



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**Óxidos con estructura perovskita
ATiO₃ (A: Mg, Ca) para aplicación en
celdas fotoelectroquímicas**

TESIS

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Ingeniería

PRESENTA:

María Fernanda García Mendoza

DIRECTOR:

Dr. Germán Pérez Hernández



CARTA DE AUTORIZACIÓN

La que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Óxidos con estructura perovskita $ATiO_3$ (A: Mg, Ca) para aplicación en celdas fotoelectroquímicas", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los ocho días del mes de enero del año dos mil veinticuatro.

AUTORIZÓ



MARÍA FERNANDA GARCÍA MENDOZA

182D20004

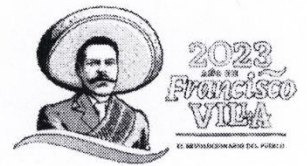


**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/4426/2023
FECHA: 11 de diciembre de 2023
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

MCI. MARÍA FERNANDA GARCÍA MENDOZA
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

"Óxidos con estructura perovskita $ATiO_3$ (A: Mg, Ca) para aplicación en celdas fotoelectroquímicas"

Para obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Director de Tesis al Dr. Germán Pérez Hernández y como Co-Directora a la Dra. Nini Rose Mathews.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envió un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

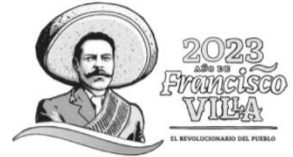

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

c.c.p. Archivo

DRA'DMFM / MC'JCSC



JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 04 de diciembre de 2023.

MEM/DCI/3/2023

PARA **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"Óxidos con estructura perovskita $ATiO_3$ (A: Mg, Ca) para aplicación en celdas fotoelectroquímicas"

Desarrollado por la **MCI. María Fernanda García Mendoza**, del **Doctorado en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL


DRA. EBELIA DEL ANGEL MERAZ
PRESIDENTE


DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
SECRETARIO


DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
VOCAL 1


DR. JUAN GABRIEL ALVAREZ RAMÍREZ
VOCAL 2


DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
VOCAL 3


DR. OMAR SARRACINO MARTÍNEZ
VOCAL 4


DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES
VOCAL 5

DEDICATORIA

A mi bebé Alonso y mi esposo Rafa,

Le doy gracias a Dios cada día por tenerlos a mi lado, son mi todo. Mi bebé, eres la luz de los ojos de mamá, mi motor, no imaginas lo trascendental que eres en mi vida. Mi Rafa, mi fiel y noble compañero de vida, te admiro como colega y persona, me das ese impulso para continuar, y la serenidad para cuando es necesario reflexionar, gracias por siempre alentarme. Los amo inmensamente!

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por acompañarme durante esta etapa, ser mi guía en todo momento y nunca dejarme sola.

A mi hijo, mi pequeño Alonso, mi completa alegría y corazón, por acompañarme durante la etapa final de este camino, con sus activas pataditas desde el vientre de mamá y con su bello y cálido gesto en mis brazos.

A Rafa, mi esposo, mi noble compañero, por tu apoyo siempre incondicional, por estar ahí en los buenos y malos momentos, por tus palabras de aliento, amor y compañía. Gracias por nunca soltar mi mano.

A mi alma máter, la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, que es base y continuidad en la adquisición de conocimientos, que permite una formación íntegra como profesional, persona y Juchimán.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por brindarme los medios para alcanzar una meta importante y ser pieza fundamental en mi desarrollo académico y profesional.

Al Dr. Germán Pérez Hernández, quién es mi padre de ciencia, por estar desde mi inicio en la investigación como estudiante y actualmente como profesional, por su apoyo para culminar cada etapa.

Al comité revisor, por su apoyo, tiempo y atención, así como por sus valiosos consejos, por ser parte esencial de mi formación y de este proyecto.

Al laboratorio de Nanotecnología de la DAIA-UJAT por su apoyo en parte de las caracterizaciones realizadas en las diferentes etapas del proyecto.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	6
RESUMEN	7
ABSTRACT	9
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivo General.....	13
1.1.2 Objetivo Específico.....	13
1.2 Hipótesis.....	14
1.3 Estructura de la Tesis.....	14
Referencias	15
Capítulo 2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Celdas solares.....	16
2.2 Celdas solares sensibilizadas.....	19
2.2.1 Mecanismo DSSC.....	20
2.2.2 Fotoelectrodo	23
2.3 Perovskita.....	25
2.3.1 Propiedades de las perovskitas.....	26
2.3.2 Óxidos con estructura perovskita	29
Referencias	33
Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 Síntesis de titanatos ($MgTiO_3$ y $CaTiO_3$) por sol-gel.....	37
3.1.1 Etapa I. Establecimiento de la metodología de síntesis	37
3.1.2 Etapa II. Modificación de parámetros de síntesis	38
3.2 Caracterización de los polvos obtenidos mediante la técnica sol-gel.....	39
3.3 Depósito de películas de $CaTiO_3$ y $MgTiO_3$ mediante screen printing.....	40
3.4 Caracterización de películas de $CaTiO_3$ y $MgTiO_3$	41

Referencias	42
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 Polvos de CaTiO_3	43
4.1.1 Determinación de propiedades estructurales a partir de Difracción de Rayos X (XRD)	43
4.1.2 Análisis estructural mediante la técnica Rietveld.....	46
4.1.3 Análisis de propiedades químicas por Espectroscopía FT-IR	50
4.1.4 Análisis de propiedades ópticas por Espectrofotometría UV-Vis... 51	
4.1.5 Análisis morfológico con Microscopía electrónica de barrido	53
4.1.6 Análisis químico por la técnica Espectroscopía Raman	55
4.1.7 Determinación de propiedades texturales por Fisorción de N_2 ... 57	
4.2 Polvos de MgTiO_3	59
4.2.1 Determinación de propiedades estructurales a partir de Difracción de Rayos X (XRD)	59
4.2.2 Análisis estructural mediante la técnica Rietveld.....	62
4.2.3 Análisis del grado de distorsión.....	63
4.2.4 Análisis de propiedades químicas por Espectroscopía FT-IR	66
4.2.5 Análisis de propiedades ópticas por Espectrofotometría UV-Vis... 67	
4.2.6 Composición química por Energía Dispersiva de Rayos x	69
4.2.7 Determinación de propiedades estructurales mediante Fisorción de nitrógeno.....	70
4.3 Polvos de CaTiO_3 con variación de parámetros	72
4.3.1 Propiedades estructurales de polvos de CaTiO_3 mediante Difracción de Rayos X	72
4.3.2 Propiedades ópticas por Espectrofotometría UV-Vis.....	77

4.3.3	Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido Y Energía Dispersiva de Rayos X.....	78
4.4	Polvos de MgTiO ₃ con variación de parámetros.....	80
4.4.1	Propiedades estructurales de polvos de MgTiO ₃ mediante Difracción de Rayos X.....	80
4.4.2	Espectrofotometría UV-Vis para determinación de propiedades ópticas de MgTiO ₃	83
4.5	Análisis del efecto de la variación de parámetros en metodología de síntesis.....	84
4.5.1	Efectos principales para la composición de los polvos.....	85
4.5.2	Interacción entre variables independientes con respecto a la composición del material.....	86
4.5.3	Análisis de contorno de la respuesta estimada para las variables.....	87
4.6	Películas de CaTiO ₃ y MgTiO ₃	88
4.6.1	Análisis de superficie con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	88
4.6.2	Curva corriente-voltaje.....	90
	Referencias.....	92
Capítulo 5.	CONCLUSIONES.....	100
Capítulo 6.	RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS.....	103
ANEXOS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Mejores eficiencias alcanzadas con celdas fotovoltaicas investigadas desde 1976 hasta 2023 (National Research Energy Laboratory).....	16
Figura 2.2 Elementos de una celda solar sensibilizada con colorante ¹¹	19
Figura 2.3 Diagrama de energía y principios de operación de la DSSC ¹⁴	23
Figura 2.4 Estructura cúbica ideal de la perovskita ³²	30
Figura 3.1 Metodología de síntesis de CaTiO ₃ y MgTiO ₃ vía sol-gel.....	38
Figura 3.2 Polvos obtenidos por sol-gel a) CaTiO ₃ ; b) MgTiO ₃	38
Figura 3.3. Películas depositadas mediante screen-printing.....	40
Figura 4.1 Patrones de rayos X de las muestras de CaTiO ₃	44
Figura 4.2 Contenido de los polvos de CaTiO ₃	46
Figura 4.3 Representación de la celda unitaria de las muestras a) CTO-600 b) CTO-700 c) CTO-800, d) CTO-900 y e) CTO-1000.....	48
Figura 4.4 Ángulos para clusters TiO ₆ adyacentes para las muestras a) CTO-600, b) CTO-700, c) CTO-800, d) CTO-900 y e) CTO-1000.....	49
Figura 4.5 Espectros FTIR de las muestras de CaTiO ₃	51
Figura 4.6 Espectro de absorbancia UV-Vis de las muestras de CaTiO ₃	53
Figura 4.7. Imágenes SEM del CaTiO ₃ a las temperaturas de tratamiento; (a) 600, b) 700, c) 800, d) 900 y e) 1000 °C.....	54
Figura 4.8 Espectro EDX de las muestras: a) CTO-600, b) CTO-700, c) CTO-800, b) CTO-900 y c) CTO-1000.....	55
Figura 4.9 Espectro Raman de los polvos obtenidos de CTO tratados a diferentes temperaturas.....	56
Figura 4.10 Isotermas de absorción de nitrógeno de muestras de CaTiO ₃	58
Figura 4.11. Patrones DRX de los polvos sintetizados vía sol-gel.....	60
Figura 4.12. Representación de la celda unidad de las muestras de MgTiO ₃ ... 63	63
Figura 4.13. Clúster de MgTiO ₆ y TiO ₆ para cada muestra de MgTiO ₃	65
Figura 4.14 Espectro FTIR de la muestra de MgTiO ₃	67
Figura 4.15 Espectro de absorbancia UV-Vis de las muestras de MgTiO ₃	68

