la figura tal se ilustra el funcionamiento de spin-coating.

3.2. Decoración con nanopartículas de oro

Utilizando la metodología propuesta por [98], se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de oro mediante la utilización de quercetina, polietilenglicol y ácido cloroáurico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O). Este proceso de síntesis se vio facilitado mediante la aplicación de radiación ultrasónica a una frecuencia de 26 kHz. En esta configuración, el ácido cloroáurico cumplió la función de precursor metálico, la quercetina actuó como agente reductor, y el polietilenglicol desempeñó el papel de estabilizador. Como resultado de estos pasos, se obtuvo una solución que contiene nanopartículas de oro con tamaños comprendidos entre 10 y 25 nm.

3.3. Caracterización de los materiales, equipos de medición y parámetros

3.3.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

La técnica de difracción de Rayos-X (DRX) fue empleada para identificar los planos cristalográficos presentes en las muestras. Los patrones de DRX se obtuvieron utilizando un difractómetro de Rayos-X modelo *D8 Advance* de la marca Bruker, utilizando radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$ (0.154 nm). Las condiciones de análisis incluyeron un barrido de ángulo desde 20° hasta 80° .

3.3.2. Espectroscopía micro Raman

Esta técnica se utilizó para identificar los espectros vibracionales y las fases cristalinas características del SrTiO_3 y las películas, en complemento a la DRX. Se empleó un microespectrómetro comercial (modelo Dilor Labram) equipado con un láser He-Ne de 20 mW que emite a 632.8 nm, junto con un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch- Plus).

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para identificar la morfología de las películas y el tamaño de las nanopartículas de oro de los catalizadores fotoplasmónicos, se llevó a cabo la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de SEM de los materiales fueron adquiridas utilizando un microscopio HITACHI SU8200.

Resultados y Discusión

4.1. Ángulo de contacto

La Figura 4.1, muestra los distintos ángulos de contacto que forman dos gotas de a) solución A y b) solución B. Comparando la gota en reposo de la solución A (solución precursora de, donde $\theta = 39.8^\circ$, contra la gota en reposo de la solución B (solución precursora de SrTiO_3 con Pluronic F127), donde $\theta = 18.7^\circ$, se observa como el surfactante contribuye en una reducción de más de la mitad del ángulo de contacto. El decremento de 21° , teniendo en cuenta también la preparación del sustrato que se muestra en la Figura 3.2, indica disminución en la tensión superficial, lo que resulta en un mejor mojado de la superficie del cuarzo, un efecto positivo en la uniformidad y la adherencia de la película delgada depositada. Los ángulos de contacto se determinaron con la ayuda del programa ImageJ[99].



Figura 4.1: Ángulo de contacto para dos gotas, a) de solución A, precursora de de la perovskita SrTiO_3 y b) de solución B, precursora de de la perovskita SrTiO_3 con surfactante Pluronic F-127. Ángulos calculados con la ayuda del programa ImageJ[99].

La razón por la cual no se utilizó gel de SrTiO_3 es porque el ángulo de contacto es de 77.1° mucho mayor al que se obtiene al utilizar la solución precursora del mismo material, como se muestra en la Figura 4.2. Además de que, [67, 68, 78] también utilizan la solución precursora para la formación de las películas de SrTiO_3 .

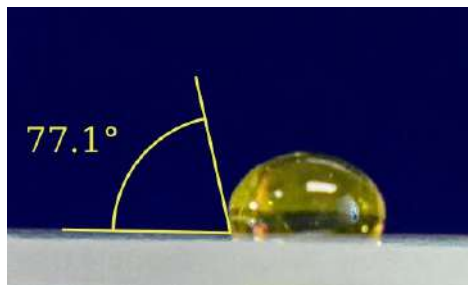


Figura 4.2: Ángulo de contacto para una gota en reposo de gel de SrTiO_3 . Ángulo calculado con la ayuda del programa ImageJ[99].

4.2. Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de Rayos-X de las Figuras 4.3, 4.4 y 4.6 se comparan con el estándar de referencia del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS por sus siglas en inglés). El número de PDF: 35-0734, corresponde a la fase cristalina de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ el cual es característico de las perovskitas simples.

En la Figura 4.3 muestra el difractograma que corresponde a la muestra en polvo de SrTiO_3 obtenida a partir de la metodología mostrada en la Figura 3.1, se observa una concordancia con las reflexiones de Bragg propias del PDF: 35-0734, los planos característicos de esta muestra son: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300) y (310), en un rango de ángulos de 20 a 80 grados.

Por otro lado, en la Figura 4.4, correspondiente a la muestra en polvo de SrTiO_3 sintetizada con el surfactante Pluronic F127, se identifica una coincidencia con las reflexiones de Bragg propias del PDF: 35-0734. Sin embargo, se observa una reflexión de Bragg adicional cerca de un ángulo de 30 grados, que no es característica de la perovskita, marcada con una estrella (\star), a la cual se le atribuye a una fase no identificada diferente a la perovskita.

La Figura 4.5, correspondiente a la película M1, no presenta patrón de difracción, solo se muestra una banda ancha con un máximo en 22° la cual es característica del cuarzo fundido utilizado como sustrato para la película.

Finalmente, en la Figura 4.6 se muestra el patrón de difracción correspondiente a la película M2. En esta se observan las tres reflexiones de Bragg que corresponden a los planos cristalinos (110), (200) y (211) de acuerdo al PDF: 35-0734. Al igual que en el difractograma mostrado en la Figura 4.5, se presenta la señal propia del sustrato de cuarzo fundido.

A partir de estos resultados se puede inferir una relación entre la obtención de la perovskita SrTiO_3 en forma de película haciendo uso del surfactante Pluronic F-127. Pues a partir de los difractogramas obtenidos se puede notar la ausencia de la perovskita en la muestra que fue sintetizada sin el surfactante. Más adelante se mostrará con microscopía electrónica de barrido que la perovskita muestra más adherencia al sustrato cuando se hace uso del surfactante, lo que explicaría que en la Figura 4.6 se observen las reflexiones de Bragg de los primeros tres planos más frecuentes.

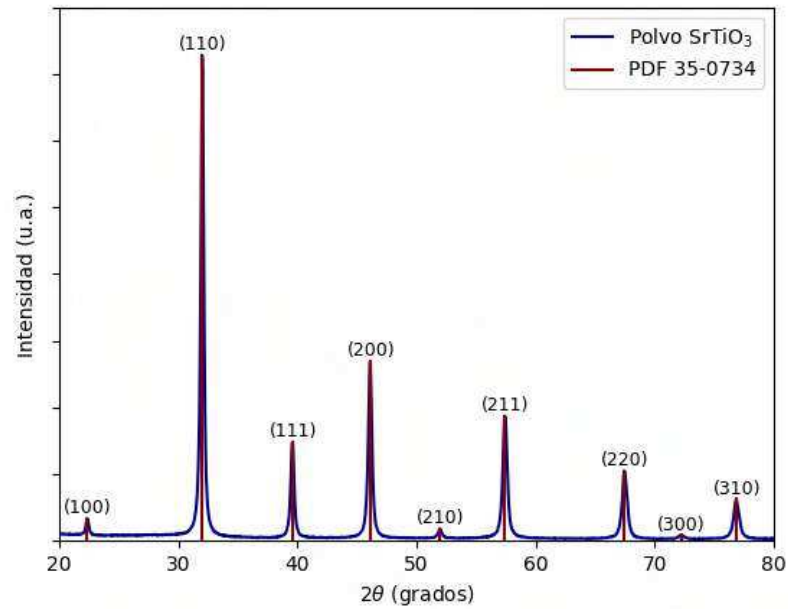


Figura 4.3: Difracción de Rayos-X de la muestra en polvo de SrTiO₃ sin surfactante.

