



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en  
Ingeniería



**Catálisis Fotoplasmónica para la Reducción de CO<sub>2</sub>**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

**Doctor en Ingeniería**

Presenta:

**Jesús Valdés Hernández**

Dirigido por:

**Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández**

Codirigido por:

**Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez**

Centro Universitario  
Santiago de Querétaro, Qro.

México.

Marzo 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de  
Información



Catálisis Fotoplasmónica para la Reducción de CO<sub>2</sub>

**por**

Jesús Valdés Hernández

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** IGDCC-183718-0223-323





Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Doctorado en

Ingeniería



**Catálisis Fotoplasmónica para la Reducción de CO<sub>2</sub>**  
TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

**Doctor en Ingeniería**

Presenta:

**Jesús Valdés Hernández**

Dirigido por:

**Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández**

SINODALES

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Presidenta

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez

Secretario

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza

Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Rafael Quintero Torres

Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. José Santos Cruz

Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

Centro Universitario  
Santiago de Querétaro, Qro.

México.

Marzo 2023



© 2023 - Jesús Valdés Hernández

Todos los derechos reservados.



*A mis padres, Margarita y Jesús*



# Agradecimientos

Quiero externar mi más profundo agradecimiento a quien dirigió este trabajo, la Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández, por su invaluable confianza y enseñanza. De igual manera, este trabajo no pudo haber sido realizado sin mi comité sinodal, el Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez, el Dr. Rufino Nava Mendoza, el Dr. Rafael Quintero Torres y el Dr. José Santos Cruz, los cuales me motivaron durante el desarrollo del proyecto y generosamente me ofrecieron su conocimiento y experiencia. Adicionalmente, esta labor no habría sido posible sin el magnífico apoyo y guía del Dr. Carlos Martín Cortés Romero y el Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo.

También quiero agradecer al Dr. Manuel Aguilar Franco por los estudios de microscopía electrónica, a la Dra. Carmen Leticia Peza Ledesma por las caracterizaciones de Fluorescencia de Rayos-X, al Maestro Luis Fernando Morelos Medina por los estudios de Difracción de Rayos-X, a la Maestra Ileri Graciela Segura Gutiérrez por las caracterizaciones de Uv-Vis y finalmente al Maestro Arturo Velasco Hernández por los estudios de micro-Raman.

Agradezco especialmente a Silvia, Francisco, Alexander y Fátima por participar activamente en el desarrollo de este proyecto, sin su dedicación, apoyo, amistad y buena voluntad, hubiera sido muy difícil ejecutar este proyecto.

Quiero reconocer el apoyo incondicional de mis padres Margarita y Jesús, de mi abuelita Tere, así como también de mi hermana y hermano, Tere y Oscar, que con cariño, siempre me han mantenido motivado durante este proceso. A Gaby que siempre me ha levantado el ánimo y me ha motivado a superarme. A Fernanda, Rodrigo, Mora, Wendy, Karen, Etna, Mario, Fernandita, Paola, Susana, Edgar, Celina, Bruno, Alejandra y Miguel por hacer la pandemia más soportable y darme ánimos.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por proporcionarme los espacios y recursos para llevar a cabo esta investigación, así como el financiamiento otorgado a través del Fondo de Proyectos Especiales de Rectoría (FOPER 2021 FIN02398). A la Facultad de Ingeniería y a todo su personal por siempre estar atentas y atentos a cualquier inquietud, así como el financiamiento otorgado a través del proyecto Cultura Emprendedora 2020.

De igual manera, quiero agradecer los recursos computacionales otorgados por el Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con número 705989.



# Resumen

En este trabajo se aborda el estudio y diseño de materiales fotoactivos para la conversión de  $\text{CO}_2$ . Se propone un método de síntesis de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  basado en el proceso de *sol-gel*, este método permite el dopaje de la perovskita de manera simple. Las propiedades fotocatalíticas de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  se modificaron a partir del dopaje con iones de  $\text{Fe(III)}$ , formando la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , donde  $x = \{0.000, 0.125, 0.250, 0.500\}$ . La incorporación de  $\text{Fe(III)}$  en la matriz de la perovskita dio como resultado un decremento en el valor de la brecha energética de hasta 1.5 eV con el nivel de dopaje más alto utilizado. El dopaje de la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  con el nivel  $x = 0.125$  obtuvo la mayor selectividad y producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , con una concentración de  $0.49 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  a las 5 h de reacción, 2.7 veces más que la perovskita sin dopar, esto es atribuible a los estados energéticos que aporta el dopaje con Fe. El estudio teórico indica un cambio en las transiciones electrónicas energéticas en las perovskitas dopadas con Fe, siendo estos de banda directa, en comparación con la perovskita pura, la cual es un semiconductor de banda indirecta, indicando por primera vez que la transición se da en el punto  $R$  de alta simetría. El dopaje con iones de Fe recorre la absorbancia de los materiales a longitudes de onda más largas, lo que les permite absorber fotones en un dominio más amplio del espectro electromagnético. El soporte de nanopartículas de Au a la matriz de las perovskitas aumenta drásticamente su actividad fotocatalítica. La incorporación de nanopartículas de Au a la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  con el nivel  $x = 0.125$  aumentó la conversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  hasta 9.5 veces más que su contraparte sin nanopartículas, y hasta 8.5 veces más que lo reportado por fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$ . Este incremento en la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  indica una sinergia entre el semiconductor y la nanopartícula.



# Abstract

This work deals with the study and design of photoactive materials to convert CO<sub>2</sub>. A method of synthesis of the perovskite SrTiO<sub>3</sub> based on the *sol-gel* process is proposed. The method allows the doping of the perovskite in a simple manner. The photocatalytic properties of the perovskite SrTiO<sub>3</sub> were modified by doping with Fe(III) ions, forming the perovskite SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, where  $x = \{0.000, 0.125, 0.250, 0.500\}$ . Incorporating Fe(III) ions in the perovskite matrix decreased the energy gap value to 1.5 eV with the highest doping level. The doping level  $x = 0.125$  of the perovskite SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> achieved the highest selectivity and production of CH<sub>3</sub>OH, with a concentration of 0.49 μmol ml<sup>-1</sup> mg<sup>-1</sup> at 5 h of reaction, 2.7 times more than the undoped perovskite, that is attributable to the energetic states provided by Fe doping. The theoretical study indicates a change in the electronic transitions in the perovskites doped with Fe, being these of direct band, in comparison with the pure perovskite, which is an indirect band semiconductor, indicating, for the first time, that the transition occurs at the point *R* of high symmetry. Doping with Fe ions shifts the material's absorbance at longer wavelengths, allowing them to absorb photons in a broader domain of the electromagnetic spectrum. The Au nanoparticles support to the perovskite surface increases its photocatalytic activity drastically. The incorporation of Au nanoparticles to the perovskite SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> with the level  $x = 0.125$  improved the conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH up to 9.5 times more than its counterpart without nanoparticles, and up to 8.5 times more than that reported by photocatalysts such as TiO<sub>2</sub>. This increase in the production of CH<sub>3</sub>OH indicates synergy between the semiconductor and the nanoparticle.



# Contenido

<b>Contenido</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XIII</b>
<b>Abreviaciones</b>	<b>XV</b>
<b>Símbolos</b>	<b>XVII</b>
<b>Prefacio</b>	<b>XIX</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	3
1.2. Antecedentes . . . . .	4
1.2.1. Fotocatálisis . . . . .	4
1.2.2. Catálisis Fotoplasmónica . . . . .	5
1.2.3. La Perovskita SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	5
1.2.4. Economía del Metanol . . . . .	6
1.2.5. Fotoreactores . . . . .	7
1.3. Planteamiento del Problema . . . . .	7
1.4. Hipótesis y Objetivos . . . . .	8
1.5. Estructura del Trabajo . . . . .	8
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>11</b>
2.1. Conversión de CO <sub>2</sub> . . . . .	13
2.2. Irradiancia Solar . . . . .	14
2.3. Catálisis Fotoplasmónica . . . . .	15
2.3.1. Fotocatálisis . . . . .	15
2.3.2. Región de Schotky y Resonancia Plasmónica de Superficie . . . . .	19
2.3.3. Perovskitas . . . . .	21
2.4. Síntesis de Materiales Fotoactivos . . . . .	22
2.4.1. Sol-gel por Citratos Metálicos . . . . .	22
2.5. Caracterización de Materiales . . . . .	25

2.5.1.	Propiedades Cristalinas . . . . .	25
2.5.1.1.	Difracción de Rayos-X por Polvos . . . . .	25
2.5.1.2.	Micro-Raman . . . . .	27
2.5.2.	Composición y Morfología . . . . .	27
2.5.2.1.	Fluorescencia de Rayos-X . . . . .	27
2.5.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	28
2.5.3.	Propiedades Ópticas . . . . .	28
2.5.3.1.	Espectroscopia de Uv-Vis . . . . .	28
2.6.	Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	30
2.7.	Fotoreactores . . . . .	33
<b>3.</b>	<b>Metodología</b>	<b>35</b>
3.1.	Síntesis de Materiales . . . . .	37
3.1.1.	Perovskita $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . . . . .	37
3.1.2.	Nanopartículas de Oro . . . . .	38
3.2.	Caracterización de Materiales . . . . .	38
3.2.1.	Análisis Termogravimétrico . . . . .	38
3.2.2.	Difracción de Rayos-X . . . . .	38
3.2.3.	Espectroscopia Uv-Vis . . . . .	39
3.2.4.	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	39
3.2.5.	Fluorescencia de Rayos-X . . . . .	39
3.2.6.	Microscopía Raman . . . . .	39
3.3.	Cálculos por DFT . . . . .	39
3.4.	Evaluación Fotocatalítica . . . . .	40
3.4.1.	Reactor Tipo <i>Batch</i> . . . . .	40
3.4.2.	Reactor de Flujo Continuo Tipo <i>Vortex</i> . . . . .	41
3.4.3.	Condiciones de la Cromatografía de Gases . . . . .	42
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>45</b>
4.1.	Proceso de Síntesis de $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	47
4.2.	Propiedades del Sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . . . . .	50
4.2.1.	Fluorescencia y Difracción de Rayos-X . . . . .	50
4.2.2.	Espectroscopia Raman . . . . .	52
4.2.3.	Morfología . . . . .	52
4.2.4.	Espectroscopia UV-Vis . . . . .	55
4.3.	Propiedades del Sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs . . . . .	56
4.3.1.	Fluorescencia y Difracción de Rayos-X . . . . .	56
4.3.2.	Espectroscopia Raman . . . . .	57
4.3.3.	Morfología . . . . .	58
4.3.4.	Espectroscopia Uv-Vis . . . . .	60
4.4.	Cálculos Teóricos del Sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . . . . .	61
4.5.	Producción de Metanol . . . . .	67
4.5.1.	Reactor Tipo <i>Batch</i> . . . . .	67
4.5.2.	Reactor Tipo <i>Vortex</i> . . . . .	71
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>

Referencias	89
Apéndice A. Diseño por Algoritmos Genéticos	91
Apéndice B. Dinámica de Fluidos Computacional	93
Apéndice C. Caracterización de la Lámpara CMH	95
Apéndice D. Curva de Calibración de Metanol	97
Apéndice E. Resultados de Optimización del Reactor Vortex	99
Apéndice F. Cálculo de la relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$	103



# Lista de Figuras

2.1. Estructura de la molécula de CO <sub>2</sub> . . . . .	13
2.2. Rutas propuestas de conversión de CO <sub>2</sub> a CO, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub> y otros hidrocarburos . . . . .	14
2.3. Espectro de Irradiancia Solar . . . . .	15
2.4. Diagrama esquemático de la generación del par hueco-electrón . . . . .	16
2.5. Posición de la banda de valencia y conducción de algunos Titanatos . . . . .	17
2.6. Diagrama esquemático del potencial $G$ en el proceso de fotocatalisis . . . . .	18
2.7. Dinámica del plasmón . . . . .	20
2.8. Descripción esquemática del desplazamiento de la nube electrónica bajo el efecto de una onda electromagnética . . . . .	21
2.9. Región de Schottky . . . . .	21
2.10. Estructura de la Perovskita . . . . .	22
2.11. Método de Pechini . . . . .	25
3.1. Esquemático del Reactor <i>Batch</i> . . . . .	41
3.2. Esquemático del Reactor <i>Vortex</i> . . . . .	42
4.1. Análisis DTGA y DRX del DOE . . . . .	47
4.2. Difractograma del DOE, <i>gel</i> calcinado a 450° y 610° . . . . .	48
4.3. Resultados de Rietveld para el DOE . . . . .	49
4.4. Diagrama de síntesis por <i>sol-gel</i> para el sistema SrTi <sub>(1-x)</sub> M <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	50
4.5. DRX de SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	51
4.6. Resultados de Rietveld para el dopaje con Fe . . . . .	52
4.7. Espectro Raman de SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	53
4.8. SEM SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> a x5k . . . . .	54
4.9. SEM SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> a x50k . . . . .	54
4.10. Comparación del espectro de Uv-Vis . . . . .	55
4.11. DRX de SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	57
4.12. Resultados de Rietveld del sistema SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> -AuNPs . . . . .	57
4.13. Espectro Raman de SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	58
4.14. SEM SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> a x5k . . . . .	59
4.15. SEM SrTi <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> a x5k . . . . .	59
4.16. Comparación del espectro de Uv-Vis NP soportadas . . . . .	60
4.17. Comparación del valor Band-Gap para el sistema con y sin AuNPs . . . . .	61
4.18. Supercelda utilizada para los cálculos . . . . .	62

4.19. Camino de alta simetría . . . . .	62
4.20. Diagrama de bandas y DOS del nivel $x = 0.000$ . . . . .	63
4.22. Separación energética de los orbitales $d$ del catión . . . . .	63
4.21. Diagrama de bandas y DOS del nivel $x = 0.125$ . . . . .	64
4.23. Diagrama de bandas y DOS del nivel $x = 0.250$ . . . . .	64
4.24. Diagrama de bandas y DOS del nivel $x = 0.500$ . . . . .	65
4.25. Niveles energéticos que añade el dopaje con Fe a la perovskita $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	66
4.26. Cromatogramas de $\text{SrTiO}_3$ con y sin AuNPs . . . . .	67
4.27. Cromatogramas de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , $x = 0.125$ , con y sin AuNPs . . . . .	68
4.28. Cromatogramas de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , $x = 0.250$ , con y sin AuNPs . . . . .	69
4.29. Cromatogramas de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , $x = 0.500$ , con y sin AuNPs . . . . .	69
4.30. Comparación de producción de Metanol, con el reactor tipo Batch . . . . .	70
4.31. Esquema de Reducción y Oxidación . . . . .	71
4.32. Cromatogramas de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , $x = 0.125$ , con AuNPs, Reactor Vortex . . . . .	71
C.1. Espectro de la lámpara CMH . . . . .	95
D.1. Curva de calibración de Metanol . . . . .	98
E.1. Partes principales del reactor Vortex . . . . .	99
E.2. Variables de diseño del reactor Vortex . . . . .	100
E.3. Comportamiento de la función objetivo en el proceso de optimización . . . . .	101
E.4. Distribución del tiempo de residencia . . . . .	102
E.5. Comparación de la Intensidad de turbulencia . . . . .	102

# Lista de Tablas

3.1. Factores y niveles del DOE . . . . .	37
3.2. Tabla de experimentos del DOE . . . . .	37
3.3. Pseudopotenciales utilizados . . . . .	40
3.4. Características de la Columna Capilar . . . . .	42
3.5. Condiciones del estudio por Cromatografía de Gases . . . . .	43
4.1. Resultados del análisis Rietveld del DOE . . . . .	49
4.2. XRF para los sistemas dopados con Fe . . . . .	50
4.3. Resultados del análisis Rietveld de los sistemas dopados con Fe . . . . .	51
4.4. Asignación de las ramas fonónicas para los materiales sintetizados $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ s . . . . .	53
4.5. Tamaños de partícula por SEM del sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . . . . .	55
4.6. Band-gap obtenido por Tauc-plot del sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . . . . .	56
4.7. XRF para los sistemas dopados con Fe y AuNPs . . . . .	56
4.8. Resultados del análisis Rietveld del sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs . . . . .	56
4.9. Comparación del valor Band-Gap para el sistema con y sin AuNPs . . . . .	60
4.10. Comparación de valores de Band-gap del sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ teóricos y experimentales . . . . .	66
D.1. Soluciones analizadas para la curva de calibración de Metanol . . . . .	97
E.1. Valores límites de las variables de diseño del reactor Vortex . . . . .	100
E.2. Variables de diseño del reactor Vortex optimizadas . . . . .	101



# Abreviaciones

AC	Ácido Cítrico
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
AuNPs	Nanopartículas de Oro
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
C1	Especies químicas que poseen un átomo de carbono
C2	Especies químicas que poseen dos átomos de carbono
CFD	Dinámica de Fluidos Computacional
CG	Cromatografía de Gases
CMH	Cerámico de Halogenuro Metálico
DF	Funcionales de la Densidad
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
DFT+U	Teoría de Funcionales de la Densidad usando el Parámetro de Hubbard
DOE	Diseño de Experimentos
DRX	Difracción de Rayos-X
DTGA	Análisis Termogravimétrico Diferencial
EG	Etilenglicol
FT	Fischer-Tropsch
GA	Algoritmos Genéticos
GGA	Funcionales semi-locales de Gradiente Generalizado
GS	Estado Fundamental
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
IPCC	Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático
LDA	Aproximación de Densidad Local
LSPR	Resonancia Plasmónica Localizada de Superficie
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía
MeOH	Metanol
NP	Nanopartícula
NPs	Nanopartículas
PBE	Perfew-Bruke-Enzerhof
PDF	Archivo de Difracción por Polvos
PEG	Polietilenglicol

redox	Reacciones de oxidación-reducción
RWGS	Desplazamiento inverso del gas de agua
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SHE	Electrodo Estándar de Hidrógeno
SPB	Banda del Plasmón de Superficie
syn-gas	Gas de síntesis
TGA	Análisis Termogravimétrico
TTIP	Isopropóxido de Titanio (IV)
UV	Ultravioleta
Uv-Vis	Ultravioleta Visible

# Símbolos

$\Delta G_{IT}$	Diferencia energética de los cuasi niveles de Fermi
$\Delta G_{pc}$	Trabajo químico real en el proceso de fotocátalisis
$\Delta Q_{pc}$	Pérdida real de energía por calor en el proceso de fotocátalisis
$\epsilon$	Constante dieléctrica; Estado energético; Microesfuerzo
$\epsilon_m$	Constante dieléctrica del medio
$\Gamma$	Punto de alta simetría (000)
$\lambda$	Longitud de onda de la radiación electromagnética
$\nu$	Frecuencia del Fotón
$\omega$	Frecuencia de la onda electromagnética
$\omega_p$	Frecuencia del plasma del metal en bulto
$\Psi$	Función de onda
$\sigma$	Desviación estándar
$\tau$	Tiempo de relajación
$a$	Parámetro de red
$d$	Distancia interplanar
$e$	Carga del electrón
$e^-$	Electrón
$E^0$	Potencial con respecto a SHE
$E^n$	Patrón cristalino
$E_{BC}$	Energía del mínimo de la banda de conducción
$E_{BV}$	Energía del máximo de la banda de valencia
$E_{ox}$	Energía de oxidación
$E_{pc}$	Energía de activación real en el proceso de fotocátalisis
$E_{red}$	Energía de reducción
$E_f$	Energía de Fermi
$E_g$	Energía del Band Gap
$e_g$	Orbitales $d_{z^2}$ y $d_{x^2-y^2}$
$E_n$	Energía del n-ésimo nivel
$\vec{E}$	Campo eléctrico
$F_n$	Nivel de Fermi de los electrones
$F_p$	Nivel de Fermi de los huecos
$G$	Energía de Gibbs
$G_{act,pc}$	Energía de Gibbs del estado de transición en el proceso de fotocátalisis

$h$	Constante de Planck
H	Hamiltoniano
$h^+$	Hueco
h-e	par hueco-electrón
$I$	Intensidad luminosa
$k$	Constante de reacción
M	Punto de alta simetría ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ )
$m_e^*$	Masa efectiva del electrón
$n$	Densidad de electrones
$N_A$	Número de Avogadro
$N_C$	Densidad de estados cerca del mínimo de la banda de conducción
$N_V$	Densidad de estados cerca del máximo de la banda de valencia
$p$	Densidad de huecos; Momento lineal
R	Constante de los gases ideales; Radio de la nanopartícula; Grupo orgánico;
	Punto de alta simetría ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ )
$\vec{R}_{j0}$	Posición de equilibrio del j-ésimo ion
$R_{wp}$	Ponderación de los residuos del perfil
$\vec{r}_j$	Posición de j-ésimo electrón
S	Entropía
T	Temperatura; Energía cinética
$t$	Tiempo
$t_{2g}$	Orbitales $d_{xy}$ , $d_{xz}$ y $d_{yz}$
$\vec{t}$	Vector de traslación
U	Energía Interna; Parámetro de Hubbard
V	Potencial
W	Función de Trabajo
$x$	Porcentaje de dopaje con Fe
X	Punto de alta simetría ( $\frac{1}{2}00$ )
Z	Número atómico

## Prefacio

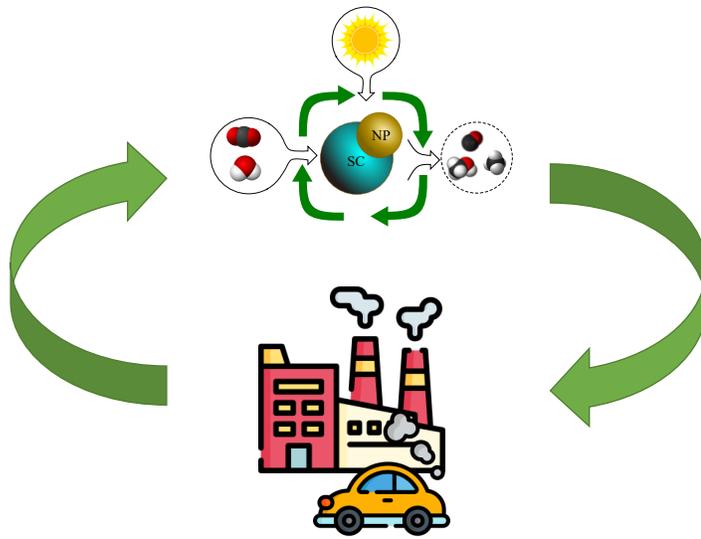
Gran parte de las innovaciones tecnológicas y los desarrollos científicos de la humanidad se han llevado a cabo gracias a las luchas sociales y al uso de los recursos naturales que el planeta tierra ha podido proveer. Sin embargo, la explotación desmedida de los recursos naturales y la mala distribución de la riqueza, generan problemas severos de contaminación y ponen diariamente en riesgo la vida de muchas personas y especies alrededor del mundo. El trabajo que aquí se presenta pretende aportar a la solución del problema de contaminación que provoca la explotación de uno de los recursos naturales más importantes de la sociedad actual, los combustibles fósiles.

El uso y refinamiento de los combustibles fósiles genera desechos contaminantes, entre los más importantes está la molécula de  $\text{CO}_2$ . La liberación de  $\text{CO}_2$  en grandes cantidades hacia la atmósfera, produce problemas ecológicos a nivel global y de salud en las grandes urbes. La eliminación del uso de estos combustibles para la generación de energía se ha convertido en una opción generalizada para la erradicación de sustancias contaminantes, donde las tecnologías verdes, como la energía eólica o los paneles solares, representan una respuesta al problema de contaminación y generación de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, muchas de las comodidades y productos que consumimos a diario como detergentes, medicamentos, electrónicos e incluso nuestra propia comida necesitan de sustancias químicas que obtenemos directamente de la refinación del petróleo y otros combustibles fósiles. Es así, como muchas de las actividades o procesos que rigen nuestra vida diaria tienen un impacto en la cantidad de contaminantes generados y desechados al medio ambiente.

Plantear un modelo de economía verde, donde los desechos generados por cualquier actividad económica puedan ser reutilizados como materia prima, se traduce en una alternativa real para combatir los problemas de contaminación actuales. De esta forma, se ha planteado como objetivo de este trabajo el desarrollo e implementación de un sistema capaz de utilizar  $\text{CO}_2$ , que es uno de los gases contaminantes mayormente producidos por la actividad humana, y convertirlo en productos químicos de valor agregado, siguiendo así la actual iniciativa global para la captura y reutilización de esta molécula.

El trabajo ataca dos problemas principales. El primero se relaciona con el desarrollo de materiales fotoactivos capaces de adsorber las sustancias reactivas,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , para la creación de productos químicos usando como fuente de energía principal la radiación solar, estos materiales están basados en óxidos metálicos conocidos como perovskita, específicamente, la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , a la cual se le soportan nanopartículas de oro para estudiar su efecto en términos fotocatalíticos. Estos materiales son analizados y caracterizados tanto experimentalmente como teóricamente a partir del uso de la teoría de Funcionales de la Densidad, obteniendo así sus propiedades físicas y fisicoquímicas de los diferentes materiales sintetizados. El segundo se centra en el desarrollo y estudio de fotoreactores donde el material fotoactivo pueda trabajar y ser explorado.







# Introducción



## 1.1. Motivación

Durante el siglo XIX y finales del siglo XX, los sectores civiles, comerciales y de defensa de las naciones más avanzadas industrialmente, comenzaron a enfrentarse a una serie de problemas ambientales derivados de los desechos químicos que generaban. La contaminación de mantos acuíferos, la toxicidad del aire y la contaminación de suelos para el cultivo son algunos de los retos que tenían que ser superados. En las últimas décadas del siglo XX los problemas relacionados con el control de residuos contaminantes fueron prioridad para la comunidad internacional, lo que permitió el desarrollo de nuevas tecnologías para combatir el impacto de desechos químicos generados por la actividad humana. Avances en bioquímica y métodos fisicoquímicos para la caracterización y eliminación de compuestos químicos peligrosos dieron paso al tratamiento moderno de desechos químicos [1].

Actualmente la actividad humana ha alcanzado la capacidad de alterar la temperatura global como consecuencia de la explotación sin medida de fuentes de energía no renovables y actividades productivas no controladas [2, 3, 4]. El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) estima que limitar el calentamiento global a  $1.5^{\circ}\text{C}$  por encima de niveles pre-industriales (1850-1900) reducirá el impacto a ecosistemas, salud humana y bienestar. Sin embargo este objetivo requiere de reducciones ambiciosas en las emisiones de gases de efecto invernadero, estimando una reducción del 49 % para 2030 con respecto a lo generado en 2017, logrando emisiones netas de cero en 2050 [5]. Solo en 2019 el 33 %, del total de gases antropogénicos de efecto invernadero, derivaron del sector energético, el 24 % de actividades industriales, el 22 % del sector forestal, de agricultura y el uso de suelos, el 15 % del sector de transporte y el 6 % en vivienda e infraestructura [6]. La reducción de emisiones por parte de cada sector económico es necesario para alcanzar los objetivos planteados por el IPCC, estrategias como la reforestación, manejo sostenible de suelo, rediseño de viviendas e infraestructura, redes de transporte público y sistemas de almacenamiento masivo de energía, son requeridas para controlar el aumento de temperatura [7].

Si bien, existen diversas propuestas para crear fuentes de energías renovables, basadas en energía solar, eólica, de biomasa, entre otras, más del 60 % de la energía producida a nivel global proviene de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y carbón [8]. De igual manera, muchos procesos de manufactura, además de la agricultura, necesitan sustancias químicas, como el metanol, amoníaco, etileno, olefinas y aromáticos, que solo pueden obtenerse a partir de la refinación del petróleo y otros combustibles fósiles [7, 9]. La quema, refinación y uso de productos químicos derivados de los combustibles fósiles, generan gases de efecto invernadero, donde más del 75 % de la concentración total de estos gases antropogénicos corresponde al  $\text{CO}_2$  [10, 3, 6]. Se han logrado muchos avances con respecto a la mitigación de  $\text{CO}_2$ , desde su captura y almacenamiento, como su reutilización y conversión a productos químicos [11]. La reutilización de  $\text{CO}_2$  para la generación de sustancias químicas se puede llevar a cabo por diferentes métodos como lo son la electroquímica, la catálisis tradicional y procesos biológicos [12, 13, 14, 15]. La reutilización de  $\text{CO}_2$  no es una idea nueva, existen procesos que fueron desarrollados en el siglo XIX como el de Solvay para la producción de ácido salicílico y la producción de urea, o la generación de amoníaco a partir del proceso de Bosch-Meiser usando como reactivo el  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, todos los procesos anteriormente descritos, requieren de un consumo considerable de energía y fuentes abundantes de hidrógeno, lo cual resulta en un alto costo de operación [16, 17]. El reto actual es encontrar nuevos materiales que utilicen al  $\text{CO}_2$  como materia prima y la transformen de manera selectiva y que sea

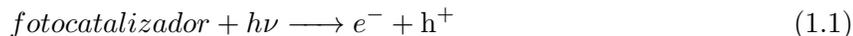
económicamente viable.

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Fotocatálisis

El uso de la luz solar como fuente de energía en reacciones químicas representa una ventaja desde el punto de vista de almacenamiento de energía por periodos de tiempo largos [18, 19], los materiales responsables de utilizar luz como fuente de energía para generar procesos catalíticos son llamados *fotocatalizadores*. La conversión de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos es uno de los pasos hacia adelante de la fotocatálisis. De los productos más comunes obtenidos a partir de la transformación de CO<sub>2</sub> se encuentran el metano, metanol, formaldehído, ácido fórmico y gas de síntesis (syn-gas), dichas transformaciones son energeticamente costosas puesto que son reacciones químicas no espontáneas y endergónicas [20]

Son cuatro los pasos principales para promover reacciones de oxidación y/o reducción empleando materiales fotocatalíticos, el primero consiste en la absorción de fotones incidentes, los cuales poseen la energía suficiente para generar el par hueco-electrón (h-e), para generar el par h-e se requiere que la energía del fotón incidente en el material supere la energía de la brecha energética del material,  $h\nu > E_g$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón y  $E_g$  es la energía de la brecha energética del fotocatalizador, Ec. 1.1; el segundo consiste en la separación del par hueco-electrón y su transporte a la superficie del material; el tercero tiene que ver con la transferencia, ya sea del electrón o del hueco hacia alguna molécula adsorbida en la superficie del fotocatalizador; y el cuarto paso se relaciona con la transferencia de los productos obtenidos lejos de la superficie del fotocatalizador [21]. Cada uno de estos pasos presenta su dificultad desde el punto de vista ingenieril, desde la modificación de propiedades eléctricas, evaluación de propiedades químicas, hasta la implementación de reactores que permitan su uso [22, 23, 24, 25, 26]. Un fotocatalizador ideal debe poder ser utilizado a presión atmosférica y temperatura ambiente, debe de ser económicamente y ambientalmente viable, no tóxico, y además debe de tener la capacidad de trabajar en la mayor región del espectro de irradiancia solar.



Existen varios materiales fotocatalíticos que son ampliamente utilizados para la reducción de CO<sub>2</sub> y su hidrogenación, de los más importantes son los óxidos metálicos como In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27, 28], TiO<sub>2</sub> [29, 30] y los óxidos metálicos conocidos como perovskita [31, 32]. Estos óxidos metálicos, que poseen propiedades semiconductoras, son utilizados en fotocatálisis, pues son capaces de iniciar reacciones de reducción y/o oxidación a través de la generación de pares hueco-electrón. De las muchas dificultades que se pueden presentar al implementar estos materiales en procesos fotocatalíticos, se pueden nombrar las dos más significativas [33, 34]. La primera tiene que ver con la recombinación del par hueco-electrón, este proceso de recombinación es altamente probable debido a la naturaleza Browniana de la difusión del par hueco-electrón en la matriz del material, inhibiendo su transporte a la superficie del catalizador, lo que es causante de una baja eficiencia fotocatalítica. El segundo refiere a las propiedades ópticas que presentan algunos materiales fotocatalíticos de alto desempeño [35, 36] como el ZnO, TiO<sub>2</sub> y SrTiO<sub>3</sub>, al contar con una brecha energética (Band-Gap)

alta, permitiéndoles absorber solamente fotones en la región del Ultravioleta ( $< 400$  nm). Para este tipo de materiales se tiende a usar luz artificial, la cual consume electricidad, convirtiéndolos en materiales menos atractivos para su aplicación.

### 1.2.2. Catálisis Fotoplasmónica

El término *Fotocatálisis Plasmónica* fue acuñado por Awazu *et. al.* [37], y se refiere a la dispersión de metales nobles nanoparticulados en su mayoría Au, Ag y Cu, en materiales semiconductores fotocatalíticos [38, 39, 32]. Dada la sinergia entre el plasmón generado por parte de las nanopartículas metálicas y el par hueco-electrón producido por el material semiconductor, en este trabajo se hace el uso del nombre *Catálisis Fotoplasmónica* para acentuar la parte colaborativa de estos dos materiales. En comparación con el semiconductor fotocatalítico, los catalizadores fotoplasmónicos disponen de dos características importantes, una unión de Schottky y una *Resonancia Plasmónica Localizada de Superficie* (LSPR por sus siglas en inglés), cada característica trae diferentes beneficios al proceso de fotocatalisis.

La unión de Schottky, que resulta del contacto entre un metal noble y un semiconductor, genera un campo eléctrico cerca de la interfase semiconductor/metal [34, 40]. Esta región cargada obliga a los electrones y huecos, creados cerca o en la región cargada, a dispersarse en diferentes direcciones, mientras que la parte metálica provee de un camino para la transferencia de cargas, y su superficie actúa como una *trampa* de cargas permitiendo la generación de más sitios activos para la fotocatalisis, mitigando la recombinación del par hueco-electrón y aumentando la eficiencia fotocatalítica [41].

La LSPR puede entenderse como una oscilación de los electrones libres del metal consistente con la fase del campo eléctrico de la luz. La longitud de onda de resonancia puede ser ajustada a través del tamaño, forma de la nanopartícula, y medio que la rodea [42, 43]. La LSPR también es responsable de la creación de campos eléctricos locales, los cuales pueden excitar más electrones y huecos en el fotocatalizador, de igual forma el campo eléctrico generado puede polarizar moléculas no polares, lo que ayuda a mejorar su absorción [44]. La energía aportada a la nanopartícula a través del fenómeno de LSPR puede disiparse en forma de calor, aumentando la temperatura localmente, lo que puede ayudar a la transferencia de masa y a la velocidad de reacción.

Uno de los sistemas más estudiados para la conversión de  $\text{CO}_2$ , bajo el esquema de la fotocatalisis plasmónica es el de Au-TiO<sub>2</sub> [22], y existe un avance significativo para los materiales como Au-g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> y Au-ZnO [45, 46]. La presencia de las nanopartículas de Au (AuNPs) en estos materiales, incrementa considerablemente su actividad fotocatalítica hasta 29 veces más en el caso de Au-TiO<sub>2</sub> comparado con el TiO<sub>2</sub> sin AuNPs [47]. Así mismo, se pueden encontrar diversos trabajos que omiten el uso de materiales semiconductores, usando directamente nanopartículas metálicas para la conversión de  $\text{CO}_2$ , aumentando su eficiencia hasta en un 30% comparado con su uso como termocatalizadores [48, 49]. Las AuNPs, son utilizadas ampliamente debido a su gran estabilidad química y su capacidad de absorber luz en la región visible del espectro.

### 1.2.3. La Perovskita SrTiO<sub>3</sub>

El compuesto SrTiO<sub>3</sub> que pertenece a la familia de los óxidos de perovskita es un material semiconductor de banda indirecta con un valor de brecha energética (Band-Gap) de 3.25 eV [50],

y es capaz de mantener sus propiedades eléctricas y ópticas hasta los 350°C [51], sufre un cambio de estructura cúbica a tetragonal a temperaturas menores a -168°C [52]. Debido a sus propiedades semiconductoras, estabilidad térmica y estabilidad química en medios ácidos y básicos [53, 54, 55], la perovskita SrTiO<sub>3</sub> se ha convertido en un material atractivo para aplicaciones en electrónica y fotocatalisis. Sin embargo, su elevado valor de Band-Gap no le permite aprovechar la mayor parte del espectro de irradiancia solar. Una de las características más atractivas de los óxidos de perovskita es la facilidad con la que se pueden modificar sus propiedades físicas y químicas a través de la sustitución de alguno de sus cationes o por vacancias de oxígeno. Existen trabajos sobre el dopaje de la perovskita SrTiO<sub>3</sub> con diferentes iones, como Cr [56], La [57], Ru [58] y Ni [59], con el fin de modificar su valor de Band-Gap y sus propiedades de adsorción. Debido a la gran eficiencia a la hidrogenación de CO<sub>2</sub> que poseen algunos óxidos de hierro, como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [60, 61], existen varios trabajos que abordan el dopaje de la perovskita SrTiO<sub>3</sub> con átomos de Fe, para la obtención de biodiesel [62], hidrocarburos que poseen un solo carbono [63] y la disociación de H<sub>2</sub>O [64]. Sin embargo, la influencia de los átomos de Fe en la perovskita SrTiO<sub>3</sub> no queda clara, a pesar de existir varios estudios teóricos y experimentales [65, 66, 67, 68, 69].