Figura 4.16 Espectro EDX mediante el escaneo por puntos para la muestra MTO-800	70
Figura 4.17 Isotherma de absorción de nitrógeno de MgTiO ₃ tratado térmicamente a 800°C	71
Figura 4.18. Patrón de Difracción del CaTiO ₃ tratado a 900 °C sintetizados en la segunda etapa	73
Figura 4.19. Patrón de Difracción del CaTiO ₃ tratado a 1000 °C sintetizados en la segunda etapa	74
Figura 4.20 Patrón de Difracción de CaTiO ₃ tratadas a 1100 °C sintetizados en la segunda etapa	75
Figura 4.21. Parámetros de red de las muestras de CaTiO ₃	76
Figura 4.22.Contenido RIR en las muestras de CaTiO ₃ con variación de parámetros.....	77
Figura 4.23.Función Kumelka Munk vs hv de las muestras de CaTiO ₃	78
Figura 4.24. Imágenes SEM de los polvos de CaTiO ₃ a 4000X.....	79
Figura 4.25. Patrones de difracción de las muestras de MgTiO ₃ a diferentes temperaturas de tratamiento.....	81
Figura 4.26. Contenido RIR de muestras de MgTiO ₃	82
Figura 4.27. Espectro UV-Vis de las muestras de MgTiO ₃ con variación de parámetros de síntesis.....	84
Figura 4.28 Efectos principales para la Composición a) Análisis CaTiO ₃ ; b) Análisis MgTiO ₃	86
Figura 4.29. Interacción para la composición. a) Análisis muestras CaTiO ₃ ; b) Análisis muestras MgTiO ₃	87
Figura 4.30. Gráfica de contorno a) Análisis CaTiO ₃ ; b) Análisis MgTiO ₃	88
Figura 4.31 Imágenes AFM de la topografía de las películas depositadas a) CaTiO ₃ y b) MgTiO ₃	89
Figura 4.32 Curva I-V de las películas de CaTiO ₃ y MgTiO ₃	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades típicas de perovskitas ²⁴	26
Tabla 3.1. Parámetros de Síntesis de CaTiO ₃ y MgTiO ₃ en la segunda etapa..	39
Tabla 4.1 Parámetros estructurales de las muestras tratadas a diferentes temperaturas.....	47
Tabla 4.2 Isotermas de absorción de nitrógeno de muestras mesoporosas de CaTiO ₃	57
Tabla 4.3. Contenido en el material por el Método de Coeficientes de Intensidad de referencia (RIR).....	62
Tabla 4.4.Parámetros estructurales de las muestras tratadas a diferentes temperaturas.....	64
Tabla 4.5 Características de absorción/disorción de nitrógeno de MgTiO ₃	71
Tabla 4.6.Nomenclatura de muestras de CaTiO ₃ de acuerdo con parámetros de síntesis.....	72
Tabla 4.7. Composición Elemental de muestras de CaTiO ₃ por EDX.....	80
Tabla 4.8. Factores involucrados en el análisis de efecto de la variación de parámetros de síntesis.....	85

RESUMEN

Las celdas fotoelectroquímicas, son dispositivos de gran importancia en la industria fotovoltaica. Estas se basan en electrodos de semiconductores nanoporosos que dependen de características como la separación de la carga fotoinducida, la transferencia de carga interfacial y la tasa de recombinación. Las propiedades físicas y químicas de los materiales como el tamaño de partícula, morfología y estructuras esperadas juegan un papel clave para el control de estos procesos.

Diversos trabajos se basan en la obtención de diferentes óxidos semiconductores que puedan ser utilizados como electrodos en este tipo de dispositivos, o bien, como modificadores de superficie. En los últimos años, materiales con estructura perovskita han sido objeto de investigación por sus diferentes propiedades.

El CaTiO_3 y el MgTiO_3 son óxidos semiconductores pertenecientes a la familia de las perovskitas. Estos materiales son utilizados en diferentes áreas, especialmente en electrónica como condensadores cerámicos y resonadores, debido a sus características. Las investigaciones recientes se han enfocado en la ruta de síntesis y propiedades del material obtenido, así como su aplicación en otras áreas de reciente auge como la fotovoltaica y la fotocatalisis.

La ruta química utilizada para la síntesis de ambos materiales fue mediante la metodología sol-gel, esta permitió obtener la fase perovskita del titanato de calcio y la fase geikielita a temperaturas bajas en contraste con otras rutas de síntesis reportadas. Se obtuvieron muestras por encima de un 90% de pureza y con la variación de los parámetros de síntesis un aumento del 97 hasta 99 %.

En relación al análisis estructural, se estableció una mayor distorsión para los polvos sintetizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ del MgTiO_3 en comparación con otras temperaturas empleadas en el tratamiento térmico. En el caso del CaTiO_3 el aumento en la temperatura de tratamiento térmico provocó una menor distorsión en la celda del material, presentando una mayor cristalinidad y pureza con la variación

parámetros de síntesis como la temperatura de reacción y volumen de catalizador. Estas variaciones en el grado de distorsión pueden provocar la alteración de las propiedades ópticas y eléctricas del material. Sin embargo, de los resultados de las diferentes etapas del proyecto, los materiales demostraron tener las características estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas necesarias para ser empleados como semiconductores modificadores de superficie en dispositivos fotoelectroquímicos y en otros procesos dónde se lleve una alta separación de los pares electrón-hueco generados.

México.

de Tabasco.

ABSTRACT

Photoelectrochemical cells are devices of significant importance in the photovoltaic industry. These are based on nanoporous semiconductor electrodes that depend on its characteristics such as photoinduced charge separation, interfacial charge transfer, and recombination rate.

The physical and chemical properties of the materials such as particle size, morphology and expected structures play a key role in controlling these processes.

Different works are based on obtaining different semiconductor oxides that can be used as electrodes in this type of devices, or as surface modifiers. In recent years, materials with a perovskite structure have been the subject of research for their different properties.

CaTiO_3 and MgTiO_3 are semiconductor oxides belonging to the perovskite family. These materials are used in different areas, especially in electronics such as ceramic capacitors and resonators, due to their characteristics. Recent research has focused on the synthesis route and properties of the material obtained, as well as its application in other recently booming areas such as photovoltaics and photocatalysis.

The chemical route used for the synthesis of both materials was through the sol-gel methodology, this allowed obtaining the perovskite phase of calcium titanate and the geikielite phase at low temperatures in contrast to other reported synthesis routes. Samples above 90% purity were obtained and with the variation of the synthesis parameters an increase from 97 to 99%.

In relation to the structural analysis, a greater distortion was established for the powders synthesized at 1000 °C of MgTiO_3 compared to other temperatures used in the thermal treatment. In the CaTiO_3 , the increase in the heat treatment temperature caused less distortion in the cell of the material, presenting greater

crystallinity and purity with the variation of synthesis parameters such as reaction temperature and catalyst volume.