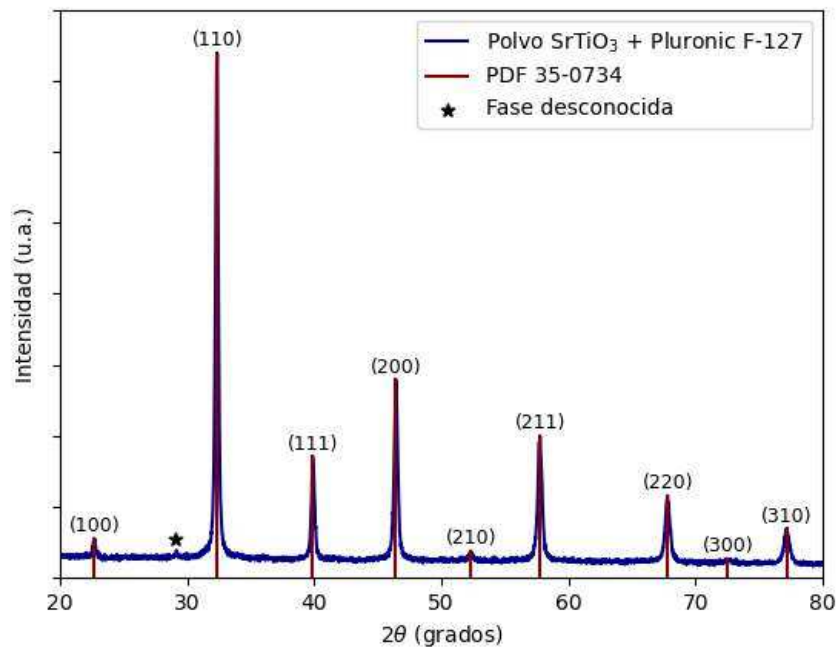


Figura 4.4: Difracción de Rayos-X de la muestra en polvo de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127.

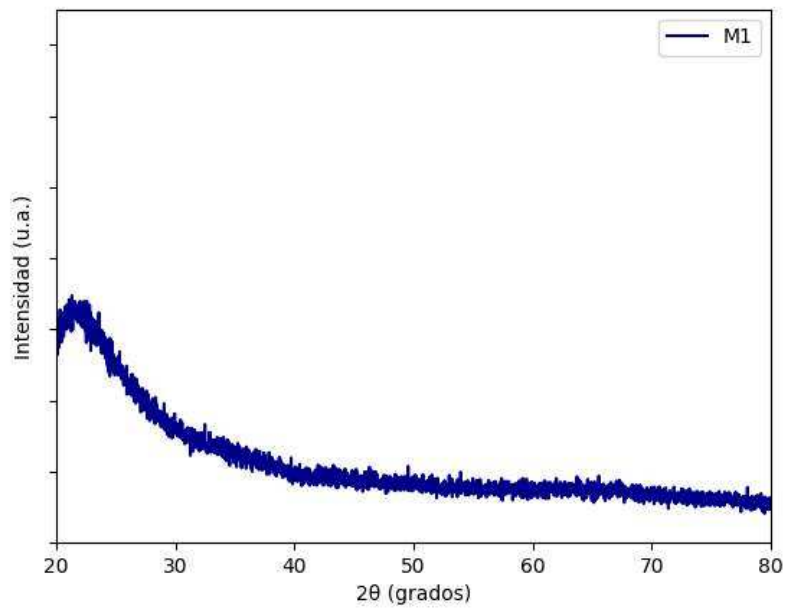


Figura 4.5: Difracción de Rayos-X de la película M1 de SrTiO_3 sin surfactante.

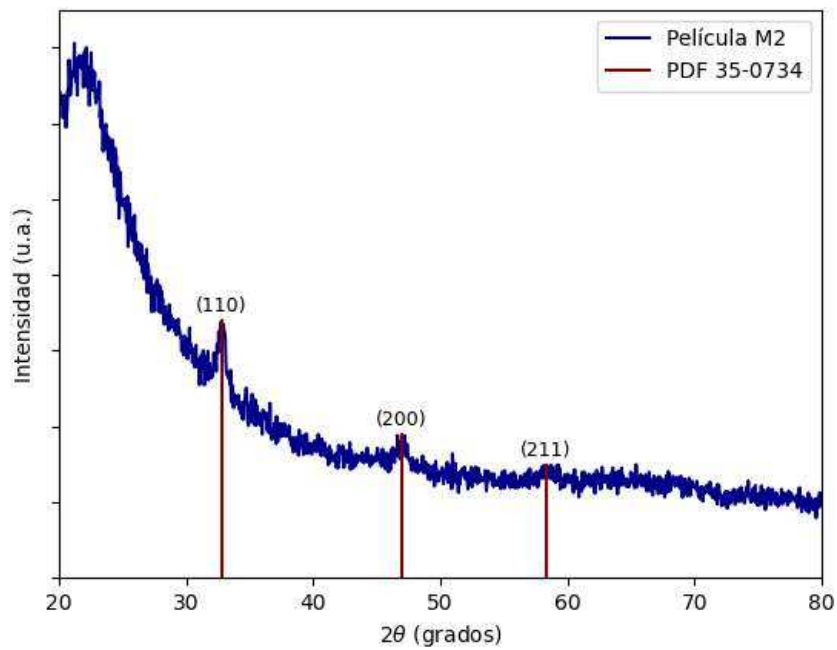


Figura 4.6: Difracción de Rayos-X de la película M2 de SrTiO_3 con surfactante Pluronic F-127.

4.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4.7 se muestran microscopias de la película M1, la película fue formada siguiendo el procedimiento mostrado en la Figura 3.3 con la excepción de que no se añadió Pluronic F127, posteriormente la película siguió el tratamiento térmico mostrado en la Figura 3.4. En la Figura 4.7(a), la película presenta áreas del sustrato sin perovskita algunas de ellas pueden observarse en forma de líneas. En la Figura 4.7(b) y 4.7(c), un acercamiento muestra mejor como el material se concentra en ciertas áreas y no está presente en otras. Finalmente en el inciso 4.7(d), se muestra como el material SrTiO_3 que se encuentra en ciertas áreas, se aglomera en cúmulos que son visibles a una escala de $2\mu\text{m}$, Estos cúmulos muestran falta de homogeneidad en la película.