Tradicionalmente la preparación de materiales sólidos, como los catalizadores y fotocatalizadores empleados para la generación de combustibles verdes y reducción de CO<sub>2</sub>, se han basado en el método de estado-sólido, donde la temperatura empleada para la difusión de un material en otro supera los 1000°C. Este tipo de procesos requieren grandes cantidades de energía y tiempo, y el control de la morfología final y pureza es difícil de lograr [70]. El proceso de *sol-gel* elude la difusión que existe en el método de estado-sólido, puesto que se centra en generar una fase precursora donde los metales involucrados en el material final se encuentren distribuidos homogéneamente en una matriz polimérica. De las ventajas que ofrece el proceso de *sol-gel* se incluyen una temperatura de calcinación menor, comparada con el proceso de estado-sólido, un control importante en el tamaño, forma y estructura final del material, aunado a una gran versatilidad para generar materiales en forma de películas, cerámicos densos, materiales nanoestructurados, fibras, aerogeles y xerogeles [71, 72]. De igual manera el proceso de *sol-gel* puede trabajar conjuntamente con otros métodos de síntesis como lo son los procesos solvo-termales e hidro-termales [73, 74, 75].

Existen numerosos trabajos que involucran la síntesis del sistema SrTiO<sub>3</sub> [76, 77, 78], en busca de una mejora en la reducción del costo energético en su preparación, sin embargo, no logran reducir la temperatura de formación por debajo de los 800°C y no aseguran la formación de nanopartículas menores a 90 nm [79, 80]. En 1998 Kakihana *et al.* [81] estudiaron la formación de SrTiO<sub>3</sub> por el método de Pechini, usando como solvente Etilenglicol. En su trabajo la temperatura de calcinación encontrada no pasaba los 500°C y aseguraba la formación de la perovskita sin otras fases involucradas. Sin embargo, la influencia del Ácido Cítrico y del Etilenglicol en la pureza y cristalinidad del material se desconoce.

#### 1.2.4. Economía del Metanol

La conversión de CO<sub>2</sub> a metanol es uno de los métodos más prometedores para reducir su emisión a la atmósfera. Este es un tema de vanguardia desde el punto de vista catalítico y fotocatalítico, la selectividad y eficiencia catalítica son dos temas centrales en el diseño de catalizadores y fotocatalizadores [82]. El metanol (CH<sub>3</sub>OH) es una de las moléculas más significativas, en términos de su impacto en procesos químicos, pues puede ser empleada como reactivo para la síntesis de hi-

drocarburos. Actualmente, el metanol constituye la materia prima para casi un tercio de todos los productos químicos generados [83]. Muchos de estos productos son utilizados para la obtención de polímeros, fertilizantes, medicinas, pinturas, entre otros. Así mismo, el metanol puede ser utilizado como combustible directamente o ser convertido a biodiesel u otros combustibles [84]. Tradicionalmente, la obtención de metanol se da a partir de la reformación de gas natural ( $\text{CH}_4$ ) con vapor, generando (syn-gas) el cual se transforma a metanol [85]. Este proceso necesita grandes cantidades de energía. En el concepto de *la Economía del Metanol*, nombre acuñado por el ganador del premio Nobel de Química George Olah, sugiere el uso de metanol y dimetil éter como materias primas para la producción de combustibles e hidrocarburos utilizados en la industria química. El metanol y el dimetil éter pueden ser obtenidos a partir de la utilización de  $\text{CO}_2$ , el cual puede provenir de una fuente de desechos [86]. Para que una conversión catalítica o fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  a metanol logre la neutralidad de carbono o incluso en un negativo de carbono se tienen que satisfacer tres criterios. (1) La fuente de  $\text{CO}_2$  debe ser de la captura directa en el aire o de desechos industriales; (2) la fuente de  $\text{H}_2$  debe provenir de la electrólisis del agua haciendo uso de energías renovables; (3) el proceso catalítico o fotocatalítico debe ser promovido a partir de fuentes renovables de energía [84]. El criterio (2) puede extenderse a sistemas fotocatalíticos que generen  $\text{H}_2$  o  $\text{H}^+$  directamente del  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.2.5. Fotoreactores

Además del material fotocatalítico necesario para llevar a cabo la conversión de  $\text{CO}_2$ , el diseño y caracterización de reactores que aumenten la eficiencia del sistema son parte necesaria para llevar a buen término la conversión de  $\text{CO}_2$  a otros productos con valor agregado. Los fotoreactores son contenedores donde los reactivos, el fotocatalizador y los fotones incidentes entrarán en contacto para generar los productos. Existen dos parámetros claves que determinan el tipo de fotoreactores utilizados para la reducción de  $\text{CO}_2$ , las fases que se encuentran en el reactor y el modo de operación. La primera tiene que ver con el estado físico del catalizador y de los reactivos, ya sea sólido-gas, sólido-líquido, sólido-gas-líquido, mientras que la segunda se relaciona a si el reactor es tipo *batch*, *semi-batch* o *continuo* [87]. A pesar de que en la actualidad existen estudios y desarrollos en la obtención de fotocatalizadores eficientes y estables [88, 89, 32], pocos son los trabajos que se centran en la ingeniería de la reacción, así como las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción, y el diseño de fotoreactores [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97]. Por lo que también es un factor importante a tomar en cuenta.

## 1.3. Planteamiento del Problema

Varias son las dificultades que se presentan a la hora de hablar de fotocatalisis para la reducción de  $\text{CO}_2$ . Cuatro de las problemáticas fundamentales a resolver son la baja eficiencia fotocatalítica, selectividad, estabilidad química y la falta de una respuesta eficiente al rango de luz visible. Dependiendo de la estructura electrónica del material fotocatalítico, y de la energía de los fotones incidentes, se espera la generación de pares h-e, los cuales tienen que trasladarse a la superficie del fotocatalizador para migrar a una molécula adsorbida y propiciar reacciones de óxido-reducción (redox). En un material semiconductor, como la perovsita  $\text{SrTiO}_3$ , la migración de huecos y electrones tiene un carácter Browniano, aumentando la probabilidad de recombinación, lo que dificulta

su transporte a la superficie. La selectividad del fotocatalizador hacia especies C1 (que contienen un solo carbono como el metanol) o C2 (que contienen dos carbonos) está íntimamente relacionada con fenómenos de superficie, la determinación de planos cristalinos y energías superficiales que otorguen selectividad al sistema son necesarios. La estabilidad química del fotocatalizador depende del medio donde este actúe y la composición del material. El material  $\text{SrTiO}_3$  posee un valor de brecha energética de 3.25 eV lo que no le permite aprovechar la mayor cantidad de radiación proveniente del sol, el dopaje con otros iones como el Fe pueden modificar sus propiedades ópticas y mejorar su desempeño como material fotocatalítico. De igual manera, el soporte de nanopartículas metálicas como el Au a la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  pueden aumentar su actividad fotocatalítica en la reducción de  $\text{CO}_2$ .

## 1.4. Hipótesis y Objetivos

**Hipótesis:** La incorporación de nanopartículas de Au (AuNPs) a la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , junto con el dopaje con átomos de Fe, modificarán las propiedades electrónicas del catalizador haciéndolo más activo bajo la incidencia de radiación electromagnética en rango de luz visible para la obtención de moléculas tipo C1 como el metanol o C2, usando como reactivos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Objetivo General:** Estudio y evaluación fotocatalítica del material fotoactivo  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs, donde  $x \in [0.000, 0.125, 0.250, 0.500]$ , para la generación de moléculas tipo C1 o C2 a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Objetivos Específicos.

- Establecer una metodología experimental para la síntesis de la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , donde  $x \in [0.000, 0.125, 0.250, 0.500]$ .
- Establecer una metodología experimental para la incorporación de nanopartículas de oro en la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .
- Evaluación de propiedades ópticas del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  y  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNP.
- Diseño y construcción del fotoreactor.
- Evaluación Fotocatalítica del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNP.

## 1.5. Estructura del Trabajo

En este trabajo se realiza el estudio del proceso de síntesis de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  usando el método de *sol-gel*, y propone una metodología sobre el dopaje de la perovskita con diferentes iones. La influencia del dopaje con iones de Fe se estudia ampliamente por métodos de caracterización como difracción de Rayos-X, microscopía electrónica, espectroscopia de Uv-Vis, fluorescencia de Rayos-X y espectroscopía micro-Raman. Así mismo, se realizaron estudios teóricos utilizando la metodología DFT+U con el fin de profundizar en el entendimiento fundamental sobre la modificación de sus propiedades electrónicas por el efecto de la incorporación de átomos de Fe en la red cristalina de

la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ . Así mismo, se implementó un proceso de optimización metaheurístico para el diseño y la optimización de un reactor tipo Vortex.

En el Capítulo 2 se abordan los fenómenos que tienen que ver con la fotocatalisis plasmónica, se explica la fotocatalisis desde el punto de vista de transferencia de portadores de cargas y desde el punto de vista termodinámico. También se exponen fenómenos como la resonancia plasmónica de superficie y la región de Schottky, así como su influencia en el proceso fotocatalítico. Se discute también sobre las características estructurales más importantes de las perovskitas y la influencia que puede tener el dopar diferentes sitios. En el Capítulo 2 también se puede encontrar el fundamento del proceso de *sol-gel* y la modificación realizada al método de síntesis propuesto por Pechini. Así mismo, se describen las técnicas de caracterización implementadas en este trabajo.

El Capítulo 3 describe a detalle el proceso de síntesis de los materiales fotocatalíticos, así como su caracterización. De igual manera se describen los equipos utilizados en los métodos de caracterización así como las condiciones que fueron implementadas en los diferentes análisis. La parte final del Capítulo 3 aborda la metodología puesta en marcha para la evaluación fotocatalítica, tanto para la implementación del reactor Batch como del reactor Vortex, así como también las condiciones de la cromatografía.

El Capítulo 4 está dedicado a la exposición de resultados y su discusión, comenzando por el estudio del proceso de síntesis de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , para continuar con las propiedades de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  y su dopaje con iones de Fe(III). A continuación, se procede al estudio teórico sobre la influencia del dopaje con iones de Fe. También en este capítulo se pueden encontrar las propiedades de los sistemas sintetizados cuando se incorporan nanopartículas de Au. El Capítulo 4 finaliza con la exposición de los resultados de actividad fotocatalítica donde se discuten las diferencias entre los materiales sintetizados.

El Capítulo 5 se centra en las conclusiones, y conecta todos los resultados obtenidos en este trabajo. De igual manera se proponen trabajos a futuro para la continuación de esta investigación.

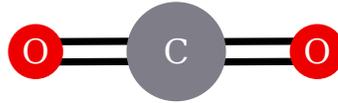


# Marco Teórico



## 2.1. Conversión de CO<sub>2</sub>

La molécula de CO<sub>2</sub>, es una molécula no polar y está formada por dos átomos oxígeno enlazados a un átomo de carbono de forma lineal, Figura 2.1. El átomo de carbono comparte dos electrones con cada oxígeno, lo que resulta en la generación de una molécula estable. La estabilidad de la molécula de CO<sub>2</sub> se puede entender a partir de su energía libre de formación, esta es un indicador de la energía necesaria para juntar los dos átomos de oxígeno con el átomo de carbono. En el caso del CO<sub>2</sub>, su energía libre de formación es de -394 kJ/mol, el que este valor sea negativo indica que el CO<sub>2</sub> tiende a existir como molécula y no como átomos aislados, si la energía libre de formación fuera positiva indicaría que es necesario un aporte energético para generar CO<sub>2</sub>. Si bien, la molécula de CO<sub>2</sub> tiende a generarse fácilmente, también significa que es difícil de romper. Esta estabilidad le impide a la molécula de CO<sub>2</sub> participar en reacciones químicas, convirtiéndola en un reactivo difícil de utilizar. Esta dificultad se puede superar haciendo uso de catalizadores, los cuales permiten llevar a cabo reacciones químicas que en condiciones normales no se lograrían. La conversión de CO<sub>2</sub> bajo el esquema de los catalizadores tradicionales, hacen uso de quema de combustibles fósiles como fuente de energía, por lo que liberan gases de efecto invernadero. Una de las alternativas es sustituir estas fuentes de energía por la fuente de energía principal para la tierra, el sol. Estos catalizadores que aprovechan la radiación electromagnética para llevar a cabo reacciones químicas son llamados fotocatalizadores.



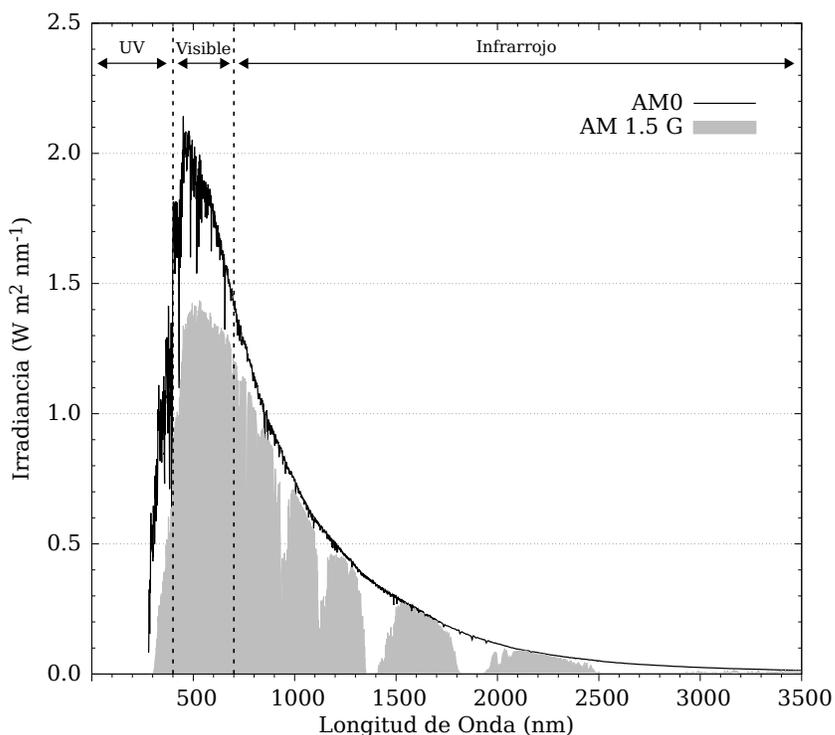
**Figura 2.1:** Estructura de la molécula de CO<sub>2</sub>.

La reducción de CO<sub>2</sub> por electroquímica a través de catálisis heterogénea, se relaciona con la interacción de la molécula de CO<sub>2</sub> con los electrones y protones generados. El proceso de reacción puede necesitar de 2, 4, 6 y 8 electrones para generar CO/HCOOH, HCHO, CH<sub>2</sub>OH, y CH<sub>4</sub>, respectivamente. Las reacciones 2.1-2.6 indican los productos que se pueden dar a través del proceso de electroquímica, el valor de  $E^0$  indica el potencial con respecto al Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés) [98]. Estos valores pueden ser utilizados como referencia en el proceso fotocatalítico, donde se pueden generar electrones y protones a través de la interacción del material semiconductor con la luz.





de incidencia del sol con respecto al instrumento de medición, Figura 2.3 [100]. En la irradiancia medida cerca de la superficie terrestre (AM 1.5 G), 1.0 *sol* equivale a 100.0 mW cm<sup>2</sup>. Existen tres regiones importantes en el espectro de irradiancia solar, la región de Ultravioleta (UV) que abarca desde los 10 nm a 400 nm, la región Visible que abarca desde los 400 nm a 700 nm y la región del infrarrojo que abarca desde los 700 nm a 1 mm. El 51 % de la irradiancia se encuentra en la región del Infrarrojo, 37% en la región del Visible y 12% en la región del Ultravioleta. Si bien la mayor parte de la irradiancia está en la región del Infrarrojo, los fotones de esta región no poseen la energía necesaria para dar lugar a los procesos fotocatalíticos. Es en la región del Visible y UV donde los fotones disponen de la energía necesaria para lograr establecer procesos fotocatalíticos. Como el porcentaje de irradiancia en la región UV es relativamente pequeña, muchos trabajos se centran en la utilización de la región Visible del espectro de irradiancia solar [101, 102, 103].



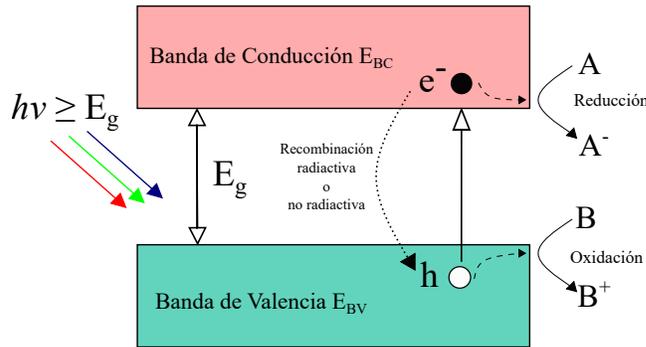
**Figura 2.3:** Espectro de Irradiancia Solar: en negro la Irradiancia fuera de la atmósfera terrestre, en gris la Irradiancia cerca de la superficie terrestre.

## 2.3. Catálisis Fotoplasmaónica

### 2.3.1. Fotocatálisis

El proceso de fotocatalisis se basa en la generación y utilización de electrones y huecos, los cuales pueden dar lugar a reacciones de reducción u oxidación. En un material semiconductor es posible excitar electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), esta generación del par electrón-hueco se puede dar a través de la interacción del semiconductor con la luz, Fig. 2.4, el

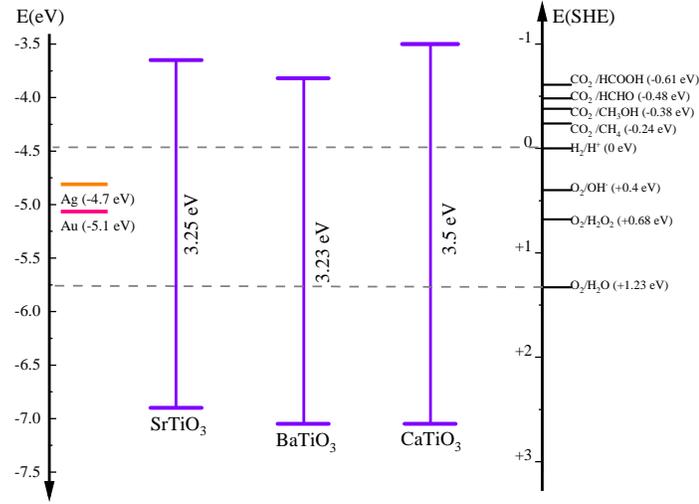
fotón que incide con el material semiconductor debe poseer una energía mayor o igual que la brecha energética del material ( $E_g$ ),  $h\nu \geq E_g$ . El valor de  $h\nu$  representa la energía del fotón incidente,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia del fotón.  $E_g$  se forma de la separación que existe entre el máximo de BV,  $E_{BV}$ , y el mínimo de la BC,  $E_{BC}$ , los valores intermedios representan estados energéticos que no pueden ser ocupados por los electrones. Cuando un electrón es excitado y transferido a la BC deja un estado desocupado que puede tratarse como una partícula con carga positiva llamada hueco, estos electrones y huecos generados pueden desplazarse a la superficie del semiconductor y ser utilizados por moléculas aceptoras, ya sea para iniciar una reacción de reducción,  $A + e^- \longrightarrow A^-$ , u oxidación  $B + h^+ \longrightarrow B^+$ , Fig. 2.4. Si la energía del fotón es mucho mayor que  $E_g$  el electrón y el hueco pueden transferirse a estados energéticos más bajos,  $E'_{BC}$  y  $E'_{BV}$ , de forma radiactiva o no radiactiva. Es necesario que los niveles energéticos desocupados en la molécula a reducir sean menores o iguales que  $E_{BC}$  para que ocurra una transferencia de carga ( $e^-$ ),  $E_{BC} \geq E'_{BC} \geq E_{red}$ . Así mismo, la molécula a oxidar necesita contar con estados energéticos ocupados más altos o iguales que  $E_{BV}$  con el fin de que se genere la transferencia de carga ( $h^+$ ),  $E_{ox} \geq E'_{BV} \geq E_{BV}$  [44, 104].



**Figura 2.4:** Diagrama esquemático de la generación del par hueco-electrón y su utilización en reacciones de reducción y oxidación.

La posición de las bandas de algunos Titanatos se expone en la Figura 2.5 [105, 106], esta incluye también la función de trabajo de Au y Ag. El eje vertical de la parte izquierda representa la energía en eV con respecto al vacío. En el lado derecho se indican las posiciones de algunos niveles de potencial para algunos grupos redox. En reacciones electroquímicas es conveniente expresar el nivel de potencial relativo al electrodo estándar de Hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés). En este caso SHE es el nivel de potencial absoluto de una media celda redox  $2H^+_{(aq)} + 2e^- \longleftrightarrow H_{2(gas)}$ , el cual se encuentra a -4.44 eV con respecto al nivel de vacío (0 V), la conversión entre los ejes de la Figura 2.5 es  $E(SHE) = -4.44 - E(eV)$ .

Desde el punto de termodinámico, la fotocatalisis ocurre de manera irreversible en condiciones isotérmicas e isobáricas, en estas condiciones la energía de Gibbs ( $G$ ) es la más adecuada para su descripción termodinámica. El potencial termodinámico  $G$  decrece hasta alcanzar un mínimo en el estado de equilibrio. La transmisión electrónica de la BV a la BC coloca al semiconductor en un estado de no equilibrio. Los estados excitados mantendrán un valor más alto en  $G$  que el estado basal debido a la generación de portadores de carga  $e^-$  y  $h^+$ . A continuación se describe el proceso de fotocatalisis desde el punto de vista termodinámico, descrito por Liu *et. al.* [107].



**Figura 2.5:** Posición de la banda de valencia y conducción de algunos Titanatos, se incluye el valor de la función de trabajo de algunos metales nobles, y los potenciales electroquímicos de algunos grupos redox.

En un semiconductor, la diferencia entre el valor de  $G$  en el estado excitado y en el estado basal,  $\Delta G_{IT}$ , corresponde a la separación de los cuasi niveles de Fermi, Ec. 2.7, donde  $F_n$  y  $F_p$  corresponden a los cuasi niveles de Fermi de los electrones y huecos respectivamente,  $E_g$  es el valor de Band-Gap,  $T$  es la temperatura en grados Kelvin,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $n$  y  $p$  corresponden a las densidad de electrones y huecos respectivamente,  $N_c$  y  $N_v$  es la densidad de estados cerca del mínimo de la BC y cerca del máximo de la BV respectivamente y  $N_A$  es la constante de Avogadro.

$$\Delta G_{IT} = -N_A |F_n - F_p| = -N_A E_g + RT \ln \frac{N_c N_v}{np} \quad (2.7)$$

Bajo la incidencia de luz,  $\Delta G_{IT}$  es negativa, este lleva a los electrones excitados a transferirse de la BC a la BV, lo cual induce un efecto fotocatalítico. Esto significa que  $\Delta G_{IT}$  es la fuerza termodinámica de la fotocatalisis, y el valor de  $G$  del estado excitado del semiconductor es el potencial termodinámico.

La energía interna,  $\Delta U$ , corresponde al producto de  $N_A$  y  $E_g$  y representa la energía disponible de electrones y huecos. Esta energía puede ser transferida como trabajo químico, que en este caso estará dado por  $\Delta G_{IT}$  y disipación de calor, determinada por  $T\Delta S$ , Ec. 2.8.

$$\Delta U = \Delta G_{IT} + T\Delta S \quad (2.8)$$

Si se compara las Ec. 2.7 y 2.8, se puede concluir que el término  $T\Delta S$  corresponde a:

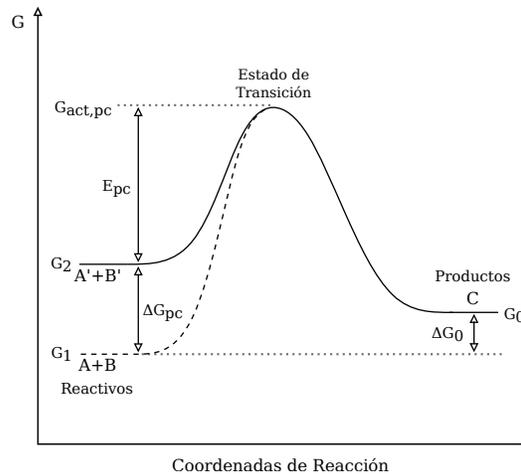
$$T\Delta S = RT \ln \frac{N_c N_v}{np} \quad (2.9)$$

Como la fotocatalisis es un proceso irreversible, el trabajo químico real,  $|\Delta G_{pc}|$ , es menor que  $|\Delta G_{IT}|$ , y la perdida real de energía por calor,  $|\Delta Q_{pc}|$  es mayor que  $T\Delta S$ . Por lo tanto, el cambio en energía interna puede describirse a partir de la Ec. 2.10.

$$\Delta U = \Delta G_{pc} + \Delta Q_{pc} \quad (2.10)$$

La densidad de cargas  $n$  y  $p$  incrementan con la intensidad de la luz,  $I$ , la Ec. 2.9 indica que  $T$  e  $I$  tienen un efecto opuesto en  $|\Delta G_{IT}|$ . Por lo tanto, es razonable asumir que  $T$  e  $I$  tienen un efecto opuesto en  $\Delta G_{pc}$  y  $\Delta Q_{pc}$ .

Tomando en cuenta el carácter irreversible de la fotocatalisis, se puede proponer una representación gráfica del potencial  $G$ , Figura 2.6. La energía  $\Delta G_{pc}$  de la Ec. 2.10 se transfiere a los reactivos y promueve su posición inicial en  $G$ , cambiándola de  $G_1$  a  $G_2$ ; esto abre nuevos caminos de reacción tanto para reacciones exotérmicas o endergónicas. En el caso de reacciones energónicas, como en la disociación de  $H_2O$  y reducción de  $CO_2$ , cuando  $G_2$  es mayor que el valor de  $G$  en el estado final,  $G_0$ , la reacción se vuelve viable desde el punto de vista termodinámico, donde una parte de  $\Delta G_{pc}$  se almacena en enlaces químicos. La transferencia de energía  $\Delta G_{pc}$  a los reactivos depende del mecanismo microscópico de la transferencia de los electrones.



**Figura 2.6:** Diagrama esquemático del potencial  $G$  para una reacción endergónica en el proceso de fotocatalisis.

El estado inicial en la fotocatalisis incluye a los reactivos y al semiconductor en su estado excitado, por su parte el estado final está conformado por los productos y el semiconductor en equilibrio térmico. La dependencia de la luz y la temperatura puede describirse a través de la constante de reacción,  $k$ , por el modelo de Arrhenius, Ec. 2.11,  $E_{pc}$  es la energía de activación real de la fotocatalisis,  $k_0$  depende de las vibraciones térmicas de los reactivos y no depende de la luz. La diferencia entre  $G_{act,pc}$  y  $G_2$  corresponde a  $E_{pc}$ .

$$k = k_0 \exp - \frac{E_{pc}}{RT} \quad (2.11)$$

Si se asume que la reacción fotocatalítica procede de manera reversible, la Ec. 2.11 puede expresarse como la Ec. 2.12. El valor real de  $k$  es menor que lo descrito en la Ec. 2.12 debido al carácter irreversible del proceso de fotocátalisis.

$$k = k_0 \frac{np}{N_c N_V} \exp \frac{-(G_{act,pc} - G_1 - N_A E_g)}{RT} \quad (2.12)$$

De acuerdo a la Ec. 2.12,  $k$  es proporcional a  $n$  y  $p$ , como lo descrito bajo el esquema de transferencia de cargas en la Fig. 2.4. Con base en lo establecido en la Fig. 2.6 y en la Ec. 2.7 se puede expresar a  $E_{pc}$  en términos de  $I$  y de  $T$ , 2.13. La cinética en la fotocátalisis es diferente de la termocatálisis puesto que  $E_{pc}$  decrece con  $I$  y aumenta con  $T$ .

$$E_{pc}(I, T) = G_{act,pc} - G_1 - N_A E_g + RT \ln \frac{N_c N_V}{np} \quad (2.13)$$

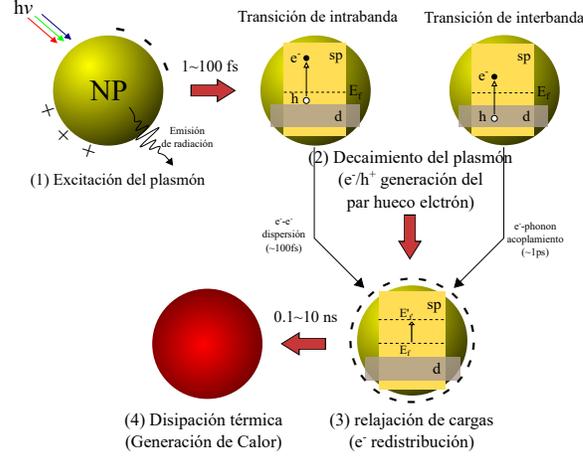
En este esquema energético se muestra que la actividad fotocatalítico puede aumentar al incrementar  $G_2$  y disminuyendo  $G_{act,pc}$ , Fig 2.6. Inhibir la recombinación del par hueco-electrón o aumentar la intensidad de la luz incrementa la actividad fotocatalítica.  $G_{act,pc}$  puede cambiar a través de la modificación de la superficie del fotocatalizador.

### 2.3.2. Región de Schotky y Resonancia Plasmónica de Superficie

Las nanopartículas (NPs) se definen como partículas compuestas por cierto número de átomos en el rango de  $3 \cdot 10^7$  [108]. Debido a su tamaño poseen propiedades que no corresponden a las encontradas en moléculas o materiales densos. La banda del plasmón de superficie (por sus siglas en inglés SPB) es una banda grande e intensa que se observa en la absorción de luz en el rango del Uv-Vis para NPs mayores a 2 nm. La dinámica del proceso de excitación/relajación del plasmón en una nano partícula metálica sigue cuatro pasos principales, Figura 2.7: (1) la radiación electromagnética excita el plasmón generando un momento dipolar; (2) el decaimiento de la oscilación plasmónica por interbanda o intrabanda; (3) distribución de los electrones excitados en la superficie de la NP; (4) dispersión electrón-fonón y fonón-fonón en forma de vibraciones en la red, estas vibraciones de la red pueden aumentar localmente la temperatura.

En el paso (1) de la dinámica del plasmón, las nanopartículas interactúan con la luz incidente para un dominio especial de frecuencias, esta característica macroscópica puede entenderse a partir de la resonancia de los electrones de conducción de la nanopartícula con el campo eléctrico de la radiación electromagnética, Figura 2.8, esto se refiere a un desplazamiento de la nube electrónica de la nanopartícula bajo el efecto de la onda electromagnética, a este fenómeno se le conoce como Resonancia Plasmónica de Superficie (LSPR por sus siglas en inglés ) Figura 2.8. Esta resonancia depende de la frecuencia de la radiación electromagnética, la constante dieléctrica del material y de su tamaño.[42, 109, 44].

En dispersiones diluidas de NPs, las propiedades ópticas de NPs esféricas metálicas pueden ser descritas a través de la teoría de Mie. El coeficiente de extinción indica qué tanto absorbe o refleja radiación electromagnética un material. Si se supone una onda electromagnética plana ( $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ ), el coeficiente de extinción se puede expresar a través de la Ec. 2.14, donde  $R$  indica el radio de



**Figura 2.7:** Dinámica del plasmón.

la NPs,  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material,  $\epsilon$ , que depende de frecuencia,  $\omega$ , de la radiación electromagnética:  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ .

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{2/3}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.14)$$

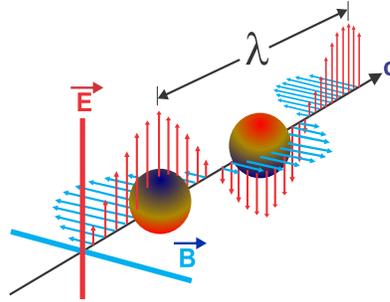
Si el denominador de la Ec. 2.14 tiende a cero, se obtiene el máximo de absorción, por lo tanto:

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m. \quad (2.15)$$

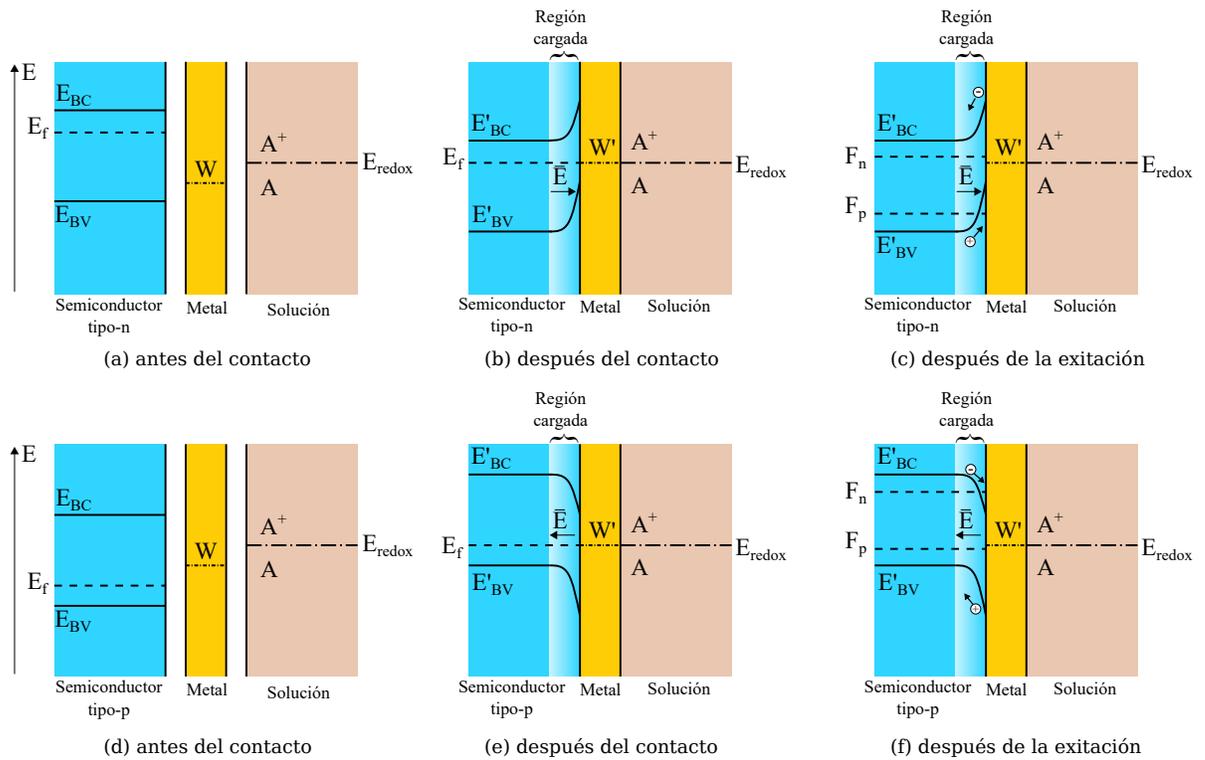
Haciendo uso de la Ec. 2.15 se puede determinar la frecuencia de resonancia plasmónica  $\omega_{LSPR}$ , Ec. 2.16, donde  $\tau$  es el tiempo de relajación del electrón libre,  $\omega_p$  es la frecuencia del plasma del metal en bulto dada por  $\omega_p = \sqrt{ne^2/\epsilon_0 m_e^*}$ ,  $n$  es la densidad electrónica y  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón.

$$\omega_{LSPR} = \omega_p \left( \frac{1}{1 + 2\epsilon_m} - \frac{1}{\omega_p^2 \tau^2} \right)^{1/2} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} \quad (2.16)$$

La interacción entre un material semiconductor y un metal genera una región eléctricamente cargada llamada región de Schottky, Figura 2.9. Antes del contacto entre el semiconductor, el metal y la molécula absorbida, la energía  $E_f$ , la función de trabajo del metal  $W$  y la energía  $E_{redox}$  del último orbital desocupado (LUMO) de la molécula adsorbida pueden ser diferentes. Una vez que entren en contacto, las energías  $E_f, W$  y  $E_{redox}$  encontrarán un punto de equilibrio, modificando localmente los estados energéticos del semiconductor. El contacto entre el semiconductor-metal genera una región cargada, conocida como región de Schottky. Una vez generado el par h-e, se crean cuasi-niveles de Fermi,  $F_n$  y  $F_p$ , los cuales fuerzan a la recombinación del par, sin embargo la región cargada obliga a los huecos y electrones a trasladarse en diferentes direcciones, este fenómeno puede incrementar el tiempo de combinación.