These variations in the degree of distortion of the material can cause alteration of the optical and electrical properties. However, from the results of the various stages of the project, the materials showed structural, morphological, optical and electrical characteristics necessary to be used as surface modifying semiconductors in photoelectrochemical devices and in other processes where a high separation of the elements is achieved electron-hole pairs generated.

México.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

La tecnología fotovoltaica basadas en celdas solares es una de las más importantes en la actualidad basada en celdas solares, estos dispositivos semiconductores absorben un fotón de la luz visible emitida por el Sol, el cual inyecta un electrón a la banda de conducción del semiconductor, que se difunde en un campo eléctrico para generación de energía eléctrica¹. Existen diversos tipos de tecnología fotovoltaica; las celdas están fabricadas de películas delgadas de semiconductores como el silicio amorfo (a-Si), silicio microcristalino (a-Si, μ c-Si), telurio de cadmio (CdTe), selenuro de cobre Indio (CIS) y selenuro de cobre indio galio (CIGS)^{2,3}. Estas pertenecen a la primera y segunda generación tecnológica de las celdas solares. Una tercera generación consistía en celdas que recobrarán el concepto de energías renovables y el ahorro energético en su elaboración.

De esta generación destacan las celdas solares sensibilizadas con colorantes, DSSC (Dye Sensitive Solar Cell, por sus siglas en inglés), estas se fundamentan en la sensibilización de los semiconductores basados en una nanoestructura con una película mesoporosa de un óxido metálico. El colorante tiene como función absorber luz a partir de sus moléculas y expulsar electrones del estado excitado en la banda de conducción del óxido metálico. Este tipo de dispositivo tienen una fabricación menos complicada y ocupa materiales orgánicos e inorgánicos de mayor disponibilidad, por lo que el costo disminuye⁴.

Las DSSC tienen eficiencias menores debido a reflexiones ópticas, carencias en las propiedades de unión y recombinación de portadores. Hay factores que pueden influir en la elección de materiales fotovoltaicos, diferentes

combinaciones pueden hacer un material más atractivo⁵. Uno de estos materiales son los óxidos tipo perovskita. La perovskita es un material formado por la fórmula ABX_3 , del cual A y B son cationes y X es un anión, normalmente $CH_3NH_3PbI_3$ ⁶. Dentro de sus propiedades incluyen superconductividad, magnetorresistencia, conductividad iónica y propiedades dieléctricas⁷.

Dentro de los materiales tipo Perovskita, se encuentran óxidos basados en la estructura ABO_3 , donde A: Ca, Sr, Na, Ba, Pb y B: Ti, Zr, Nb, Sn, Si; que son los más comunes⁸. Debido a ello, este tipo de material se está incorporando en dispositivos como celdas, con los que se busca optimizar el rendimiento de esta, un eficaz enfoque es la modificación interfacial de las películas nanoporosas del semiconductor con óxidos tipo perovskita, esta capa podría separar los electrones inyectados de la pareja redox y suprimir entonces la recombinación de carga, que es uno de los factores que limitan este tipo de celda. Además de permitir una mayor concentración de electrones libres en la banda de conducción, ya que exhiben una buena conductividad eléctrica y en algunos casos una buena conductividad iónica que puede incrementar la conversión fotoeléctrica al modificar la superficie⁹.

Se busca ampliar su eficiencia de conversión de energía PCE (por sus siglas en inglés), usando fotoelectrodos modificados con perovskita¹⁰. Los óxidos con estructura perovskita han atraído la atención para aplicaciones fotovoltaicas, como es el caso del $PbTiO_3$. La perovskita se puede emplear como medio de dispersión de electrones con un electrodo de TiO_2 u ZnO para mejorar la eficiencia actual de las DSSC e incluso para reducir la presencia de defectos en la interfaz facilitando el movimiento de electrones⁷.

En la actualidad ya se ha empleado $BaSnO_3$ (BSO), un óxido tipo perovskita, en unión a la estructura tetragonal fase anatasa de TiO_2 y estructura hexagonal fase wurtzita de ZnO , de 1.14% para BSO/ TiO_2 y 1.25% para el BSO/ ZnO ¹⁰. Los estudios de perovskita cúbica como $BaSnO_3$ (BSO), determinan que puede emplearse como material de transporte de electrones debido a que su estructura

electrónica aumenta la fotoexcitación de los portadores de carga por lo que resulta en un mayor rendimiento fotovoltaico¹⁰.

Otra ventaja que han mostrados los materiales como las perovskitas es un bajo costo comparado con las celdas de silicio y una eficiente recolección de luz, con eficiencias superior al 12%, este genera cargas libres después de la absorción de la luz en el material, que minimiza la pérdida de energía durante la generación de carga y recolección, además se ha comprobado que es compatible con las DSSC¹¹. Por ello y debido a la gran cantidad de compuestos que pertenecen a este grupo se esperan investigaciones basadas en la modificación y uso de electrodos con este tipo de compuestos para la mejora del rendimiento de estos dispositivos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Determinar la factibilidad de aplicación de los polvos de MgTiO_3 y CaTiO_3 en celdas fotoelectroquímicas.

1.1.2 Objetivo Específico

- Establecer una metodología de síntesis vía ruta química de polvos de óxidos con estructura Perovskita (MgTiO_3 y CaTiO_3).
- Evaluar el efecto en las propiedades de los óxidos con estructura perovskita por la variación de temperaturas de tratamiento y de reacción en la síntesis propuesta.
- Definir las propiedades físicas y químicas de los polvos de MgTiO_3 y CaTiO_3 con la variación de concentraciones del catalizador en la síntesis vía sol-gel.
- Analizar las propiedades eléctricas de los óxidos de estructura perovskita sintetizados.

1.2 Hipótesis

Las propiedades estructurales, eléctricas y óptoelectrónicas de óxidos semiconductores con estructura perovskita como MgTiO_3 y CaTiO_3 son factibles para su aplicación en dispositivos fotoelectroquímicos como las celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC).

1.3 Estructura de la Tesis

El documento se encuentra estructurado de la siguiente manera: en el capítulo 1 de introducción, se hace el prólogo del proyecto de investigación, su justificación, los objetivos alcanzados y la hipótesis evaluada. En el capítulo 2 se presenta el marco teórico, que comprende información general sobre las celdas solares, específicamente celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC), se explican detalladamente los componentes de este tipo de celdas y en qué elementos pueden emplearse el objeto de estudio de esta investigación. También se proporciona información del material (las perovskitas) y se describen la estructura, fases y propiedades de los titanatos empleados en este proyecto.

En el capítulo 3 se puntualizan las actividades realizadas durante el desarrollo experimental, tales como la síntesis de los titanatos por medio de la técnica de sol-gel, la modificación de los parámetros síntesis, el depósito del material obtenido, así como las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas del CaTiO_3 y MgTiO_3 ; en el capítulo 4 se reúnen los resultados y discusión obtenidos durante la investigación, comparando los resultados de las diferentes muestras de estudio con los resultados investigaciones similares, así como se sustenta el análisis realizado para la determinación de propiedades de cada uno de los materiales; en el capítulo 5 se describen las conclusiones obtenidas como producto de los resultados de la investigación realizada, y finalmente en el capítulo 6 se presentan diversas recomendaciones y perspectivas a futuro.

Referencias

- (1) Nogueira, C. E. C.; Bedin, J.; Niedzialkoski, R. K.; de Souza, S. N. M.; das Neves, J. C. M. Performance of monocrystalline and polycrystalline solar panels in a water pumping system in Brazil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 1610–1616. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.082>.
- (2) International Energy Agency IEA. *Solar Energy Perspectives*; 2011. <https://doi.org/10.1787/9789264124585-en>.
- (3) Haque, A. Solar energy. En *Electric Renewable Energy Systems*; Elsevier, 2016; pp 40–59. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804448-3.00003-7>.
- (4) Kumavat, P. P.; Sonar, P.; Dalal, D. S. An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78* (April), 1262–1287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.011>.
- (5) Irvine, S. Solar Cells and photovoltaics. En *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*; 2017; pp 1097–1109. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- (6) Green, M. A.; Ho-baillie, A.; Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **2014**, *8* (July). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- (7) Do, J. Y.; Im, Y.; Kwak, B. S.; Kang, M. Effect of perovskite-PbTiO₃ as a buffer or scattering layer in DSSC performance. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *34*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.038>.
- (8) Locock, A. J.; Mitchell, R. H. Perovskite classification: An Excel spreadsheet to determine and depict end-member proportions for the perovskite- and vapnikite-subgroups of the perovskite supergroup. *Comput. Geosci.* **2018**, *113* (January), 106–114. <https://doi.org/10.1016/J.CAGEO.2018.01.012>.
- (9) Wang, X.; Li, P.; Han, X. X.; Kitahama, Y.; Zhao, B.; Ozaki, Y. Enhanced Degree of Charge Transfer in Dye-sensitized Solar Cells with a ZnO-TiO₂/N₃/Ag Structure as Revealed by Surface-enhanced Raman Scattering. *Nanoscale* **2017**, *9* (40), 15303–15313. <https://doi.org/10.1039/C7NR03839A>.
- (10) Rajamanickam, N.; Soundarrajan, P.; Vendra, V. K.; Jasinski, J. B.; Sunkara, M. K.; Ramachandran, K. Efficiency enhancement of cubic perovskite BaSnO₃ nanostructures based dye sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (12), 8468–8478. <https://doi.org/10.1039/C5CP06754E>.
- (11) Ubani, C. A.; Ibrahim, M. A.; Teridi, M. A. M. Moving into the domain of perovskite sensitized solar cell. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72* (November 2016), 907–915. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.025>.