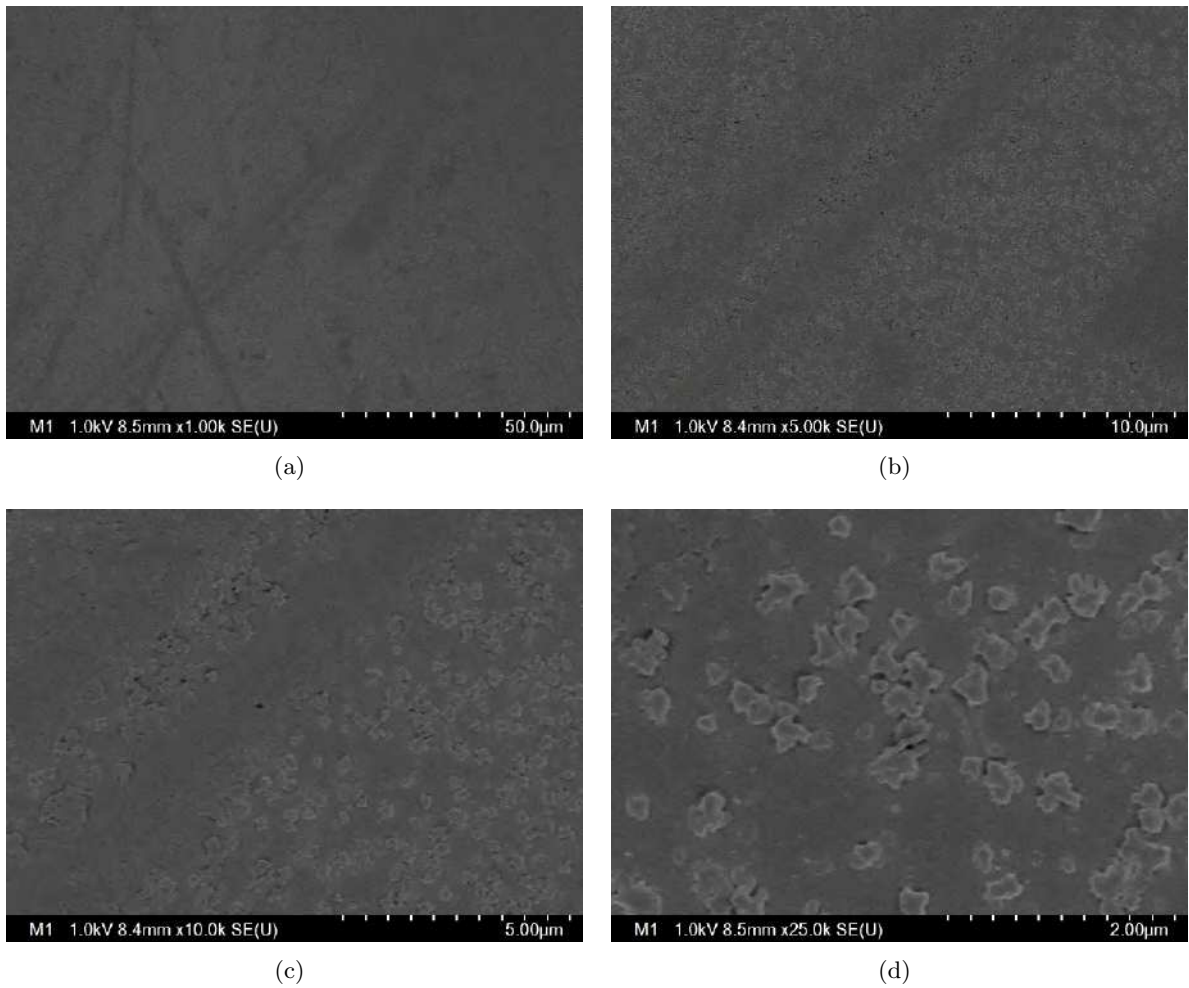


Figura 4.7: Microscopia de Barrido Electrónico de la película M1 de SrTiO_3 sin surfactante.

En la Figura 4.8 se muestran microscopias de la película M2, la película fue formada siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 3.3, posteriormente la película siguió el tratamiento térmico que se muestra en la Figura 3.4. En la Figura 4.8(a), la película se presenta en toda el área y presenta relieves. La Figura 4.8(b) se muestra que en la mayor parte de su área la película muestra una

distribución uniforme de la perovskita y presenta con pocas imperfecciones, lo que indica una buena adherencia al sustrato de cuarzo. Finalmente las Figuras 4.8(c) y 4.8(d), enfocan irregularidades en el área lo que ayuda a notar como alrededor de ellas la película presenta buena uniformidad.

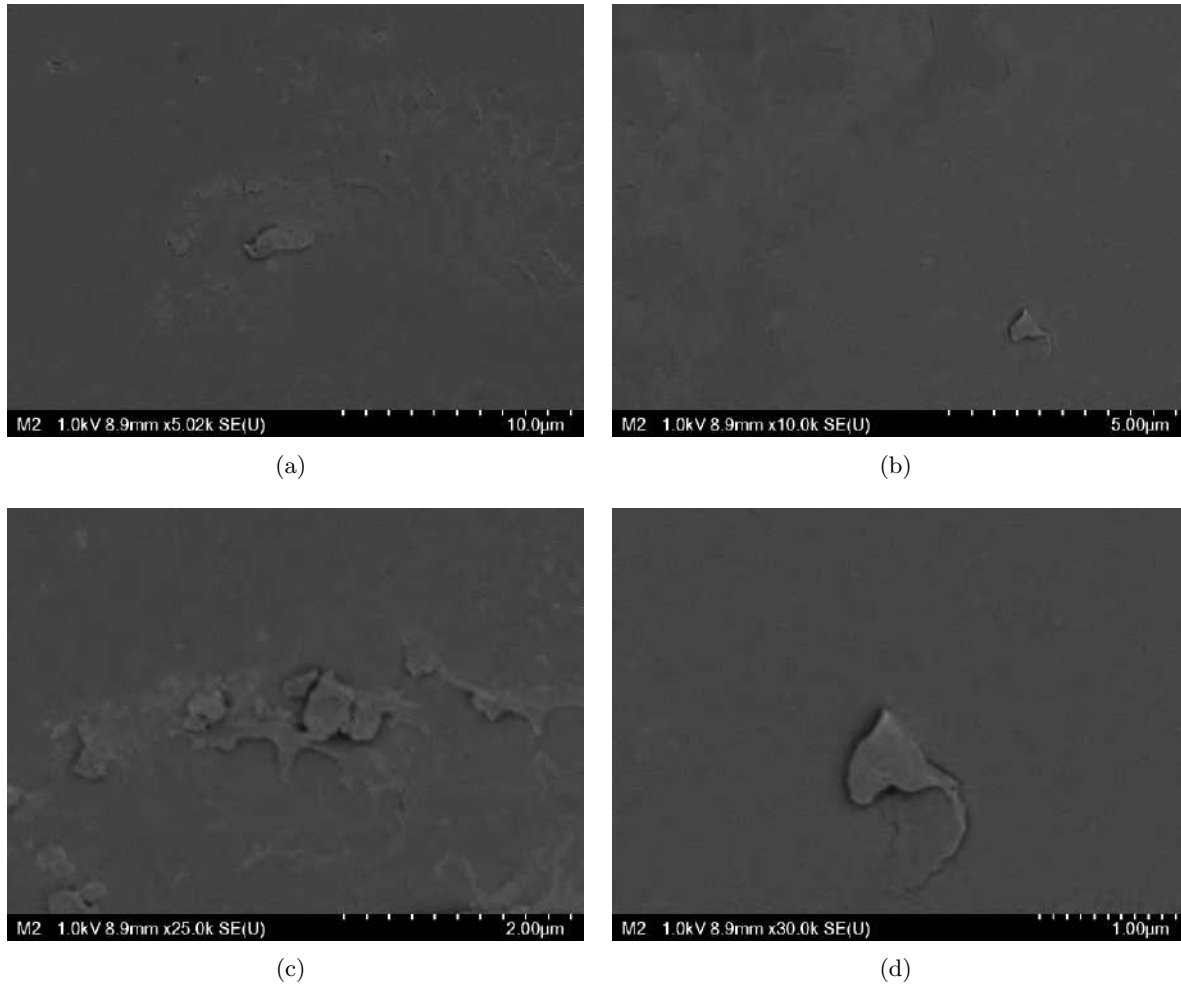


Figura 4.8: Microscopia de Barrido Electrónico de la película M2 de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127.

En la Figura 4.9 se muestran microscopias de la película M3, la cual fue formada siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 3.3, posteriormente la película siguió el tratamiento térmico mostrado en la Figura 3.4 y finalmente fue decorada con nanopartículas de oro. En la Figura 4.9(a), la película presenta buena distribución de la perovskita en toda el área. En las Figuras 4.9(b) y 4.9(c) se muestra que la película tiene un esparcimiento uniforme con pocas imperfecciones además de distinguirse zonas más oscuras donde la película cambia de espesor. Finalmente en la Figura 4.9(d), las nanopartículas de oro al poseer una densidad electrónica mayor pueden distinguirse como puntos iluminados y pueden observarse con facilidad, la escala nos permite comparar y aproximar un tamaño promedio de 30 nm. Gracias a las nanopartículas el SEM enfoca mejor la superficie de la película donde además de apreciar irregularidades en el área, se observa que la película de SrTiO₃

presenta buena uniformidad en su morfología.