**Figura 2.8:** Descripción esquemática del desplazamiento de la nube electrónica bajo el efecto de una onda electromagnética, las zonas rojas indican mayor densidad de cargas negativas.

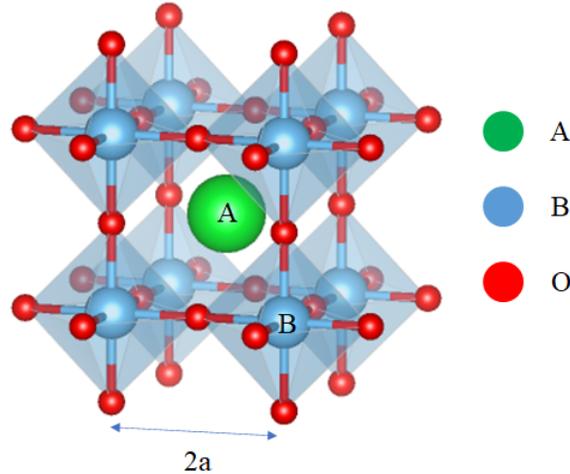


**Figura 2.9:** Formación de la región de Schottky para semiconductores tipo n y p. Diagrama modificado de las figuras 5 y 7 de [110].

### 2.3.3. Perovskitas

El nombre *perovskita* es usado para referirse a cualquier miembro de la vasta familia de compuestos que tienen por fórmula química  $ABX_3$ , donde A y B son cationes y X es algún anión. Los compuestos por fórmula química  $ABO_3$ , donde O denota oxígeno y B un metal de transición, atañe a una subclase de óxidos metálicos de transición que pertenecen a la familia de las perovskitas. Muchas perovskitas poseen redes cristalinas cúbicas, pero pueden cambiar de fase a temperaturas relativamente bajas. [111]

Las propiedades eléctricas de las perovskitas pueden ser alteradas de manera controlada por la sustitución de los iones A y B, o al cambiar su estequiometría ideal. La estructura cristalina para el caso de los óxidos de perovskita, con fórmula química  $ABO_3$ , pertenece al sistema cúbico simple ( $O_h^1, Pm\bar{3}m$ ) con cinco átomos por celda unitaria, Figura 2.10. Para la mayoría de los óxidos de perovskita su constante de red,  $2a$ , es cercana a los 4 Å. [112].



**Figura 2.10:** Estructura cristalina de los óxidos de perovskita con fórmula química  $ABO_3$  por celda unitaria.

El catión B es un ion de algún metal de transición como Ti, Ni, Fe, Co o Mn, este se encuentra en el centro de un octaedro formado por oxígenos. El sitio B tienen un grupo puntual de simetría cúbico ( $O_h$ ). El catión A puede ser un ion metálico monovalente, divalente o trivalente como K, Na, Li; Sr, Ba, Ca; o La, Pr, Nd. El ion A se encuentra rodeado por doce oxígenos equidistantes. El sitio A también pertenece a grupo puntual  $O_h$ . La mayoría de las propiedades eléctricas de las perovskitas son definidas por hibridaciones de los orbitales  $p$  del oxígeno y orbitales  $d$  del metal de transición, el catión en el sitio B muchas veces es omitido puesto que su orbital  $s$  es mucho más energético, sin embargo no quiere decir que no tenga influencia en las propiedades eléctricas ya que estas pueden verse afectadas por la carga y tamaño del catión.

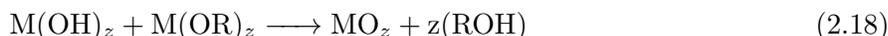
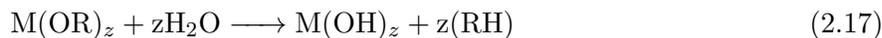
Los oxígenos no se encuentran en un sitio con grupo puntual cúbico, se encuentran en un grupo  $D_{4h}$ . Los ejes B-O tienen una simetría cuádruple, donde se encuentran varios planos de reflexión. El sitio B experimenta un campo ligado tipo cúbico lo que genera una degeneración quintuple de las energías de los orbitales  $d$ . Los oxígenos experimentan un campo ligado tipo axial, que separa a las energías de los orbitales  $2p$  en dos grupos.

## 2.4. Síntesis de Materiales Fotoactivos

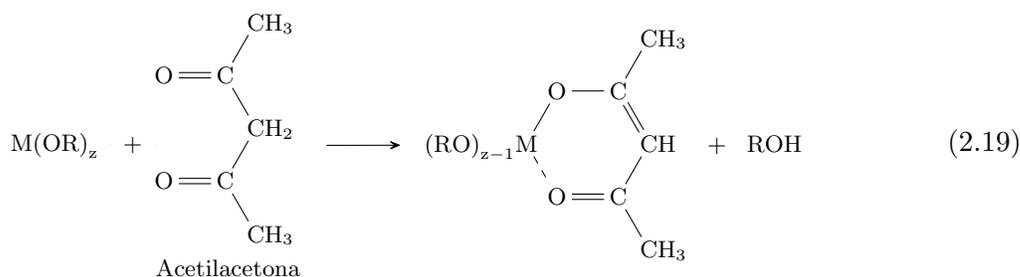
### 2.4.1. Sol-gel por Citratos Metálicos

Los compuestos más utilizados para la síntesis de materiales cerámicos por el método de *sol-gel* son los alcóxidos metálicos. Estos compuestos de tipo  $M(OR)_z$ , donde  $M$  denota un metal,  $R$  un grupo orgánico y  $z$  el estado de oxidación del metal, son en su mayoría bases fuertes y se vuelven

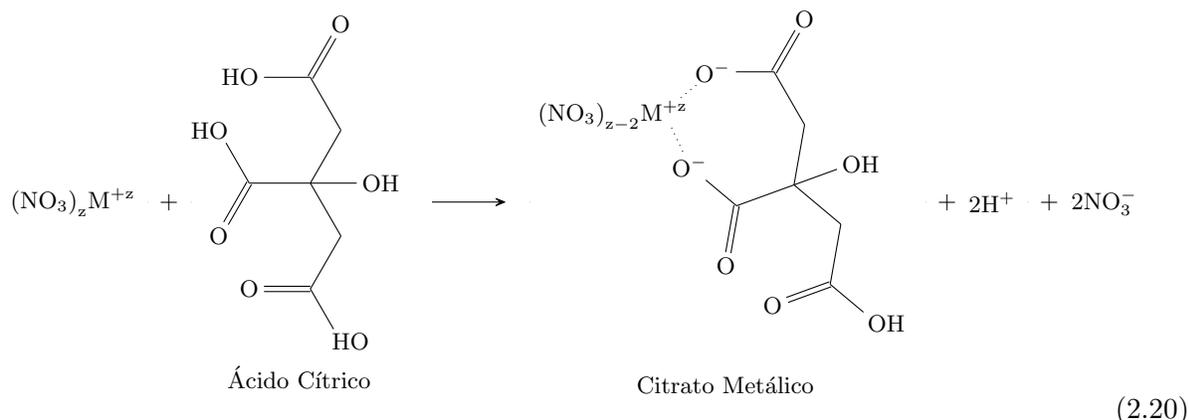
poco estables en solventes próticos como el agua, promoviendo una reacción de hidrólisis, eq.(2.17), y condensación, eq.(2.18). Para metales coordinativamente saturados la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos,  $M(OR)_z$ , corresponde a la sustitución nucleofílica de ligandos  $R$  por especies con grupos hidroxilos,  $-OH$  [113].



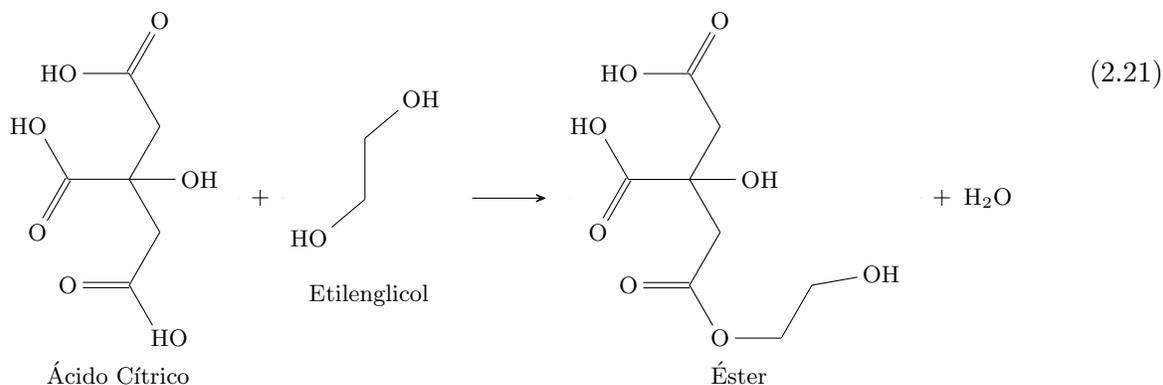
La mayoría de los alcóxidos son altamente reactivos frente a la hidrólisis y condensación, esta reactividad propicia la precipitación de óxidos de forma no controlada. Para afrontar este problema es común el uso de un agente químico acomplejante. La gran electronegatividad del oxígeno ( $\chi_O = 3.5$ ) produce un enlace  $M-OR$  altamente polar, y el átomo metálico es propenso a reactivos nucleofílicos, así, los alcóxidos reaccionan a ligandos hidroxilados, como ácidos carboxílicos o  $\beta$ -dicetonas, dando como resultado especies  $M(OR)_{z-n}(OR')_n$  eq.(2.19). Este tipo de alcóxidos acomplejados son usualmente menos sensitivos a la hidrólisis, por tanto, aditivos acomplejantes son usados frecuentemente para estabilizar alcóxidos que son altamente reactivos.



El método de *sol-gel* tradicional, donde el uso de alcóxidos es el tema central, presenta varios problemas, no solo por su inestabilidad en solventes polares, también existen metales que no pueden formar alcóxidos. Debido a las bondades del proceso de *sol-gel* han surgido alternativas haciendo uso de sales en lugar de alcóxidos, siendo los nitratos las sales más utilizadas como proveedoras de iones metálicos. La química es diferente pero la meta es la misma: la formación controlada de óxidos metálicos u otras estructuras cerámicas a partir de precursores en soluciones homogéneas [114]. La estrategia se basa en el uso de moléculas pequeñas que actúan como agentes quelantes una vez disuelta la sal. Una de las moléculas más usadas es el *ácido cítrico* (AC), un ácido triprótico débil que tiene tres grupos carboxilos, los cuales son capaces de desprotonar e interactuar con el ion metálico, promoviendo la generación de citratos metálicos, eq. (2.20). Estos citratos interactuarán a partir de enlaces intermoleculares, generando así un *gel*.



El método de Pechini, nombrado así por el autor original de la patente [115], va un paso más adelante, haciendo uso de ligandos quelantes en los primeros pasos del proceso de *sol-gel* por citratos metálicos. De esta manera, la mezcla se convierte en una red polimérica covalente, en contraste con la red de enlaces intermoleculares generados por el proceso de *sol-gel* por citratos metálicos. Esta red covalente retrasa la descomposición térmica de la matriz orgánica con el fin de generar control en el crecimiento del cerámico. La reacción clave en el método de Pechini es la esterificación entre el citrato metálico y el *Etilenglicol* (EG), eq. (2.21).



En el método de Pechini una sal metálica es disuelta en agua junto con el AC y el EG para formar una solución homogénea (*sol*) precursora que contiene a los citratos metálicos, la solución es calentada para iniciar el proceso de poli-esterificación entre el citrato y el EG, formando así una red covalente, el *gel*. Una vez obtenido el *gel* este puede utilizarse para la generación de cerámicos densos, sistemas nanoestructurados, películas, entre otros. Para fibras y películas también es posible usar el *sol* directamente. La Figura (2.11) muestra el proceso utilizado en la síntesis por el método de Pechini. Es importante señalar que con el método de *sol-gel* es posible generar materiales poli-metálicos, donde dos o más cationes se encuentren en el material, de igual forma el método facilita el dopaje por sustitución de uno o más cationes.

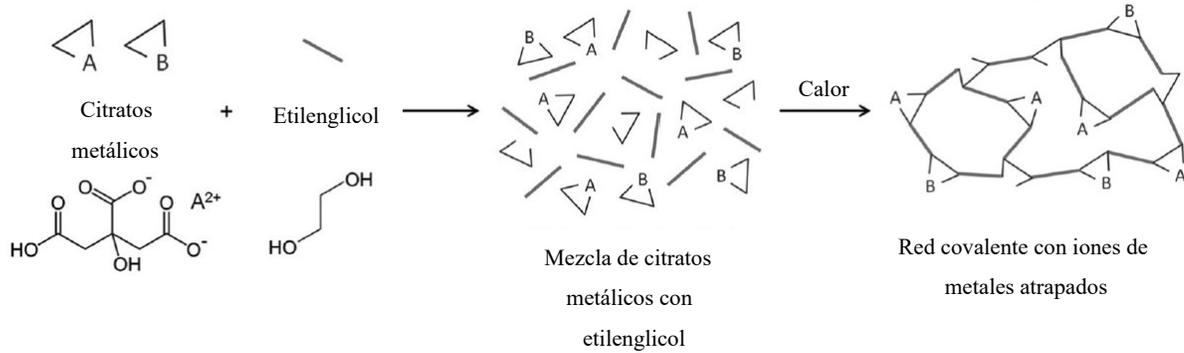


Figura 2.11: Método de Pechini. Figura modificada de [114]

## 2.5. Caracterización de Materiales

### 2.5.1. Propiedades Cristalinas

#### 2.5.1.1. Difracción de Rayos-X por Polvos

Un objeto en el *espacio puntual* de  $n$ -dimensiones  $E^n$  es llamado *patrón cristalográfico* de  $n$ -dimensiones, o de manera corta *patrón cristalino*, si además de sus operaciones de simetría existen  $n$  vectores de traslación  $\vec{t}_1, \dots, \vec{t}_n$  los cuales son linealmente independientes y poseen una magnitud  $|\vec{t}_i| > 0$  a excepción de  $\vec{0}$ . Si se habla del espacio puntual  $E^n$  con  $1 < n \leq 3$  para la definición de patrón cristalino, es común no referirse a él como patrón cristalino y llamarlo *estructura cristalina* [116]. Un cristal ideal se construye a partir de repeticiones infinitas de un grupo idéntico de átomos a través de la estructura cristalina. De los métodos más utilizados para el estudio sistemático de cristales están la Difracción de Rayos-X y la Microscopía Electrónica de Transmisión.

La Difracción de Rayos-X (DRX) se ha convertido en una poderosa herramienta para estudios cuantitativos, como lo son el tamaño de cristalito y su forma, orientación cristalina, esfuerzos en la red y estructura cristalina; y cualitativos como composición y cristalinidad [117]. La difracción de Rayos-X es un fenómeno en el cual los átomos de un cristal, debido a su espaciado uniforme, pueden generar un patrón de interferencia de las ondas de Rayos-X incidentes. Los planos atómicos del cristal actúan sobre los Rayos-X incidentes de la misma manera que una rejilla para un haz de luz.

Por simplicidad el modelo de Thomson es utilizado para describir el fenómeno de dispersión de Rayos-X. En este modelo los electrones que son excitados con el haz de Rayos-X se comportan como un dipolo de Hertz, y oscilan a la misma frecuencia que el haz incidente, y por tanto el proceso de dispersión es elástico, dicho dipolo se convierte en una fuente de radiación [118]. Es de esta manera que la dispersión del haz depende directamente de la estructura electrónica del material. El estudio de patrones de interferencia, llamados *patrones de difracción*, se rigen por las hipótesis postuladas por von Laue y por tanto de la estructura cristalina del sólido. De acuerdo a las predicciones teóricas hechas por von Laue [119] la difracción de Rayos-X es consecuencia de la periodicidad presentada en los materiales cristalinos, de esta manera Bragg pudo determinar el espaciado entre planos del cristal, eq.(2.22) a partir de su patrón de difracción [120], donde  $d$  es la distancia interplanar,

$\theta$  es el ángulo de incidencia del haz en el plano analizado (*ángulo de Bragg*),  $n \in \mathbb{Z}_{>0}$  y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.22)$$

Una muestra en polvo consiste en un número enorme de pequeños cristales de un tamaño en el orden de  $10^{-3}$  cm o menor, con una orientación completamente aleatoria. Para cualquier grupo de planos con un espaciamiento  $d(hkl)$ , donde  $hkl$  denotan los índices de Miller, existen muchos cristales orientados de tal manera que pueden satisfacer la eq. (2.22). Los patrones de difracción por polvos pueden ser registrados por una película fotográfica o contadores [118]. De los equipos más comunes para el análisis por Rayos-X se encuentran los difractómetros con una disposición entre la fuente de Rayos-X, la muestra y el detector llamada de *Bragg-Brentano*.

El tamaño de cristalito puede ser determinado a partir del patrón de Difracción por Rayos-X, para esto se ocupan modelos que permitan conocer los esfuerzos dentro de la red, para modelos que asumen un comportamiento isotópico tanto para los esfuerzos como para el tamaño de cristalito se encuentran el método de *Debye-Scherrer*, *Williamson-Hall* y *Size-Strain Plot*. el modelo más popular para determinar esfuerzos y tamaño de cristalito, considerándolos de manera anisotrópica, se encuentra en *Las Reglas de Popa*. Estos modelos son empleados para determinar tamaños de cristalito y esfuerzos en la red, y pueden ser utilizados por el refinamiento por *Rietveld*. En este trabajo se hace uso del modelo de *Las Reglas de Popa* [121].

En el método de *Rietveld* (llamado así en honor a M. Rietveld que compartió de manera gratuita su código de refinamiento), el refinamiento por mínimos cuadrados es llevado a cabo de manera iterativa hasta obtener un ajuste entre el patrón de difracción y el modelo que describe la estructura cristalina estudiada [122]. El modelo implementado por Rietveld toma en cuenta no solo la estructura cristalina sino también efectos ópticos de la difracción, factores del instrumento, entre otras características de la muestra. La cantidad a minimizar en el refinamiento por mínimos cuadrados es el de los residuos  $S_y$ , de acuerdo a la eq. (2.23):

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.23)$$

donde

- $w_i = 1/y_i$ .
- $y_i$ : es la intensidad observada en el i-ésimo paso de la medición.
- $y_{ci}$ : es la intensidad calculada para el i-ésimo paso de la medición.

De manera típica, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad,  $y_i$ , observada en el patrón de difracción. Las intensidades calculadas,  $y_{ci}$ , son determinadas a partir de los valores de  $|F_K|^2$  obtenidos a través del modelo cristalino, sumando las contribuciones calculadas en un intervalo cercano a  $y_{ci}$  y el fondo, de acuerdo a la eq. (2.24):

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.24)$$

donde

- $s$  es el factor de escalamiento.
- $K$  representa los índices de Miller  $hkl$  para una reflexión de Bragg.
- $L_K$  contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.
- $\phi$  es la función del perfil de reflexión.
- $P_K$  es la función de orientación preferencial.
- $A$  es el factor de absorción.
- $F_K$  es el factor de la estructura para la  $K$ -ésima reflexión de Bragg.
- $y_{bi}$  es la intensidad del fondo para el  $i$ -ésimo paso.

### 2.5.1.2. Micro-Raman

La perovskita  $\text{SrTiO}_3$  a temperatura ambiente posee una estructura cúbica con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  y su celda unitaria contiene cinco átomos, cada uno localizado en un punto de simetría de inversión, Figura 2.10. En el centro de la primera zona Brillouin, los 15 grados de libertad forman un modo acústico triplemente degenerado  $T_{1u}$ , junto con tres modos ópticos  $T_{1u}$  y un modo óptico  $T_{2u}$ , ambos triplemente degenerados. En su fase cúbica ninguno de los modos  $T_{1u}$  y  $T_{2u}$  son activos en Raman, por lo tanto procesos Raman de primer orden no pueden ser observados, esto debido a que los vectores de onda de los fotones incidentes son pequeños comparados con el ancho de la primera zona de Brillouin, obligando así a que el vector de onda del fonon sea pequeño, con el fin de conservar el momento. Sin embargo, los procesos Raman de segundo orden sí pueden ser generados y observados, estos procesos involucran la creación o destrucción de dos fonones, los cuales están disponibles para satisfacer la conservación del momento. Los fonones utilizados en los procesos de segundo orden pueden generarse en cualquier parte de la primera zona de Brillouin, siempre y cuando la suma de sus vectores de onda sean de aproximadamente cero, esta libertad de generación crea un espectro continuo y no discreto como lo esperado para procesos Raman de primer orden [123, 124, 125].

## 2.5.2. Composición y Morfología

### 2.5.2.1. Fluorescencia de Rayos-X

Cuando un material es irradiado por electrones o Rayos-X de energía suficiente, el material puede emitir Rayos-X propios de su composición química. En 1913 Moseley [126] encontró que el espectro generado para cada elemento es único y que consiste de muy pocas franjas; de igual manera, logró distinguir entre las series  $K$  y  $L$  que corresponden a las capas de los orbitales atómicos que están relacionadas con los números cuánticos principales. Mosley encontró una relación simple entre la longitud de onda de las líneas espectrales y el número atómico del elemento que emite la radiación, que fue usada por Bohr para establecer su modelo atómico, eq (2.25), donde  $a$  y  $b$  dependen del tipo de serie a analizar. Para la serie  $K$ ,  $a = \sqrt{\frac{3Rc}{4}}$  y  $b = 1$ , mientras que para la serie  $L$ ,  $a = \sqrt{\frac{5Rc}{36}}$ , y  $b = 7.4$ . Para ambos casos  $R$  es la constante de Rydberg y  $c$  es la velocidad de la luz.

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b) \quad (2.25)$$

De acuerdo al modelo de Bohr cuando un electrón de un átomo es excitado a un nivel de energía más alto, este puede regresar a niveles energéticos más bajos, emitiendo un cuanto de energía  $h\nu$  [127]. La energía de la emisión es la diferencia  $\Delta E$  entre los niveles de energía de partida,  $E_a$ , y de llegada,  $E_e$ , eq. (2.26), característicos de cada átomo.

$$h\nu = \Delta E = E_a - E_e \quad (2.26)$$

De esta manera es posible irradiar a la muestra con una fuente de energía suficiente para excitar a los electrones de los átomos y así medir la radiación generada por su relajación, esta radiación emitida es característica de cada átomo y la intensidad de la radiación capturada se relaciona con la cantidad de átomos del mismo tipo que existen en la muestra, lo que permite la identificación elemental y la determinación de composición porcentual [128].

### 2.5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La máxima magnificación que puede obtenerse a partir la microscopía óptica es aproximadamente 1000x. Para el estudio de materiales nanoestructurados, una mejor resolución es requerida. En la microscopía electrónica, se aceleran electrones con energías que van desde los 2 keV hasta los 1000 keV, lo que les confiere longitudes de onda de entre 0.027-0.0009 nm. Cuando la muestra es gruesa, los electrones incidentes no pueden atravesarla y solo partículas como fotones y electrones pueden emerger de la muestra, estas partículas llevan consigo información referente a la superficie de la muestra. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) otorga información sobre la topografía de la superficie, estructura cristalina, composición química y comportamiento electrónico de la muestra a una profundidad de 1  $\mu\text{m}$  [129].

En SEM se hacen acelerar electrones con energías típicas de 2-40 eV, las señales obtenidas por la interacción de estos electrones con la muestra son varias, la más común son los *electrones secundarios*, los cuales escapan de la muestra con energías menores a 50 eV, estos electrones proveen información topológica de la muestra, y por tanto, SEM se convierte en una herramienta indispensable para el estudio morfológico de materiales nanoestructurados [130].

### 2.5.3. Propiedades Ópticas

#### 2.5.3.1. Espectroscopia de Uv-Vis

La espectroscopia óptica está basada en la relación de Bohr-Einstein, eq. (2.27), esta relación une los estados energéticos discretos, ya sean atómicos o moleculares,  $E_i$  con el número de onda de la radiación electromagnética,  $\bar{\nu}$ . Donde  $h$  representa la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz [131].

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\bar{\nu} \quad (2.27)$$

De esta manera, la radiación absorbida o emitida con un número de onda específico puede ser asignado a diferencias energéticas propias de la muestra. La espectroscopia por Uv-Vis irradia muestras con un haz de luz cuya longitud de onda va de los 200-800 nm, la muestra puede absorber, transmitir o reflejar el haz incidente, la luz emitida por la muestra contiene información de los estados energéticos atómicos o moleculares que pueden ser excitados con esa energía.

La brecha energética, o *Band-Gap*, de un material semiconductor, puede ser determinada a partir del espectro de Uv-Vis. En 1966 Tauc propone un método para la estimación del Band-Gap [132], su propuesta fue más tarde perfeccionada por Davis y Mott [133, 134]. El método de Tauc plot se basa en el supuesto de que la dependencia energética del coeficiente de absorción  $\alpha$  puede expresarse como:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2.28)$$

donde  $h$  representa la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón incidente,  $E_g$  es la energía del Band-Gap, y  $B$  es una constante. El factor  $\gamma$  depende de la naturaleza de la transición electrónica:

- $\gamma = 1/2$  para transiciones de banda directa.
- $\gamma = 2$  para transiciones de banda indirecta.

La energía del Band-Gap se determina usualmente a partir del espectro de reflectancia difusa. De acuerdo con la teoría de P. Kubelka y F. Munk presentada en 1931, el espectro de reflectancia obtenido puede ser transformado al espectro de absorción a partir de la función de Kubelka-Munk, eq. (2.29).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.29)$$

En la función de Kubelka-Munk,  $R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{blanco}}$  es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa, mientras que  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente. Sustituyendo a  $F(R_\infty)$  por  $\alpha$  se llega a la eq. (2.30), que relaciona el espectro de absorción con la energía del Band-Gap. Al graficar  $h\nu$  contra  $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma}$  se obtiene la llamada *gráfica de Tauc* (Tauc-Plot), la región que muestra un incremento lineal en la absorción de luz es propia de materiales semiconductores. Se puede obtener el valor del Band-Gap realizando un ajuste lineal a la región antes mencionada, la intersección con el eje de las abscisas en la gráfica de Tauc es aproximadamente el valor de la brecha energética [135].

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2.30)$$

Para determinar si un material es de banda directa o indirecta, basta con observar la gráfica de Tauc y determinar si cuenta con una región ascendente lineal, dependiendo del valor de  $\gamma$ .

## 2.6. Teoría del Funcional de la Densidad

Siguiendo la aproximación de Born-Oppenheimer, el Hamiltoniano que describe un cristal perfecto puede escribirse como:

$$H = H_{iones}(\vec{R}_j) + H_e(\vec{r}_j, \vec{R}_{j0}) + H_{e-ion}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j) \quad (2.31)$$

donde  $H_{iones}(\vec{R}_j)$  es el Hamiltoniano que describe el movimiento iónico bajo la influencia de potenciales iónicos y el potencial electrónico en tiempo promedio [136].  $H_e(\vec{r}_j, \vec{R}_{j0})$  representa el Hamiltoniano de los electrones con los iones fijos en sus posiciones de equilibrio  $R_{j0}$ , y  $H_{e-ion}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j)$  es el cambio de energía de los electrones como resultado del desplazamiento de los iones, a esto se le llama interacción electrón-fonón. El Hamiltoniano describe la energía total del sistema, en este caso la de un cristal.

En un sólido donde la densidad electrónica es mayor a  $10^{23}$  electrones/cm<sup>3</sup>, obtener el Hamiltoniano  $H_e$ , es extremadamente demandante. Por esta razón se lleva a cabo una aproximación llamada *aproximación de campo medio*, donde se asume que cada electrón experimenta el mismo potencial promedio  $V(\vec{r})$ , de esta forma podemos obtener la ecuación de Schrödinger para cada electrón:

$$H_{ie}\Psi_n(\vec{r}) = \left( \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}) \quad (2.32)$$

donde  $H_{ie}$  representa el Hamiltoniano para el  $i$ -ésimo electrón.

La aproximación de Born-Oppenheimer logra separar las contribuciones a la función de onda de la parte nuclear y la parte electrónica. Sin embargo, las contribuciones electrónicas siguen siendo demandantes desde el punto de vista computacional. La aproximación de Hartree-Fock permite expresar la función de onda de  $N$  electrones a partir de una separación de variables, Ec. 2.33, este método además satisface los requerimientos de antisimetría de la función de onda expresando la Ec. 2.33 como un determinante de Slater. Una de las grandes limitaciones del método de Hartree-Fock es la ausencia de la correlación electrónica que puede llevar a desviaciones energéticas con respecto a resultados experimentales.

$$\psi = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.33)$$

El formalismo de funcionales de la densidad (DF por sus siglas en inglés) muestra que el estado fundamental (GS por sus siglas en inglés) y otras propiedades de sistemas electrónicos, bajo la influencia de un campo externo, pueden ser determinadas si se conoce la distribución de densidad electrónica  $n(\vec{r})$  [137]. Este formalismo desarrollado por Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham [138, 139], sentó las bases para lo que actualmente se conoce como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), en ella se aborda el problema de sistemas con más de un electrón, suponiendo un sistema de partículas que no interactúan entre ellas, las cuales experimentan un potencial efectivo, permitiendo reducir un problema de muchos cuerpos a uno más sencillo de solo tres coordenadas espaciales. La habilidad de DFT de poder trabajar con cálculos mecánico-cuánticos a un costo computacional razonable, no solo facilita el uso de la teoría para interpretar

medidas experimentales, sino también permite la caracterización de nuevos materiales que aún no han sido sintetizados [140].

El parámetro técnico clave en los cálculos de DFT, es la forma del funcional usado para calcular la energía de intercambio para una densidad electrónica dada,  $n(\vec{r})$ . Los funcionales más simples están basados en la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés), en el cual la energía de intercambio y correlación de la densidad electrónica en un punto es aproximada por un gas homogéneo de electrones. La aproximación por LDA puede mejorarse si se incluye el gradiente de la densidad,  $\nabla n(\vec{r})$ , el cual es la base de la aproximación por funcionales semi-locales del gradiente-generalizado (GGA por sus siglas en inglés). De los funcionales de tipo GGA más usados es el de Perfew-Bruke-Enzerhof (PBE), en el cual todos sus parámetros se ajustan a constantes fundamentales [141]. Otro conocido funcional es el llamado PBEsol, el cual está optimizado para sólidos que están basados en el trabajo de Hammer *et al.* [142].

El sistema descrito por el formalismo de Kohn-Sham, es el de electrones que no interactúan, de esta forma los orbitales pueden describirse como:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.34)$$

donde

$$v_s(\vec{r}) = V_{ext}(n) + V_H(n) + V_{xc}(n), \quad (2.35)$$

$V_{ext}(n)$  es el potencial externo actuando en el sistema en interacción,  $V_H(n)$  es la energía de Hartree y  $V_{xc}(n)$  es el potencial de correlación e intercambio electrónico. De esta manera la densidad electrónica puede obtenerse a partir de la Ec. 2.36:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.36)$$

El subíndice  $s$  denota las ecuaciones de un solo electrón. La ecuación de Euler equivalente a las Ec. 2.34 y 2.35 es:

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu \quad (2.37)$$

donde

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (2.38)$$

es la energía cinética de los electrones sin interacción, también llamada energía de Kohn-Sham, asumiendo que la función de onda de Kohn-Sham es el único determinante de Slater. De esta manera se define a la función de onda de Kohn-Sham, con densidad  $n(\vec{r})$ , como la función de onda que lleva a  $n(\vec{r})$  y minimiza la energía cinética [143]. El funcional de energía, en términos de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  puede escribirse de la siguiente manera:

$$F(n) = T_s(n) + V_{ext}(n) + V_H(n) + E_{xc}(n) \quad (2.39)$$

El funcional de correlación e intercambio está relacionado con el término  $V_{xc}(n)$  por

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.40)$$

El término  $E_{xc}(n)$  es conocido como la energía de correlación e intercambio e incluye los efectos de intercambio y correlación de las interacciones electrónicas, así como también correcciones de interacciones propias. La forma exacta del funcional de correlación de intercambio no es conocida, existen muchas aproximaciones para este, como ya se mencionó anteriormente, e incluyen aproximaciones por LDA y GGA.

El sistema de Kohn-Sham es resuelto de forma auto-consistente. Esto es, tomar como entrada la densidad inicial, resolver y obtener una nueva densidad que será tomada para volver a resolver el sistema, esto es llevado a cabo de manera iterativa hasta llegar a la convergencia. En el  $m$ -ésimo paso de las iteraciones del cálculo auto-consistente, la densidad de salida puede expresarse como un funcional de la densidad de entrada, p. ej.

$$n_{m+1} = F[n_m] \quad (2.41)$$

En sistemas cuyos estados electrónicos estén *fuertemente correlacionados*, usualmente orbitales  $d$  o  $f$ , los cálculos por DFT fallan enormemente al querer describir propiedades de este tipo de sistemas, donde su estado fundamental se caracteriza por la localización de electrones donde es necesario describir la repulsión Coulombica y las interacciones de intercambio, así como también la correlación de densidades de probabilidad para electrones individuales. Una de las correcciones más populares es la adición del parámetro de Hubbard (DFT+U), la energía de Hubbard modela explícitamente la energía Coulombica asociada a la localización de orbitales atómicos y está contenida en la parte derecha de la suma de la Ec. 2.42, esta parte de la ecuación también contiene la corrección del conteo doble que corresponde a la descripción de campo medio de dichas interacciones obtenidas por el límite del gas de electrones homogéneo del funcional utilizado en DFT.[144, 145, 146]

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{1}{2} \sum_{I,\sigma} \sum_{nl} U_{nl}^I \left[ Tr \left[ \mathbf{n}_{nl}^{I,\sigma} (\mathbf{1} - \mathbf{n}_{nl}^{I,\sigma}) \right] \right] \quad (2.42)$$

En la Ec. 2.42,  $\mathbf{n}_{nl}^{I,\sigma}$  es una matriz de ocupación de los estados localizados en la subcapa  $nl$  del átomo  $I$ ,  $\sigma$  es índice del espín, y  $U_{nl}^I$  es el parámetro la repulsión efectiva electrón-electrón que tiene que ser calculado o ajustado y es característico de cada subcapa de cada átomo. En física del estado sólido, las matrices de ocupación se obtienen a partir de la proyección de orbitales moleculares o bandas, descritas por bases de ondas planas, a un conjunto de bases localizadas.

La motivación original del desarrollo del método de DFT+U fue el de corregir propiedades del estado fundamental y es usado para resolver problemas que atañen el cálculo de Band-Gaps, puesto que los cálculos de DFT subestiman este valor.[144]

## 2.7. Fotoreactores

Se entiende un reactor químico como un equipo en cuyo interior se lleva a cabo una o varias reacciones químicas, y este puede estar o no diseñado para maximizar la conversión y la selectividad de la reacción con el menor coste posible. Un fotoreactor tiene la propiedad de habilitar la entrada de energía a través de radiación electromagnética, los fotones que entren al reactor son los proveedores de energía para la reacción misma, o en casos más comunes para la activación de fotocatalizadores.

Existen dos configuraciones con respecto a la entrada de reactivos y la salida de productos para aplicaciones de reducción de  $\text{CO}_2$ , usando métodos fotocatalíticos: el sistema de *Flujo Continuo* y el sistema de tipo *Batch* o por lotes [147]. En los reactores de *Flujo Continuo* los reactivos entran al reactor y son dirigidos a la salida, los reactivos permanecen dentro del reactor un determinado tiempo llamado *tiempo de residencia*, el *tiempo de residencia* es un indicador de qué tanto los reactivos interactuarán con el catalizador o fotocatalizador y modificarlo puede tener influencia en los productos obtenidos. En el reactor tipo *Batch* los reactivos son colocados en el reactor un tiempo determinado para posteriormente retirar los productos.