Capítulo 2.

MARCO TEÓRICO

2.1 Celdas solares

El crecimiento poblacional aceleró la explotación de todos los recursos energéticos como combustibles biológicos, hidrocarburos, combustibles nucleares; a medida de esto, ha aumentado la demanda de energía a nivel mundial ¹. La radiación solar es una fuente de energía renovable abundante y disponible en la Tierra, para aprovechar esta energía fueron desarrolladas las celdas solares.

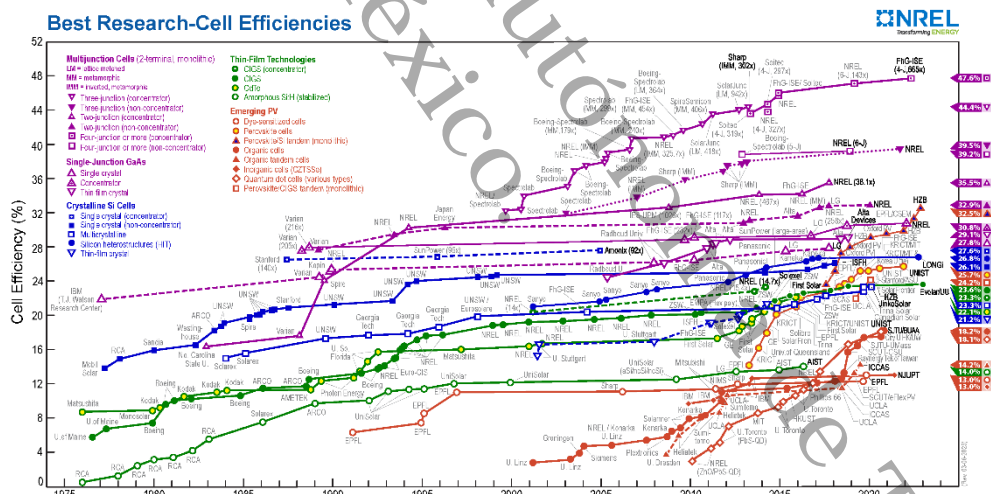


Figura 2.1 Mejores eficiencias alcanzadas con celdas fotovoltaicas investigadas desde 1976 hasta 2023 (National Research Energy Laboratory)

Estos dispositivos convierten la energía emitida por el Sol en energía eléctrica, utilizando semiconductores que absorben la energía solar y generan electrones que son libres de moverse en la banda de conducción del semiconductor ². Estos

dispositivos fotovoltaicos han avanzado tecnológicamente en el transcurso de los años¹, y de esto se han generado tres clasificaciones generacionales con avances específicos en esta área.

En la primera generación en la que se fabricaban celdas con material semiconductor de silicio, se aprovechó la eficiencia de conversión de más de 6%, posteriormente se obtuvieron eficiencias alrededor del 30% y 40% (Figura 2.1). Sin embargo, tuvieron como principal desventaja el costo de la materia prima debido a los procesos necesarios para su producción, el tener un espesor mayor a unos centenares de micras para que absorban de manera eficiente la mayoría de la luz incidente. En una segunda generación de celdas, el objetivo era mejorar las desventajas de los dispositivos de la primera generación, los cuales fueron modificados, al sustituir las obleas de silicio por películas delgadas de semiconductor; comparten con las celdas de la primera generación el límite teórico de eficiencia, elaboradas con materiales como el silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe), selenuro de cobre indio (CIS) y selenuro de cobre indio galio (CIGS)³, presentando un problema al ser materiales tóxicos y con poca disponibilidad en algunos casos. Aún con esa desventaja, podían ser aprovechados en la aplicación, debido a que no requieren espesores grandes, debido a que son materiales con una transición directa de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que incrementa su coeficiente de absorción. Al ser películas delgadas, han presentado un gran potencial para disminuir los costos de manufacturas, tienen eficiencias en un rango del 8-20%, lo que significó un gran avance tecnológico que abrió el camino para las celdas de tercera generación⁴.

Estos dispositivos se basaron en nuevos conceptos como nanotecnología, con una disminución considerable en el costo de producción y mayores eficiencias, en algunos casos eficiencias reportadas en el laboratorio hasta del 47%. Entre ellas se encuentran las celdas Tándem, las celdas absorbentes extremadamente delgadas (ETA), las heterouniones orgánicas, las celdas solares híbridas, celdas

solares sensibilizadas por puntos cuánticos, las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés dye-sensitized solar cell) o celda Grätzel, las celdas solares de perovskita que son las más recientes, basadas en metales absorbedores de haluro de perovskita. Estas celdas de tercera generación, están demostrando ser las candidatas prometedoras para competir con la tecnología de silicio³. De esta generación de celdas, las celdas tándem consistía en diferentes semiconductores con diferentes bandas prohibidas de energía, y tenían por objetivo absorber la mayor parte posible del espectro solar para incrementar la eficiencia de la celda, llegando a una eficiencia teórica aproximada de 86.8 %.

Las celdas ETA en cambio, emplearon una capa muy delgada de absorbente que se coloca entre dos semiconductores con una amplia banda prohibida de energía. Las celdas ETA son el análogo de las celdas sensibilizadas con colorantes, pero en estado sólido, con una eficiencia muy baja.

Las celdas solares orgánicas tienen un potencial de bajo costo, la eficiencia de estas celdas, aunque han incrementado, oscilan entre el 5-6 %, llegando a eficiencias teóricas del 11%, por debajo tanto de eficiencia como estabilidad de las celdas solares sensibilizadas con colorantes.

Las celdas solares híbridas combinan la alta absorción de los polímeros con la banda prohibida de energía y la alta movilidad electrónica de nanopartículas inorgánicas, teniendo así el potencial teórico de alcanzar eficiencias más elevadas que las celdas solares orgánicas. Sin embargo, no se ha logrado llevar a la práctica⁵.

En 1991, Michael Grätzel y Brian O'Regan en el Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), en Suiza, presentaron una nueva celda fotovoltaica que replicaba los principios de la fotosíntesis e implicaba la absorción de un colorante en el semiconductor hecho de TiO₂ nanoporoso y fotosensibilizado con una eficiencia de conversión del 7.1 %.

De las tecnologías nuevas de energía, las celdas solares sensibilizadas con colorantes son uno de los sistemas promisorios de nueva generación para la tecnología fotovoltaica. Se ha convertido en una de las fuentes renovables de energía como resultado de la explotación de conceptos y materiales nuevos, de estos mismos se derivan las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos. La DSSC tiene un bajo costo de producción debido a los materiales empleados y de la misma forma genera una cantidad pequeña de residuos, lo que la hace representativa de la tecnología actual en pro del medio ambiente^{6,7}.

2.2 Celdas solares sensibilizadas

Este dispositivo está basado en la sensibilización de los semiconductores, cuenta con una película mesoporosa de un óxido metálico (ZnO o TiO_2)^{8,9}. El colorante tiene como función absorber luz a partir de sus moléculas y expulsar electrones del estado excitado en la banda de conducción del óxido metálico¹⁰.