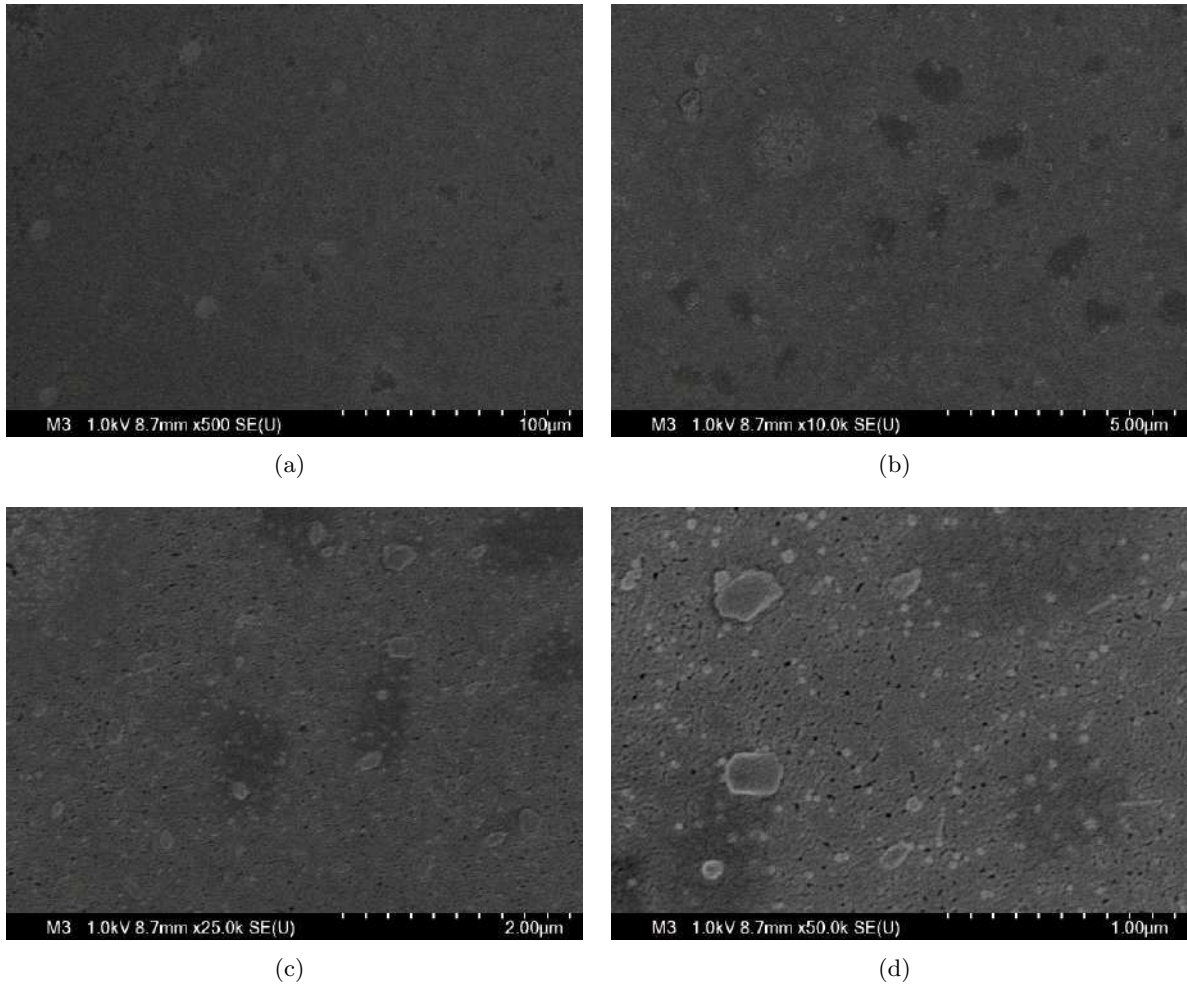


Figura 4.9: Microscopia de Barrido Electrónico de la película M3 de SrTiO_3 con surfactante Pluronic F-127 y posterior a su calcinación decorada con nanopartículas de oro.

4.4. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

A partir de la espectroscopia de energía dispersiva se logro determinar la composición elemental de la película M2. En la figura 4.10 se observa la zona de análisis, la composición elemental de la película M2 se muestra en la Figura 4.11; en el espectro EDS se observa la presencia de los elementos que componen la superficie de la película, los cuales son: estroncio (Sr), Titanio (Ti) y oxígeno (O), pertenecientes a la perovskita. El porcentaje en peso de cada elemento se muestra en la tabla 4.1.

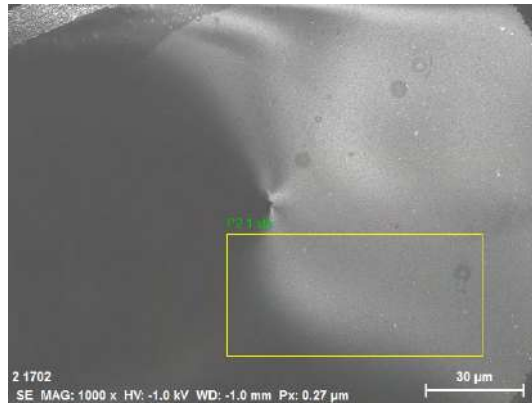


Figura 4.10: Área de mapeo por Espectroscopía de Energía Dispersiva de la película M2 de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127.

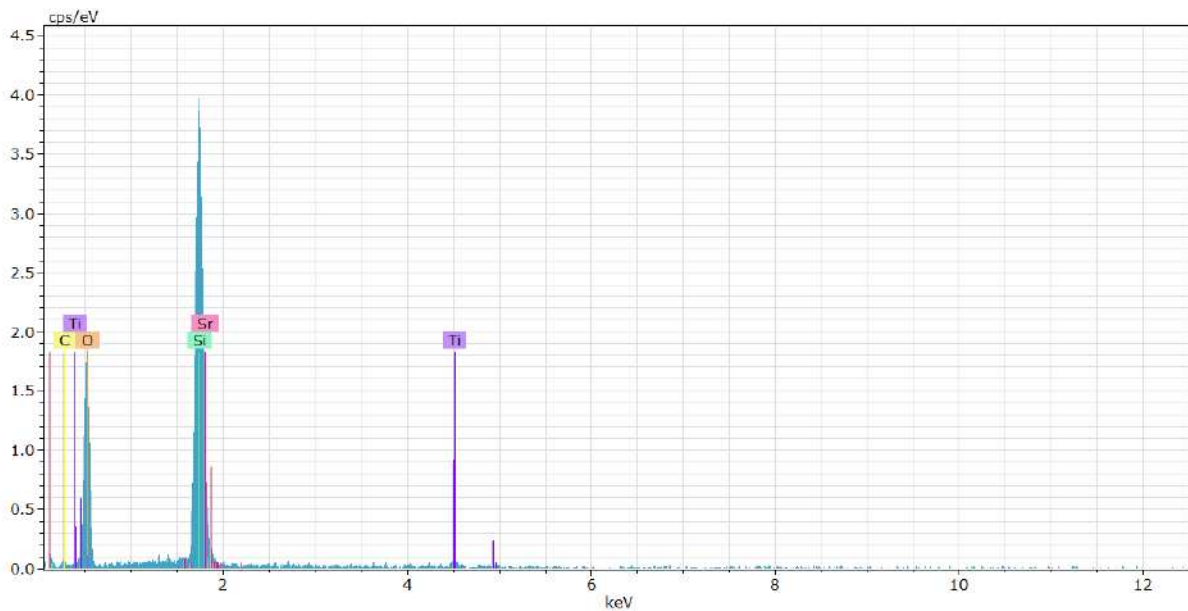


Figura 4.11: Mapeo por Espectroscopía de Energía Dispersiva de la película M2 de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127.

Tabla 4.1: Resultados del mapeo por Espectroscopía de Energía Dispersiva de la película M2 de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127.

Experimento	Elemento	Porcentaje en peso	Error en porcentaje en peso
M2	oxígeno	50.01	10.14
	Titanio	2.08	0.29
	Estroncio	6.48	0.49
	Silicio	35.24	1.58
	Carbono	6.16	4.25

4.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopía de Raman, una técnica altamente sensible, muestra el espectro de bandas que caracteriza a la perovskita de SrTiO_3 en la Figura 4.12, la cual se obtuvo mediante el procedimiento mostrado en la Figura 3.1. En primer lugar, TiO_2 (66 cm^{-1}), se refiere a los átomos unidos de titanio y oxígeno, que componen la superficie de análisis. También se muestran las vibraciones de primer orden TO (transversal óptico) y LO (longitudinal óptico) TO_1 (119 cm^{-1}), TO_2+LO_1 (171 cm^{-1}), TO_4 (537 cm^{-1}), LO_4 (790 cm^{-1}) y de segundo orden SO ($243, 301, 370, 611, 677$ y 727 cm^{-1}) respectivas de la perovskita SrTiO_3 [88]. Los modos vibracionales TO_1/LO_1 corresponden al movimiento del ion de titanio contra las vibraciones de oxígeno, los modos TO_2/LO_2 se asocian con las vibraciones de los iones de estroncio y TO_4/LO_4 se presentan como consecuencia de las vibraciones de oxígeno en los octaedros que se conforman de TiO_6 [100]. Finalmente los modos vibracionales de segundo orden (SO) corresponden a una pérdida de simetría de la perovskita por vacancias de oxígeno.