Los reactores tipo *Batch* son de las configuraciones más reportadas en la literatura, sin embargo, su eficiencia fotocatalítica es baja y, dadas sus condiciones de trabajo, se vuelve impreciso al ser comparado con otros métodos [148]. La clave fundamental sobre la limitación de los reactores tipo *Batch*, es la acumulación de productos dentro del reactor, lo que puede llevar a cambios de concentración de los reactivos y reabsorción en la superficie del fotocatalizador. Aunque los reactores de *Flujo Continuo* tienen una mejor eficiencia, la generación de productos es inadecuada debido al corto *tiempo de residencia* de los reactivos dentro del reactor, de esta manera, se reduce el contacto entre los reactivos y el fotocatalizador [149, 150]. En este sentido, la optimización del *tiempo de residencia* para reactores de tipo *Flujo Continuo* es un problema difícil de resolver, así como también determinar su dinámica de fluidos y su transferencia de masa, debido a la dependencia geométrica que se presenta en el reactor.

En el problema de optimización por métodos deterministas para sistemas cuya representación analítica no puede ser resuelta de forma tradicional, los métodos numéricos y los algoritmos estocásticos se convierten en una gran alternativa para solucionar a estos problemas. Uno de los métodos estocásticos más popular, el cual pertenece a la familia de algoritmos evolutivos, es el de Algoritmos Genéticos (GA) [151]. El concepto de GA fue primeramente formalizado por Holland [152], el cual fue extendido por De Jong para su uso en optimización funcional [153]. GA usa estrategias de búsqueda inspiradas en la noción Darwiniana de la selección natural y evolución. Durante la optimización por GA, un conjunto de soluciones son elegidas al azar, este conjunto puede generar descendencia con las mejores cualidades de la población anterior, de esta nueva generación pueden ser seleccionados los mejores individuos para generar la próxima generación, este proceso es llevado a cabo iterativamente hasta la obtención de una solución óptima [154]. En el Apéndice A se expone el algoritmo implementado para la optimización de reactores.

Todas las paqueterías de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) incluyen una representación de las ecuaciones de Navier-Stokes, modelos de turbulencia y modelos que representan fenómenos físicos. En este trabajo, el software de CFD utilizado corresponde a SolidWorks Flow Simulation<sup>®</sup> de *Dassault Systèmes*. Esta herramienta usa el modelo de dos ecuaciones de turbulencia  $k - \epsilon$ , diseñado para simular de forma precisa un rango amplio de escenarios de turbulencia, y una técnica de mallado basado en límites cartesianos, los cuales permiten una resolución precisa del campo de

fluido con una baja densidad de celdas de malla. En el Apéndice B se describe el modelo de CFD utilizado.

# Metodología



## 3.1. Síntesis de Materiales

### 3.1.1. Perovskita $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Siguiendo los pasos de Kakihana *et al.* [81], se propone usar una metodología de síntesis parecida, sustituyendo la sal de  $\text{SrCO}_3$  por  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Por lo cual se llevó a cabo un diseño de experimentos (DOE por sus siglas en inglés) para determinar los niveles de Etilenglicol (EG), Ácido Cítrico (AC) y las temperaturas de calcinación necesarias para obtener al sistema  $\text{SrTiO}_3$  de manera pura y cristalina, las temperaturas de calcinación se obtendrán a partir del *Análisis Termogravimétrico* (TGA) del *gel*. En la Tabla 3.1 se encuentran los factores y niveles que determinan la Tabla de experimentos, Tabla 3.2. En todos los casos los reactivos fueron proveídos por *Sigma-Aldrich*.

**Tabla 3.1:** Factores y niveles del DOE para la síntesis de  $\text{SrTiO}_3$ .

Nivel	EG (mmol)	AC (mmol)
1	800	20
2	1600	30
3	24000	40

**Tabla 3.2:** Tabla de experimentos para la síntesis de  $\text{SrTiO}_3$ .

Nombre	EG (mmol)	AC (mmol)
1EG:1AC	1	1
2EG:1AC	2	1
3EG:1AC	3	1
1EG:2AC	1	2
2EG:2AC	2	2
3EG:2AC	3	2
1EG:3AC	1	3
2EG:3AC	2	3
3EG:3AC	3	3

El procedimiento para determinar las temperaturas de calcinación es el siguiente: en un vaso de precipitado se agrega  $X_i$  mmol de EG, donde  $X_i$  indica el nivel de EG en la Tabla 3.2. Seguido de esto, se agregan 0.2 mmol de TTIP (Isopropóxido de Titanio) y se deja en agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta alcanzar transparencia. Una vez alcanzada la transparencia, se agregan 0.2 mmol de  $(\text{SrNO}_3)_2$  y se mantiene en agitación vigorosa hasta disolver la sal. Para continuar, se agrega a la solución  $Y_i$  mmol de AC, de acuerdo a la Tabla 3.2 y se mantiene en agitación vigorosa a  $50^\circ\text{C}$  hasta alcanzar transparencia, el *sol* se lleva a una mufla a  $130^\circ\text{C}$  por 24 horas para el proceso de esterificación. El *gel* obtenido se analiza por TGA para obtener las temperaturas de calcinación, la rampa de calentamiento para TGA es de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Una vez obtenidos los niveles de EG, AC y las temperaturas de calcinación para la obtención de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , se lleva a cabo el mismo procedimiento experimental para el dopaje con Fe, la sustitución se hace directamente en el *sol* haciendo uso de la sal de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$  y tomando en cuenta los valores de  $x$  en la relación estequiométrica de  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , con  $x \in [0, 0.125, 0.250, 0.500]$ .

### 3.1.2. Nanopartículas de Oro

El método propuesto para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) fue desarrollado por nuestro grupo de trabajo, el cual puede ser consultado en la tesis de Xocoyotl [155]. El método se basa en el uso de sono-química, donde la molécula de Quercetina actúa como agente reductor de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y PEG-4000 como agente estabilizante de las AuNPs generadas. El método asegura la formación de AuNPs de entre 25-30 nm con geometrías variadas. El proceso de síntesis es el siguiente se adicionan en un vaso de precipitado 7 ml de solución 1 mM de PEG-4000 y 1.3 ml de solución de Quercetina 1mM dejando la solución en agitación por 60 s. A continuación, en un vaso de precipitado con 11.7 ml de solución 1 mM de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se agrega por goteo la solución de PEG y Quercetina mientras se lleva a cabo el proceso de sono-química, el método genera un sistema coloidal de AuNPs. Todos los reactivos fueron proveídos por *Sigma-Aldrich*.

El equipo de sono-química empleado corresponde al procesador ultrasónico *UP200Ht* de la marca Hielscher, el cual posee una potencia máxima de 200 W y una frecuencia de 26 kHz. Durante la síntesis de las AuNPs se utilizó el sonotrodo de titanio con una punta de 7 mm de diámetro, con vibración en continuo y una amplitud del 50 %.

El soporte de las AuNPs se lleva a cabo de la siguiente manera; en un vaso de precipitado se agregan 60 ml de agua desionizada, seguido se agregan 750 mg de la perovskita seleccionada. Con la suspensión en agitación vigorosa a  $50^\circ\text{C}$ , se añaden 10 ml de solución coloidal de AuNPs y se deja en agitación por 30 min, finalmente, la suspensión es filtrada y lavada varias veces con agua desionizada a  $50^\circ\text{C}$ , para posteriormente ser colocada en una mufla a  $250^\circ\text{C}$  por 1 h para eliminar la fase orgánica. Es posible determinar de manera indirecta el tamaño de nanopartícula a partir de espectros de absorbancia de Uv-Vis, en este caso se utilizó la metodología descrita por Haiss *et. al.* [156].

## 3.2. Caracterización de Materiales

### 3.2.1. Análisis Termogravimétrico

Para determinar las curvas de pérdida de masa con respecto a la temperatura se utilizó el equipo Q500 de la marca *TA instruments*, el cual cuenta con una termobalanza sensitiva y una purga de gas horizontal acoplada a un medidor de flujo másico. Todas las muestras fueron evaluadas con gas de aire extra seco y una rampa de calentamiento de  $25^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  en 1 h.

### 3.2.2. Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro de Rayos-X D8 ADVANCE de la empresa *Bruker*, el cual utiliza una radiación de  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.5406$ . Este equipo utiliza un cristal monocromador y la geometría de Bragg-Brentano. Los datos se obtuvieron de muestras en polvo a  $25^\circ\text{C}$  con un paso de escaneo de  $0.040^\circ$  y un tiempo de paso de 2 s. La definición de las fases e indexación de los planos se llevó a cabo a través de la comparación con la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés). Para el refinamiento por Rietveld se ocupó la paquetería *MAUD* [157].

### 3.2.3. Espectroscopia Uv-Vis

Los espectros de absorbancia de las distintas muestras fueron registrados por el espectrómetro Varian Cary 5000 de la marca *Agilent* el cual posee un rango de detección de 175-3300 nm. Las muestras fueron evaluadas a través de reflectancia difusa haciendo uso del accesorio *Praying Mantis* para coleccionar la luz reflejada de la muestra.

### 3.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los materiales se determinó a partir de microscopías electrónicas obtenidas a partir del microscopio electrónico de barrido SEM SU8230 de la marca *HITACHI* el cual cuenta con una pistola de emisión de campo frío. El equipo puede alcanzar resoluciones de hasta 0.8 nm a 15 KV.

### 3.2.5. Fluorescencia de Rayos-X

La determinación de la composición química de los materiales sintetizados se llevó a cabo por el método de Fluorescencia de Rayos-X. El equipo corresponde a un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos-X S2 PUMA de la marca *Bruker*, cuenta con un tubo de Rayos-X de plata y un detector XFlash multicanal, con el cual se alcanzan niveles de detección desde ppm para elementos del sodio al americio.

### 3.2.6. Microscopía Raman

El desplazamiento Raman de las muestras se realizó en el equipo DXR2 de la marca *Thermo Scientific*, con un láser de 455 nm, la potencia y magnificación se ajustaron a cada muestra con el fin de obtener una señal coherente.

## 3.3. Cálculos por DFT

Con el fin de investigar las propiedades electrónicas de los sistemas sintetizados en este trabajo, se llevaron a cabo cálculos computacionales con la paquetería *Quantum Espresso* [158, 159], la cual emplea la aproximación por funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) haciendo uso del conjunto de bases de tipo ondas planas. Todos los cálculos fueron realizados sin polarización de espín y se implementaron a través del uso de funcionales de intercambio de correlación tipo Perdew-Burke-Ernzerhof optimizado para cálculos de propiedades de sólidos en el equilibrio (PBEsol). Los pseudopotenciales para los átomos involucrados en este trabajo fueron obtenidos de la base de datos *Standard Solid-State Pseudopotentials* (SSSP) de *materialscloud* [160, 161], los pseudopotenciales utilizados se exponen en la Tabla 3.3. Las energías de corte fueron 40 Ry y 450 Ry para las funciones de onda y la densidad de carga, respectivamente; y el criterio de convergencia del método de campo autoconsistente se ajustó a  $1 \times 10^{-8}$  Ry. Para todos los casos se realizó un criterio de convergencia para los puntos K, dando como resultado un número de puntos K Monkhorst-Pak de  $8 \times 8 \times 8$ . El parámetro de red fue tomado directamente de los resultados del análisis por Rietveld de los difractogramas en cada caso.

**Tabla 3.3:** Pseudopotenciales utilizados de la base de datos SSSP.

Átomo	Nombre del Pseudopotencial
O	O.pbesol-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
Ti	ti_pbesol_v1.4.uspp.F.UPF
Fe	Fe.pbesol-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
Sr	sr_pbesol_v1.uspp.F.UPF

Para conocer la influencia del dopaje en nuestros materiales, se empleó el método de mapeo de valores de energía propios, obtenidos por el cálculo de una supercelda a una estructura de bandas efectiva, a este método se le conoce como desdoblamiento de bandas y fue desarrollado por Popescu y Zunger [162], con este procedimiento se evaden las limitaciones de los métodos clásicos que insisten en usar elementos de alta simetría de forma artificial. La paquetería que se aplicó para generar el desdoblamiento fue la de BandUP [163, 164, 165].

## 3.4. Evaluación Fotocatalítica

### 3.4.1. Reactor Tipo *Batch*

El reactor tipo *Batch* empleado para la evaluación fotocatalítica se compone de un frasco de vidrio con capacidad de 1 L, una tapa de aluminio la cual tiene tres barrenos el primero permite la entrada de CO<sub>2</sub> en forma gaseosa a través de un tubing de acero inoxidable, el segundo permite la alimentación de la lámpara y el tercero permite toma de muestra y medición de la temperatura por medio de un termómetro de mercurio. Como fuente luminosa se utilizó una lámpara de Halogenuro Metálico (CMH por sus siglas en inglés) de la marca *General Electric* modelo BD17, con una potencia de 70 W, la cual posee un espectro parecido al del sol en la superficie terrestre, el espectro y potencia de la lámpara se pueden consultar en el Apéndice C. El reactor también cuenta con un agitador magnético cuyas revoluciones por minuto pueden ser graduadas, así como un contenedor externo para aplicar un baño frío que permite un control de temperatura dentro del reactor. El CO<sub>2</sub> utilizado es de alta pureza (99.9%) y el flujo es controlado por un rotámetro de la marca *Omega* modelo 023-92 GL. Un dibujo esquemático del reactor se puede consultar en la Figura 3.1. Cabe señalar que esta configuración de reactor no permite la medición de productos insolubles en agua, el diseño y construcción de un reactor hermético que permita el control de presión, temperatura y radiación electromagnética se propone como trabajo a futuro.

La evaluación fotocatalítica para todos los materiales se llevó a cabo a través del siguiente procedimiento; se agregan 450 ml de agua desionizada al frasco de vidrio, a continuación se agregan 150 mg del material a evaluar, se lleva a agitación vigorosa hasta formar una suspensión y se inyecta por 30 min CO<sub>2</sub> con un flujo de 72 ml/min. Una vez concluido el burbujeo por 30 min de CO<sub>2</sub>, se lleva al reactor a un baño frío y se procede a encender la lámpara, el baño frío fue controlado manualmente para obtener una temperatura de 25°C, dentro del reactor la suspensión se mantiene en agitación vigorosa durante todo el proceso junto con un burbujeo de CO<sub>2</sub> a 72 ml/min. Se toman muestras de 3 ml en 3 h y 5 h de reacción, estas muestras son colocadas en frascos ámbar y evaluadas inmediatamente por cromatografía de gases, para la evaluación de producción de Metanol se llevó a cabo una curva de calibración que puede ser consultada en el Apéndice D.

Antes del burbujeo con  $\text{CO}_2$  todas las muestras se encontraban con un pH de 7 al final de los 30 min de burbujeo, el valor de pH obtenido para todos los materiales evaluados en este trabajo fue de 5, lo que sugiere una solubilidad del  $\text{CO}_2$ , y por lo tanto todos los materiales trabajaron bajo condiciones ácidas.

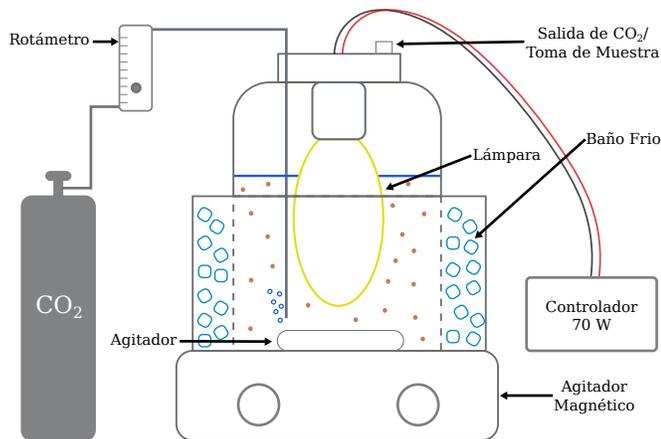


Figura 3.1: Dibujo esquemático del reactor *Batch*.

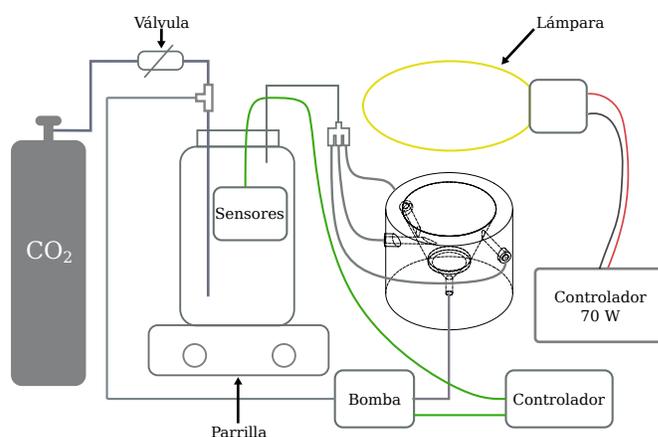
### 3.4.2. Reactor de Flujo Continuo Tipo *Vortex*

Haciendo uso de Algoritmos Genéticos se diseñó un reactor tipo *Vortex* con el fin de optimizar el tiempo de residencia de los reactivos, así como la turbulencia cerca de la cama catalítica. Un estudio a fondo del procedimiento así como de los resultados se puede encontrar en dos artículos publicados por nuestro grupo de trabajo [166, 167], de igual forma en el Apéndice E se resumen los resultados más importantes de este trabajo sobre optimización de reactores, así como el dibujo esquemático del reactor, donde se exponen sus dimensiones.

El reactor cuenta con tres entradas dispuestas alrededor del cuerpo principal y una salida en la parte inferior, la cama catalítica se encuentra justo antes de la salida y cuenta con un diámetro de 1 cm. La entrada de radiación electromagnética se logra por una ventana de cuarzo fundido circular con 2.5 cm de diámetro y 1 mm de grosor. Durante su funcionamiento, todo el sistema se encuentra completamente hermético. De los elementos externos al reactor que permiten su operación está una cámara de 3.5 L que sirve como contenedor de reactivos y productos, dentro de este contenedor se encuentra la entrada de gas de  $\text{CO}_2$  que es mezclado con vapor de agua y acarreado a las tres entradas del reactor, de igual forma el contenedor posee un sensor de presión, temperatura y humedad de la marca *Bosch*, modelo BME680, que permite el cálculo de la relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  dentro de la cámara a través de un controlador diseñado por nuestro grupo de trabajo, el cálculo de la relación molar se puede consultar en el Apéndice F. El controlador también permite el manejo de una bomba cuyo funcionamiento es el de recircular los gases de la salida del reactor para llevarlos nuevamente a la cámara contenedora. El control de temperatura para la generación de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  se logra a partir de una parrilla eléctrica. Como fuente luminosa se utilizó una lámpara de Halogenuro Metálico (CMH por sus siglas en inglés) de la marca *General Electric* modelo BD17, con una potencia de 70 W, la cual posee un espectro parecido al del sol en la superficie terrestre,

el espectro y potencia de la lámpara se pueden consultar en el Apéndice C, la lámpara es colocada a 3.0 cm por encima de la cama catalítica. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama esquemático del sistema del reactor tipo Vortex.

El procedimiento para la evaluación fotocatalítica de los materiales es el siguiente; se añaden 40 mg del material a evaluar y se cierra el reactor, se purga todo el sistema con una bomba de vacío por 5 min, se inyecta  $\text{CO}_2$  a 118 ml/min por 15 min, se añaden 6 ml de agua desionizada a la cámara de 3.5 L, se ajusta la temperatura de la cámara hasta obtener una relación molar de  $4\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  de la mezcla vapor y  $\text{CO}_2$ , se cierra la alimentación de  $\text{CO}_2$  y se procede a encender la bomba de recirculación y la lámpara, el flujo de trabajo es de 10 ml/min. El sistema se deja por 12 h en recirculación y se procede a tomar muestras en la cámara de 3.5 L, las cuales son llevadas inmediatamente a un análisis por cromatografía de gases, para la evaluación de producción de Metanol se llevó a cabo una curva de calibración que puede ser consultada en el Apéndice D.



**Figura 3.2:** Dibujo esquemático del reactor *Vortex*

### 3.4.3. Condiciones de la Cromatografía de Gases

El estudio por cromatografía de gases se llevó a cabo con el equipo GC112A de la marca *INESA*, este cuenta con una columna capilar con longitud de 30 m, un diámetro externo de 0.25 mm, diámetro interno de  $0.5 \mu\text{m}$  hecha de dimetilpolisiloxano, un material poco polar, las características de la columna capilar se indican en la Tabla 3.4. El equipo cuenta con un detector por ionización de llama (FID por sus siglas en inglés) acoplado a la estación de trabajo N2000.

**Tabla 3.4:** Características de la Columna Capilar.

Características	Valor
Longitud	30 m
Diámetro Externo	0.25 mm
Diámetro Interno	$0.5 \mu\text{m}$
Composición	Dimetilpolisiloxano

Las condiciones del estudio por cromatografía para todas las mediciones de este trabajo se exponen en la Tabla 3.5,  $T_{inj}$  indica la temperatura en el inyector,  $T_{det}$  indica la temperatura en el detector y  $T_{col}$  indica la temperatura en la columna. Todos los análisis se realizaron de manera isotérmica, esto es, con una temperatura constante en la columna, y todas la muestras inyectadas fueron de  $10 \mu\text{L}$ .

**Tabla 3.5:** Condiciones del estudio por Cromatografía de Gases.

Condiciones	Valor
$T_{inj}$	$310^{\circ}\text{C}$
$T_{det}$	$310^{\circ}\text{C}$
$T_{col}$	$150^{\circ}\text{C}$
Gas de Arrastre	$\text{N}_2$



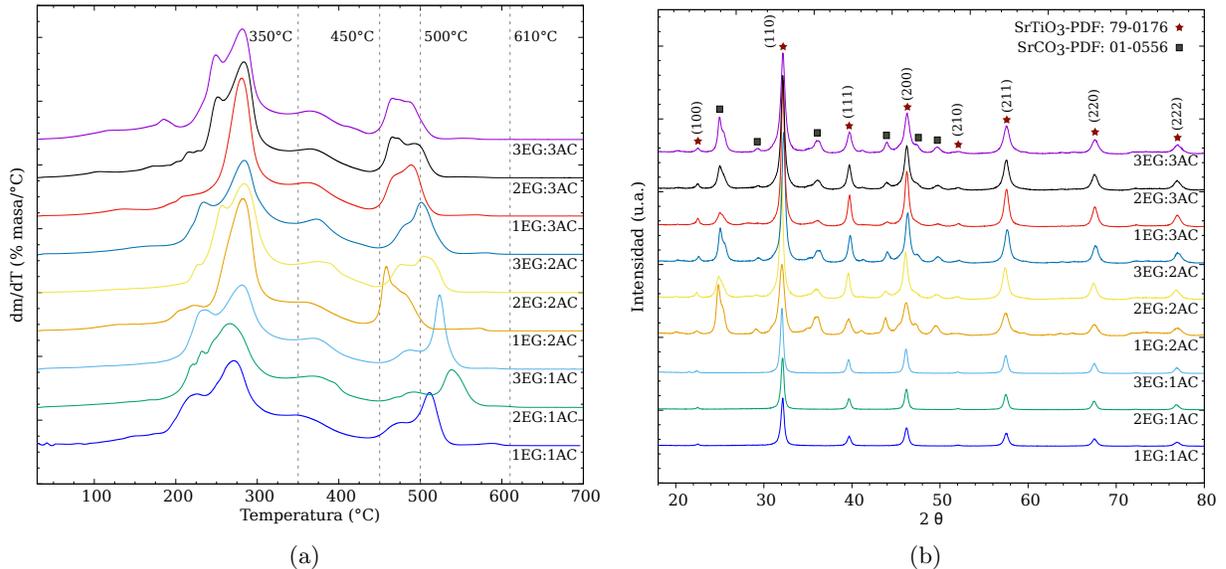
# Resultados y Discusión



## 4.1. Proceso de Síntesis de $\text{SrTiO}_3$

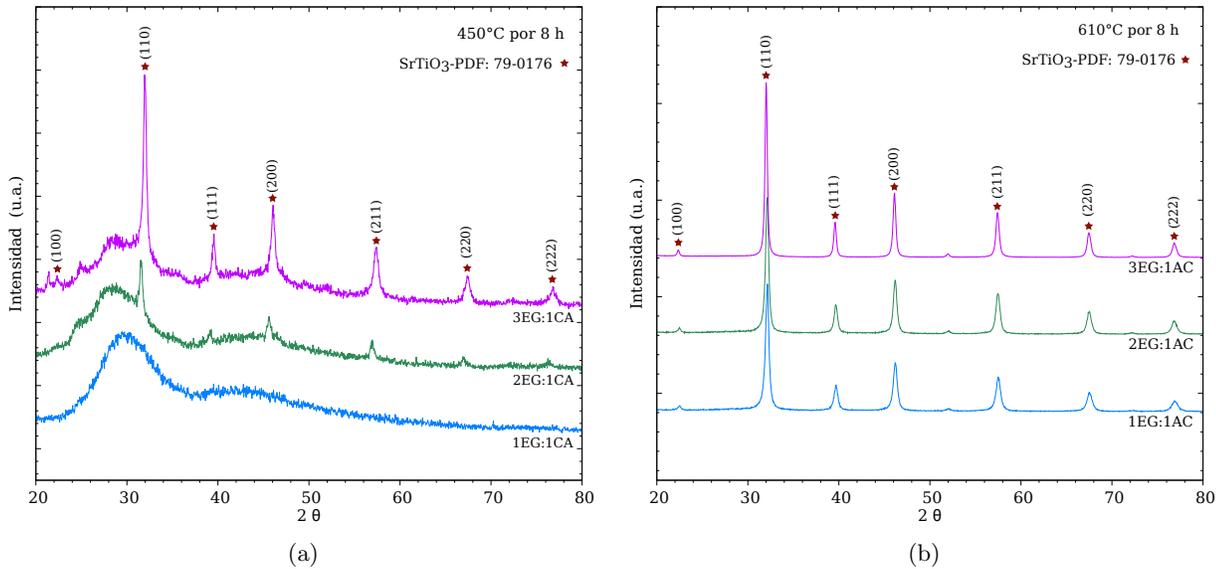
En la Figura 4.1(a) se encuentran las curvas térmicas del análisis por DTGA de los experimentos propuestos en la Tabla 3.2. Pueden observarse velocidades de pérdida de peso semejantes en todos los experimentos para las temperaturas entre 200-350°C donde se tiene la mayor velocidad de pérdida de masa. Entre la región de 450-610°C existen diferencias marcadas en los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC con respecto a los demás experimentos, puesto que la segunda pérdida de masa se da pasando los 500°C, siendo el experimento 3EG:1AC el único que tiene una velocidad de pérdida de masa mayor que los otros experimentos en esta región, esto es indicativo de que en el experimento 3EG:1AC el *gel* se degrada a temperaturas más altas comparadas con la de los otros experimentos, la rapidez de combustión para los tres experimentos, pasando los 500°C, es indicativo de un aumento local de temperatura. La última pérdida de masa se obtiene a los 610°C en el experimento 1EG:1AC.

Para fines comparativos se llevó el *gel* de todos los experimentos a una temperatura de calcinación de 610°C. En la Figura 4.1(b) se presentan los patrones de difracción del diseño de experimentos, las reflexiones obtenidas fueron comparados con la base de datos de la ICDD donde se obtuvieron los números de identificación de los PDF. Solo los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC fueron capaces de formar a la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  de manera pura, todos los demás experimentos presentaron dos fases cristalinas, siendo en su mayor parte  $\text{SrTiO}_3$  y en menor medida la fase de  $\text{SrCO}_3$ , confirmando que el control en la estabilidad del gel es fundamental para la formación de la fase cristalina de  $\text{SrTiO}_3$ . De acuerdo a la base de datos de la ICDD, la fase obtenida en los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC corresponde a la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  con un PDF: 79-0176, el grupo puntual al que pertenecen es  $Pm\bar{3}m$  y se indica un parámetro de red de 3.904 Å.



**Figura 4.1:** Termogravimetría Diferencial y Difracción de Rayos-X de los experimentos propuestos en la Tabla 3.2: Termogravimetría Diferencial en (a), Difracción de Rayos-X en (b) a una temperatura de calcinación de 610°C.

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de DTGA y DRX, se puede asegurar que el Ácido Cítrico es el componente determinante en la obtención de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  de forma pura, siendo su nivel más bajo en la Tabla 3.2 con el cual se lograron los mejores resultados. Para entender la influencia del Etilenglicol en el proceso de síntesis, los *gels* de los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC se calcinaron a  $450^\circ$  por 8 h, esta temperatura fue seleccionada de acuerdo a su curva Termogravimétrica, puesto que para los tres experimentos la segunda pérdida de masa comienza a esta temperatura. La Figura 4.2(a) muestra los difractogramas después de la calcinación a  $450^\circ$ , se observa cómo el incremento en los niveles de Etilenglicol favorece a la formación de cristales de  $\text{SrTiO}_3$  a temperaturas menores a  $610^\circ$ , indicando que el Etilenglicol es el factor determinante para la generación de puntos de nucleación de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ . Los tres experimentos con el nivel más bajo de Ácido Cítrico generaron una fase cristalina pura de  $\text{SrTiO}_3$  cuando se calcinan a  $610^\circ$  por 8 h, esto puede apreciarse en la Figura 4.2(b), este valor de temperatura y tiempo de calcinación será seleccionado para la síntesis de materiales fotoactivos discutidos en este trabajo, sin embargo, creemos que estos parámetros pueden reducirse aún más, lo cual abre la posibilidad de otro trabajo de investigación.



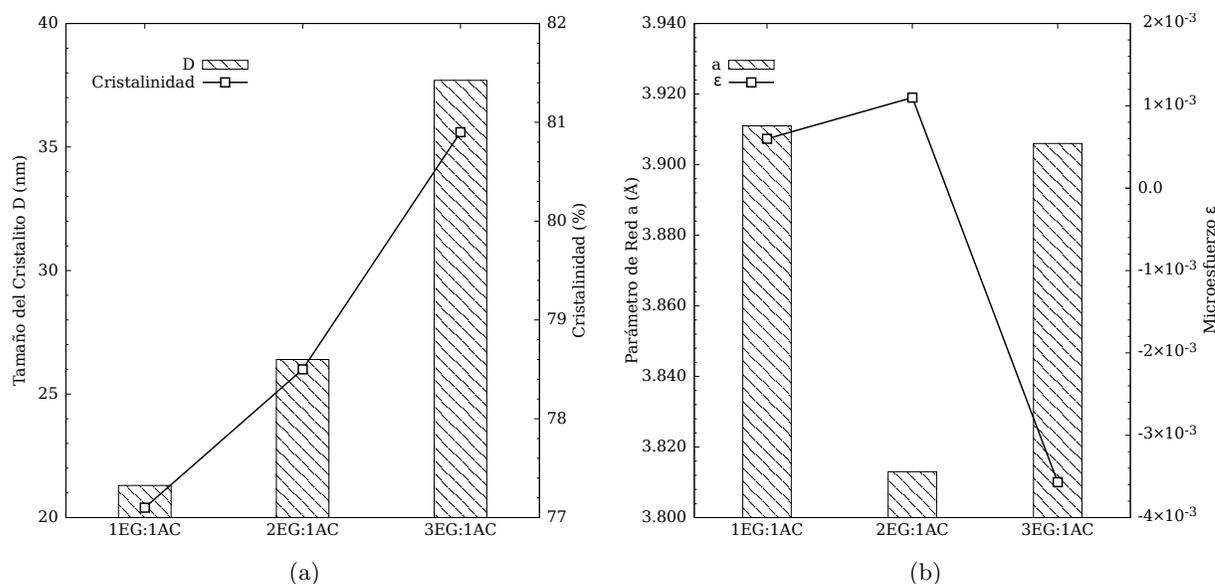
**Figura 4.2:** Patrón de difracción de los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC: *gel* calcinado a  $450^\circ$  por 8 h (a), *gel* calcinado a  $610^\circ$  por 8 h (b).

Para seleccionar los niveles de Etilenglicol y Ácido Cítrico, que serán utilizados durante todo el desarrollo del trabajo de síntesis de materiales fotoactivos, se llevó a cabo un análisis de Rietveld con los resultados obtenidos por los *gels* calcinados a  $610^\circ$  por 8 h de los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC, Figura 4.2(b), en la Tabla 4.1 se exponen los resultados del análisis, el valor de  $R_{wp}$  es menor a 8.0 para todos los análisis, por lo que se considera un buen ajuste para este tipo de estructuras cúbicas. Para una mejor discusión de estos resultados se graficaron los datos del análisis y estos pueden ser consultados en la Figura 4.3, puede observarse en la Figura 4.3(a)

una tendencia a incrementar la cristalinidad y el tamaño de cristalito al aumentar los niveles de Etilenglicol, sin embargo, el tamaño de cristalito en todos los casos es menor a 40 nm, de acuerdo a la Figura 4.3(b), el parámetro de red tiene un decremento con el nivel medio de Etilenglicol (2EG), para el nivel bajo y alto el parámetro no tiene gran diferencia, con el nivel bajo y medio de Etilenglicol la red se mantiene a tensión, mientras que para el caso del nivel alto la red se mantiene a compresión. Debido a que el experimento 3EG:1AC presenta la mayor cristalinidad, un tamaño de cristalito menor a 40 nm y un parámetro de red comparado a lo establecido por el PDF: 79-0176, estos niveles de Etilenglicol y Ácido Cítrico fueron seleccionados para la síntesis de los materiales fotoactivos de este trabajo.

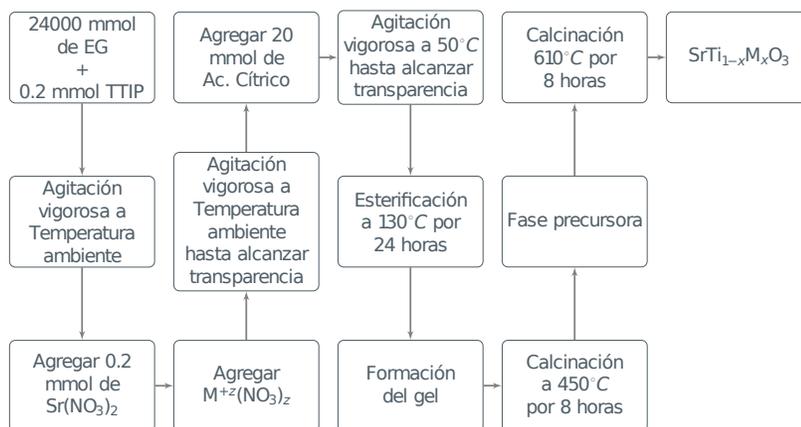
**Tabla 4.1:** Resultados del análisis Rietveld de los experimentos con el nivel bajo de Ácido Cítrico.

Experimento	Tamaño de Cristalito (nm)	Parámetro de Red $a$ (Å)	Microesfuerzo $\epsilon$ (u.a. $\times 10^{-3}$ )	Cristalinidad (%)	$R_{wp}$
1EG:1AC	21.3	3.911	0.60	77.1	7.5
2EG:1AC	26.4	3.813	1.10	78.5	6.1
3EG:1AC	37.7	3.906	-3.57	80.9	4.5



**Figura 4.3:** Resultados del análisis de Rietveld de los experimentos 1EG:1AC, 2EG:1AC y 3EG:1AC: Tamaño de cristalito y cristalinidad en (a), Parámetro de Red y Microesfuerzo en (b).

La Figura 4.4, presenta el diagrama de síntesis propuesto para la obtención de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  así como su dopaje con otros iones, llámese  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ , sin embargo, el método no se limita al dopaje de sitios de Titanio y también puede ser utilizado para sustituir sitios de Estroncio. El diagrama contiene los niveles obtenidos de Etilenglicol y Ácido Cítrico junto con las temperaturas de calcinación requeridas para la síntesis. De igual forma, se han agregado pasos extra que tienen que ver con la adición de sales de metales para dopaje, los cuales se usarán en la siguiente sección.



**Figura 4.4:** Diagrama de síntesis por *sol-gel* para el sistema  $\text{SrTiO}_3$ , incluye los pasos para obtener Titanatos dopados.

## 4.2. Propiedades del Sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

La síntesis del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , se llevó a cabo de acuerdo al proceso de síntesis descrito en la Figura 4.4, donde  $\text{M}^{+z}(\text{NO}_3)_z$  es sustituido por la sal  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Se llevaron a cabo cuatro experimentos, los cuales pertenecen a los valores de  $x \in [0.000, 0.125, 0.250, 0.500]$ . El nivel 0.000 corresponde a la perovskita sin dopar, mientras que los experimentos con los niveles 0.125, 0.250 y 0.500 corresponden a la sustitución de 1, 2 y 4 átomos de Titanio por átomos de Hierro en la celda mostrada en la Figura 2.10 respectivamente. Estos niveles fueron seleccionados para facilitar su estudio teórico.