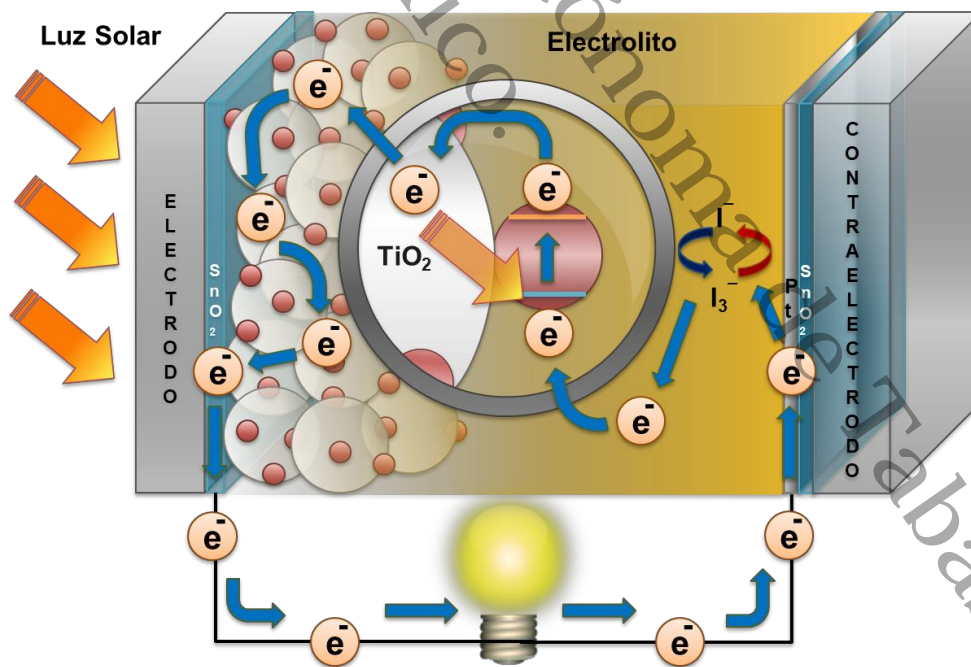


Figura 2.2 Elementos de una celda solar sensibilizada con colorante¹¹

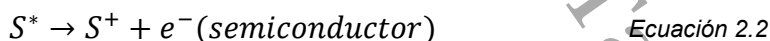
Las etapas fotoquímicas involucradas en el funcionamiento de una DSSC son muy similares a las que participan en la fotosíntesis natural. Una monocapa de moléculas de colorante está acoplada a la superficie de una capa semiconductor nanocrystalina mesoporosa que está en contacto con una placa de vidrio conductora, este conjunto forma el fotoánodo de la celda. El contraelectrodo (cátodo) es una segunda placa de sustrato de vidrio conductor (generalmente, recubierta con óxido de estaño dopado con flúor (FTO)) cubierto con un catalizador reductor, comúnmente platino o grafito ² (Figura 2.2).

2.2.1 Mecanismo DSSC

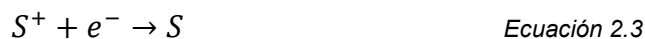
El mecanismo de operación de las DSSC se basa en la absorción de un fotón, propiciada por la sensibilización de la película con el colorante. La absorción de la luz por el colorante anclado a la superficie del semiconductor lleva a los electrones del estado fundamental (S) hacia un estado electrónicamente excitado (S^*) debido a la transición de la transferencia de carga del metal al ligando.



El nivel LUMO del colorante debe estar por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor, para permitir que el excitón en el colorante se disocie produciendo un electrón fotogenerado en la red del semiconductor ¹² y un agujero fotogenerado localizado en el sitio del colorante, lo que resulta en la oxidación del colorante (S^+) ¹³.



Los electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor se transportan por difusión entre las nanopartículas del semiconductor hacia el contacto posterior TCO, para después alcanzar el contraelectrodo a través de la carga externa.



La molécula de colorante oxidada (S^+), se regenera por un agente reductor en la solución electrolítica I^- , regenerando su estado fundamental (S) y el I^- termina en un estado oxidado I_3^- . El agente reductor se difunde en el electrolito hasta llegar al contraelectrodo, donde ocurre una reacción de reducción que lo regenera, es reducido de nuevo a I^- por un electrón.



El contraelectrodo consta de un óxido conductor que se recubre con platino, éste tiene la función de catalizar la reacción de reducción. Así, una corriente eléctrica continua inducida por fotones puede fluir sin cambios netos en la química de la celda. Al no ocurrir ningún cambio químico neto, la celda solar fotoelectroquímica es regenerativa ¹⁴.

Sin embargo, se deben considerar la transferencia de electrones de vuelta y los procesos de transporte iónicos que permite varias rutas de pérdida de electrones, como el decaimiento de la molécula de colorante excitada (S^*) a su estado fundamental (S).



Y también puede presentarse la recombinación de los electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor (BC) con el colorante oxidado.



De igual manera, la recombinación de electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor (BC) con el triyoduro del par redox I_3^- ¹⁵.



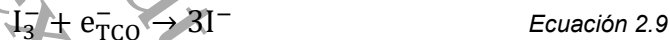
Estos deterioros en el proceso de transporte de carga de la celda están relacionados con la reacción de regeneración de la molécula de colorante

oxidada, si está es rápida, los electrones se someten a recombinación con el mediador redox y no con la molécula de colorante oxidada. De igual manera se puede presentar la recombinación de los electrones en el contacto TCO con el colorante oxidado.



Este proceso de recombinación se traduce en la reducción del colorante por transferencia lateral de electrones (salto del electrón) y esto es originado por las moléculas de colorante cerca del TCO, la capa de éste puede absorber el colorante en pequeña medida, debido a su bajo factor de rugosidad, que puede reoxidarse al recibir un electrón adyacente al semiconductor y así sucesivamente ir alejándose del TCO.

Otro proceso de recombinación que puede estar presente en el mecanismo de la celda es la de los electrones en el TCO con el mediador redox oxidado.



Esto se debe a la capa mesoporosa en el electrodo, ya que la solución electrolítica puede penetrar la estructura porosa y estar en contacto directo con el TCO ¹⁶.

En general, el rendimiento de una DSSC se basa en los niveles de energía de sus componentes, del estado excitado LUMO (orbital molecular más bajo ocupado) y el estado fundamental HOMO (orbital más alto ocupado) del colorante, el nivel de Fermi del semiconductor que se encuentra cercano a la banda de conducción y el potencial redox de la solución electrolítica ¹⁵.

La fotocorriente obtenida en estas celdas se determina por la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO del colorante, análogo a la banda prohibida de energía del semiconductor.

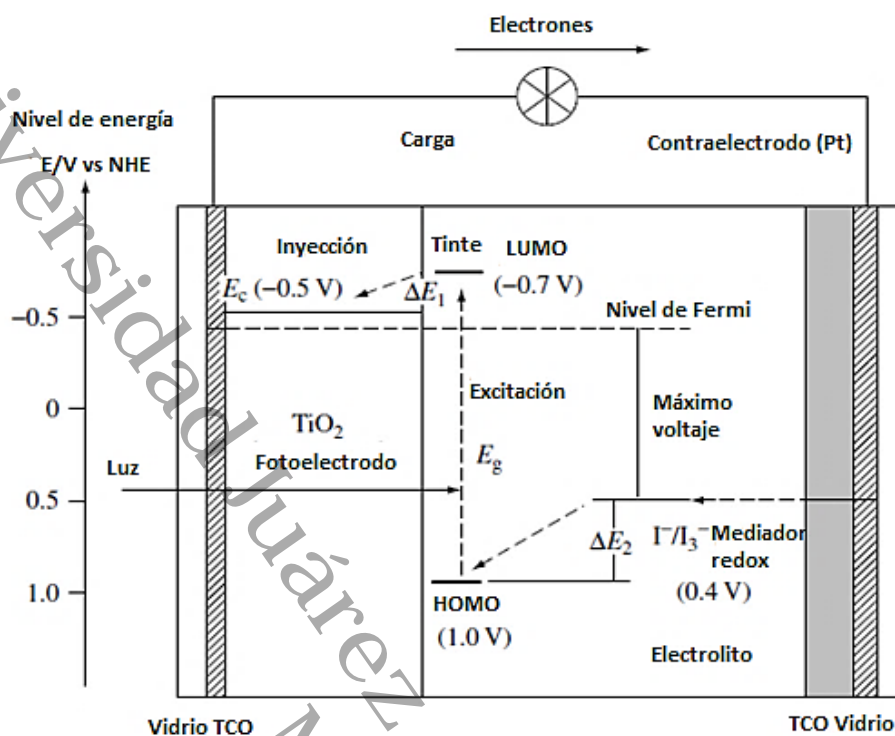


Figura 2.3 Diagrama de energía y principios de operación de la DSSC ¹⁴.