Con respecto a las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 el señalamiento (\blacktriangledown) marca los modos vibracionales del sustrato que es cuarzo fundido, donde: (**A**) es la banda dominante correspondiente a las vibraciones por el movimiento de flexión del SiO_2 , (**B**) y (**C**) se relacionan con el movimiento de respiración” de los átomos de oxígeno en anillos de cuatro y tres miembros respectivamente y finalmente (**D**) se atribuye a la flexión del puente Si-O-Si, pero con grandes desplazamientos de los átomos de Si [101]. Teniendo en cuenta la información anterior, en los espectros de Raman de las películas M1, M2 y M3 se aprecian más los modos vibracionales del sustrato que de la perovskita, esto en parte es debido a que las películas son delgadas. Sin embargo, es posible observar la superficie compuesta por oxígeno y titanio, además de los modos vibracionales TO_1 y TO_2+LO_1 . Respecto de LO_4 , queda sobrepuesto con el modo vibracional del cuarzo fundido que se encuentra en 800 cm^{-1} . Finalmente no se alcanzan a apreciar en los espectros de las películas las vibraciones de segundo orden (SO), que corresponden a las vacancias de oxígeno, debido a la cantidad de material que se queda adherido durante el proceso de spin-coating.

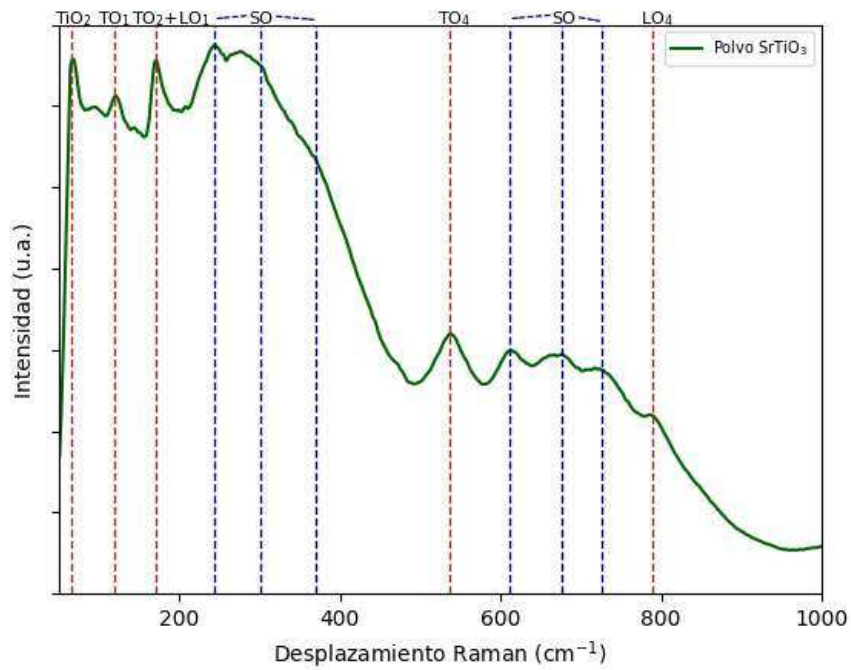


Figura 4.12: Espectro Raman del polvo de SrTiO₃ sin surfactante.

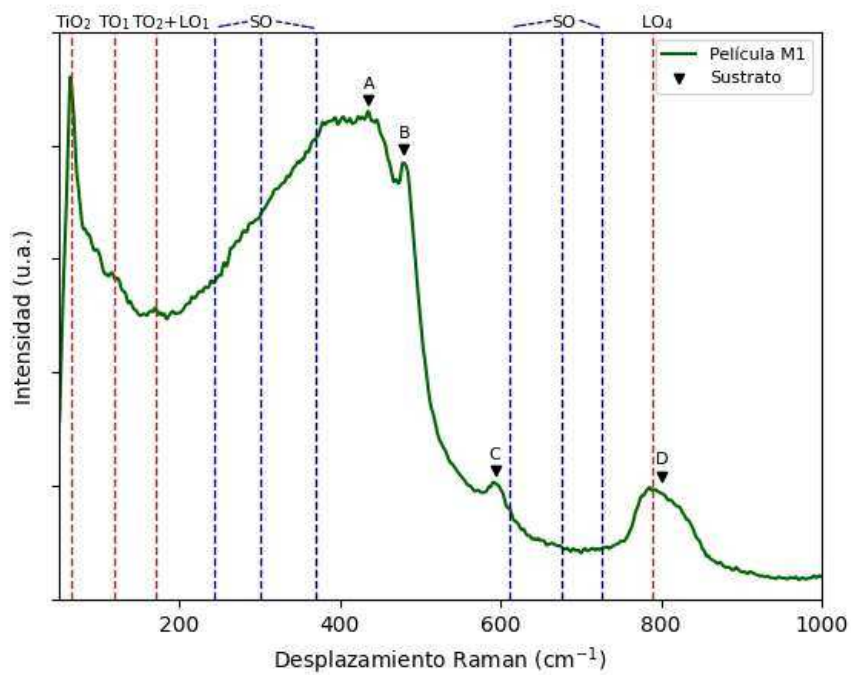


Figura 4.13: Espectro Raman de película M1 de SrTiO₃ sin surfactante.

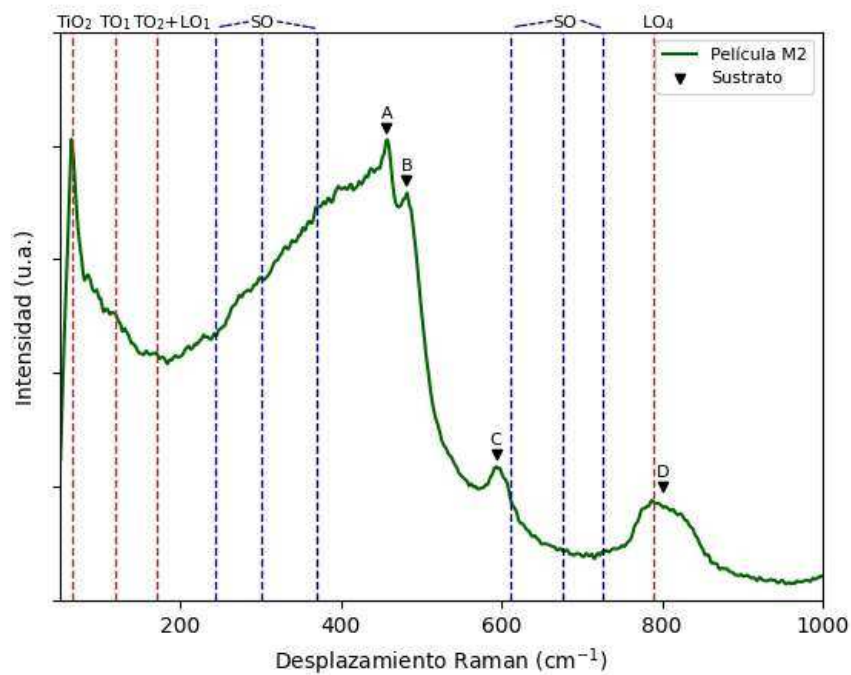


Figura 4.14: Espectro Raman de película M2 de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127.