### 4.2.1. Fluorescencia y Difracción de Rayos-X

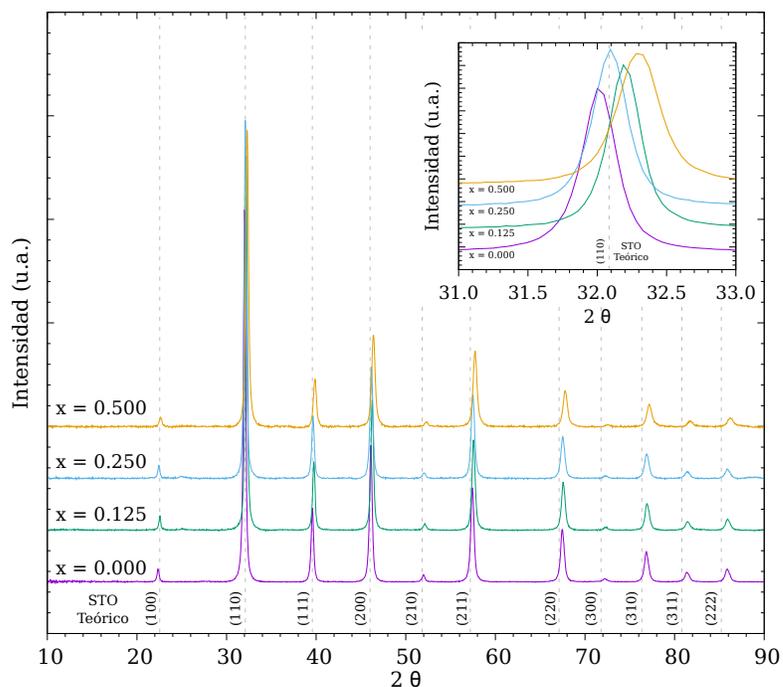
Al analizar las muestras por Fluorescencia de Rayos-X, se encontró que en ninguno de los experimentos existían iones contaminantes, lo que indica el uso conveniente del método de síntesis propuesto. En la Tabla 4.2 se exponen los resultados de composición porcentual y estequiometría obtenida para los cuatro experimentos. Solo el experimento  $x = 0.500$  difiere en su estequiometría por lo propuesto experimentalmente.

**Tabla 4.2:** Resultados del análisis de Fluorescencia de Rayos-X.

x	Sr(%)	Ti(%)	Fe(%)	Sr:Ti	Ti:Fe
0.000	51.07	48.92	-	1:0.950	-
0.125	49.23	45.97	4.78	1:0.930	1:0.104
0.250	49.98	39.13	10.87	1:0.780	1:0.270
0.500	37.93	36.30	25.76	1:0.700	1:0.709

El patrón de difracción obtenido para los cuatro experimentos puede observarse en la Figura 4.5. De acuerdo a los patrones obtenidos, todos los experimentos presentan una sola fase cristalina.

Existe un desplazamiento en las reflexiones al aumentar el nivel de dopaje, como se puede apreciar para la reflexión más intensa que corresponde al plano (110), sin embargo el espaciamiento entre las reflexiones no cambia, por lo que el dopaje no altera la simetría de la red pero sí su parámetro de red, por lo tanto todas las muestras presentan un grupo de simetría igual que la perovskita sin dopar, el grupo  $Pm\bar{3}m$  característico de las perovskitas simples.

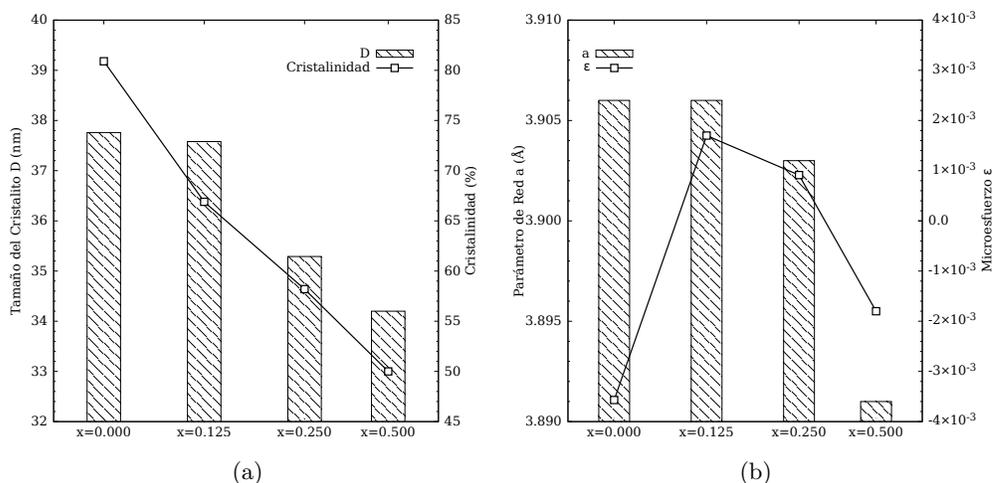


**Figura 4.5:** Patrón de difracción de los experimentos  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Con el fin de determinar las diferencias de los cuatro experimentos en términos cristalinos, se procedió a realizar un análisis por Rietveld. En la Tabla 4.3 se indican los resultados de este análisis, estos datos se pueden apreciar de manera gráfica en la Figura 4.6. De acuerdo a la Figura 4.6(a), se observa una disminución en la cristalinidad al aumentar el nivel de dopaje, siendo el nivel  $x = 0.500$  el experimento con menor cristalinidad, el tamaño de cristalito se mantiene para los niveles  $x = 0.000$  y  $0.125$ , sin embargo éste cae a partir del nivel  $x = 0.250$ . De acuerdo al análisis, el parámetro de red  $a$  disminuye al aumentar el nivel de dopaje, Figura 4.6(b), esto puede entenderse, pues el ion de  $\text{Fe}^{+3}$  tiene un radio atómico menor que el ion de  $\text{Ti}^{+4}$ . El microesfuerzo para  $x = 0.000$  se encuentra a compresión, este cambia a un esfuerzo de tensión al aumentar el nivel de dopaje y disminuye para los valores de  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$ , estando esta última a compresión.

**Tabla 4.3:** Resultados del análisis Rietveld de los sistemas dopados con Fe.

$x$	Tamaño de Cristalito (nm)	Parámetro de Red $a$ (Å)	Microesfuerzo $\epsilon$ (u.a. $\times 10^{-3}$ )	Cristalinidad (%)	$R_{wp}$
0.000	37.7	3.906	-3.57	80.9	7.5
0.125	37.5	3.906	1.70	67.0	6.1
0.250	35.2	3.903	0.91	58.2	4.5
0.500	34.2	3.891	-1.80	50.0	3.1



**Figura 4.6:** Resultados del análisis de Rietveld de los experimentos SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: Tamaño de cristalito y cristalinidad en (a), Parámetro de Red y Microesfuerzo en (b).

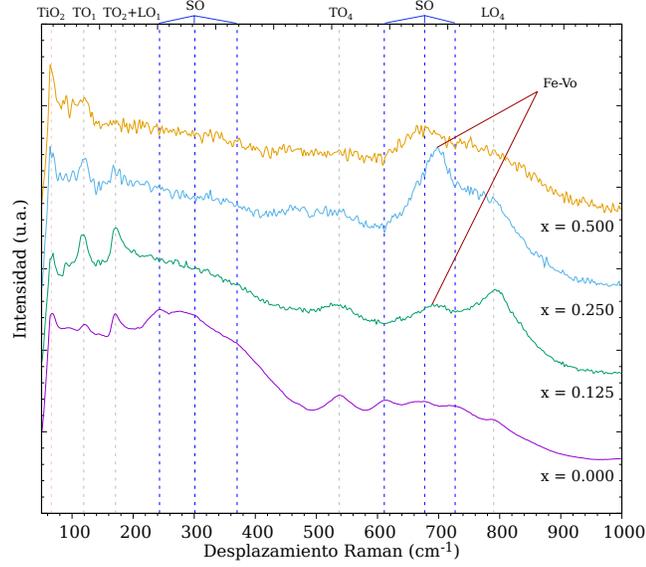
## 4.2.2. Espectroscopia Raman

Con el fin de determinar la presencia de defectos locales en la red cristalina se llevó a cabo un análisis de los materiales dopados con Fe por espectroscopia micro-Raman, Figura 4.7. Todas las líneas Raman de primer orden están prohibidas para la perovskita cúbica SrTiO<sub>3</sub>, y solo los modos vibracionales de segundo orden (SO) pueden ser detectados. Los análisis de DRX no indican algún cambio de fase en los experimentos, por lo tanto, las líneas que corresponden a los modos de primer orden TO<sub>2</sub>+LO<sub>1</sub>, TO<sub>4</sub> y LO<sub>4</sub> se deben al rompimiento local de la simetría de la red causado por la presencia de vacancias de oxígeno (Vo) [168]. Las líneas de primer orden aparecen desde el nivel de dopaje  $x = 0.000$ , para los experimentos con el nivel  $x = 0.125$  y  $x = 0.250$  aparece una línea en 698 cm<sup>-1</sup> que se puede atribuir a modos relacionados con la presencia de Fe y las Vo. La línea en 66 cm<sup>-1</sup> se le atribuye a los modos generados por vibraciones de la superficie con terminación TiO y FeO, indicando la presencia mayoritaria de estos sitios en la superficie de los materiales [169]. Los modos vibracionales relacionados con el estudio de micro-Raman se exponen en la Tabla 4.4.

Las vacancias de oxígeno desde el punto de vista catalítico y fotocatalítico son importantes, pues actúan como donadoras de electrones, y proveen estados de enlaces coordinados no saturados, los cuales son químicamente activos. Estos estados aportan orbitales *d* que pueden actuar como fuente de electrones o como trampa de electrones, mejorando las propiedades reactivas de la superficie [112]. Las Vo al ser donadoras de portadores de carga negativas convierten al material en un semiconductor tipo n.

## 4.2.3. Morfología

Para determinar la morfología de los materiales, se realizaron análisis por SEM. En la Figura 4.8, se muestran las micrografías a 5k de aumento, correspondientes a los cuatro experimentos llevados a cabo en esta sección, puede observarse cómo los materiales obtenidos muestran una porosidad formada por partículas esféricas aglomeradas. Haciendo uso de los resultados mostrados

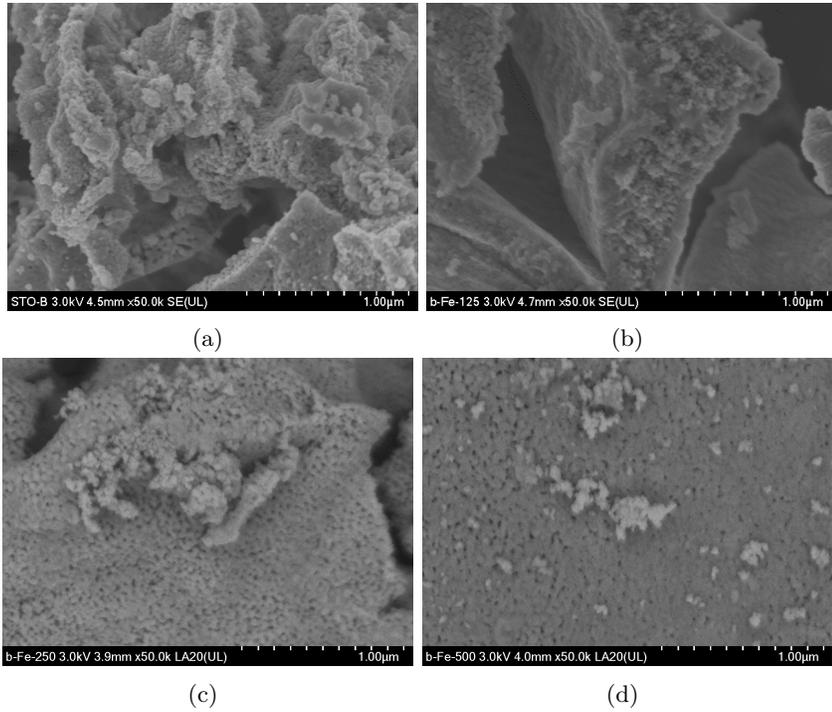


**Figura 4.7:** Espectro Raman de los experimentos  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

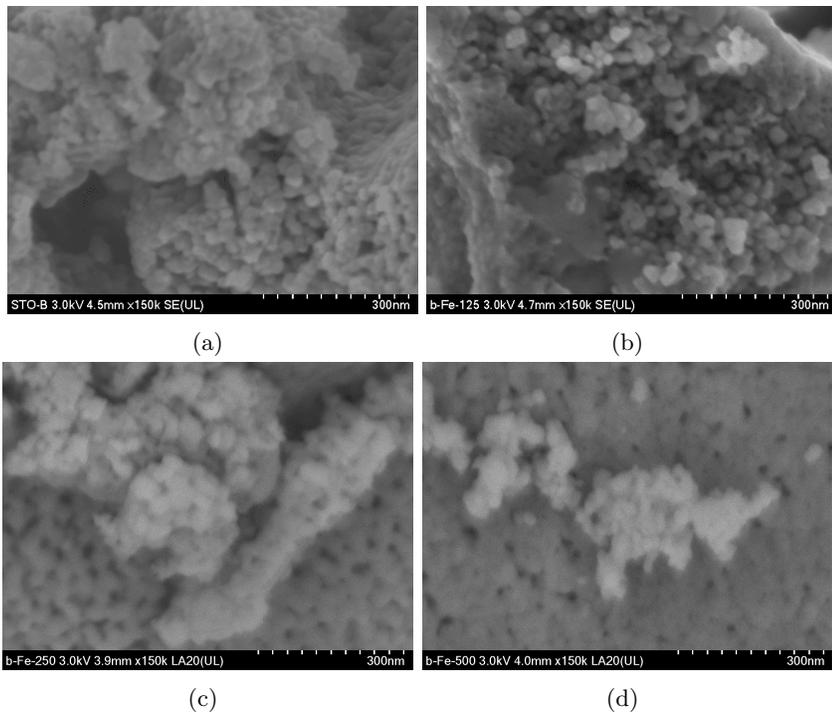
**Tabla 4.4:** Asignación de las ramas fonónicas para los materiales sintetizados  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Modo Vibracional	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencia
Superficie $\text{TiO}_2$	66	[169]
$\text{TO}_1$	119	[123]
$\text{TO}_2+\text{LO}_1$	171	[168, 170]
$2\text{TA}; 2\text{TO}_1; \text{TO}_1+\text{TA}$	243	[123]
$\text{TO}_2+\text{TA}; \text{TO}_2+\text{TO}_1; \text{TO}_4-\text{TO}_2$	301	[123]
$\text{TO}_4-\text{TA}; \text{TO}_4-\text{TO}_1; 2\text{TO}_2$	370	[123]
$\text{TO}_4$	537	[123, 168, 170]
$\text{TO}_4+\text{TA}; \text{TO}_4+\text{TO}_1$	611	[123]
$2\text{TO}_3$	677	[123]
$\text{TO}_4+\text{TO}_2$	727	[123]
$\text{LO}_4$	790	[123, 168, 170]
Fe-Vo	698	[168]

en las Figura 4.9, se determinó el tamaño promedio de partícula obtenido para cada micrografía, los resultados se muestran en la Tabla 4.5, Puede observarse una correspondencia a los valores obtenidos por Rietveld en la Tabla 4.3, el modelo geométrico para el tamaño de partícula usado en Rietveld corresponde a una esfera, lo cual concuerda con las imágenes obtenidas por SEM, por tanto el propio cristalito es la nanopartícula para los cuatro casos. Con estos análisis se puede asegurar que el método de síntesis genera titanatos de estroncio dopados con iones de Fe y con un tamaño de partícula en el orden de 30-40 nm.



**Figura 4.8:** Micrografías por SEM del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  a  $\times 5\text{k}$ :  $x = 0.000$  en (a),  $x = 0.125$  en (b),  $x = 0.250$  en (c),  $x = 0.500$  en (d).



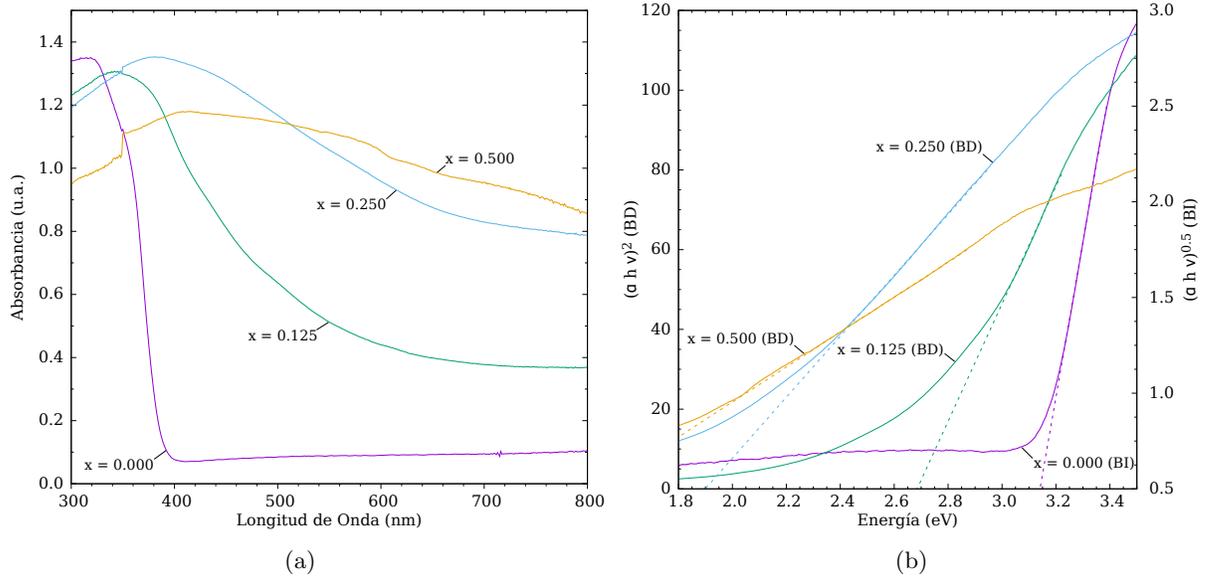
**Figura 4.9:** Micrografías por SEM del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  a  $\times 50\text{k}$ :  $x = 0.000$  en (a),  $x = 0.125$  en (b),  $x = 0.250$  en (c),  $x = 0.500$  en (d).

**Tabla 4.5:** Tamaños promedio de partículas obtenidos por las micrográficas de SEM de las muestras  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

x	Tamaño de Partícula (nm)	Desviación Estándar ( $\sigma$ )
0.000	33.2	6.3
0.125	33.0	4.6
0.250	37.9	7.4
0.500	34.9	6.5

#### 4.2.4. Espectroscopia UV-Vis

Una vez obtenidas las características cristalinas y de morfología de los experimentos dopados con Fe, se procede a estudiar sus propiedades ópticas. De acuerdo al espectro de absorción obtenido por Uv-Vis de Reflectancia difusa, Figura 4.10(a), se puede apreciar que la absorción con respecto al nivel  $x = 0.000$  tiende a ensancharse y moverse a longitudes de onda más largas, lo que le confiere a los materiales dopados con Fe la capacidad de absorber luz en el rango de luz visible. El valor de la brecha energética para cada experimento se determinó a partir del método de Tauc-Plot, Figura 4.10(b). Por este método se determinó que hubo un cambio en la estructura electrónica con respecto a la perovskita pura. La perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , es un material semiconductor de banda indirecta, al dopar con Fe a la perovskita esta cambia a banda directa y además su valor de brecha energética disminuye al aumentar el dopaje, Tabla 4.6, esto trae dos grandes beneficios para la generación del par hueco electrón, el primero es que se consigue una probabilidad más alta para formar dichos pares, puesto que son materiales de banda directa, y el segundo es la generación del par a través de fotones menos energéticos, lo que implica fotones de longitudes de onda mayores.



**Figura 4.10:** Comparación del espectro de Uv-Vis: (a) Espectros de absorbancia y (b) gráfica de Tauc-Plot.

**Tabla 4.6:** Valor del Band-gap sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

x	Band-gap(eV)	$\lambda$ (nm)
0.000	3.07	403.85
0.125	2.68	462.62
0.250	1.89	656.00
0.500	1.50	826.56

### 4.3. Propiedades del Sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs

El soporte de nanopartículas de oro (AuNPs) a los materiales  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la subsección 3.1.2 de Metodología. Los métodos de caracterización para estas muestras son los mismos que los empleados en la sección anterior. Los niveles de dopaje con Fe se mantuvieron igual.

#### 4.3.1. Fluorescencia y Difracción de Rayos-X

Los resultados por Fluorescencia de Rayos-X se muestran en la Tabla 4.7, el nivel de dopaje con átomos de Fe corresponde a lo establecido teóricamente. En todos los experimentos no se encontró algún otro elemento contaminante, el porcentaje en peso de oro para todos los experimentos se mantuvo en 0.16.

**Tabla 4.7:** Resultados del análisis de Fluorescencia de Rayos-X.

x	Sr(%)	Ti(%)	Fe(%)	Sr:Ti	Ti:Fe	Au (% w)
0.000	52.04	47.89	-	1:0.950	-	0.16
0.125	50.56	44.16	5.21	1:0.930	1:0.120	0.16
0.250	53.57	36.19	10.17	1:0.780	1:0.280	0.16
0.500	48.94	27.62	23.37	1:0.700	1:0.846	0.16

De acuerdo a los resultados de Difracción de Rayos-X, Figura 4.11, después del proceso de incorporación de las AUNPs se genera la fase de  $\text{SrCO}_3$  (PDF: 01-0556) y esta aumenta su concentración al aumentar el nivel de dopaje con cationes de Fe, indicando que esta fase contaminante es generada con mayor facilidad al incrementar la concentración de Fe. Sin embargo, la fase predominante en todas las muestras es el de la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , con grupo puntual  $Pm\bar{3}m$ . Debido a la baja concentración de oro, no fue posible detectar reflexiones características de este metal.

**Tabla 4.8:** Resultados del análisis Rietveld del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs.

x	Tamaño de Cristalito (nm)	Parámetro de Red $a$ (Å)	Microesfuerzo $\epsilon$ (u.a. $\times 10^{-3}$ )	Cristalinidad (%)	$R_{wp}$
0.000	51.9	3.910	0.26	83.3	8.8
0.125	46.1	3.903	1.46	83.9	9.2
0.250	34.1	3.918	1.24	90.4	4.9
0.500	23.8	3.904	2.24	93.5	4.5

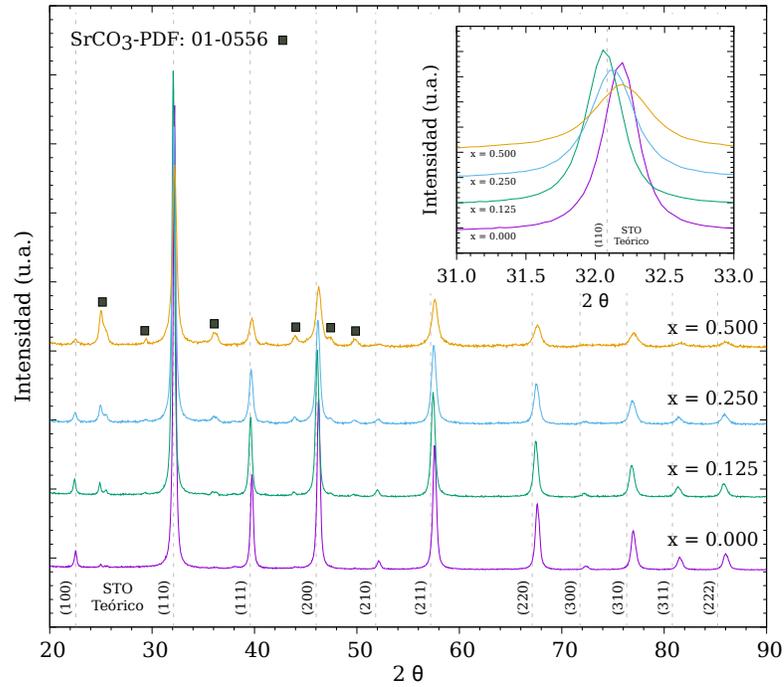


Figura 4.11: Patrón de difracción de los experimentos  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

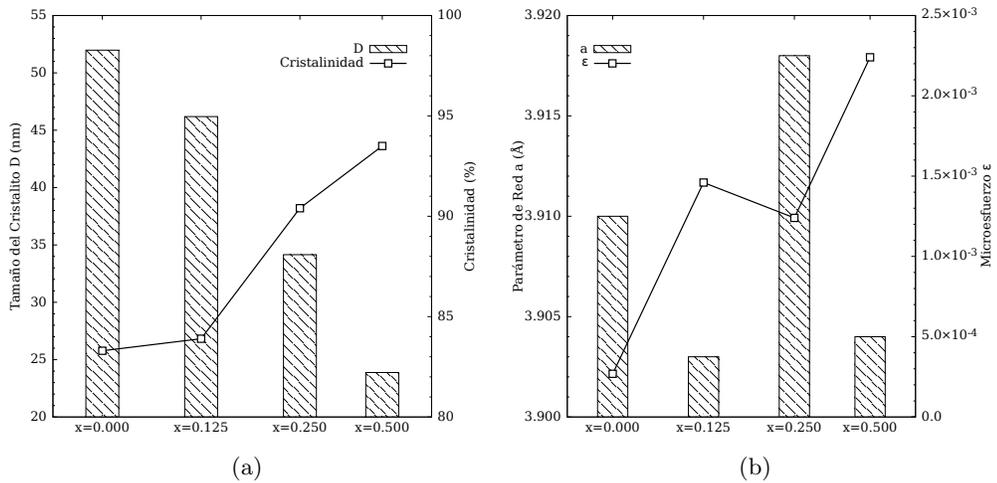
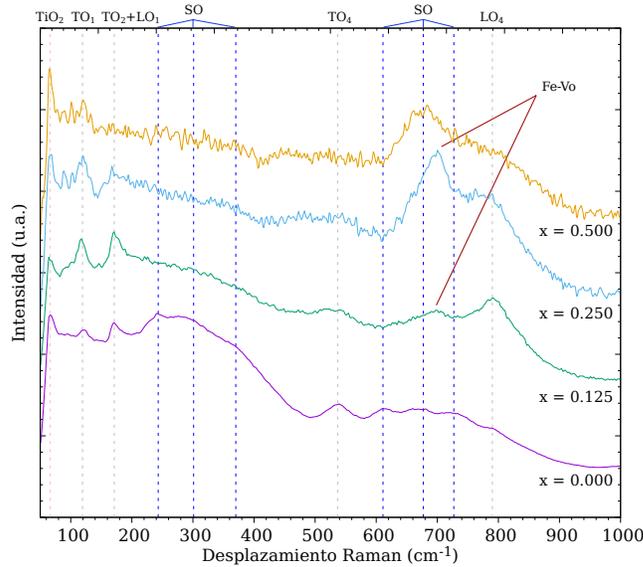


Figura 4.12: Resultados del análisis de Rietveld de los experimentos  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs: Tamaño de cristalito y cristalinidad en (a), Parámetro de Red y Microesfuerzo en (b).

### 4.3.2. Espectroscopia Raman

En la Figura 4.13, se muestran los resultados por micro-Raman de las muestras que contienen AuNPs, estas no presentan cambios en las señales mostradas por los materiales sin AuNPs, 4.7. Todas las muestras presentan las señales correspondientes a líneas de primer orden;  $\text{TO}_1$ ,  $\text{TO}_2+\text{LO}_1$ ,

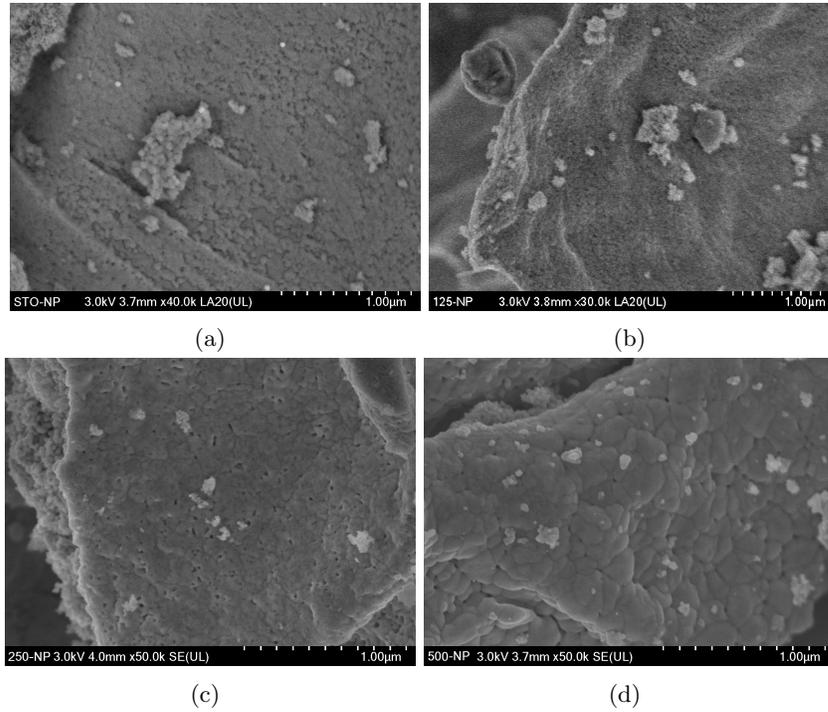
TO<sub>4</sub> y LO<sub>4</sub>, las cuales indican la presencia de vacancias de oxígeno (Vo), indicando que el método de incorporación de las AuNPs no influye en la eliminación de estos sitios activos. La línea en 66 cm<sup>-1</sup> se le atribuye a los modos generados por vibraciones de la superficie con terminación TiO, y FeO, [169]. Los modos vibracionales relacionados con el estudio de micro-Raman se exponen en la Tabla 4.4.



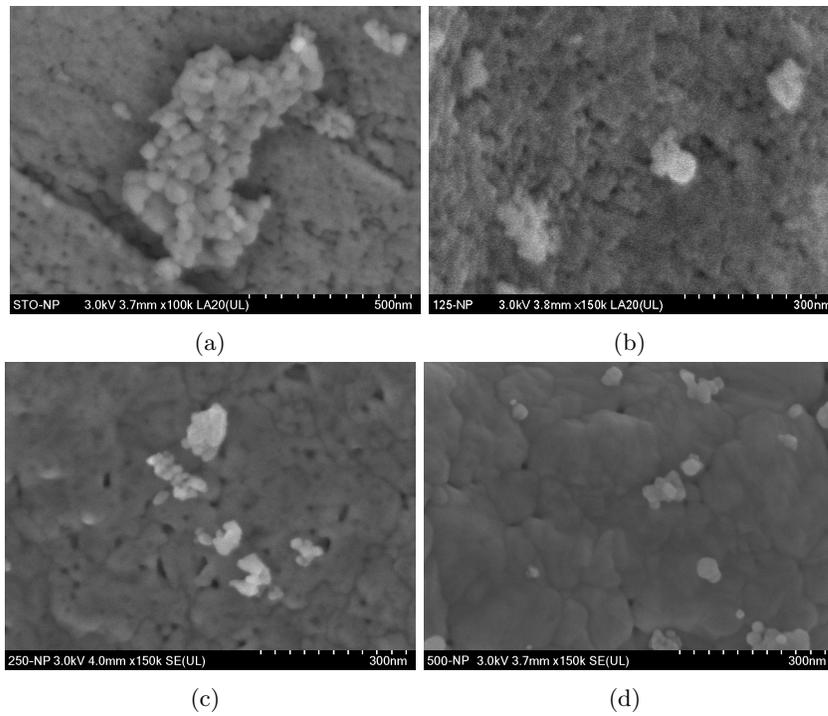
**Figura 4.13:** Espectro Raman de los experimentos SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AuNPs.

### 4.3.3. Morfología

En las Figuras 4.14 y 4.15 se exponen las micrografías obtenidas por SEM de los materiales soportados con AuNPs. Se puede notar una densificación de las partículas de perovskita conforme al aumento de dopaje con cationes de Fe, de igual manera se observan partículas luminosas que se atribuyen a las AuNPs, estas nanopartículas muestran una gran adherencia a la matriz de perovskita lo que facilita su soporte. La aglomeración de AuNPs parece ser más pronunciada con los niveles de dopaje  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$ , sin embargo, la morfología original de las perovskitas se sigue manteniendo. El tamaño de AuNPs de acuerdo al análisis de las micrografías es de 35 nm, 45 nm, 54 nm y 61 nm para los niveles  $x = 0.000$ ,  $x = 0.125$ ,  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$ , con una desviación estandar de 6.0, 5.2, 4.5 y 7.0 respectivamente.



**Figura 4.14:** Micrografias por SEM a x5k: (a)  $x = 0.000$ , (b)  $x = 0.125$ , (c)  $x = 0.250$ , (d)  $x = 0.500$ .

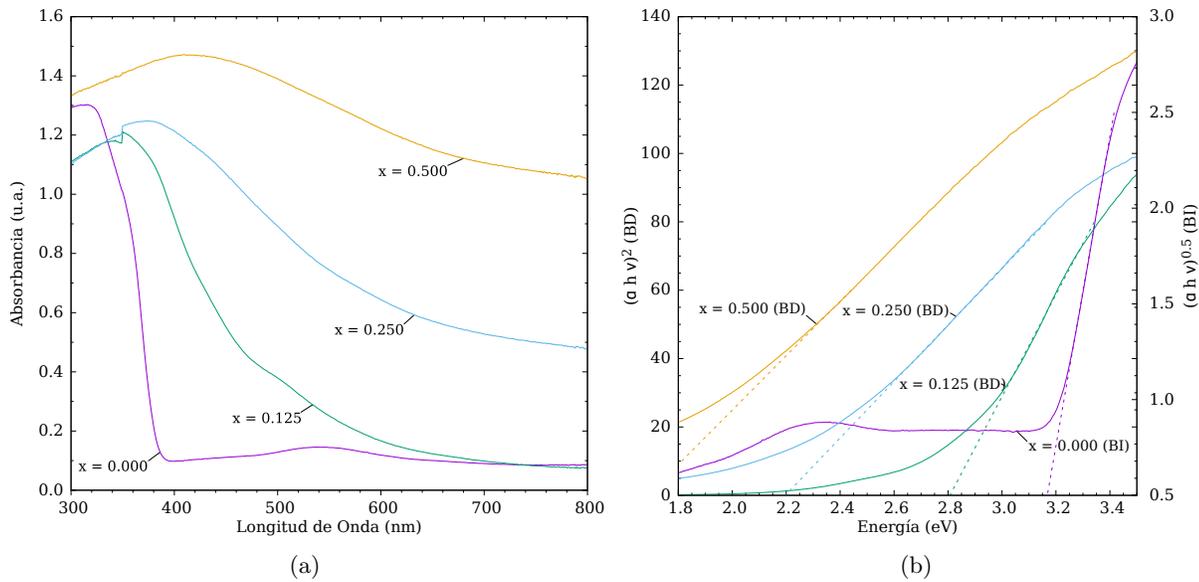


**Figura 4.15:** Micrografias por SEM a x5k: (a)  $x = 0.000$ , (b)  $x = 0.125$ , (c)  $x = 0.250$ , (d)  $x = 0.500$ .

### 4.3.4. Espectroscopia Uv-Vis

En la Figura 4.16(a), se puede observar el espectro de absorción para los cuatro materiales estudiados, la influencia del plasmón se puede notar para  $x = 0.000$  y  $x = 0.125$ , al existir una banda entre 500 nm y 600nm, no así para los niveles  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$  pues la absorción de la perovskita es predominante. Así mismo, la absorción para la matriz de perovskita no sufre cambio significativo, mostrando una tendencia a la absorción de longitudes de onda más largas al incrementar el dopaje con cationes de Fe. El método de Haiss [156] se utilizó para determinar el tamaño de nanopartícula a través de su señal de absorción del plasmón, sin embargo, estos valores solo pudieron ser obtenidos para los niveles  $x = 0.000$  y  $x = 0.125$  con un valor de 40 y 45 nm respectivamente, en concordancia con los resultados obtenidos por SEM.