La brecha de energía entre el LUMO y el nivel de la banda de conducción del semiconductor ΔE_1 , es relevante, y el nivel de energía LUMO del colorante debe ser suficiente negativo con respecto a la banda de conducción del semiconductor para inyectar electrones de forma efectiva (Figura 2.3). El nivel HOMO del colorante debe ser más positivo que el potencial redox de la solución electrolítica para aceptar electrones efectivamente ΔE_2 . Las bandas prohibidas de energía ΔE_1 y ΔE_2 deben ser mayores a 200 mV como fuerza motriz para que se lleve a cabo cada uno de los procesos de transferencia de electrones para obtener una eficiencia óptima ¹⁴.

2.2.2 Foelectrodo

Los fotoelectrodos constan de un sustrato de vidrio que es el soporte mecánico conductor que puede estar recubierto con un óxido conductor transparente (TCO)

comúnmente FTO (óxido de estaño dopado con flúor) o ITO (óxido de estaño dopado con indio)^{17,18}, al cual se le deposita una película de material semiconductor. En sus inicios, la celda era limitada por una insuficiente absorción del colorante en la superficie del semiconductor, por ello se introdujo una capa de semiconductor mesoporosa que se convirtió en la base de investigación de la DSSC, ésta aumentó el área de superficie interna, permitiendo una mayor carga de colorante sin afectar la interfase colorante/electrolito ¹⁹.

El óxido de metal mesoporoso funciona como un receptor de electrones que permite la conducción electrónica para facilitar la recolección de los electrones fotoexcitados ¹⁵. Distintos materiales han formado parte de este elemento en la celda como el ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, SrTiO₃, Zn₂SnO₄ y TiO₂ en su fase anatasa ²⁰, éste último, es el óxido metálico más empleado para este fin, ya que ha presentado buena estabilidad química y potenciales adecuados, comparado con los otros materiales, además que su alto índice de refracción de ($n=2.5$) mejora la dispersión de la luz difusa lo que aumenta la absorción de fotones en el fotoelectrodo poroso ¹⁸. En este elemento el borde de la banda de conducción debe de estar debajo del LUMO del colorante, lo cual permitirá inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor para transportar los electrones a través de la película por difusión hacia el FTO. De igual manera debe presentar una alta constante dieléctrica, como en el caso del TiO₂ que es de $\epsilon = 80$ ²¹, además protege los electrones inyectados de la recombinación con el colorante oxidado. Esta capa de material semiconductor debe ser de un espesor de 10 μm para una carga eficiente entre el fotoánodo y el contraelectrodo ¹⁴.

Estas consideraciones deben tomarse debido a que el fotoelectrodo es el componente de la DSSC dónde más mecanismos de recombinación se presentan, por lo cual la transferencia de electrones de vuelta, es decir la recombinación del semiconductor y la especie oxidada en la solución electrolítica es un factor que limita este tipo de dispositivos. Para mejorar el rendimiento de este tipo de celdas, las investigaciones se han enfocado en la modificación

interfacial de las películas nanoporosas (ZnO , TiO_2) con capa de recubrimiento de otros óxidos ²³. Entre ellos diferentes óxidos de la familia de las perovskitas, como el MgTiO_3 y CaTiO_3 que al incluirse en este tipo de celdas, pueden realizar el trabajo de una capa tipo caparazón que podría prevenir la reacción de fotoelectrones inyectados con las especies oxidadas en el electrolito ²⁴, separándolas físicamente, así como facilitar el movimiento de electrones y fotoexcitación de los portadores de carga.

2.3 Perovskita

Las perovskitas son una familia de materiales que constituyen la Tierra, estas pueden ser aislantes eléctricos en los que se llenan todos los sitios atómicos y enlaces iónicos tan fuertes que los electrones están firmemente en su lugar. Los fuertes enlaces hacen que los cristales de perovskita soporten la deformación y en algunos casos la fusión. A menudo estos presentan una estructura distorsionada o con fallas que permiten que actúen como superconductores o ferroeléctricos ²².

Las perovskitas de fórmula general ABX_3 consisten en cubos formados por tres elementos químicos (A, B y X) en una proporción 1:1:3. Un catión A: el más grande de los dos tipo de metales que se encuentran en el centro de cada cubo, los cationes B ocupan las ocho esquinas y los aniones X se encuentran en los puntos medios de los 12 bordes del cubo ²².

Una gran cantidad de elementos pueden combinarse para formar cientos de perovskitas. El catión A puede estar formado un elemento alcalino, alcalinotérreo, lantánido, el catión B normalmente por un metal de transición y el anión X generalmente es ocupado por oxígeno, pero de igual manera pueda ocuparse por halógenos ²².

La estabilidad de la estructura de perovskita ABO_3 se deriva principalmente de la energía electrostática lograda mediante la organización de los cationes B en

octaedros compartidos en la esquina ²³. Debido a la variedad de estructuras y composiciones químicas, los óxidos de perovskita exhiben una gran variedad de propiedades, conductividad eléctrica, conductividad iónica, ferroelectricidad, ferromagnetismo y superconductividad.

En la Tabla 2.1 se muestran algunas perovskita y sus propiedades ²⁴.

Tabla 2.1 Propiedades típicas de perovskitas ²⁴.

Propiedad	Compuesto
Ferromagnetismo	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piezoelectricidad	Pb (Zr,Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Conductividad eléctrica	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Superconductividad	La _{0.9} Sr _{0.1} CuO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Conductividad iónica	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Magnetismo	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Propiedad catalítica	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Materiales electrodos	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃

2.3.1 Propiedades de las perovskitas

2.3.1.1 Ferroelectricidad

El ion del sitio B al ser más pequeño que el ion del sitio A puede vibrar dentro del intersticio octaédrico que sugieren posiciones mínimas de energía para el sitio B

que están fuera del centro y como consecuencia se forma un dipolo eléctrico. Cuando se aplica un estrés, los dipolos se alinean en una dirección para proporcionar una polarización que se llama efecto piezoeléctrico. El estado ferroeléctrico es cuando los cristales tienen un momento dipolo eléctrico reversible. El estado paraeléctrico es cuando los dipolos en las celdas vecinas están orientados aleatoriamente entre sí. El cambio del estado paraeléctrico al ferroeléctrico ocurre a la temperatura de Curie y corresponde al cambio de la constante dieléctrica. Por lo que se utilizan muchos materiales perovskitas en áreas como la electrónica (transductores, actuadores, condensadores) ^{25,26}.

La ferroelectricidad es una polarización espontánea orientable, esta implica necesariamente la capacidad de difusión rotacional de dipolos orientables bajo un campo eléctrico aplicado ²⁷.

Esta polarización espontánea orientable se debe a una particular disposición atómica de iones en la estructura cristalina. Los desplazamientos polares de los átomos en la celda unitaria son por lo tanto en base a la ferroelectricidad. Un material ferroeléctrico siempre exhibe una transición de fase ferroeléctrica a para eléctrica a una temperatura que se conoce como temperatura de Curie ²⁸.

Una de las perovskitas ferroeléctricas más conocidas es el titanato de bario (BaTiO_3) con uso comercial. Bajo un campo eléctrico aplicado, los cationes energizan y se desplazan y el cristal se polariza más. En la aplicación, los cationes vuelven lentamente a sus posiciones normales y liberan energía. El BaTiO_3 se utiliza en condensadores, que almacenan la carga de pulsos de corriente y luego liberan la carga almacenada entre pulsos, produciendo así una corriente constante ²².

La propiedad más conocida de los óxidos perovskita es el comportamiento ferroeléctrico, donde BaTiO_3 , PbZrO_3 , y sus compuestos dopados son ejemplos representativos. BaTiO_3 sufre principalmente transformaciones de fases monoclinica a tetragonal y cúbica a medida que aumenta la temperatura. Por

encima de 303 K, BaTiO_3 cristaliza en una estructura cúbica de perovskita, que no muestra comportamiento ferroeléctrico. La alta constante dieléctrica observada en BaTiO_3 puede explicarse por la base de la anisotropía de la estructura cristalina ²⁴.

2.3.1.2 Piezoelectricidad

Es una propiedad que surge cuando un campo eléctrico se desplaza a los átomos (por ejemplo, de Ti, en los titanatos) de sus posiciones normales, la forma del cristal cambia. Por el contrario, la presión mecánica deforma el cristal liberando energía eléctrica. Dada esta propiedad de convertir energía eléctrica en energía mecánica, y viceversa, ha resultado eficaz en su empleo como transductor ²⁹. La perovskita BaTiO_3 también encuentra un uso en transductores ²².