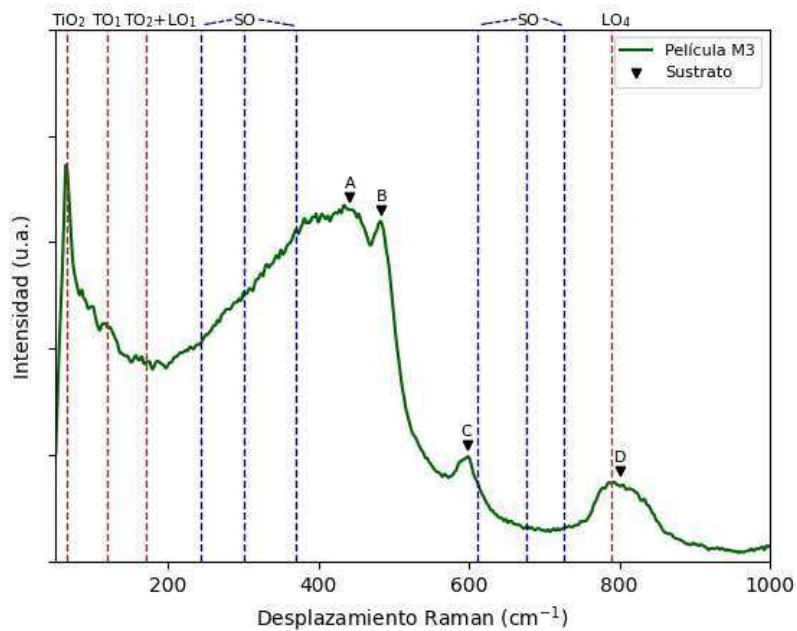


Figura 4.15: Espectro Raman de película M3 de SrTiO₃ con surfactante Pluronic F-127, posterior a su calcinación decorada con nanopartículas de oro.

Conclusiones

En este trabajo se destacó la importancia de considerar diversos factores con el fin de mejorar la adherencia de películas de SrTiO_3 a sustratos de cuarzo fundido. Primero, se resalta la relevancia de la preparación del sustrato para evitar que las impurezas interfieran en la adherencia. Posteriormente, se observó una adherencia pobre con una formación de películas no uniformes utilizando la fase precursora de la perovskita SrTiO_3 sin surfactante, como muestra la Figura 4.7. Para abordar este problema, se implementó el uso de surfactante, específicamente el Pluronic F-127 que previamente había sido utilizado con la finalidad de brindar porosidad a la misma perovskita [1, 80]. La adición de este surfactante modificó el ángulo de contacto entre la solución precursora de la perovskita y el sustrato de cuarzo, como se evidencia en la Figura 2.6, donde el ángulo de contacto de la solución sin surfactante se reduce a poco más de la mitad de su valor, de 39.8° a tan solo 18.7° .

Así mismo, se procedió a fabricar la película de perovskita de SrTiO_3 utilizando la solución precursora con el surfactante Pluronic F-127 y posteriormente se decoró con nanopartículas de oro. Esto fue confirmado mediante la caracterización de difracción por Rayos-X, como se muestra en la Figura 4.6, y la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva en la Tabla 4.1. Complementario a estos métodos la espectroscopía de raman en la Figura 4.14 y observado directamente mediante microscopía de barrido en la Figura 4.9.

La película delgada obtenida, que posee un grosor aproximado de 100 nm, es comparable con la obtenida en los trabajos de Pontes [68, 78], a pesar de haberse utilizado una velocidad de rotación del spin coater de 4500 rpm en lugar de 2000 rpm. Además a 2000 rpm [67] obtuvo una película de un mayor grosor, 150 nm aproximadamente. A diferencia de [68, 78] donde se adicionaba agua para ajustar la viscosidad y mejorar el mojado de los sustratos, en el presente trabajo se utilizó el surfactante Pluronic F-127 con la finalidad de reducir la tensión superficial, cabe mencionar también que las investigaciones utilizaron reactivos diferentes para la síntesis de la perovskita.

Este trabajo ha contribuido a desarrollar una metodología alternativa para la formación de películas de perovskita de SrTiO_3 utilizando el surfactante Pluronic F-127, lo que facilita la deposición coloidal mediante spin coating, una técnica que requiere un menor consumo energético en comparación con otras técnicas de deposición, como la pulverización catódica [59, 60, 61] o la ablación con láser excimer [63].

Para futuras investigaciones relacionadas con este trabajo, se podría estudiar el efecto de variar la cantidad de surfactante o utilizar otros surfactantes con la metodología propuesta, así como modificar las condiciones de spin-coating o la viscosidad de la solución para obtener películas con diferentes grosores.

Esta película de perovskita presenta un potencial prometedor para aplicaciones en la conversión de CO_2 , ya que su recuperación no presenta dificultades debido a su soporte. Además, las propiedades fotocatalíticas de la película, como el efecto Schottky y la resonancia plasmónica localizada, se ven mejoradas gracias a la decoración con nanopartículas de oro.

Desde la perspectiva de la nanotecnología, el uso eficiente de material se puede optimizar mediante la generación de películas delgadas, mientras que las nanopartículas confieren propiedades interesantes que mejoran las propiedades fotocatalíticas de la película.

Referencias

- [1] A. J. Ahmed, S. M. K. Nazrul Islam, R. Hossain, J. Kim, M. Kim, M. Billah, M. S. A. Hossain, Y. Yamauchi, and X. Wang, “Enhancement of thermoelectric properties of la-doped sr₂ti₃ bulk by introducing nanoscale porosity,” *Royal Society open science*, vol. 6, no. 10, p. 190870, 2019.
- [2] A. Šuligoj, R. Cerc Korošec, G. Žerjav, N. Novak Tušar, and U. Lavrenčič Štangar, “Solar-driven photocatalytic films: Synthesis approaches, factors affecting environmental activity, and characterization features,” *Topics in Current Chemistry*, vol. 380, no. 6, p. 51, 2022.
- [3] N. Nalajala, K. K. Patra, P. A. Bharad, and C. S. Gopinath, “Why the thin film form of a photocatalyst is better than the particulate form for direct solar-to-hydrogen conversion: a poor man’s approach,” *RSC advances*, vol. 9, no. 11, pp. 6094–6100, 2019.
- [4] K. Schwab, *La cuarta revolución industrial*. Penguin Random House Grupo Editorial España, 2016.
- [5] J. Puig and J. Corominas, *La ruta de la energía*. Anthropos Editorial, 1990.
- [6] R. O. A. Moscoso, “La industria y sus efectos en el cambio climático global,” *RECIAMUC*, vol. 2, no. 2, pp. 595–611, 2018.
- [7] H. O. B. Ballesteros and G. L. Aristizabal, “Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático,” *Bogotá DC: nota técnica del IDEAM*, 2007.
- [8] IPCC, *Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Ginebra, Suiza, 2014.
- [9] NASA, “Carbon dioxide — vital signs – climate change: Vital signs of the planet.”
- [10] C. M. Duarte, S. Alonso, G. Benito, J. Dachs, C. Montes, M. Pardo Buendía, A. F. Ríos, R. Simó, and F. Valladares, *Cambio Global. Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra*. CSIC. Consejo superior de investigaciones científicas, 2006.
- [11] A. Robock, “Volcanic eruptions and climate,” *Reviews of geophysics*, vol. 38, no. 2, pp. 191–219, 2000.
- [12] NASA, “Graphic: Temperature vs Solar Activity – Climate Change: Vital Signs of the Planet.”
- [13] A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, and R. A. Ruedy, “Atmospheric co₂: Principal control knob governing earth’s temperature,” *Science*, vol. 330, no. 6002, pp. 356–359, 2010.