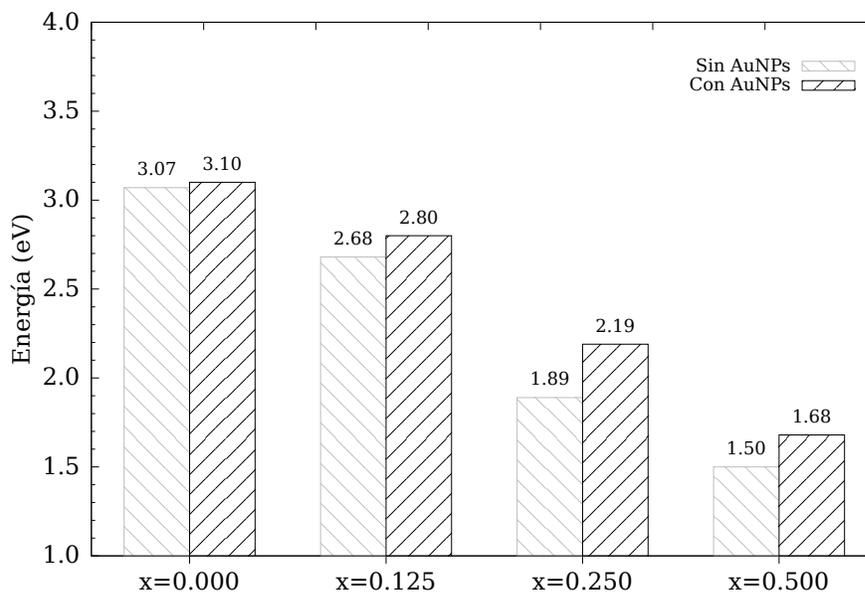
Un análisis por el método de Tauc-Plot, Figura 4.16(b), se llevó a cabo para determinar los valores del Band-Gap, la Tabla 4.9 y la Figura 4.17 muestran dichos valores comparados con las perovskitas obtenidas sin soporte de AuNPs, existe una tendencia a incrementar el valor de Band-Gap al soportar las nanopartículas, este comportamiento puede ser debido a la formación de la fase de  $\text{SrCO}_3$ , los niveles  $x = 0.000$  y  $x = 0.125$  son los que muestran un menor cambio en su valor de Band-Gap.



**Figura 4.16:** Comparación del espectro de Uv-Vis del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs: (a) Espectros de absorción y (b) gráfica de Tauc-Plot.

**Tabla 4.9:** Comparación del valor Band-Gap para el sistema con y sin AuNPs.

x	Band-Gap	
	Sin AuNPs (eV)	Con AuNPs (eV)
0.000	3.07	3.11
0.125	2.68	2.80
0.250	1.89	2.19
0.500	1.50	1.68

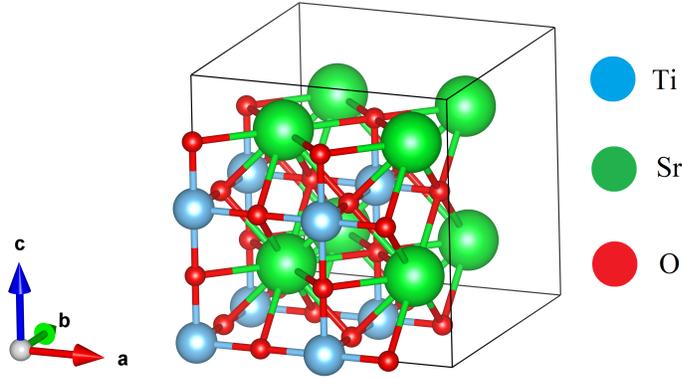


**Figura 4.17:** Comparación de los valores obtenidos de Band-Gap por el método de Tauc-plot para el sistema con y sin AuNPs.

#### 4.4. Cálculos Teóricos del Sistema $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

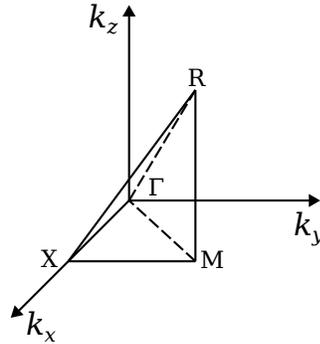
De acuerdo a los resultados de Uv-Vis de la sección anterior, la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  al ser dopada con iones de Fe pasa a ser un material de banda indirecta a un material de banda indirecta a un material de banda directa, con una disminución en su valor de Band-Gap. Así mismo, de acuerdo a los resultados de DRX, el grupo de simetría de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  no cambia con los niveles de dopaje empleados.

Con el fin de conocer la influencia de los iones de Fe en la estructura electrónica de la perovskita  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , se llevaron a cabo cálculos por DFT+U de superceldas de  $2 \times 2 \times 2$ . Una celda unitaria de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  con grupo puntual  $Pm\bar{3}m$  contiene un átomo de Sr, un átomo de Ti y tres átomos de O, por lo tanto la supercelda que se estudió contiene ocho átomos de Sr, ocho átomos de Ti y veinticuatro átomos de O, Figura 4.18. Los parámetros de red ocupados en todos los cálculos corresponden a los valores obtenidos por el análisis por Rietveld, Tabla 4.3. Para conocer más detalles sobre los parámetros del cálculo, consulte la sección 3.3.



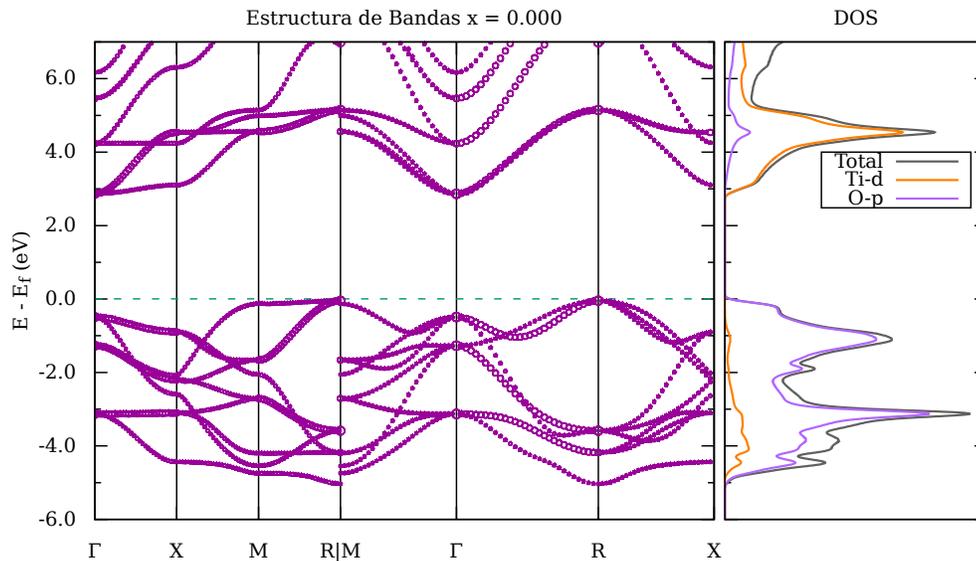
**Figura 4.18:** Supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  utilizada para los cálculos por DFT+U.

Se seleccionaron dos conjuntos de puntos de alta simetría del espacio  $k$ , para graficar el diagrama de bandas, el primero conformado por  $\Gamma = (000)$ ,  $X = (\frac{1}{2}00)$  y  $R = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , el segundo conformado por  $M = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $\Gamma = (000)$ ,  $R = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  y  $X = (\frac{1}{2}00)$ . El camino que siguen estos puntos mapean por completo la región de alta simetría de la primera zona de Brillouin para materiales con grupo puntual  $Pm\bar{3}m$ , y corresponde a  $\frac{1}{8}$  de la zona de Brillouin, Figura 4.19.



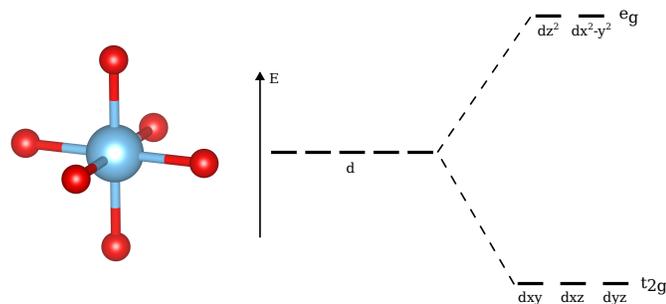
**Figura 4.19:** Camino de alta simetría utilizada para la gráfica del diagrama de bandas.

La perovskita pura que corresponde al nivel  $x = 0.000$  del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , es un material semiconductor intrínseco de banda indirecta con un valor de Band-Gap de 3.25 eV [112]. En la Figura 4.20 se muestran el diagrama de bandas y la densidad de estados (DOE) de la perovskita sin dopar, obtenidos a partir del cálculo por DFT+U. De acuerdo al diagrama de bandas y la densidad de estados se puede determinar que el máximo de la banda de valencia está conformada por estados del oxígeno que corresponden a sus orbitales  $p$ , mientras que el mínimo de la banda de conducción mayoritariamente se forma a partir de los estados del titanio que corresponden a sus orbitales  $d$ . El Band-Gap fundamental se encuentra en el punto  $\Gamma$  de alta simetría del espacio  $k$  y tiene un valor de 3.35 eV, la transición indirecta se da a través de los puntos de alta simetría  $R$  y  $\Gamma$ , con un valor de 2.85 eV. El nivel de Fermi se encuentra en el máximo de la banda de valencia, el diagrama de bandas es un mapeo de la supercelda a la celda primitiva, el tamaño de los círculos es proporcional a la cantidad de estados equivalentes.

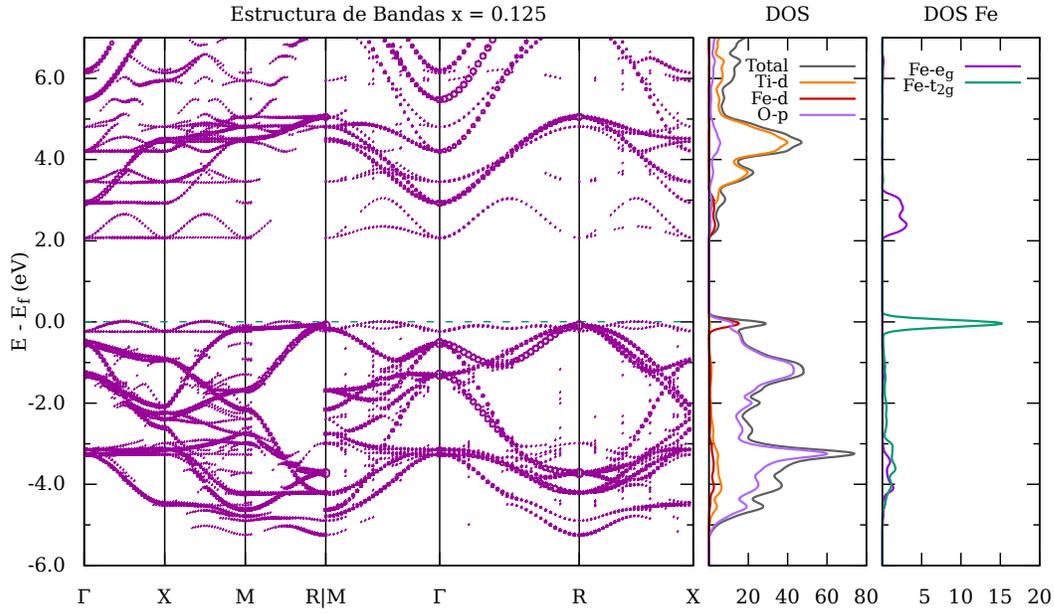


**Figura 4.20:** Diagrama de bandas y DOS del nivel  $x = 0.000$  del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

El cálculo con el nivel de dopaje  $x = 0.125$  se realizó sustituyendo al Ti en la posición  $(0, 0, 0)$  de la Figura 4.18 por un átomo de Fe. Se eligió el sitio del átomo de Ti por ser el sitio que de manera preferencial es ocupado por el átomo de Fe [68]. De acuerdo a la Figura 4.21 el hierro aporta estados en la banda de valencia y estados debajo de la banda de conducción. En el punto  $R$  de alta simetría se tiene el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, estos estados minimizan el valor de Band-Gap, con un valor de 2.23 eV, y le confieren atributos de semiconductor de banda directa al material, en concordancia con los resultados de Uv-Vis. Como el nivel de Fermi se encuentra justo en el máximo de la banda de valencia, este material presenta propiedades de semiconductor tipo  $p$ . Los estados energéticos aportados por el hierro pueden ser explicados a partir de la coordinación que sufre el catión al estar rodeado por átomos de oxígeno en una forma octaédrica, Figura 4.22, esta coordinación separa el valor energético de los orbitales  $d$ , donde los orbitales  $e_g$  incrementan su energía y los orbitales  $t_{2g}$  la bajan, dando como resultado una separación energética.

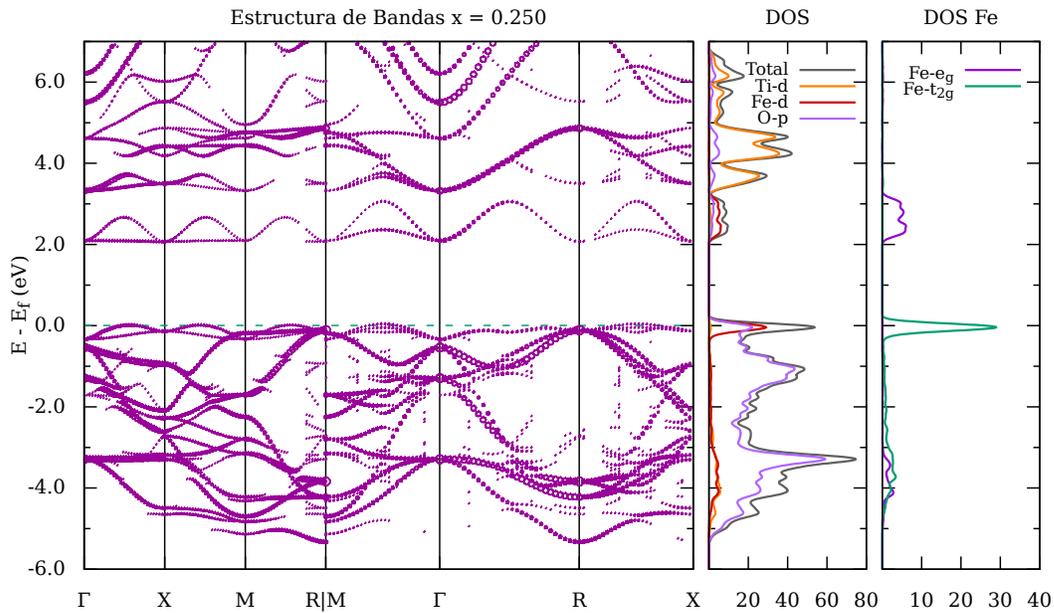


**Figura 4.22:** Separación energética de los orbitales  $d$  del catión debido a la coordinación octaédrica con los átomos de oxígeno.



**Figura 4.21:** Diagrama de bandas y DOS del nivel  $x = 0.125$  del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

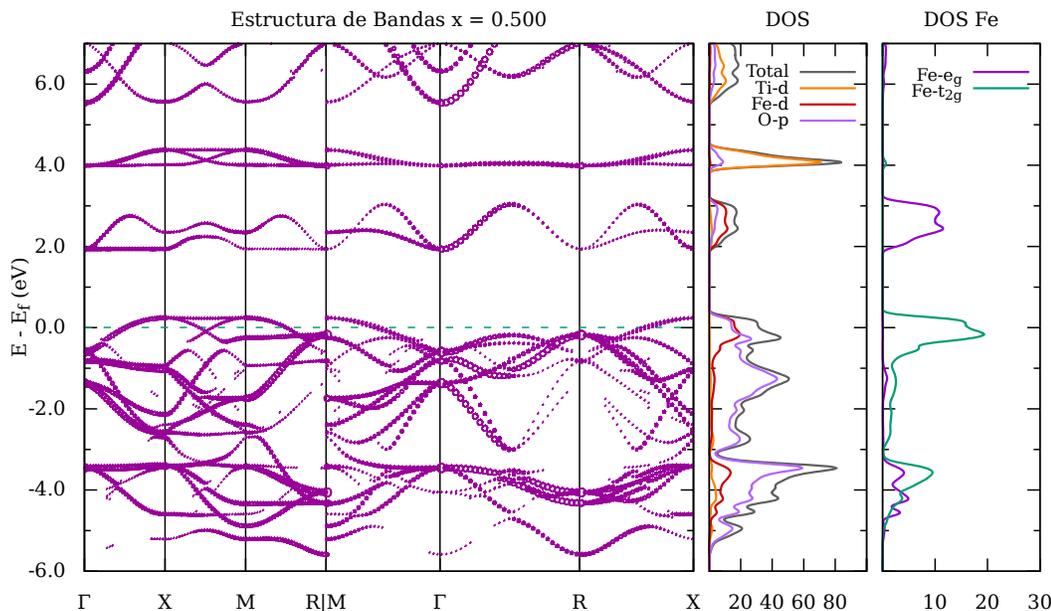
Para el análisis del nivel  $x = 0.250$  se sustituyeron los átomos de Ti  $(0, 0, 0)$  y  $(0.5, 0.5, 0.5)$  por átomos de Fe. En la Figura 4.23, se muestran los resultados del cálculo para el nivel  $x = 0.250$ , el valor de Band-Gap baja a 2.14 eV y se añaden más estados comparado con el nivel  $x = 0.125$ , los estados de Ti y O sufren una perturbación debido al nivel de dopaje. El material sigue presentando propiedades de semiconductor tipo  $p$  de banda directa.



**Figura 4.23:** Diagrama de bandas y DOS del nivel  $x = 0.250$  del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

En el caso del nivel 0.500 se sustituyeron los átomos de Ti (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.0), (0.5, 0.0, 0.5) y (0.0, 0.5, 0.5) por átomos de Fe. De acuerdo al diagrama de bandas mostrado en la Figura 4.24, el nivel de Fermi se encuentra por debajo de la banda de valencia, otorgándole al material propiedades metálicas, existen diversos reportes de dependencia a la conductividad, a la temperatura y un comportamiento medio-metálico para este sistema [171, 172, 173]. El valor de Band-Gap baja drásticamente a un valor de 1.68 eV, donde el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el punto  $M$  de alta simetría. Los estados de la banda de conducción pertenecen a estados de los orbitales  $p$  del oxígeno y orbitales  $d$  de los átomos de Fe.

El adicionar átomos de Fe en sitios de Ti, resulta en la generación de estados energéticos en la banda de valencia y estados debajo de la banda de conducción, en contraste con resultados encontrados en la literatura, donde afirman que los estados energéticos se añaden cerca de la banda de valencia [65, 66, 67]. El equipo de da Silva *et. al.* [68] reportan estados energéticos por debajo de la banda de conducción usando DFT con funcionales híbridos B3LYP, sin embargo le atribuyen un comportamiento de banda indirecta a los materiales dopados con Fe en el nivel 0.125, sus resultados se dan a partir del uso de simetrías artificiales en su diagrama de bandas, en contraste con este trabajo que usa la simetría de la celda primitiva. Los resultados aquí obtenidos empatan con los resultados experimentales obtenidos a partir de Uv-Vis y los resultados de Muhammad *et. al.* [174], donde indica estados energéticos cerca de la banda de conducción. Los valores de Band-Gap obtenidos de forma experimental y teórica se muestran en la Tabla 4.10. El nivel de error porcentual es característico de los cálculos por DFT, no obstante el cálculo por DFT+U asegura una corrección sobre las bandas que deben aumentar y las que deben disminuir [144].

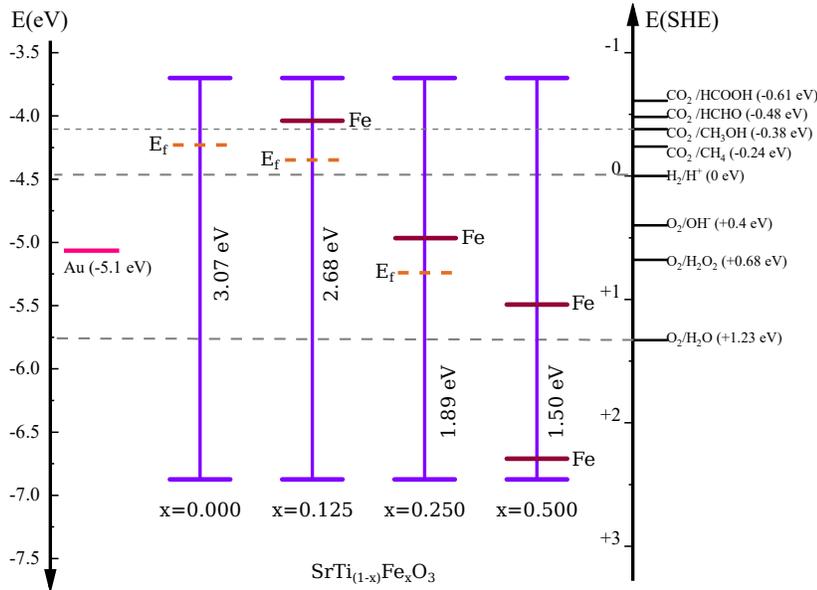


**Figura 4.24:** Diagrama de bandas y DOS del nivel  $x = 0.500$  del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

**Tabla 4.10:** Comparación de valores de Band-gap del sistema  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  obtenidos de forma teórica y experimental.

x	Band-Gap Experimental (eV)	Band-Gap Teórico (eV)	Error (%)
0.000	3.07	2.85	7.1
0.125	2.68	2.23	16.7
0.250	1.89	2.14	13.2
0.500	1.50	1.68	12.0

De acuerdo a los resultados experimentales de Muhammad *et. al.* [174], los niveles energéticos que aportan los átomos de Fe, se encuentran cerca de la banda de conducción, tal como lo reportado por DFT+U en este trabajo. Con los datos obtenidos de Uv-Vis y los resultados del diagrama de bandas se puede proponer un diagrama de los niveles energéticos de la banda de conducción y de valencia, Figura 4.25, en la Figura también se presentan los potenciales electroquímicos de algunos grupos redox de interés. Se puede notar como para el nivel  $x = 0.125$  el nivel mínimo de la banda de conducción se encuentra cerca del potencial de reducción  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , mientras que para los niveles de dopaje  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$  el mínimo de la banda de conducción se encuentra por debajo de este valor. Este resultado indica una posible selectividad a la generación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  por parte del sistema con dopaje  $x = 0.125$ . De acuerdo a los resultados por micro-Raman todas las muestras presentan vacancias de oxígeno, teniendo así una densidad mayoritaria de portadores con carga negativa, por lo que las muestras con niveles  $x = 0.00$ ,  $x = 0.125$  y  $x = 0.250$  son semiconductores tipo n. Esto último cobra relevancia al determinar los sitios de oxidación y reducción.



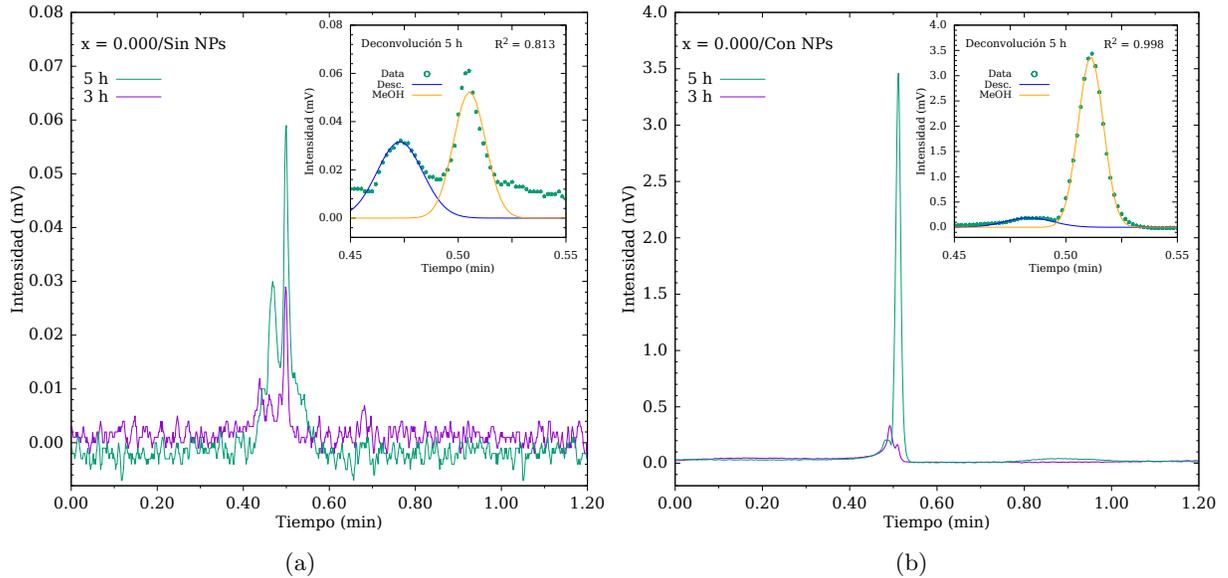
**Figura 4.25:** Niveles energéticos que añade el dopaje con Fe a la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ .

## 4.5. Producción de Metanol

### 4.5.1. Reactor Tipo *Batch*

A continuación se exponen los resultados obtenidos de la producción de Metanol haciendo uso del método descrito en la Sección 3.4.1.

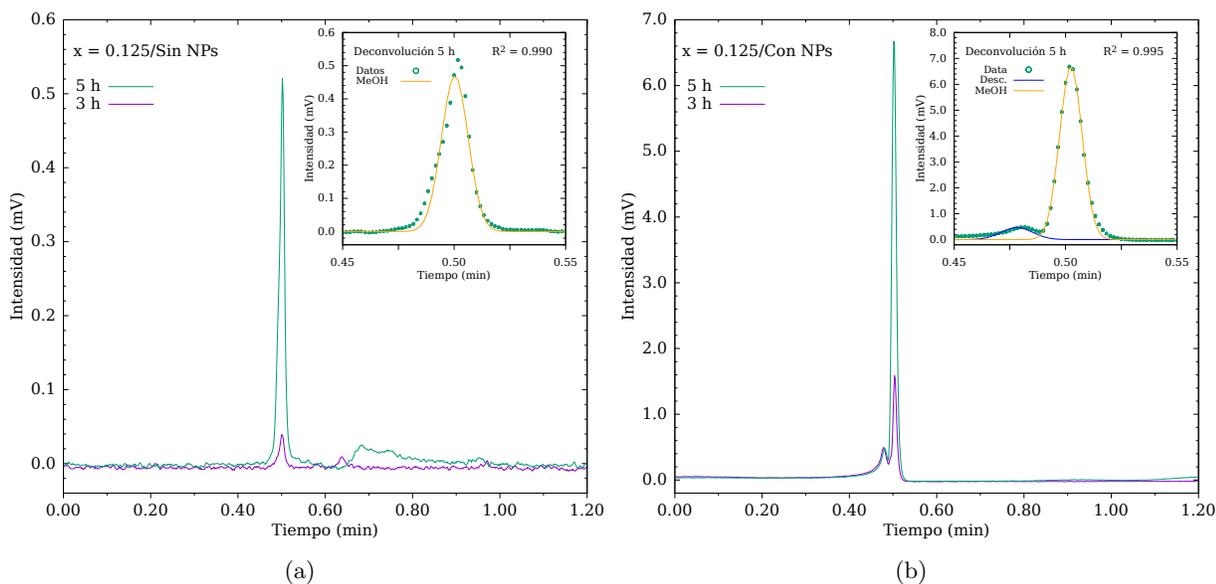
En la Figura 4.26(a), se muestran los resultados por Cromatografía de Gases del fotocatalizador  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  con el nivel  $x = 0.000$ , el cual corresponde a la perovskita sin dopar, se pueden notar dos señales poco intensas, tanto a las 3 h de reacción como a las 5 h de reacción, la primera señal que aparece es un compuesto desconocido que podría corresponder a algún estado intermedio del Metanol, la segunda señal corresponde a la señal de Metanol. La deconvolución de la señal obtenida se muestra en la parte superior derecha, la producción de Metanol después de 5 h de reacción tiene un valor de  $0.18 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ , las unidades utilizadas indican producción de  $\mu\text{mol}$  de Metanol por ml de solución por mg de fotocatalizador. En la Figura 4.26(b) se muestran los resultados del catalizador fotoplasmónico  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3\text{-AuNPs}$  con el nivel  $x = 0.000$ , las señales de este material son mucho más intensas que el material sin AuNPs, la deconvolución de la medición a las 5 h de reacción se muestra en la parte superior derecha, existen los dos compuestos descritos anteriormente en el material sin AuNPs, la señal más intensa, que corresponde a la producción de Metanol, indica la generación de  $1.29 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ , siete veces más que su contraparte sin AuNPs.



**Figura 4.26:** Cromatogramas de  $\text{SrTiO}_3$  con y sin AuNPs: (a) Cromatograma sin AuNPs y (b) Cromatograma con AuNPs.

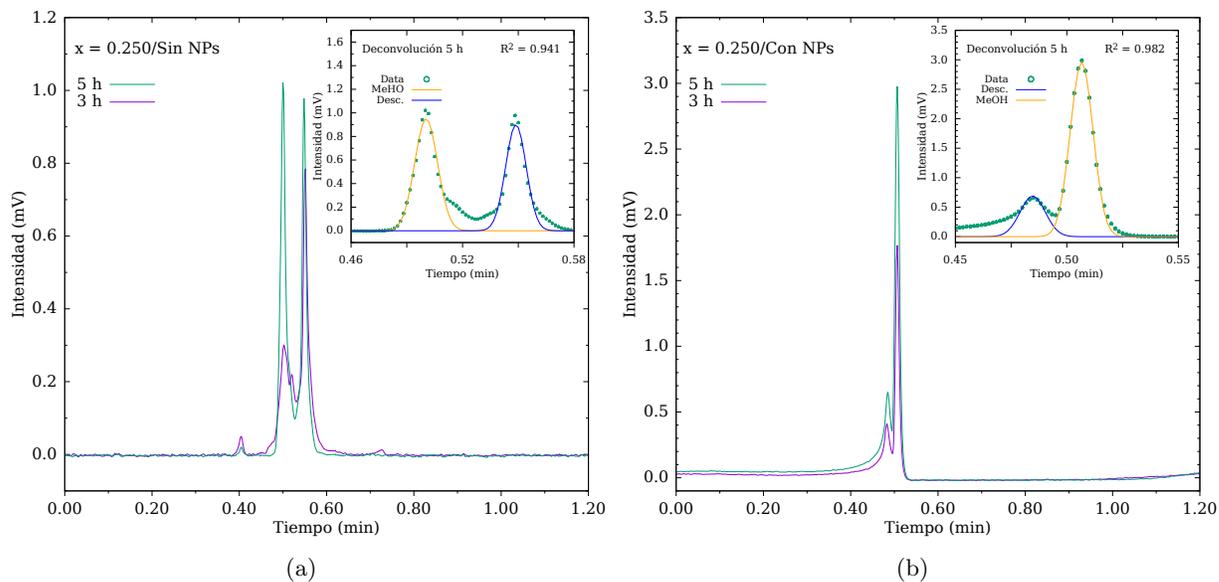
En la Figura 4.27(a) se observa el resultado de cromatografía a 3 h y 5 h de reacción utilizando el fotocatalizador  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  con el nivel  $x = 0.125$ , se puede notar la producción de un solo compuesto y con señales más intensas comparadas con el nivel  $x = 0.000$ , indicando una influencia positiva al dopar a la perovskita con cationes de Fe, la producción de Metanol a 5 h fue de  $0.49$

$\mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ . En la Figura 4.27(b) se encuentran los resultados de cromatografía obtenidos por el catalizador fotoplasmónico  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3\text{-AuNPs}$  con el nivel  $x = 0.125$ , se puede apreciar la producción de dos compuestos; el primero es un compuesto desconocido que posiblemente sea un estado intermedio del Metanol, el segundo corresponde a la señal de Metanol, la producción de Metanol después de 5 h de reacción fue de  $1.71 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ , 3.5 veces más que su contraparte sin AuNps y 9.5 veces más que la perovskita sin AuNPs con el nivel  $x = 0.000$ . Este resultado señala que la sinergia entre la perovskita dopada con cationes de Fe y las AuNPs soportadas aumentan la producción de Metanol.



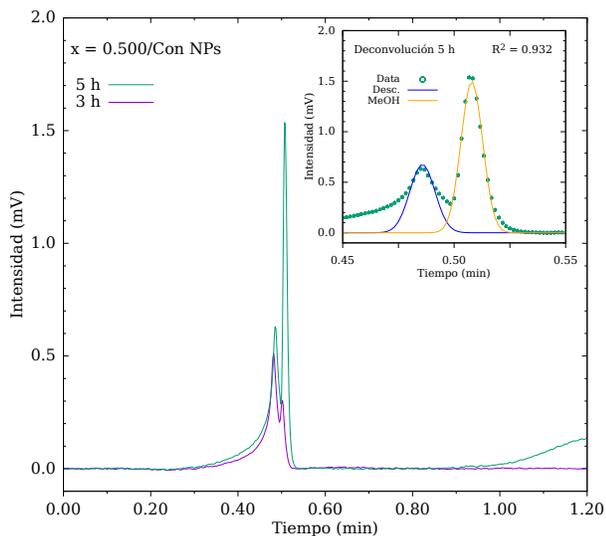
**Figura 4.27:** Cromatogramas de  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0.125$ , con y sin AuNPs: (a) Cromatograma sin AuNPs y (b) Cromatograma con AuNPs.

La Figura 4.28(a) muestra los resultados de cromatografía para 3 h y 5 h de reacción haciendo uso del fotocatalizador  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  con el nivel  $x = 0.250$ , puede observarse la generación de dos compuestos principales; el primero corresponde a la señal de Metanol, mientras que el segundo corresponde a alguna molécula más pesada, la producción de Metanol a las 5 h corresponde a  $0.71 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ , una producción menor comparado con el nivel 0.125. Cuando se agregan AuNps al material, 4.28(b), este vuelve a generar los mismos compuestos que los obtenidos por los niveles  $x = 0.000$  y  $x = 0.125$ , siendo la señal de Metanol la más intensa con un valor de  $1.15 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ , una cantidad menor comparada con lo obtenido por el catalizador fotoplasmónico con el nivel de dopaje  $x = 0.125$ .



**Figura 4.28:** Cromatogramas de  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0.250$ , con y sin AuNPs: (a) Cromatograma sin AuNPs y (b) Cromatograma con AuNPs.

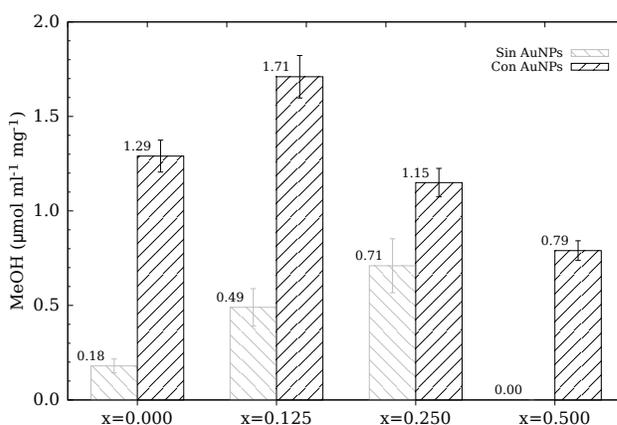
El fotocatalizador  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  con el nivel  $x = 0.500$ , no logró producir Metanol, sin embargo, el catalizador fotoplasmónico  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3\text{-AuNPs}$  sí tuvo actividad. En la Figura 4.29 se muestran los resultados por cromatografía del catalizador fotoplasmónico, se observa un comportamiento similar al de los otros materiales soportados con AuNPs con dos señales definidas, la segunda corresponde a la señal de Metanol y se obtuvo un valor de  $0.79 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ .



**Figura 4.29:** Cromatogramas de  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0.500$ , con AuNPs.

En la Figura 4.30 se hace una comparativa de la producción de metanol, a 5 h de reacción para los

ocho materiales evaluados, en gris se exponen a los fotocatalizadores y en negro a los catalizadores fotoplasmónicos. Se puede apreciar la influencia del dopaje con cationes de Fe, incrementando la producción de Metanol al incrementar el nivel de dopaje, siendo la máxima producción con el nivel  $x = 0.250$ , y la mínima con el nivel  $x = 0.500$ . Si bien, el nivel  $x = 0.250$  mostró mayor producción también lo hizo generando moléculas más pesadas. Cuando se analizan los materiales que se les soportó las AuNPs se nota un incremento sustancial en la producción de Metanol, comparado con lo generado por sus contrapartes. El nivel de 0.125 con AuNPs fue el que generó la mayor cantidad de Metanol, al incrementar aún más el dopaje con cationes de Fe la producción de Metanol baja, lo que demuestra que niveles de dopaje cercanos a  $x = 0.125$  favorecen la generación de Metanol. La perovskita con nivel de 0.125 con AuNPs, comparado con algunos materiales similares reportados en la literatura como  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  [175],  $\text{TiO}_2$  [176] y  $\text{Rh-In}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_y$  [177], logró una producción de Metanol de 2.4, 8.5 y 1.9 veces más, respectivamente.