2.3.1.3 Ferromagnetismo

En la estructura cúbica ideal de la perovskita, cada oxígeno es compartido por dos cationes B, formando un ángulo de 180° , en ocasiones esto propicia el intercambio magnético entre los cationes B lo que provoca las propiedades ferromagnéticas del material, aunque en ocasiones el intercambio suele ser negativo y da como resultado un acoplamiento antiparalelo de momentos magnéticos en los vecinos próximos, haciendo el material antiferromagnético ³⁰.

2.3.1.4 Superconductividad

Uno de los compuestos característico que presentan la superconductividad es el $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ²⁴. La superconductividad es una de las propiedades más conocidas de las perovskitas. En 1984 fue informada por primera vez la presencia de esta propiedad en el óxido de perovskita. Esta consiste en materiales que al llegar a una T_C la resistividad se reduce bruscamente a cero, se convierte en un superconductor e incluso algunos de estos materiales no son conductores a temperatura ambiente ³¹. Se han estudiado los superconductores principalmente a base de óxidos de cobre, los cuales tienen diferentes cationes en el sitio A y la

presencia necesaria del cobre en el sitio B para que pueda dar paso a la superconductividad, entre ellos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Basado en esto la superconductividad y a su vez la temperatura crítica está relacionada a las capas de Cu-O²⁴.

Además de la superconductividad, hay muchas perovskitas que muestran alta conductividad electrónica, como LaCoO_3 , LaFeO_3 y LaMnO_3 , estos óxidos de perovskita muestran una conductividad de huecos tan alta como $\sigma = 100 \text{ S/cm}$ originado por un exceso de oxígeno, y el dopaje de los cationes en el sitio A que mejoran la conductividad eléctrica debido al aumento de operadores de carga móvil generados por la compensación de carga²⁴.

2.3.2 Óxidos con estructura perovskita

Los materiales con estructura perovskita han atraído la atención de la industria, debido a las propiedades electrónicas que pueden presentar. Este grupo de materiales se conforman de un ión en el sitio A que está rodeado por doce iones de oxígeno, mientras que cada ión B tiene seis iones de oxígeno en una coordinación octaédrica. Los iones del sitio A y los doce oxígenos forman una red cúbica centrada en la cara, con iones del sitio B que encajan en intersticios octaédricos²⁵ (Figura 2.4).

Diversos óxidos de perovskita son empleados como sensores, actuadores, memorias, sistemas de almacenamiento de energía, entre otros dispositivos, debido a sus diferentes propiedades, como titanato de bario (BaTiO_3), niobato de litio (LiNbO_3), titanato de lantano y bismuto ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), ferrita de bismuto (BiFeO_3)³³

A alta temperatura, los óxidos de perovskita del tipo ATiO_3 presentan una fase paraeléctrica con estructura cúbica y a medida que se reduce la temperatura una fase ferroeléctrica (dependiendo el óxido), esto implica la rotación de los octaedros de TiO_6 en el eje z para tener la forma octaédrica³⁴.

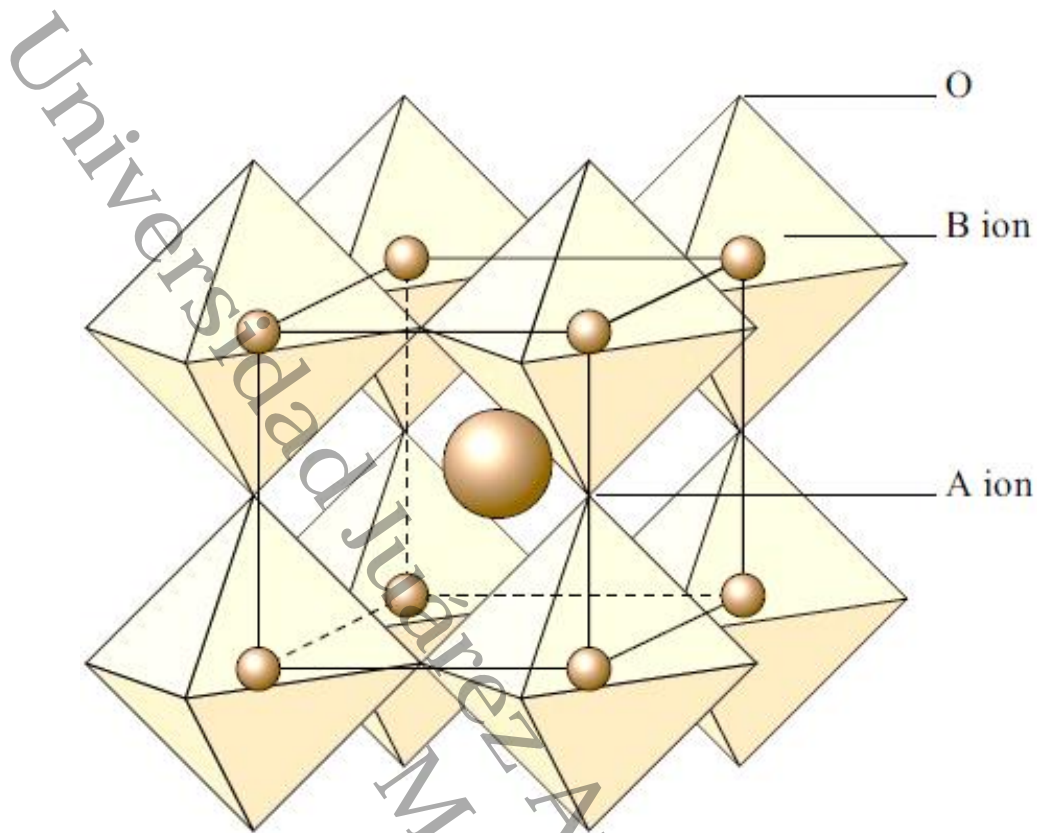


Figura 2.4 Estructura cúbica ideal de la perovskita ³².

2.3.2.1 CaTiO_3 (titanato de calcio)

La perovskita CaTiO_3 , donde proviene el nombre de la familia de compuestos, fue descubierta por el científico ruso Gustav Rose en 1839 y fue investigada por el mineralogista Lev Perovski, de ahí su denominación. La disposición atómica de la estructura de perovskita ABO_3 fue observada por primera vez en el mineral CaTiO_3 se creía que esta estructura estaba formada por iones de Ca en las esquinas del cubo, iones de Ti en centro del cuerpo y iones de oxígeno en el centro de las caras, lo que sería la estructura perovskita ideal, aunque después se estableció que poseía una estructura ortorrómbica a temperatura ambiente ³⁵, presentando la estructura cúbica a altas temperaturas .

Este material a temperatura ambiente presenta una estructura ortorrómbica con un grupo espacial (Pbnm) hasta los 1100 °C y pasa a otro grupo espacial ortorrómbico (Cmcm) entre 1100 °C y 1220 °C. Por encima de 1220 °C se transforma sucesivamente a la estructura tetragonal (14/mcm) y aproximadamente a 1300 °C se transforma a la estructura cúbica con grupo espacial (Pm $\bar{3}$ m) ^{36,37}.

Se ha mostrado interés en este material, no solo por su abundancia en la naturaleza, sino porque tiene la capacidad de absorber la luz con grosores menores del material comparado con materiales empleados en celdas solares, éste es un semiconductor ³⁸.

El CaTiO₃ posee una alta permitividad relativa ($\epsilon_r = 160$) ³⁵ lo que lo hace fiable en aplicaciones como condensadores, componentes para contención de residuos radiactivos de alto nivel, en dispositivos electroluminiscentes y sensores ³⁹.

2.3.2.2 MgTiO₃ (titanato de magnesio)

El metatitanato MgTiO₃, conocido como geikielita, tiene una estructura ilmenita, que es un orden derivado de la estructura corindón, en contraste con ésta, la ilmenita resulta de cantidades iguales de cationes divalentes y tetravalentes que se ordenan en sitios octaédricos, con grupo espacial R $\bar{3}$ que se basa en una subred hcp distorsionada de oxígeno y consta de capa alternativas de TiO₆ que comparten bordes con octaedros de MgO₆ perpendiculares al eje c ^{22,40}., el compuesto se convierte en una perovskita al compartir esquinas con el octaedro TiO₆ y el número de cationes del sitio A, pasa de 6 a 12 ⁴¹.

Es un material que exhibe una buena estabilidad térmica, baja pérdida dieléctrica, una constante $\epsilon_r \sim 17 - 17.5$ y un coeficiente de temperatura de frecuencia resonante $\tau_f \sim -50$ ^{42,43}, por lo que se emplea en aplicaciones como resonadores de microondas, condensadores, radares, satélites de transmisión directa ⁴⁴.