- [14] J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J. Barnola, J. Chappellaz, *et al.*, “Orbital and millennial antarctic climate variability over the past 800,000 years,” *IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology data contribution series*, vol. 317, no. 5839, pp. 793–797, 2007.
- [15] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, *et al.*, “High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present,” *Nature*, vol. 453, no. 7193, pp. 379–382, 2008.
- [16] A. Stips, D. Macias, C. Coughlan, E. Garcia-Gorriz, and X. San Liang, “On the causal structure between co 2 and global temperature,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 21691, 2016.
- [17] SEMARNAT, “Protocolo de Kioto, un acuerdo para reducir los GEI y salvar al planeta. — Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. —Gobierno de México,” 2017.
- [18] S. Zeng, P. Kar, U. K. Thakur, and K. Shankar, “A review on photocatalytic co2 reduction using perovskite oxide nanomaterials,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 5, p. 052001, 2018.
- [19] K. Li, B. Peng, and T. Peng, “Recent advances in heterogeneous photocatalytic co2 conversion to solar fuels,” *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 11, pp. 7485–7527, 2016.
- [20] A. J. Morris, G. J. Meyer, and E. Fujita, “Molecular approaches to the photocatalytic reduction of carbon dioxide for solar fuels,” *Accounts of chemical research*, vol. 42, no. 12, pp. 1983–1994, 2009.
- [21] S. S. Tan, L. Zou, and E. Hu, “Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using tio2 pellets,” *Catalysis Today*, vol. 115, no. 1-4, pp. 269–273, 2006.
- [22] K. Sayama and H. Arakawa, “Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 3, pp. 531–533, 1993.
- [23] P.-W. Pan and Y.-W. Chen, “Photocatalytic reduction of carbon dioxide on nio/intao4 under visible light irradiation,” *Catalysis Communications*, vol. 8, no. 10, pp. 1546–1549, 2007.
- [24] S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta, “Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide at p-type gallium arsenide and p-type indium phosphide electrodes in methanol,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 116, no. 3, pp. 227–231, 2006.
- [25] S. K. Kuk, R. K. Singh, D. H. Nam, R. Singh, J.-K. Lee, and C. B. Park, “Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol through a highly efficient enzyme cascade,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 14, pp. 3827–3832, 2017.
- [26] W. Luc, M. Jouny, J. Rosen, and F. Jiao, “Carbon dioxide splitting using an electrothermochemical hybrid looping strategy,” *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 10, pp. 2928–2934, 2018.
- [27] B.-X. Dong, L.-Z. Wang, L. Song, J. Zhao, and Y.-L. Teng, “Thermochemical reduction of carbon dioxide with alkali metal hydrides, producing methane and hydrogen fuels at moderate temperatures,” *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6620–6625, 2016.
- [28] X.-Y. Wu and A. F. Ghoniem, “Hydrogen-assisted carbon dioxide thermochemical reduction on la0.9ca0.1feo3- δ membranes: A kinetics study,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 2, pp. 483–493, 2018.

- [29] M. Roeb, M. Neises, N. Monnerie, F. Call, H. Simon, C. Sattler, M. Schmücker, and R. Pitz-Paal, “Materials-related aspects of thermochemical water and carbon dioxide splitting: a review,” *Materials*, vol. 5, no. 11, pp. 2015–2054, 2012.
- [30] W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, and A. Steinfeld, “High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO_2 and H_2O using nonstoichiometric ceria,” *Science*, vol. 330, no. 6012, pp. 1797–1801, 2010.
- [31] K. Hirota, D. A. Tryk, T. Yamamoto, K. Hashimoto, M. Okawa, and A. Fujishima, “Photoelectrochemical reduction of CO_2 in a high-pressure CO_2 + methanol medium at p-type semiconductor electrodes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 49, pp. 9834–9843, 1998.
- [32] C. Paez and G. Taborda, “La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes,” *Revista Universidad de Caldas*, vol. 7, pp. 71–88, 2006.
- [33] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, and O. Ishitani, “Development of an efficient photocatalytic system for CO_2 reduction using rhenium (i) complexes based on mechanistic studies,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 6, pp. 2023–2031, 2008.
- [34] X. Jiao, X. Li, X. Jin, Y. Sun, J. Xu, L. Liang, H. Ju, J. Zhu, Y. Pan, W. Yan, *et al.*, “Partially oxidized SnS_2 atomic layers achieving efficient visible-light-driven CO_2 reduction,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 49, pp. 18044–18051, 2017.
- [35] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction photocatalysts,” *Advanced materials*, vol. 29, no. 20, p. 1601694, 2017.
- [36] A. M. Smith and S. Nie, “Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering,” *Accounts of chemical research*, vol. 43, no. 2, pp. 190–200, 2010.
- [37] “Wide bandgap semiconductors: Pursuing the promise,” *U.S. Department of Energy*, vol. DOE/EE-0910, p. 1, 2013.
- [38] A. Yoshikawa, H. Matsunami, and Y. Nanishi, “Development and applications of wide band-gap semiconductors,” in *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, pp. 1–24, Springer, 2007.
- [39] J. Edgar, “Prospects for device implementation of wide band gap semiconductors,” *Journal of materials research*, vol. 7, no. 1, pp. 235–252, 1992.
- [40] J. Colmenares, *Extreme Implementations of Wide-Bandgap Semiconductors in Power Electronics*. PhD thesis, KTH, Electric Power and Energy Systems, 2016. QC 20160922.
- [41] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.
- [42] M. A. Green and S. P. Bremner, “Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics,” *Nature materials*, vol. 16, no. 1, pp. 23–34, 2017.
- [43] Z. Liang, K. Tang, Q. Shao, G. Li, S. Zeng, and H. Zheng, “Synthesis, crystal structure, and photocatalytic activity of a new two-layer ruddlesden–popper phase, $\text{Li}_2\text{Cata}_2\text{O}_7$,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 4, pp. 964–970, 2008.

- [44] H. Zhou, J. Guo, P. Li, T. Fan, D. Zhang, and J. Ye, "Leaf-architected 3d hierarchical artificial photosynthetic system of perovskite titanates towards co₂ photoreduction into hydrocarbon fuels," *Scientific reports*, vol. 3, p. 1667, 2013.
- [45] Y.-F. Xu, M.-Z. Yang, B.-X. Chen, X.-D. Wang, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang, and C.-Y. Su, "A cspbbr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic co₂ reduction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 16, pp. 5660–5663, 2017.
- [46] R. Shi, G. I. Waterhouse, and T. Zhang, "Recent progress in photocatalytic co₂ reduction over perovskite oxides," *Solar Rrl*, vol. 1, no. 11, p. 1700126, 2017.
- [47] Q. Kang, T. Wang, P. Li, L. Liu, K. Chang, M. Li, and J. Ye, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide by hydrous hydrazine over au-cu alloy nanoparticles supported on sr₂tio₃/tio₂ coaxial nanotube arrays," *Angewandte Chemie*, vol. 127, no. 3, pp. 855–859, 2015.
- [48] M. Li, P. Li, K. Chang, T. Wang, L. Liu, Q. Kang, S. Ouyang, and J. Ye, "Highly efficient and stable photocatalytic reduction of co₂ to ch₄ over ru loaded natao₃," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 36, pp. 7645–7648, 2015.
- [49] P. Wang, Y. Lu, X. Wang, and H. Yu, "Co-modification of amorphous-ti (iv) hole cocatalyst and ni (oh)₂ electron cocatalyst for enhanced photocatalytic h₂-production performance of tio₂," *Applied Surface Science*, vol. 391, pp. 259–266, 2017.
- [50] D. García de la Cruz, *Síntesis de materiales base bismuto y plomo utilizados como cocatalizadores para la producción de hidrógeno vía fotocátalisis*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2016.
- [51] T. Di, B. Zhu, J. Zhang, B. Cheng, and J. Yu, "Enhanced photocatalytic h₂ production on cds nanorod using cobalt-phosphate as oxidation cocatalyst," *Applied Surface Science*, vol. 389, pp. 775–782, 2016.
- [52] H. Zhou, P. Li, J. Guo, R. Yan, T. Fan, D. Zhang, and J. Ye, "Artificial photosynthesis on tree trunk derived alkaline tantalates with hierarchical anatomy: towards co₂ photo-fixation into co and ch₄," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 113–120, 2015.
- [53] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, p. 046401, mar 2013.
- [54] J.-F. Güth, A. E. C. Kauling, K. Ueda, B. Florian, and M. Stimmelmayer, "Transmission of light in the visible spectrum (400–700 nm) and blue spectrum (360–540 nm) through cad/cam polymers," *Clinical oral investigations*, vol. 20, pp. 2501–2506, 2016.
- [55] J. Moan, "Visible light and uv radiation," *Radiation at Home, Outdoors and in the Workplace*, vol. 2001, pp. 69–85, 2001.
- [56] S. Yu, A. J. Wilson, G. Kumari, X. Zhang, and P. K. Jain, "Opportunities and challenges of solar-energy-driven carbon dioxide to fuel conversion with plasmonic catalysts," *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 9, pp. 2058–2070, 2017.
- [57] C. A. Gueymard, D. Myers, and K. Emery, "Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing," *Solar energy*, vol. 73, no. 6, pp. 443–467, 2002.