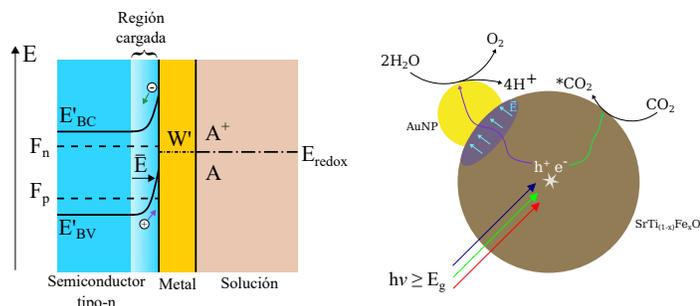


**Figura 4.30:** Comparación de producción de Metanol a 5 horas de reacción, con el reactor tipo Batch.

De acuerdo con los resultados obtenidos por DFT+U y Tauc-Plot, al ir incrementando el nivel de dopaje los estados energéticos generados cerca de la banda de conducción bajan. En el caso del nivel  $x = 0.125$  los estados energéticos generados poseen un valor adecuado para la generación de  $\text{H}^+$ , además de facilitar la generación del par hueco electrón al poseer transiciones de banda directa. Los semiconductores con los niveles de dopaje  $x = 0.000$ ,  $x = 0.125$  y  $x = 0.250$  al contar con vacancias de oxígeno, por lo estudiado en micro-Raman, poseen mayoritariamente portadores de carga negativos, lo que los convierte en semiconductores tipo  $n$ . Estos semiconductores entran en sinergia con las AuNPs, separando los huecos y electrones generados, donde los huecos migran a las AuNPs y los electrones al semiconductor, una representación gráfica del mecanismo de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  y de reducción de  $\text{CO}_2$  se muestra en la Figura 4.31. Si bien, el nivel de dopaje  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$  presentan valores de Band-Gap menores, estos estados energéticos no se encuentran cercanos a los niveles energéticos requeridos para la disociación de agua.

Aunque, la perovskita con el nivel  $x = 0.000$  logra una mejor producción de Metanol comparado con los niveles  $x = 0.250$  y  $x = 0.500$ , esta no logra igualar los resultados obtenidos con el nivel de dopaje de 0.125, tanto por contar con AuNPs como por no contar con AuNPs. Por lo que la incorporación de Fe en la perovskita modifica las propiedades electrónicas del material. Con el dopaje de  $x = 0.125$ , al tener un valor de Band-Gap menor, pude aprovechar fotones menos

energéticos y gracias a la transición de Banda Directa que posee, el par hueco electrón se forma con mayor facilidad. Como trabajo a futuro, es necesario un estudio sobre las propiedades superficiales que cambian al dopar con cationes de Fe, con el fin de conocer la influencia que tiene en la generación de Metanol u otras sustancias.

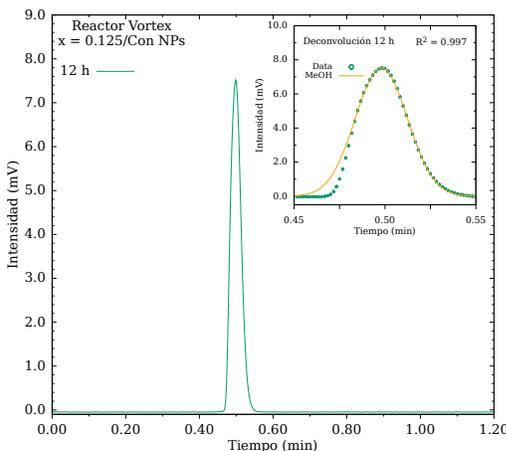


**Figura 4.31:** Esquema de Reducción y Oxidación. A la izquierda se presentan los niveles energéticos del sistema, a la derecha un dibujo representativo de la transferencia de carga.

#### 4.5.2. Reactor Tipo *Vortex*

Para evaluar el reactor tipo Vortex se utilizó el fotocatalizador fotoplasmonico con el nivel  $x = 0.125$ , que fue el que mayor producción de Metanol obtuvo utilizando el reactor Batch, el procedimiento se establece en la Sección 3.4.2.

En la Figura 4.32 se muestra la cromatografía de la reacción a 12 h donde se puede observar la producción puramente de Metanol con una concentración de  $15.4 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{mg}^{-1}$ , demostrando una vez más las capacidades fotocatalíticas de este material. No se evaluaron los materiales restantes, pues los resultados del sistema de reactor no resultaron ser repetibles; uno de los mayores problemas que se presentaron fue el de fluctuaciones en el flujo proporcionado por la bomba de recirculación y el tamaño del reactor. Como trabajo a futuro se plantea el uso de medidores de flujo másico que proporcionarán mejor control sobre el flujo en el sistema, así como el escalamiento del reactor.



**Figura 4.32:** Cromatogramas de  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0.125$ , con AuNPs, Reactor Vortex.



# Conclusiones



El método de *sol-gel* para la síntesis de las perovskitas  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , desarrollado en este trabajo, permite la obtención de materiales nanoestructurados, con una alta pureza y cristalinidad. Los materiales sintetizados mantuvieron el mismo grupo de simetría de la perovskita sin dopar, sufriendo cambios solo en su parámetro de red. Sin embargo, se sabe que la adición de Fe a la matriz puede generar vacancias de oxígeno, un estudio más profundo es necesario, sin embargo no se contó con el equipo necesario para esta evaluación. El método de síntesis propuesto presenta varias bondades, se requieren temperaturas menores a  $1000^\circ\text{C}$  y el dopaje por otros iones puede ser fácilmente implementado. Las temperaturas y tiempos de síntesis pueden ser acortados, un trabajo más profundo sobre estos parámetros es necesario.

El dopaje con iones de Fe a la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  genera estados energéticos por debajo del mínimo de la banda de conducción. Esto resulta en un decremento en su valor de Band-Gap confiriéndole la capacidad de absorber fotones con longitudes de onda que caen en el dominio visible del espectro electromagnético. Hay un decremento de 1.5 eV con respecto al valor de la perovskita pura y la perovskita dopada con el nivel  $x = 0.500$ . Sin embargo, aunque muchos trabajos se centren en la disminución del Band-Gap con el fin de generar más portadores de carga, no hay que olvidar que el valor energético del Band-Gap,  $E_g$ , se relaciona con la energía que aporta el par hueco-electrón al proceso fotocatalítico, Ec. (2.7). Un menor aporte energético inhibe la reacción, como se pudo comprobar en los resultados de actividad fotocatalítica donde el nivel más alto de dopaje  $x = 0.500$  pierde toda actividad, a pesar de poseer el menor valor de Band-Gap, Figura 4.30.

De acuerdo a los resultados obtenidos por Uv-Vis y DFT+U se pudo constatar que el dopaje con el nivel  $x = 0.125$ , además de disminuir el Band-Gap, el cual le permite absorber más fotones de la fuente lumínica, genera estados energéticos cercanos al nivel del potencial redox  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , indicando una selectividad hacia este producto 4.25. Así mismo, los resultados de micro-Raman sugieren la formación de vacancias de oxígeno, generadas a partir del proceso de síntesis, estas vacancias pueden incrementar drásticamente la actividad fotocatalítica pues aportan estados de enlaces no saturados que pueden actuar como fuente o trampa de electrones; de igual manera las vacancias de oxígeno proporcionan portadores de carga los cuales transforman a un semiconductor intrínseco como la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  a un semiconductor tipo  $n$ , lo cual influye en el estudio de sitios de oxidación y reducción. Si bien, en los resultados de actividad fotocatalítica sólo se obtuvo metanol, hay que recordar que la configuración del reactor Batch no permite la evaluación de sustancias gaseosas, un estudio más profundo es necesario para estudiar la selectividad de este material. Los resultados por DFT+U no solo permitieron determinar los estados energéticos que aportan los iones de Fe a la estructura electrónica, también permitieron dilucidar el tipo de transición energética que se promovía al dopar el material. La perovskita  $\text{SrTiO}_3$  es un material semiconductor de banda indirecta, esto indica que las transiciones electrónicas son menos probables y por ende, la generación del par hueco-electrón se ve disminuida. El dopaje con Fe no solo disminuye el valor de Band-Gap, además le confiere al sistema la posibilidad de generar el par hueco-electrón por transiciones de banda directa en el punto de alta simetría  $R$  para el dopaje con  $x = 0.125$  y  $x = 0.250$ , lo que indica que probablemente ayude a promover la generación del par hueco electrón, Figura 4.21-4.23. Como se pudo constatar, los materiales sintetizados son sistemas nanoparticulados, por ende presentan una mayor cantidad de sitios catalíticos. Es por este motivo que el carácter nanoparticulado aumenta el número de sitios catalíticos; la disminución del Band-Gap, que le permite al material absorber fotones en un dominio más amplio del espectro; las transiciones de banda directa, que le permite generar con mayor facilidad el par hueco electrón; y la posición energética de la banda de conducción cerca del potencial redox  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , lo que le confiere al material  $\text{SrTi}(x-1)\text{FexO}_3$

con  $x = 0.125$  la mayor actividad catalítica de los materiales evaluados sin AuNPs.

El soporte de AuNPs en los materiales  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  aumentó la actividad fotocatalítica para todos los niveles de dopaje. Son cuatro los efectos de las AuNPs a la actividad fotocatalítica el calentamiento local, la generación de dipolos ecléticos, la absorción de energía de fotones con una longitud de onda en el dominio del rango visible del espectro electromagnético y la región de Schottky. A pesar de que tres de estos fenómenos no pudieron ser medidos directamente, los resultados de la actividad fotocatalítica muestran una gran influencia en la generación de metanol incluso para la perovskita con el nivel  $x = 0.500$ , la cual no presentó actividad, un estudio a profundidad sobre la inhibición de la recombinación par hueco-electrón es esencial en un trabajo a futuro. El material con el nivel de dopaje  $x = 0.125$  fue el que tuvo mayor producción de metanol, 9.5 veces más que la perovskita pura sin AuNPs y 3.5 veces más que su contra-parte sin AuNPs. Comparado con algunos materiales similares reportados en la literatura como  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  [175],  $\text{TiO}_2$  [176] y  $\text{Rh-In}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_y$  [177], la producción de metanol fue 2.4, 8.5 y 1.9 veces más, respectivamente. Sin embargo diferentes tipos de lámparas y configuración de reactores fueron implementados.

El mecanismo que proponemos, para el material con el nivel de dopaje  $x = 0.125$  con AuNPs se relaciona con la transferencia de huecos a la nanopartícula de Au, donde el  $\text{CO}_2$  puede ser reducido y posteriormente hidrogenado a partir de los protones generados en la parte del semiconductor. En este sentido, la reacción tomaría la ruta del Formato en la Figura 2.2, pues los metales nobles como el Au adsorbe de manera débil al CO. Si bien, las reacciones de reducción y oxidación no se limitan a regiones cercanas a las AuNPs, por la actividad fotocatalítica obtenida, se propone que los sitios de mayor producción de metanol se encuentran cerca de las AuNPs. Dopajes menores al nivel  $x = 0.125$  pueden ser estudiados, así mismo se puede plantear el dopaje de otros cationes para generar estados cerca de la banda de valencia, con el fin de obtener más control sobre la posición de los niveles energéticos que forman el Band-Gap, el método de síntesis aquí trabajado puede ser usado para este fin.

El reactor a utilizar en el proceso de conversión de  $\text{CO}_2$  es parte fundamental en todo trabajo que pretenda obtener una actividad fotocatalítica alta. El reactor tipo Vortex buscó aumentar la conversión de  $\text{CO}_2$ . Si bien, se obtuvo actividad fotocatalítica usando el material  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -AuNPs con  $x = 0.125$ , el sistema no logró obtener una reproducibilidad en los resultados, en primer lugar por el sistema de recirculación que no cuenta con los equipos de medición fluidica necesarios, así como el tamaño del reactor, limitando su uso como sistema de evaluación fotocatalítica. Sin embargo, la optimización de estos sistemas es un paso hacia adelante para encontrar las configuraciones más adecuadas en la implementación industrial de reactores para la conversión de  $\text{CO}_2$ , en este sentido, este trabajo aporta a la metodología del estudio y al diseño de fotoreactores. El método implementado para la optimización puede ser fácilmente ejecutado en otro tipo de configuraciones, incluso si al solver se le añade la parte de radiación electromagnética.

---

# Referencias

- [1] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis,” *Chemical reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [2] R. A. Betts, C. D. Jones, J. R. Knight, R. F. Keeling, and J. J. Kennedy, “El niño and a record CO<sub>2</sub> rise,” *Nature Climate Change*, vol. 6, no. 9, pp. 806–810, 2016.
- [3] C. B. Field, V. R. Barros, M. D. Mastrandrea, K. J. Mach, M.-K. Abdrabo, N. Adger, Y. A. Anokhin, O. A. Anisimov, D. J. Arent, J. Barnett, *et al.*, *IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate change 2014: impacts, adaptation, and vulnerability. Part A: global and sectoral aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2014.
- [4] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. Matthews, T. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. e. Zhou, *IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2021.
- [5] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. e. Waterfield, *IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.
- [6] P. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, G. Hasija, A. Lisboa, S. Luz, and J. e. Malley, *IPCC, 2022: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2022.
- [7] G. Ozin and M. Ghossoub, *The Story of CO<sub>2</sub>: Big Ideas for a Small Molecule*. University of Toronto Press, 2020.
- [8] B. Looney, “Statistical review of world energy, 2020,” *Bp*, vol. 69, p. 66, 2020.

- [9] P. G. Levi and J. M. Cullen, "Mapping global flows of chemicals: from fossil fuel feedstocks to chemical products," *Environmental science & technology*, vol. 52, no. 4, pp. 1725–1734, 2018.
- [10] R. Pachauri and L. Meyer, "Fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, ed," *RK Pachauri and LA Meyer (Geneva, Switzerland: IPCC, 2014)*, pp. 1–151.
- [11] A. Mustafa, B. G. Lougou, Y. Shuai, Z. Wang, and H. Tan, "Current technology development for CO<sub>2</sub> utilization into solar fuels and chemicals: A review," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 49, pp. 96–123, 2020.
- [12] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, and T. J. Meyer, "CO<sub>2</sub> reduction: from homogeneous to heterogeneous electrocatalysis," *Accounts of chemical research*, vol. 53, no. 1, pp. 255–264, 2020.
- [13] G. Zhao, X. Huang, X. Wang, and X. Wang, "Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO<sub>2</sub> reduction and utilization: a critical review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 41, pp. 21625–21649, 2017.
- [14] J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman, and E. Fujita, "Thermodynamics and kinetics of CO<sub>2</sub>, CO, and h<sup>+</sup> binding to the metal centre of CO<sub>2</sub> reduction catalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 6, pp. 2036–2051, 2012.
- [15] Y. J. Zhou, E. J. Kerkhoven, and J. Nielsen, "Barriers and opportunities in bio-based production of hydrocarbons," *Nature Energy*, vol. 3, no. 11, pp. 925–935, 2018.
- [16] K. Adarsh, N. Chandrasekaran, and V. Chakrapani, "In-situ spectroscopic techniques as critical evaluation tools for electrochemical carbon dioxide reduction: a mini review," *Frontiers in chemistry*, vol. 8, p. 137, 2020.
- [17] M.-Y. Lee, K. T. Park, W. Lee, H. Lim, Y. Kwon, and S. Kang, "Current achievements and the future direction of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: A short review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 50, no. 8, pp. 769–815, 2020.
- [18] J. Gong, C. Li, and M. R. Wasielewski, "Advances in solar energy conversion," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 7, pp. 1862–1864, 2019.
- [19] N. S. Lewis, "Toward cost-effective solar energy use," *science*, vol. 315, no. 5813, pp. 798–801, 2007.
- [20] K. Li, C. Teng, S. Wang, and Q. Min, "Recent advances in tio<sub>2</sub>-based heterojunctions for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water oxidation: A review," *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, 2021.
- [21] K. Takanabe, "Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design," *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 11, pp. 8006–8022, 2017.
- [22] N.-N. Vu, S. Kaliaguine, and T.-O. Do, "Plasmonic photocatalysts for sunlight-driven reduction of CO<sub>2</sub>: Details, developments, and perspectives," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 16, pp. 3967–3991, 2020.
- [23] K. Li, B. Peng, and T. Peng, "Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to solar fuels," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 11, pp. 7485–7527, 2016.
- [24] 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.

- [25] S. Zhu and D. Wang, "Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 23, p. 1700841, 2017.
- [26] R. Shi and Y. Chen, "Controlled formation of defective shell on TiO<sub>2</sub> (001) facets for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 9, pp. 2270–2276, 2019.
- [27] L. Wang, Y. Dong, T. Yan, Z. Hu, A. A. Jelle, D. M. Meira, P. N. Duchesne, J. Y. Y. Loh, C. Qiu, E. E. Storey, Y. Xu, W. Sun, M. Ghossoub, N. P. Kherani, S. A. Helmy, and G. A. Ozin, "Black indium oxide a photothermal CO<sub>2</sub> hydrogenation catalyst," *Nature communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [28] Y. Dong, K. K. Ghuman, R. Popescu, P. N. Duchesne, W. Zhou, J. Y. Loh, A. A. Jelle, J. Jia, D. Wang, X. Mu, *et al.*, "Tailoring surface frustrated lewis pairs of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>x(OH)<sub>y</sub> for gas-phase heterogeneous photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by isomorphous substitution of In<sup>3+</sup> with Bi<sup>3+</sup>," *Advanced Science*, vol. 5, no. 6, p. 1700732, 2018.
- [29] S. Kreft, D. Wei, H. Junge, and M. Beller, "Recent advances on TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction," *EnergyChem*, vol. 2, no. 6, p. 100044, 2020.
- [30] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, "A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 26, pp. 98–122, 2018.
- [31] L. Pan, H. Mei, G. Zhu, S. Li, X. Xie, S. Gong, H. Liu, Z. Jin, J. Gao, L. Cheng, *et al.*, "Bi selectively doped SrTiO<sub>3-x</sub> nanosheets enhance photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible light," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 611, pp. 137–148, 2022.
- [32] S. Zeng, P. Kar, U. K. Thakur, and K. Shankar, "A review on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using perovskite oxide nanomaterials," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 5, p. 052001, 2018.
- [33] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects," *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, no. 12R, p. 8269, 2005.
- [34] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, and M.-H. Whangbo, "Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 28, pp. 9813–9825, 2012.
- [35] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review," *Water research*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [36] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, "Fundamentals of TiO<sub>2</sub> photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 50, p. 1901997, 2019.
- [37] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, "A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 5, pp. 1676–1680, 2008.
- [38] J. Ran, M. Jaroniec, and S.-Z. Qiao, "Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: achievements, challenges, and opportunities," *Advanced materials*, vol. 30, no. 7, p. 1704649, 2018.

- [39] Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis," *Inorganic chemistry*, vol. 46, no. 17, pp. 6980–6986, 2007.
- [40] R. Verma, R. Belgamwar, and V. Polshettiwar, "Plasmonic photocatalysis for CO<sub>2</sub> conversion to chemicals and fuels," *ACS Materials Letters*, vol. 3, no. 5, pp. 574–598, 2021.
- [41] J. R. Lombardi and R. L. Birke, "A unified approach to surface-enhanced raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 14, pp. 5605–5617, 2008.
- [42] A. Moores and F. Goettmann, "The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 8, pp. 1121–1132, 2006.
- [43] V. Jain, R. K. Kashyap, and P. P. Pillai, "Plasmonic photocatalysis: Activating chemical bonds through light and plasmon," *Advanced Optical Materials*, vol. 10, no. 15, p. 2200463, 2022.
- [44] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 4, p. 046401, 2013.
- [45] H. Li, Y. Gao, Z. Xiong, C. Liao, and K. Shih, "Enhanced selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> over plasmonic Au modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst under UV–vis light irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 439, pp. 552–559, 2018.
- [46] J. Zhao, B. Liu, L. Meng, S. He, R. Yuan, Y. Hou, Z. Ding, H. Lin, Z. Zhang, X. Wang, *et al.*, "Plasmonic control of solar-driven CO<sub>2</sub> conversion at the metal/ZnO interfaces," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 256, p. 117823, 2019.
- [47] M. Tahir, B. Tahir, and N. A. S. Amin, "Gold-nanoparticle-modified TiO<sub>2</sub> nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub> under visible light irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 356, pp. 1289–1299, 2015.
- [48] H. Song, X. Meng, T. D. Dao, W. Zhou, H. Liu, L. Shi, H. Zhang, T. Nagao, T. Kako, and J. Ye, "Light-enhanced carbon dioxide activation and conversion by effective plasmonic coupling effect of Pt and Au nanoparticles," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 1, pp. 408–416, 2018.
- [49] S. Yu, A. J. Wilson, J. Heo, and P. K. Jain, "Plasmonic control of multi-electron transfer and C-C coupling in visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction on Au nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 18, no. 4, pp. 2189–2194, 2018.
- [50] P. Kanhere and Z. Chen, "A review on visible light active perovskite-based photocatalysts," *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 19995–20022, 2014.
- [51] M. Morgenbesser, A. Schmid, A. Viernstein, J. de Dios Sirvent, F. Chiabrera, N. Bodenmüller, S. Taibl, M. Kubicek, F. Baiutti, A. Tarancon, *et al.*, "SrTiO<sub>3</sub> based high temperature solid oxide solar cells: Photovoltages, photocurrents and mechanistic insight," *Solid State Ionics*, vol. 368, p. 115700, 2021.
- [52] S. Hayward and E. Salje, "Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO<sub>3</sub> revisited: Landau theory and transition mechanism," *Phase Transitions*, vol. 68, no. 3, pp. 501–522, 1999.

- [53] H.-J. Liu, C.-Y. Chiang, Y.-S. Wu, L.-R. Lin, Y.-C. Ye, Y.-H. Huang, J.-L. Tsai, Y.-C. Lai, and R. Munprom, "Breaking the relation between activity and stability of the oxygen-evolution reaction by highly doping ru in wide-band-gap SrTiO<sub>3</sub> as electrocatalyst," *ACS Catalysis*, vol. 12, pp. 6132–6142, 2022.
- [54] J. Wu, M. Muruganandham, L. Chang, G. Lee, V. Batalova, and G. Mokrousov, "Catalytic ozonation of oxalic acid using SrTiO<sub>3</sub> catalyst," *Ozone: science & engineering*, vol. 33, no. 1, pp. 74–79, 2011.
- [55] J. M. P. Martirez, S. Kim, E. H. Morales, B. T. Diroll, M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray, D. A. Bonnell, and A. M. Rappe, "Synergistic oxygen evolving activity of a TiO<sub>2</sub>-rich reconstructed SrTiO<sub>3</sub> (001) surface," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 8, pp. 2939–2947, 2015.
- [56] D. Wang, J. Ye, T. Kako, and T. Kimura, "Photophysical and photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub> doped with Cr cations on different sites," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 32, pp. 15824–15830, 2006.
- [57] B. Flandermeyer, A. Agarwal, H. Anderson, and M. Nasrallah, "Oxidation-reduction behaviour of La-doped SrTiO<sub>3</sub>," *Journal of materials science*, vol. 19, no. 8, pp. 2593–2598, 1984.
- [58] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, "Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO<sub>3</sub> under visible light irradiation," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 26, pp. 8992–8995, 2004.
- [59] F. Li, K. Yu, L.-L. Lou, Z. Su, and S. Liu, "Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 172, no. 2, pp. 136–141, 2010.
- [60] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011.
- [61] J. Kirchner, Z. Baysal, and S. Kureti, "Activity and structural changes of Fe-based catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation towards CH<sub>4</sub>: a mini review," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 4, pp. 981–988, 2020.
- [62] Y. Li, S. Niu, Y. Hao, W. Zhou, J. Wang, and J. Liu, "Role of oxygen vacancy on activity of Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite bifunctional catalysts for biodiesel production," *Renewable Energy*, 2022.
- [63] H. Sun, C. Dong, A. Huang, H. Zhan, G. Wang, W. Liu, B. Ma, and W. Wang, "Transition metal doping induces Ti<sup>3+</sup> to promote the performance of SrTiO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> visible light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to prepare C<sub>1</sub> product.," *Chemistry—A European Journal*, p. e202200019, 2022.
- [64] S. Piskunov, O. Lisovski, J. Begens, D. Bocharov, Y. F. Zhukovskii, M. Wessel, and E. Spohr, "C-, N-, S-, and Fe-doped TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> nanotubes for visible-light-driven photocatalytic water splitting: prediction from first principles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 32, pp. 18686–18696, 2015.
- [65] R. Merkle and J. Maier, "Oxygen incorporation into Fe-doped SrTiO<sub>3</sub>: Mechanistic interpretation of the surface reaction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 17, pp. 4140–4148, 2002.

- [66] Z. Chao, W. Chun-Lei, L. Ji-Chao, and Y. Kun, “Structural and electronic properties of Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>,” *Chinese physics*, vol. 16, no. 5, p. 1422, 2007.
- [67] X. Zhou, J. Shi, and C. Li, “Effect of metal doping on electronic structure and visible light absorption of SrTiO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub> (Metal= Mn, Fe, and Co),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 16, pp. 8305–8311, 2011.
- [68] L. F. Da Silva, J.-C. M’Peko, J. Andres, A. Beltran, L. Gracia, M. I. Bernardi, A. Mesquita, E. Antonelli, M. L. Moreira, and V. R. Mastelaro, “Insight into the effects of fe addition on the local structure and electronic properties of SrTiO<sub>3</sub>,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 9, pp. 4930–4940, 2014.
- [69] M. Abdi, V. Mahdikhah, and S. Sheibani, “Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite powder,” *Optical Materials*, vol. 102, p. 109803, 2020.
- [70] A. Stein, S. W. Keller, and T. E. Mallouk, “Turning down the heat: Design and mechanism in solid-state synthesis,” *Science*, vol. 259, no. 5101, pp. 1558–1564, 1993.
- [71] A. C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature, 2020.
- [72] L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process,” *Chemical reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [73] J. Valdés, D. Reséndiz, Á. Cuán, R. Nava, B. Aguilar, C. M. Cortés-Romero, and O. Navarro, “Sol-gel synthesis of the double perovskite Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> by microwave technique,” *Materials*, vol. 14, no. 14, p. 3876, 2021.
- [74] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, and F. Deng, “Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 5, pp. 1395–1405, 2005.
- [75] D.-G. Huang, S.-J. Liao, J.-M. Liu, Z. Dang, and L. Petrik, “Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 184, no. 3, pp. 282–288, 2006.
- [76] 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<sub>3</sub>,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 9, pp. 2804–2811, 2006.
- [77] J. Luo and P. A. Maggard, “Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO<sub>3</sub>-coated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 514–517, 2006.
- [78] B. L. Phoon, C. W. Lai, J. C. Juan, P.-L. Show, and W.-H. Chen, “A review of synthesis and morphology of SrTiO<sub>3</sub> for energy and other applications,” *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 10, pp. 5151–5174, 2019.
- [79] M. Govindasamy, S.-F. Wang, W. C. Pan, B. Subramanian, R. J. Ramalingam, and H. Al-Lohedan, “Facile sonochemical synthesis of perovskite-type SrTiO<sub>3</sub> nanocubes with reduced graphene oxide nanocatalyst for an enhanced electrochemical detection of  $\alpha$ -amino acid (tryptophan),” *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 56, pp. 193–199, 2019.
- [80] F. A. Rabuffetti, H.-S. Kim, J. A. Enterkin, Y. Wang, C. H. Lanier, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier, and P. C. Stair, “Synthesis-dependent first-order raman scattering in SrTiO<sub>3</sub>

- nanocubes at room temperature,” *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 17, pp. 5628–5635, 2008.
- [81] M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, and M. Yoshimura, “Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO<sub>3</sub> at reduced temperatures: implication for formation of sr-ti heterometallic citric acid complex,” *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 12, no. 2, pp. 95–109, 1998.
- [82] G. Y. Shinde, A. S. Mote, and M. B. Gawande, “Recent advances of photocatalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol,” *Catalysts*, vol. 12, no. 1, p. 94, 2022.
- [83] A. A. Tountas, X. Peng, A. V. Tavasoli, P. N. Duchesne, T. L. Dingle, Y. Dong, L. Hurtado, A. Mohan, W. Sun, U. Ulmer, L. Wang, T. E. Wood, C. T. Maravelias, M. M Sain, and G. A. Ozin, “Towards solar methanol: past, present, and future,” *Advanced Science*, vol. 6, no. 8, p. 1801903, 2019.
- [84] M. F. Ghossoub, *Characterization and Modelling Studies of Turanite for the Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Methanol*. PhD thesis, University of Toronto (Canada), 2021.
- [85] I. Dybkjær and K. Aasberg-Petersen, “Synthesis gas technology large-scale applications,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, no. 4, pp. 607–612, 2016.
- [86] G. A. Olah, “Beyond oil and gas: the methanol economy,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 18, pp. 2636–2639, 2005.
- [87] M. Schiavello *et al.*, *Heterogeneous photocatalysis*. Wiley, 1997.
- [88] J. Y. Loh, N. P. Kherani, and G. A. Ozin, “Persistent CO<sub>2</sub> photocatalysis for solar fuels in the dark,” *Nature Sustainability*, vol. 4, no. 6, pp. 466–473, 2021.
- [89] F. O. Ochedi, D. Liu, J. Yu, A. Hussain, and Y. Liu, “Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, pp. 1–27, 2020.
- [90] J. Y. Loh, A. Mohan, A. G. Flood, G. A. Ozin, and N. P. Kherani, “Waveguide photoreactor enhances solar fuels photon utilization towards maximal optoelectronic–photocatalytic synergy,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, 2021.
- [91] A. Francis, H. Kumar, K. Sudhakar, M. Tahir, *et al.*, “A review on recent developments in solar photoreactors for carbon dioxide conversion to fuels,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 47, p. 101515, 2021.
- [92] T. A. Kistler, D. Larson, K. Walczak, P. Agbo, I. D. Sharp, A. Z. Weber, and N. Danilovic, “Integrated membrane-electrode-assembly photoelectrochemical cell under various feed conditions for solar water splitting,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 5, p. H3020, 2018.
- [93] H. R. Kim, A. Razzaq, H. J. Heo, and S.-I. In, “Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels with standard titania (degussa p25) using newly installed experimental setup,” *Rapid Communication in Photoscience*, vol. 2, no. 2, pp. 64–66, 2013.
- [94] C. Passalía, O. M. Alfano, and R. J. Brandi, “Integral design methodology of photocatalytic reactors for air pollution remediation,” *Molecules*, vol. 22, no. 6, p. 945, 2017.

- [95] P. J. Valadés-Pelayo, C. A. Arancibia-Bulnes, I. Salgado-Tránsito, H. I. Villafán-Vidales, M. I. Pena-Cruz, and A. E. Jiménez-González, “Effect of photocatalyst film geometry on radiation absorption in a solar reactor, a multiscale approach,” *Chemical Engineering Science*, vol. 161, pp. 24–35, 2017.
- [96] M. A. Mueses, J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, and G. L. Puma, “Recent advances on modeling of solar heterogeneous photocatalytic reactors applied for degradation of pharmaceuticals and emerging organic contaminants in water,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, p. 100486, 2021.
- [97] P. Valadés-Pelayo, F. G. Sosa, B. Serrano, and H. De Lasa, “Eight-lamp externally irradiated bench-scale photocatalytic reactor: Scale-up and performance prediction,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 282, pp. 142–151, 2015.
- [98] L. Zhang, Z.-J. Zhao, and J. Gong, “Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and their related reaction mechanisms,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 38, pp. 11326–11353, 2017.
- [99] M. D. Porosoff, B. Yan, and J. G. Chen, “Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities,” *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 1, pp. 62–73, 2016.
- [100] A. international, “Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface,” *ASTM G173-03 (2012)*, 2012.
- [101] K. Wetchakun, N. Wetchakun, and S. Sakulsermsuk, “An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO<sub>2</sub> and ZnO based photocatalysts used in suspension photoreactors,” *Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 71, pp. 19–49, 2019.
- [102] A. Pandey, R. R. Kumar, B. Kalidasan, I. A. Laghari, M. Samykano, R. Kothari, A. M. Abusorrah, K. Sharma, and V. Tyagi, “Utilization of solar energy for wastewater treatment: Challenges and progressive research trends,” *Journal of Environmental Management*, vol. 297, p. 113300, 2021.
- [103] Z. Zhang, G. Yi, P. Li, X. Zhang, H. Fan, X. Wang, C. Zhang, and Y. Zhang, “Engineering approach toward catalyst design for solar photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: A critical review,” *International Journal of Energy Research*, vol. 45, no. 7, pp. 9895–9913, 2021.
- [104] W. Wang, M. O. Tadé, and Z. Shao, “Research progress of perovskite materials in photocatalysis-and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 15, pp. 5371–5408, 2015.
- [105] J.-i. Fujisawa, T. Eda, and M. Hanaya, “Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and BaTiO<sub>3</sub> by ionization potential measurements,” *Chemical Physics Letters*, vol. 685, pp. 23–26, 2017.
- [106] K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, “Study on electronic structure of CaTiO<sub>3</sub> by spectroscopic measurements and energy band calculations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, no. 17, p. 3535, 1999.
- [107] B. Liu, H. Wu, and I. P. Parkin, “New insights into the fundamental principle of semiconductor photocatalysis,” *ACS omega*, vol. 5, no. 24, pp. 14847–14856, 2020.

- [108] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment,” 2003.
- [109] A. Kumar, P. Choudhary, A. Kumar, P. H. Camargo, and V. Krishnan, “Recent advances in plasmonic photocatalysis based on TiO<sub>2</sub> and noble metal nanoparticles for energy conversion, environmental remediation, and organic synthesis,” *Small*, vol. 18, no. 1, p. 2101638, 2022.
- [110] D. I. Kondarides, “Photocatalysis,” *Catalysis. Encyclopedia of life support systems (EOLSS), developed under the auspices of the UNESCO. EOLSS Publishers, Paris*, 2010.
- [111] R. J. Tilley, *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.
- [112] T. Wolfram and S. Ellialtıoglu, *Electronic and optical properties of d-band perovskites*. Cambridge University Press, 2006.
- [113] J. Livage, “Sol-gel chemistry and molecular sieve synthesis,” *ChemInform*, vol. 26, no. 14, pp. no–no, 1995.
- [114] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis,” *Materials Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [115] M. P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor,” July 11 1967. US Patent 3,330,697.
- [116] C. P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. Litvin, E. Arnold, *et al.*, “International tables for crystallography volume a: Space-group symmetry,” 2016.
- [117] M. Gonon, “Case studies in the x-ray diffraction of ceramics,” 2020.
- [118] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [119] M. von Laue, “Concerning the detection of x-ray interferences,” *Nobel lecture*, vol. 13, 1915.
- [120] W. L. Bragg, “The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal,” *Scientia*, vol. 23, no. 45, 1929.
- [121] N. Popa, “The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all laue groups in rietveld refinement,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 31, no. 2, pp. 176–180, 1998.
- [122] R. Young, *The rietveld method*, vol. 5. 1993.
- [123] W. Nilsen and J. Skinner, “Raman spectrum of strontium titanate,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 48, no. 5, pp. 2240–2248, 1968.
- [124] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Pérez-Mato, and M. I. Aroyo, “SUB-GROUPGRAPH: a computer program for analysis of group–subgroup relations between space groups,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, pp. 1190–1191, Aug 2000.
- [125] R. F. Wallis, *Lattice Dynamics: Proceedings of the International Conference Held at Copenhagen, Denmark, August 5–9, 1963*. Elsevier, 2013.
- [126] H. G. J. Moseley, “XCIII. the high-frequency spectra of the elements,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 26, no. 156, pp. 1024–1034, 1913.