- [58] C. S. Gopinath and N. Nalajala, “A scalable and thin film approach for solar hydrogen generation: a review on enhanced photocatalytic water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, pp. 1353–1371, 2021.
- [59] J. Gerblinger and H. Meixner, “Electrical conductivity of sputtered films of strontium titanate,” *Journal of applied physics*, vol. 67, no. 12, pp. 7453–7459, 1990.
- [60] S. Matsubara, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Yamaguchi, and Y. Miyasaka, “Interface structure and dielectric properties of sr₂tio₃ thin film sputter-deposited onto si substrates,” *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 200, p. 243, 1990.
- [61] S. Yamamichi, T. Sakuma, K. T. K. Takemura, and Y. M. Y. Miyasaka, “Sr₂tio₃ thin film preparation by ion beam sputtering and its dielectric properties,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 30, no. 9S, p. 2193, 1991.
- [62] N. Ishizawa, H. Banno, M. Hayashi, S. E. Yoo, and M. Yoshimura, “Preparation of batio₃ and sr₂tio₃ polycrystalline thin films on flexible polymer film substrate by hydrothermal method,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 29, no. 11R, p. 2467, 1990.
- [63] D. Roy, C. Peng, and S. Krupanidhi, “Excimer laser ablated strontium titanate thin films for dynamic random access memory applications,” *Applied physics letters*, vol. 60, no. 20, pp. 2478–2480, 1992.
- [64] W. Feil, B. Wessels, L. Tonge, and T. Marks, “Organometallic chemical vapor deposition of strontium titanate,” *Journal of applied physics*, vol. 67, no. 8, pp. 3858–3861, 1990.
- [65] P. Joshi and S. Krupanidhi, “Structural and electrical characteristics of sr₂tio₃ thin films for dynamic random access memory applications,” *Journal of applied physics*, vol. 73, no. 11, pp. 7627–7634, 1993.
- [66] S. Zanetti, E. Longo, J. Varela, and E. Leite, “Microstructure and phase evolution of sr₂tio₃ thin films on si prepared by the use of polymeric precursors,” *Materials Letters*, vol. 31, no. 3, pp. 173–178, 1997.
- [67] U. Selvaraj, A. V. Prasadarao, S. Komarneni, and R. Roy, “Sol-gel processing of oriented sr₂tio₃ thin films,” *Materials Letters*, vol. 23, no. 1, pp. 123–127, 1995.
- [68] F. Pontes, E. Lee, E. Leite, E. Longo, and J. A. Varela, “High dielectric constant of sr₂tio₃ thin films prepared by chemical process,” *Journal of materials science*, vol. 35, pp. 4783–4787, 2000.
- [69] F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J. Coronado, D. Serrano, and V. de la Peña O’Shea, “Co²⁺ reduction over nanbo₃ and natao₃ perovskite photocatalysts,” *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 16, no. 1, pp. 17–23, 2017.
- [70] Y.-H. Cheng, V.-H. Nguyen, H.-Y. Chan, J. C. Wu, and W.-H. Wang, “Photo-enhanced hydrogenation of co₂ to mimic photosynthesis by co₂ co-feed in a novel twin reactor,” *Applied Energy*, vol. 147, pp. 318–324, 2015.
- [71] D. Li, S. Ouyang, H. Xu, D. Lu, M. Zhao, X. Zhang, and J. Ye, “Synergistic effect of au and rh on sr₂tio₃ in significantly promoting visible-light-driven syngas production from co₂ and h₂o,” *Chemical Communications*, vol. 52, no. 35, pp. 5989–5992, 2016.

- [72] J. Kou, J. Gao, Z. Li, H. Yu, Y. Zhou, and Z. Zou, "Construction of visible-light-responsive SrTiO_3 with enhanced CO_2 adsorption ability: highly efficient photocatalysts for artificial photosynthesis," *Catalysis Letters*, vol. 145, no. 2, pp. 640–646, 2015.
- [73] Y. Bi, M. F. Ehsan, Y. Huang, J. Jin, and T. He, "Synthesis of Cr-doped SrTiO_3 photocatalyst and its application in visible-light-driven transformation of CO_2 into CH_4 ," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 12, pp. 43–48, 2015.
- [74] Y. Bi, L. Zong, C. Li, Q. Li, and J. Yang, "Photoreduction of CO_2 on $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ heterojunction network film," *Nanoscale research letters*, vol. 10, no. 1, p. 345, 2015.
- [75] M. F. Ehsan, M. N. Ashiq, F. Bi, Y. Bi, S. Palanisamy, and T. He, "Preparation and characterization of SrTiO_3 -ZnTe nanocomposites for the visible-light photoconversion of carbon dioxide to methane," *RSC Advances*, vol. 4, no. 89, pp. 48411–48418, 2014.
- [76] H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, T. Sekito, S. Matsumoto, and H. Hirata, "Calcium titanate photocatalyst prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water," *Catalysis Today*, vol. 251, pp. 132–139, 2015.
- [77] R. G. Larson and T. J. Rehg, "Spin coating," in *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications*, pp. 709–734, Springer, 1997.
- [78] F. Pontes, E. Leite, E. Lee, E. Longo, and J. A. Varela, "Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO_3 thin films prepared by chemical route," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 3, pp. 419–426, 2001.
- [79] Y.-M. Tricot, "Surfactants: static and dynamic surface tension," in *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications*, pp. 99–136, Springer, 1997.
- [80] "Efficient hydrazine electrochemical sensor based on PANI doped mesoporous SrTiO_3 nanocomposite modified glassy carbon electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 879, p. 114805, 2020.
- [81] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, 2014.
- [82] P. Balaya, M. Ahrens, L. Kienle, J. Maier, B. Rahmati, S. B. Lee, W. Sigle, A. Pashkin, C. Kuntscher, and M. Dressel, "Synthesis and characterization of nanocrystalline SrTiO_3 ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 9, pp. 2804–2811, 2006.
- [83] K. Momma and F. Izumi, "VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, Dec 2011.
- [84] S. Liu, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, and G. Feng, "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, no. 1, pp. L12–L14, 2008.
- [85] E. Leite, C. Sousa, E. Longo, and J. Varela, "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition," *Ceramics International*, vol. 21, no. 3, pp. 143–152, 1995.
- [86] M. Pechini, "US3330697A," 1967.

- [87] L. Dimesso, “Pechini processes: An alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications,” in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1067–1088, Springer International Publishing, 2018.
- [88] J. Valdés, *Catálisis Fotoplasmónica para la Reducción de CO₂*. PhD thesis, UAQ, Universidad Autónoma de Querétaro, 2023.
- [89] H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park, and K. Kim, “A novel approach to preparing nano-size co₃o₄-coated ni powder by the pechini method for mcfc cathodes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 2626–2632, 2003.
- [90] KEYENCE, “Spin Coating.”
- [91] S. I. U. S. in Thin Film Technology, “Technical Information — 2. Chip Attenuator realized by Thin Film technology.”
- [92] A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, and J. W. Drelich, “Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology,” *Surface Innovations*, vol. 5, no. 1, pp. 3–8, 2017.
- [93] A. Cassie, “Contact angles,” *Discussions of the Faraday society*, vol. 3, pp. 11–16, 1948.
- [94] J. Torrent Burgués, *Medida del ángulo de contacto*. Report, Universidad Politécnica de Cataluña, Cataluña, España, 2013.
- [95] Xi Yuan Hua and M. J. Rosen, “Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions: I. basic parameters,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 124, no. 2, pp. 652–659, 1988.
- [96] J. Eastoe and J. Dalton, “Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 85, no. 2, pp. 103–144, 2000.
- [97] B. Diakova, M. Kaisheva, and D. Platikanov, “Thin liquid films from polyoxyethylene-polyoxypropylene-block copolymer on the surface of fused quartz,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 190, no. 1, pp. 61–70, 2001.
- [98] F. Xocoyotl, *Síntesis y Evaluación Toxicológica de Nanopartículas de Oro en Células de Cáncer Cervicouterino*. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, México, 2021.
- [99] W. Rasband, “ImageJ.” U. S. National Institutes of Health, 1997–2018.
- [100] E. Vento-Lujano and L. A. González, “Defect-induced modification of band structure by the insertion of ce³⁺ and ce⁴⁺ in sr₂ti₃o₇: a high-performance sunlight-driven photocatalyst,” *Applied Surface Science*, vol. 569, p. 151044, 2021.
- [101] K. Mishchik, *Ultrafast laser-induced modification of optical glasses : a spectroscopy insight into the microscopic mechanisms*. PhD thesis, 07 2012.