- [127] N. Bohr, "I. on the constitution of atoms and molecules," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 26, no. 151, pp. 1–25, 1913.
- [128] R. Muller, *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [129] R. F. Egerton *et al.*, *Physical principles of electron microscopy*, vol. 56. Springer, 2005.
- [130] K. Vernon-Parry, "Scanning electron microscopy: an introduction," *III-Vs Review*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [131] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [132] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.
- [133] E. Davis and N. Mott, "Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors," *Philosophical magazine*, vol. 22, no. 179, pp. 0903–0922, 1970.
- [134] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford university press, 2012.
- [135] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv–vis spectra," 2018.
- [136] M. Cardona and Y. Y. Peter, *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [137] R. O. Jones, "Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future," *Reviews of modern physics*, vol. 87, no. 3, p. 897, 2015.
- [138] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [139] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [140] J. M. Skelton, D. Tiana, S. C. Parker, A. Togo, I. Tanaka, and A. Walsh, "Influence of the exchange-correlation functional on the quasi-harmonic lattice dynamics of ii-vi semiconductors," *The Journal of chemical physics*, vol. 143, no. 6, p. 064710, 2015.
- [141] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [142] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals," *Physical review B*, vol. 59, no. 11, p. 7413, 1999.
- [143] K. Burke *et al.*, "The abc of dft," *Department of Chemistry, University of California*, vol. 40, 2007.
- [144] H. J. Kulik, "Perspective: Treating electron over-delocalization with the DFT+U method," *The Journal of chemical physics*, vol. 142, no. 24, p. 240901, 2015.

- [145] M. Cococcioni and S. De Gironcoli, “Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 3, p. 035105, 2005.
- [146] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz Jr, “Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy,” *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 23, p. 1691, 1982.
- [147] P. Mazierski, B. Bajorowicz, E. Grabowska, and A. Zaleska-Medynska, *Photoreactor Design Aspects and Modeling of Light*, pp. 211–248. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [148] S. Ali, M. C. Flores, A. Razzaq, S. Sorcar, C. B. Hiragond, H. R. Kim, Y. H. Park, Y. Hwang, H. S. Kim, H. Kim, *et al.*, “Gas phase photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, “a brief overview for benchmarking”,” *Catalysts*, vol. 9, no. 9, p. 727, 2019.
- [149] P. Mazierski, B. Bajorowicz, E. Grabowska, and A. Zaleska-Medynska, “Photoreactor design aspects and modeling of light,” in *Heterogeneous photocatalysis*, pp. 211–248, Springer, 2016.
- [150] M. Dilla, R. Schlögl, and J. Strunk, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under continuous flow high-purity conditions: Quantitative evaluation of CH<sub>4</sub> formation in the steady-state,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 4, pp. 696–704, 2017.
- [151] D. Simon, *Evolutionary optimization algorithms*. John Wiley & Sons, 2013.
- [152] D. E. Goldberg and J. H. Holland, “Genetic algorithms and machine learning,” 1988.
- [153] K. A. De Jong, “Analysis of the behavior of a class of genetic adaptive systems,” tech. rep., 1975.
- [154] J. M. Johnson and Y. Rahmat-Samii, “Genetic algorithm optimization and its application to antenna design,” in *Proceedings of IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium and URSI National Radio Science Meeting*, vol. 1, pp. 326–329, IEEE, 1994.
- [155] 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.
- [156] W. Haiss, N. T. Thanh, J. Aveyard, and D. G. Fernig, “Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra,” *Analytical chemistry*, vol. 79, no. 11, pp. 4215–4221, 2007.
- [157] M. Ferrari and L. Lutterotti, “Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 11, pp. 7246–7255, 1994.
- [158] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [159] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, *et al.*, “Advanced capabilities for materials mo-

- delling with Quantum ESPRESSO,” *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 29, no. 46, p. 465901, 2017.
- [160] G. Prandini, A. Marrazzo, I. Castelli, N. Mounet, and N. Marzari, “A Standard Solid State Pseudopotentials (SSSP) library optimized for accuracy and efficiency,” *npj Comput. Mater.*, vol. 4, p. 72, 2018.
- [161] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, P. Blaha, S. Blügel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, *et al.*, “Reproducibility in density functional theory calculations of solids,” *Science*, vol. 351, no. 6280, p. aad3000, 2016.
- [162] V. Popescu and A. Zunger, “Extracting  $e$  versus  $k$  effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 8, p. 085201, 2012.
- [163] P. V. Medeiros, S. Stafström, and J. Björk, “Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene: Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 4, p. 041407, 2014.
- [164] P. V. Medeiros, S. S. Tsirkin, S. Stafström, and J. Björk, “Unfolding spinor wave functions and expectation values of general operators: Introducing the unfolding-density operator,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 4, p. 041116, 2015.
- [165] M. Iraola, J. L. Mañes, B. Bradlyn, M. K. Horton, T. Neupert, M. G. Vergniory, and S. S. Tsirkin, “Irrep: symmetry eigenvalues and irreducible representations of ab initio band structures,” *Computer Physics Communications*, vol. 272, p. 108226, 2022.
- [166] J. Valdés, J. L. Domínguez-Juárez, R. Nava, Á. Cuán, and C. M. Cortés-Romero, “Turbulence enhancement and mixing analysis for multi-inlet vortex photoreactor for CO<sub>2</sub> reduction,” *Processes*, vol. 9, p. 2237, Dec. 2021.
- [167] J. Valdés, J. L. Domínguez-Juárez, R. Nava, Á. Cuán, and C. M. Cortés-Romero, “Geometry optimization for multi-inlet vortex photoreactor for CO<sub>2</sub> reduction,” *Revista Mexicana de Física*, vol. 68, p. 020601, Mar. 2022.
- [168] D. Chapron, F. Cordero, and M. D. Fontana, “Characterization of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> by means of anelastic and raman spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 126, no. 15, p. 154101, 2019.
- [169] W.-w. Peng, R. Tétot, G. Niu, E. Amzallag, B. Vilquin, J.-B. Brubach, and P. Roy, “Room-temperature soft mode and ferroelectric like polarization in SrTiO<sub>3</sub> ultrathin films: Infrared and ab initio study,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [170] Z. Zhang, P. Qian, X. Yang, B. Wu, H. Cai, F. Zhang, and X. Wu, “Manipulating the carrier concentration and phase transition via nb content in SrTiO<sub>3</sub>,” *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, pp. 1–7, 2022.
- [171] D. Triyono and H. Laysandra, “High temperature electrical properties study of Sr<sub>2</sub>(Fe,Ti)O<sub>6</sub> double perovskite materials using impedance spectroscopy method,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1729, p. 020022, AIP Publishing LLC, 2016.
- [172] N. Masta, D. Triyono, and H. Laysandra, “Investigation of electrical conductivity and dielectric properties of Sr<sub>2</sub>FeTiO<sub>6</sub>,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 496, p. 012010, IOP Publishing, 2019.

- [173] D. Dona, H. Laysandra, and D. Triyono, “Room-temperature electrical properties of the double perovskite material Sr<sub>2</sub>FeTiO<sub>6</sub> synthesized by the solid-state method,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1442, p. 012015, IOP Publishing, 2020.
- [174] M. Humayun, L. Xu, L. Zhou, Z. Zheng, Q. Fu, and W. Luo, “Exceptional co-catalyst free photocatalytic activities of B and Fe co-doped SrTiO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> conversion and H<sub>2</sub> evolution,” *Nano Research*, vol. 11, no. 12, pp. 6391–6404, 2018.
- [175] F. Iqbal, A. Mumtaz, S. Shahabuddin, M. I. Abd Mutalib, M. S. Shaharun, T. D. Nguyen, M. R. Khan, and B. Abdullah, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol over ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (p–n) heterojunctions under visible light irradiation,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 95, no. 8, pp. 2208–2221, 2020.
- [176] X. Li, H. Liu, D. Luo, J. Li, Y. Huang, H. Li, Y. Fang, Y. Xu, and L. Zhu, “Adsorption of CO<sub>2</sub> on heterostructure CdS (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO<sub>2</sub> to methanol under visible light irradiation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 180, pp. 151–158, 2012.
- [177] T. Yan, L. Wang, Y. Liang, M. Makaremi, T. E. Wood, Y. Dai, B. Huang, A. A. Jelle, Y. Dong, and G. A. Ozin, “Polymorph selection towards photocatalytic gaseous CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [178] R. David, *Deterministic operations research: models and methods in linear optimization*. John Wiley & Sons, 2010.
- [179] S. Norving and P. Russel, *Artificial Intelligence A Modern Approach*. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, USA:, 2002.
- [180] L. M. Schmitt, “Theory of genetic algorithms,” *Theoretical Computer Science*, vol. 259, no. 1-2, pp. 1–61, 2001.
- [181] Lam, C. K. G. and Bremhorst, K., “A modified form of the k- $\epsilon$  model for predicting wall turbulence,” 1981.



# Diseño por Algoritmos Genéticos

El Algoritmo Genético (GA) implementado consiste en seis pasos principales; cuatro de ellos corresponden al ciclo evolutivo, donde la selección de padres, la cruce, las mutaciones, la generación de descendencia y la selección de individuos para la próxima generación toman lugar, los otros dos pasos corresponden a la inicialización y terminación del ciclo evolutivo. El algoritmo puede encontrar el mínimo local para una función objetivo,  $f_{obj}$ , real y realmente valuada. En casos donde existe una comparación directa con métodos deterministas para optimización, como el de Lagrange o dual, es sabido que GA se aproxima de buena manera al óptimo global (máximo o mínimo global) [178]. Sin embargo, no existe prueba matemática que asegure que GA alcance el mínimo global [179, 180]. En este sentido, el llamado mínimo global (óptimo) es obtenido como resultado de aplicar GA. A continuación se describen los seis pasos del GA implementado:

1. Inicialización: en este paso, la primera población ( $t_0$ ) es generada con  $N$  número de individuos, cada individuo tiene un gen específico, el cual es un vector con  $n$  variables de diseño cuyos valores son seleccionados de forma aleatoria en el dominio de cada variable, cada individuo es evaluado con la función objetivo. La Ec.A.1 muestra el gen del  $m$ -ésimo individuo. En cada generación existen  $N$  individuos.

$$y_m = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{A.1})$$

2. Selección de padres y cruce: en este paso, los individuos de la generación  $t_i$ , haciendo uso de las mejores soluciones que minimizan la función objetivo son seleccionados para la cruce. El tipo de selección utilizada corresponde a la selección de tipo ruleta, donde los individuos más sobresalientes tienen una probabilidad mayor de ser seleccionados. Cada evaluación del individuo por la función objetivo genera un resultado llamado costo ( $c$ ), una probabilidad  $p_m$  es asignada para cada individuo  $y_m$  de acuerdo con su  $c_m$ , usando la Ec. A.2

$$p_m = e^{-\beta \frac{c_m}{\sum_m c_m}} \quad (\text{A.2})$$

donde  $\beta$  es la *presión de selección* y

$$\sum_m p_m = 1, \quad (\text{A.3})$$

$$c_m \leq c_k \iff p_m \geq p_k, \quad (\text{A.4})$$

tienen que ser satisfechas. Dos individuos, llamados padres  $v_1$  y  $v_2$ , son seleccionados de forma aleatoria, de acuerdo con su probabilidad  $p_m$  para ejecutar la cruce:

$$v_1 = (v_{11}, v_{12}, v_{13}, \dots, v_{1n}), \quad (\text{A.5})$$

$$v_2 = (v_{21}, v_{22}, v_{23}, \dots, v_{2n}), \quad (\text{A.6})$$

cada cruce genera dos nuevos individuos,  $u_1$  y  $u_2$ :

$$u_1 = (u_{11}, u_{12}, u_{13}, \dots, u_{1n}), \quad (\text{A.7})$$

$$u_2 = (u_{21}, u_{22}, u_{23}, \dots, u_{2n}), \quad (\text{A.8})$$

de acuerdo a la Ec. A.9 y Ec. A.10

$$u_{1j} = \alpha_j v_{1j} + (1 - \alpha_j) v_{2j}, \quad (\text{A.9})$$

$$u_{2j} = \alpha_j v_{2j} + (1 - \alpha_j) v_{1j}, \quad (\text{A.10})$$

donde

$$\alpha_j \in [-\gamma, 1 + \gamma], \gamma \in \mathbb{R}. \quad (\text{A.11})$$

La selección de padres y la generación de descendencia son ejecutadas hasta que el número de descendientes requeridos,  $N_{of}$ , es alcanzado.

3. Mutación: en este paso, cada descendiente tiene una probabilidad de cambiar algunos de los valores de su gen dentro de ciertos valores permitidos, este proceso crea una versión cambiada del descendiente, Ec. A.12. Algunas variables de diseño del gen para el individuo son seleccionados aleatoriamente para cambiar, de acuerdo a la Ec. A.13:

$$u_m \rightarrow u'_m, \quad (\text{A.12})$$

$$u'_{mj} = u_{mj} + \delta, \quad (\text{A.13})$$

donde  $\delta$  es un número seleccionado por una distribución de probabilidad normal con media  $\mu = 0$  y varianza  $\sigma^2$ .

4. Unión de la población y descendencia. en este paso, la población actual ( $t_i$ ) es unida con las descendencias generadas en el paso de Selección de padres y cruce, generando una población de tamaño  $N + N_{of}$ .
5. Evaluación y selección: en este paso, la población de descendencia  $N_{of}$  es evaluada con la función objetivo, y la población  $N + N_{of}$  es ordenada de acuerdo al valor de  $c_m$  de cada individuo para seleccionar a los mejores  $N$  individuos, estos individuos generan a la población de la siguiente generación  $t_{i+1}$ .
6. Terminación: en este paso, se determina si es necesario acabar el ciclo evolutivo o regresar al paso de Selección de padres y cruce. La terminación se ejecuta cuando el ciclo evolutivo alcanza un número máximo de iteraciones ( $MaxIt$ ), esto es  $t_{MaxIt}$ .

# Dinámica de Fluidos Computacional

El modelo de turbulencia  $k - \varepsilon$  modificado con funciones amortiguadas propuesta por Lam y Bremhorts, y que es usado en SolidWorks Flow Simulation<sup>®</sup>, describe fluidos homogéneos de tipo laminar, turbulento y de transición. Este modelo emplea dos ecuaciones de transporte, una para la energía cinética de turbulencia ( $k$ ), Ec. B.1, y la segunda que describe la disipación de turbulencia ( $\varepsilon$ ), Ec. B.2 [181]:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial \rho k u_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \rho \varepsilon + \mu_t P_B, \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial \rho \varepsilon u_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left( f_1 \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + C_B \mu_t P_B \right) - f_2 C_{\varepsilon 2} \frac{\rho \varepsilon^2}{k}, \quad (\text{B.2})$$

con

$$\tau_{ij} = \mu s_{ij}, \quad (\text{B.3})$$

$$\tau_{ij}^R = \mu_t s_{ij} - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}, \quad (\text{B.4})$$

$$s_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k}, \quad (\text{B.5})$$

$$P_B = - \frac{g_i}{\sigma_B} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \quad (\text{B.6})$$

donde  $C_\mu = 0.09$ ,  $C_{\varepsilon 1} = 1.44$ ,  $C_{\varepsilon 2} = 1.92$ ,  $\sigma_\varepsilon = 1.30$ ,  $\sigma_B = 0.90$ ,  $C_B = 1.00$  if  $P_B > 0$  y  $C_B = 0.00$  if  $P_B < 0$ .

La viscosidad en el régimen turbulento puedes ser determinado por:

$$\mu_t = f_\mu \frac{C_\mu \rho k^2}{\varepsilon}. \quad (\text{B.7})$$

La función de amortiguamiento de Lam y Bremhorst  $f_\mu$  se determina por:

$$f_\mu = (1 - e^{-0.025R_y})^2 \left(1 + \frac{20.5}{R_t}\right), \quad (\text{B.8})$$

donde

$$R_y = \frac{\rho\sqrt{ky}}{\mu}, \quad (\text{B.9})$$

$$R_t = \frac{\rho k^2}{\mu\varepsilon}. \quad (\text{B.10})$$

En este caso  $y$  es la distancia desde un punto a la frontera y las funciones de amortiguamiento de Lam y Bremhorst  $f_1$  y  $f_2$  son determinadas por:

$$f_1 = 1 + \left(\frac{0.05}{f_\mu}\right)^3, \quad (\text{B.11})$$

$$f_2 = 1 - e^{R_t^2}. \quad (\text{B.12})$$

El flujo de calor se define por:

$$q_i = \left(\frac{\mu}{Pr} + \frac{\mu_t}{\sigma_c}\right) \frac{\partial h}{\partial x_i}, \quad i = \{1, 2, 3\} \quad (\text{B.13})$$

donde  $\sigma_c = 0.9$ ,  $Pr$  es el número de Prandtl, y  $h$  es la entalpía.

Otra cantidad importante para el análisis de fluidos es el de la intensidad de turbulencia, que se define como:

$$I \equiv \frac{u'}{U}, \quad (\text{B.14})$$

donde  $u'$  es el valor de la Raíz Media Cuadrática (RMS) de las fluctuaciones de la velocidad de turbulencia y  $U$  es la velocidad promedio (promedio de Reynolds), y puede ser calculado por:

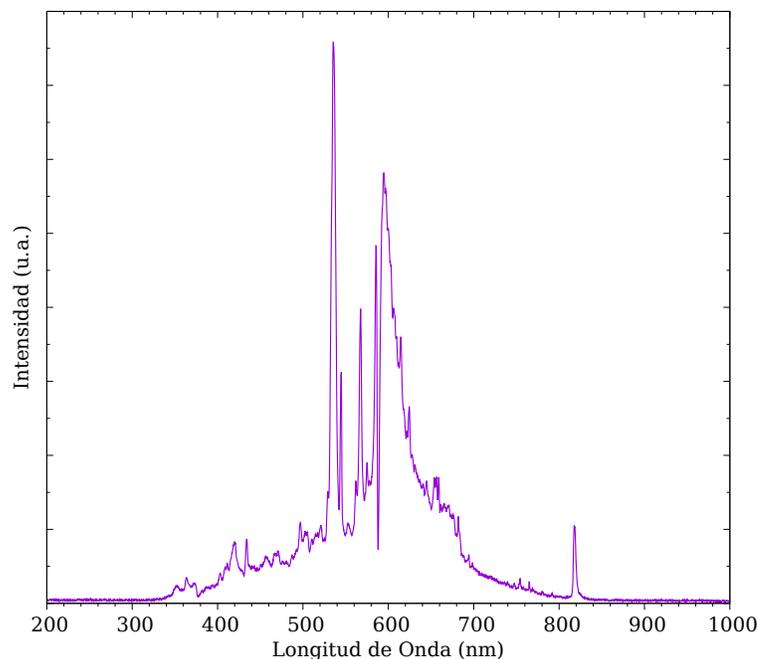
$$I \equiv \sqrt{\frac{1}{3} (u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2)} = \sqrt{\frac{1}{3}k}, \quad (\text{B.15})$$

la velocidad media puede ser obtenida por la media de las tres componentes de velocidad,

$$U \equiv \sqrt{\frac{1}{3} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}. \quad (\text{B.16})$$

## Caracterización de la Lámpara CMH

Como fuente luminosa en la evaluación fotocatalítica se utilizó una lámpara de Halogenuro Metálico (CMH por sus siglas en inglés) de la marca *General Electric* modelo BD17, con una potencia de 70 W. Su espectro fue obtenido con un espectrómetro HR4000CG-Uv-NIR de la marca *Ocean Optics* el cual posee un rango de detección de 200-1100 nm. El espectro de la lámpara se muestra en la Figura C.1. Se puede notar que el espectro de la lámpara abarca gran parte del espectro de irradiancia solar cerca de la superficie terrestre. La potencia de la lámpara se midió a través del sensor S401C de la marca *THORLABS*, a 3.5 cm de la lámpara se obtuvo una potencia de 100 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura C.1:** Espectro de la lámpara CMH.



---

## Curva de Calibración de Metanol

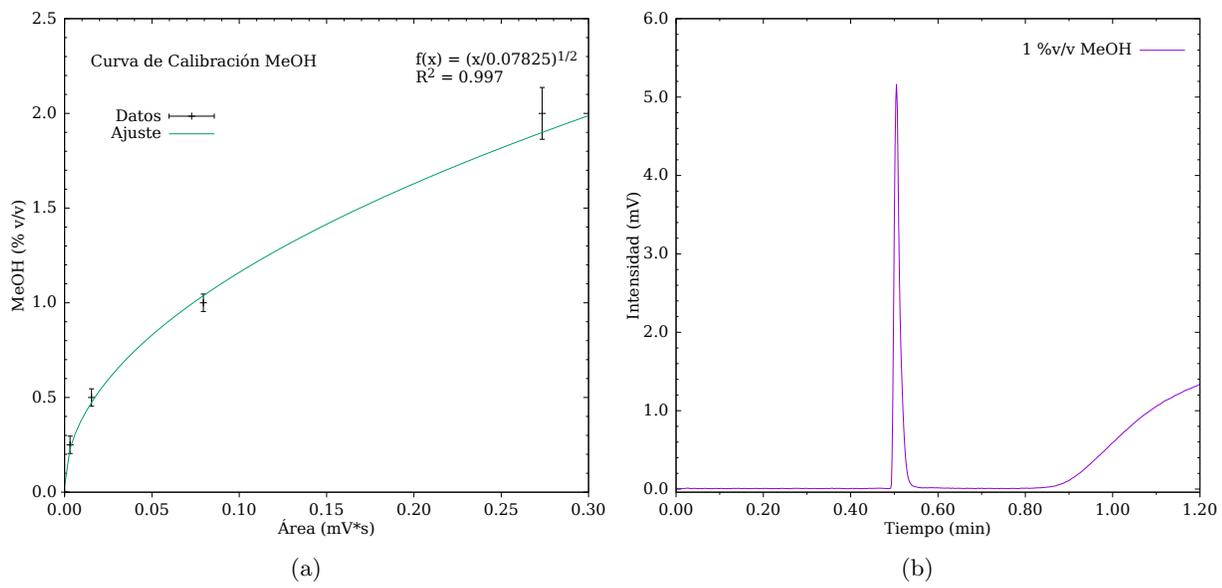
Para determinar la concentración de Metanol en solución acuosa, se procedió a evaluar el área bajo la curva de las señales obtenidas a partir de la cromatografía de gases de soluciones de Metanol. Se seleccionaron cuatro valores de %v/v de Metanol para obtener la curva de calibración, estas pueden ser consultadas en la Tabla D.1. La cantidad inyectada por cada muestra es de 10  $\mu\text{L}$  y se llevaron a cabo cinco repeticiones. Las condiciones de la cromatografía son las indicadas en la Sección 3.4.3.

Una vez realizadas las mediciones, se procedió a calcular el área bajo la curva para cada señal en las cromatografías, al contener solamente un compuesto orgánico en la solución solo se obtuvo una señal. En la Figura D.1 se encuentra el ajuste para la curva de calibración así como un ejemplo de la cromatografía obtenida, la Ec. D.1 corresponde al ajuste de la curva de calibración,  $x$  representa el área bajo la señal obtenida en la cromatografía y  $f(x)$  representa el valor de %v/v de Metanol, con este valor es posible calcular la concentración de Metanol:

$$f(x) = \left( \frac{x}{0.07825} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.1})$$

**Tabla D.1:** Soluciones analizadas para la curva de calibración de Metanol.

Muestra	Metanol (%v/v)
1	0.25
2	0.50
3	1.00
4	2.00



**Figura D.1:** Curva de calibración de Metanol: (a) Curva de calibración y (b) ejemplo de cromatografía, 1 % Metanol.

## Resultados de Optimización del Reactor Vortex

El fotoreactor propuesto consiste en tres componentes principales. El primero es una ventana de cuarzo, localizada en la parte superior del reactor, esta permite el paso de la luz y posee un diámetro de 2.5 cm. El segundo es el soporte fotocatalítico que es colocado en la parte baja de la cámara principal justo por encima de la salida del reactor. El tercero es el cuerpo del reactor donde se encuentra la cámara principal rodeada por las entradas de gas E.1. Las variables de diseño a optimizar son siete, Figura E.2. Tres variables corresponden al ángulo de las entradas con respecto a la cámara principal,  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  y  $\theta_C$ , estas entradas son siempre tangentes al círculo que se forma al cortar el cono de la cámara principal. Tres variables corresponden a la altura de las entradas con respecto a la cama catalítica,  $H_A$ ,  $H_B$  y  $H_C$ . Finalmente la variable  $\theta_D$  controla el ángulo del cono de la cámara principal. Los límites establecidos para cada una de las variables se pueden consultar en la Tabla E.1. Solo dos dimensiones se mantienen constantes durante todo el proceso de optimización, la altura de la cámara y el diámetro de la cama catalítica.

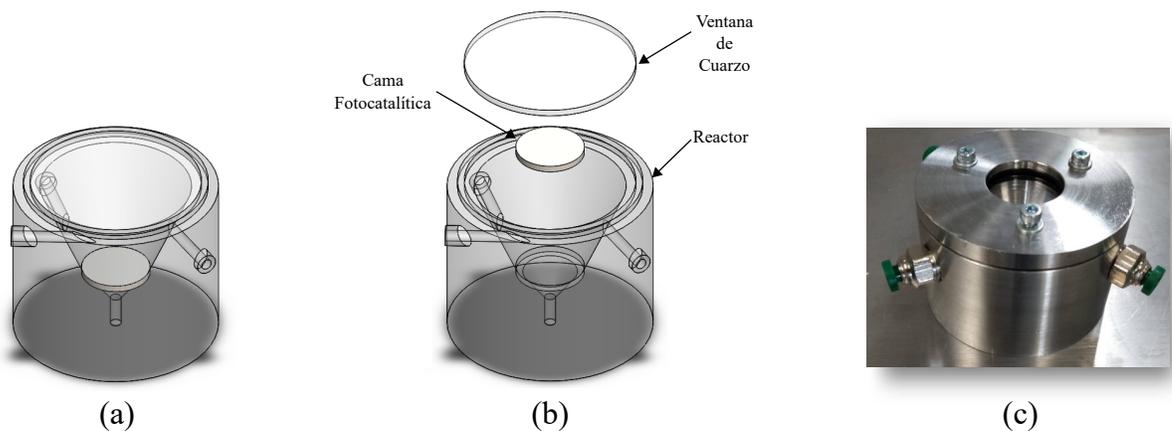
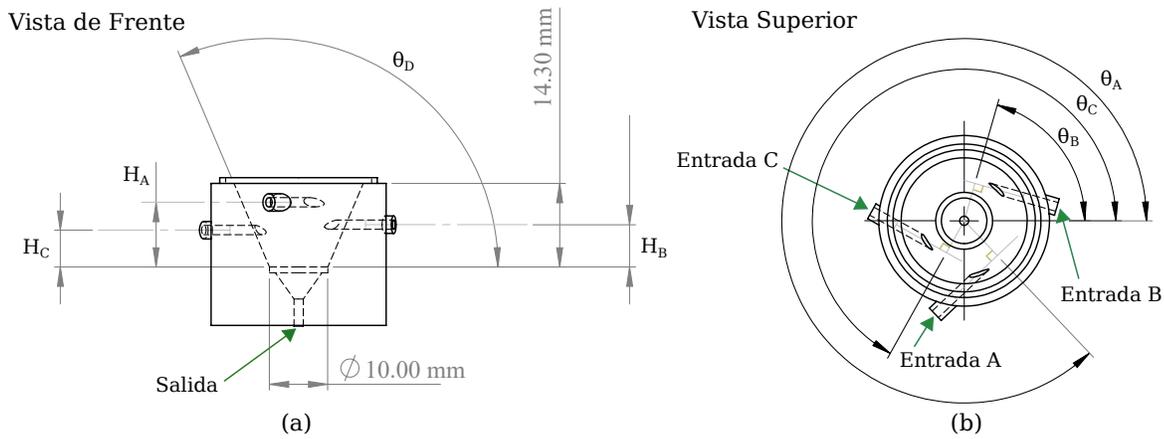


Figura E.1: Partes principales del reactor Vortex.

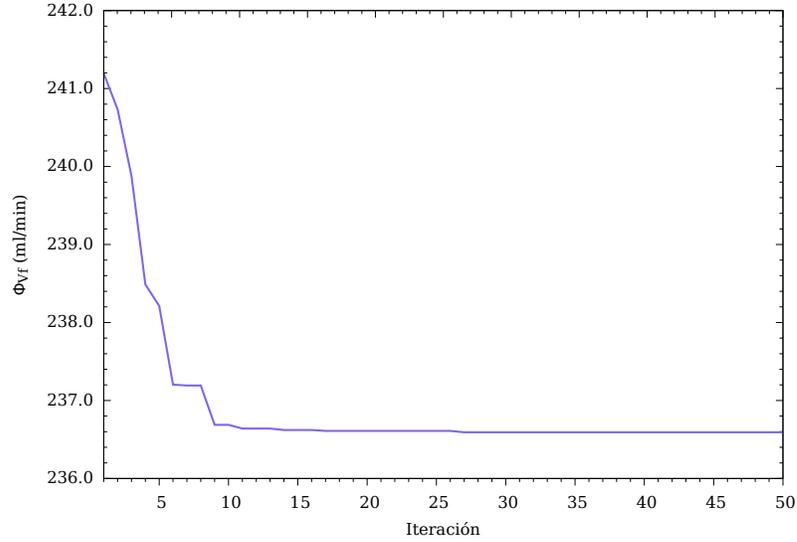


**Figura E.2:** Variables de diseño del reactor Vortex.

**Tabla E.1:** Valores límites de las variables de diseño del reactor Vortex.

Variable	Valor Máximo	Valor Mínimo
$\theta_A$	360.0°	310.0°
$\theta_B$	168.0°	70.0°
$\theta_C$	288.0°	190.0°
$\theta_D$	150.0°	90.0°
$H_A$	13.5 mm	2.0 mm
$H_B$	13.5 mm	2.0 mm
$H_C$	13.5 mm	2.0 mm

La función objetivo para el algoritmo genético es la cantidad de flujo volumétrico que pasa por la cama catalítica  $\Phi_{vf}$ , la cual posee una porosidad isotrópica del 50 % y un grosor de 1 mm. En todas las evaluaciones por CFD las entradas se mantuvieron con un flujo de CO<sub>2</sub> de 83.4 ml/min a 298 K, y la salida se mantuvo con una presión de 100 kPa. El comportamiento de la función objetivo con respecto a los ciclos evolutivos se muestra en la Figura E.3, cada ciclo evolutivo contiene diez diferentes conjuntos de variables de diseño. Se puede observar cómo el algoritmo logra minimizar el flujo que pasa a través de la cama catalítica. Las variables de diseño optimizadas, después de cincuenta ciclos evolutivos, se muestran en la Tabla E.2 .

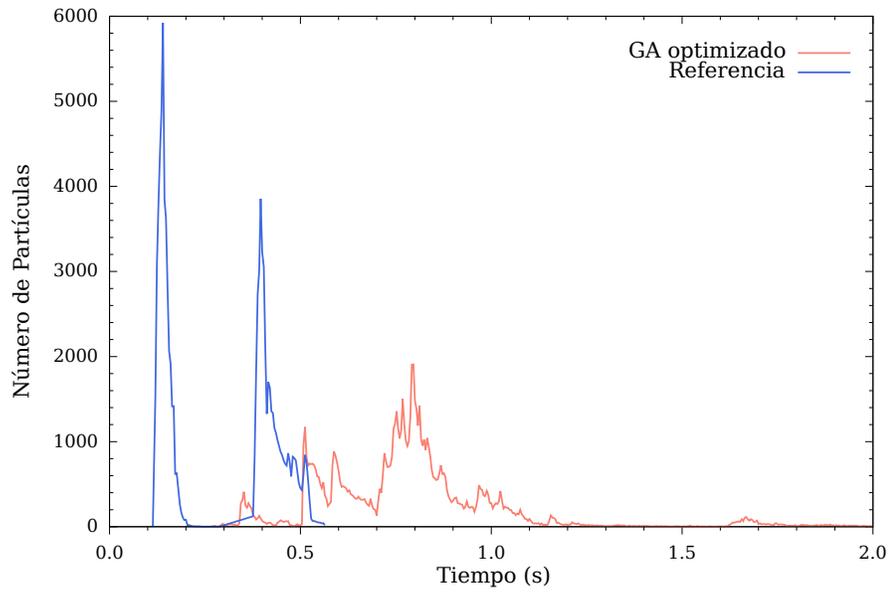


**Figura E.3:** Comportamiento de la función objetivo en el proceso de optimización.

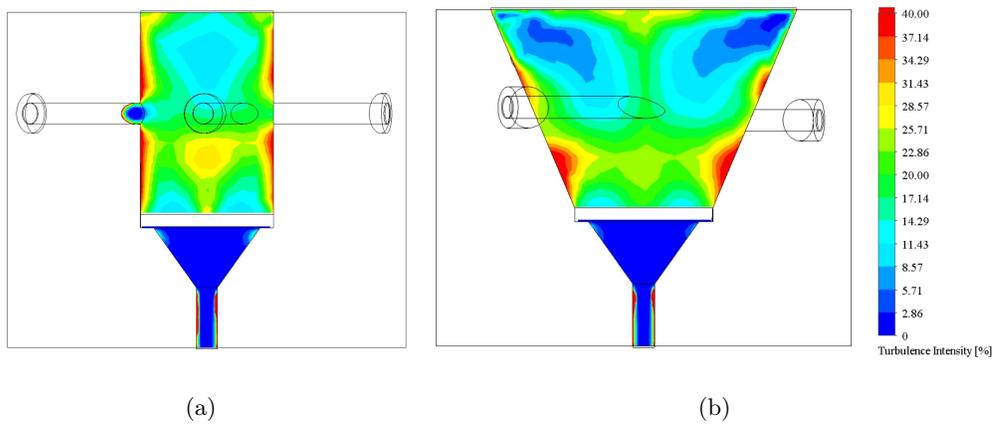
**Tabla E.2:** Variables de diseño del reactor Vortex optimizadas.

Variable	Valor
$\theta_A$	313.4°
$\theta_B$	74.0°
$\theta_C$	240.9°
$\theta_D$	113.0°
$H_A$	11.0 mm
$H_B$	7.20 mm
$H_C$	6.30 mm

Para encontrar la distribución del tiempo de residencia de los gases en el reactor se realizaron estudios de partículas, donde 30,000 partículas representativas de  $\text{CO}_2$  fueron inyectadas en cada entrada. En la Figura E.4 se muestran las distribuciones del tiempo de residencia, y con fines comparativos se ejecutó el estudio en un reactor de referencia, este reactor posee un cilindro como cuerpo principal donde las 3 entradas se encuentran a la mitad del cilindro y equidistantes. Se puede observar cómo la distribución del reactor optimizado se encuentra en tiempos superiores a las del reactor de referencia, la media del tiempo de residencia del reactor optimizado es de 0.79 s, mientras que para el reactor de referencia es de 0.29 s, 2.7 veces más que el reactor de referencia. Un estudio de turbulencia se muestra en la Figura E.5, se pueden notar zonas turbulentas más cerca de la cama catalítica que en el reactor de referencia. Una descripción más detallada del proceso de optimización se puede encontrar en nuestra publicación [166], así mismo se realizaron estudios a profundidad sobre la influencia en el índice de turbulencia cerca de la cama catalítica, así como de la fracción molar de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  variando los flujos de las entradas, este trabajo se puede consultar en [167].



**Figura E.4:** Distribución del tiempo de residencia.



**Figura E.5:** Comparación de la Intensidad de turbulencia: (a) Reactor de referencia y (b) Reactor Optimizado.

## Cálculo de la relación molar H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>

La ecuación de Buck es una correlación empírica que relaciona la presión de vapor de saturación con la temperatura del aire húmedo. Para temperaturas mayores a 0°C, se utiliza la Ec. F.1:

$$P_s(T) = 61.121 \exp \left[ \left( 18.678 - \frac{T}{234.5} \right) \left( \frac{T}{257.14 + T} \right) \right] \quad (\text{F.1})$$

donde  $P_s$  es la presión de saturación de vapor en Pascales y T es la temperatura del medio en grados Celsius.

Una vez encontrada  $P_s$  se puede hallar la Presión de Vapor a través de la relación que existe entre la humedad relativa,  $H_{rel}$ , y  $P_s$ , la cual está dada por la Ec. F.2:

$$P_v = H_{rel} P_s \quad (\text{F.2})$$

Con el valor de  $P_v$  y la presión del medio,  $P$ , es posible encontrar el valor de Humedad Absoluta,  $H_{abs}$ , usando la Ec. F.3. El valor de  $H_{abs}$  tiene unidades de  $\frac{kg \text{ H}_2\text{O}}{kg \text{ medio}}$ . Si el medio es CO<sub>2</sub> es posible encontrar la relación en masa que existe entre el H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub>.

$$H_{abs} = \frac{0.622 P_v}{P - P_v} \quad (\text{F.3})$$

Para determinar la relación molar H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> es necesario conocer sus pesos moleculares, y medir Temperatura, Presión y Humedad Relativa.