Su síntesis de fase pura se ha desarrollado por métodos como reacción en estado sólido, termodescomposición de precursores peróxidos, hidrotermal de complejación mecanoquímica. Su temperatura de sinterización puede superar los 1400 °C para poder obtener la fase estable ^{45,46}.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Referencias

- (1) Irvine, S. Solar Cells and Photovoltaics. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*; 2017; pp 1097–1109. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- (2) Millington, K. R. PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS | Dye-Sensitized Cells. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Elsevier, 2009; pp 10–21. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00317-8>.
- (3) Righini, G. C.; Enrichi, F. *Solar Cells' Evolution and Perspectives: A Short Review*; Elsevier Ltd, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102762-2.00001-x>.
- (4) Musselman, K. P.; Poorkazem, K. *Fundamental Understanding of Solar Cells*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814501-2.00001-3>.
- (5) Musselman, K. P.; Poorkazem, K. *Fundamental Understanding of Solar Cells*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814501-2.00001-3>.
- (6) Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y. Blue Sensitizers for Solar Cells: Natural Dyes from Calafate and Jaboticaba. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90* (13), 1936–1944. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.006>.
- (7) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (8) Calogero, G.; Marco, G. Di. Red Sicilian Orange and Purple Eggplant Fruits as Natural Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92* (11), 1341–1346. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.05.007>.
- (9) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (10) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg Chem* **2005**, *44* (20), 6841–6851. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>.
- (11) García Mendoza, M. F. " Caracterización Optoelectrónica En Celdas Solares Sensibilizadas Con Colorantes Naturales ," UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO, 2014.
- (12) Klugmann-Radziemska, E. Dye-Sensitized Solar Cells. *Physics of Nanostructured Solar Cells* **2010**, 297–323. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374774-7.00007-8>.
- (13) Hagfeldt, A.; Vlachopoulos, N. *Dye-Sensitized Solar Cells*; 2018.
- (14) Kong, F.; Dai, S. *Dye-Sensitized Solar Cells*; 2006; Vol. 18.

- (15) Andrade, L.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. Dye-Sensitized Solar Cells: An Overview. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **2011**. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia821>.
- (16) Hagfeldt, A.; Vlachopoulos, N. *Dye-Sensitized Solar Cells*; 2018.
- (17) Kong, F.; Dai, S. *Dye-Sensitized Solar Cells*; 2006; Vol. 18.
- (18) Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein, L. C. Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy. *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy* **2012**, 1–397. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1957-0>.
- (19) Cahen David, Grätzel Michael, G.; Francois, J. Solar Cells: Principles of Operation. In *Electrochemistry of Nanomaterials*; 2001; Vol. 03, pp 1–6.
- (20) Lau, K. K. S.; Soroush, M. *Overview of Dye-Sensitized Solar Cells*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00001-X>.
- (21) Jiang, R.; Michaels, H.; Vlachopoulos, N.; Freitag, M. *Beyond the Limitations of Dye-Sensitized Solar Cells*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00008-2>.
- (22) Gee, J. P. ABX₃ Perovskite-Ilmenite Structure. *Introduction to Discourse Analysis : Theory and Method* **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-1-60327-378-7>.
- (23) Francis, A. *ABO₃ Type Perovskites*; 2008. <https://doi.org/10.1177/0964663906066619>.
- (24) Ishihara, T. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*.
- (25) Gersten, B. L. 9 Growth of Multicomponent Perovskite Oxide Crystals : Synthesis Conditions for the Hydrothermal Growth of Ferroelectric Powders.
- (26) Bretos, I.; Jiménez, R.; Ricote, J.; Calzada, M. L. *Synthesis by Low Temperature Solution Processing of Ferroelectric Perovskite Oxide Thin Films as Candidate Materials for Photovoltaic Applications*; Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165-9.00002-8>.
- (27) Pérez-tomás, A.; Mingorance, A.; Tanenbaum, D. *Metal Oxides in Photovoltaics : Perovskite Solar Cells*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165-9.00008-9>.
- (28) Pérez-tomás, A.; Mingorance, A.; Tanenbaum, D. *Metal Oxides in Photovoltaics : Perovskite Solar Cells*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165-9.00008-9>.
- (29) Shackelford, J. F. Introducción a La Ciencia de Materiales Para Ingenieros, 6ta. Edición - James F. Shackelford.Pdf. **2005**, 870.

- (30) Khattak, C. P.; Wang, F. F. Y. Chapter 29 Perovskites and Garnets. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **1979**, 3, 525–607. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(79\)03012-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(79)03012-9).
- (31) Shackelford, J. F. *Introducción a La Ciencia de Materiales Para Ingenieros*, 6ta. Edición - James F. Shackelford.Pdf. **2005**, 870.
- (32) Ishihara, T.; Properties, T. *Inorganic Per* **59**. **2017**, No. Iv, 1405–1420. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- (33) Gao, W.; Zhu, Y.; Wang, Y.; Yuan, G.; Liu, J. M. A Review of Flexible Perovskite Oxide Ferroelectric Films and Their Application. *Journal of Materiomics* **2020**, 6 (1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.11.001>.
- (34) Kawanishi, H.; Ishizumi, K.; Takahashi, I.; Terauchi, H.; Hayafuji, Y. *Chapter 11 Electronic Structures of ATiO₃ Perovskite Oxides (A=Ba, Sr, and Pb): Comparative First-Principles Study*; Elsevier Masson SAS, 2008; Vol. 54. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(07\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(07)00011-1).
- (35) Francis, A. *ABO₃ Type Perovskites*; 2008. <https://doi.org/10.1177/0964663906066619>.
- (36) Elias, A.; Amara, K.; Driss Khodja, M.; Driss Khodja, F.; Amrani, B.; Boudali, A.; Abada, A. Calculation of Structural, Elastic, Electronic, and Thermal Properties of Orthorhombic CaTiO₃. *Physica B Condens Matter* **2010**, 405 (18), 3879–3884. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.020>.
- (37) Wang, Y.; Zhong, W.; Wang, C.; Zhang, P. First Principles Study on the Optical Properties of Cubic CaTiO₃. **2001**, 291 (December), 338–342.
- (38) Sahoo, S. K.; Manoharan, B. *Introduction: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells ?*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0>.
- (39) Moreno, R.; Cesconeto, F. R.; de Oliveira, A. P. N.; Nieto, M. I.; Borlaf, M. Synthesis of CaTiO₃ and CaTiO₃/TiO₂ Nanoparticulate Compounds through Ca²⁺/TiO₂ Colloidal Sols: Structural and Photocatalytic Characterization. *Ceram Int* **2017**, 44 (1), 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.173>.
- (40) Kumar, T. S.; Bhuyan, R. K.; Pamu, D. Effect of Post Annealing on Structural , Optical and Dielectric Properties of MgTiO₃ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Appl Surf Sci* **2013**, 264, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.168>.
- (41) Kim, E. S.; Jeon, C. J. Microwave Dielectric Properties of ATiO₃ (A = Ni, Mg, Co, Mn) Ceramics. *J Eur Ceram Soc* **2010**, 30 (2), 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.017>.

- (42) Chen, Y. Bin; Huang, C. L. Effects of O₂/Ar Mixing and Annealing on the Properties of MgTiO₃films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Surf Coat Technol* **2006**, *201* (3–4), 654–659. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.033>.
- (43) Wang, H.; Yang, Q.; Li, D.; Huang, L.; Zhao, S.; Xu, S. Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of MgTiO₃ Ceramics Doped with B₂O₃ by Sol-Gel Method. *JMST* **2012**, *28* (8), 751–755.
- (44) Parthasarathy, G.; Manorama, S. V. A Novel Method for Synthesizing Nano-Crystalline MgTiO₃ Geikielite. *Bulletin of Materials Science* **2007**, *30* (1), 19–21. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0004-y>.
- (45) Lou, H.; Wang, L. A Novel Method to Synthesize Well-Dispersed MgTiO₃ Nanoplatelets. *Mater Lett* **2015**, *155*, 91–93. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.106>.
- (46) Miao, Y. M.; Zhang, Q. L.; Yang, H.; Wang, H. P. Low-Temperature Synthesis of Nano-Crystalline Magnesium Titanate Materials by the Sol-Gel Method. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* **2006**, *128* (1–3), 103–106. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.11.019>.

Capítulo 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se reúnen las actividades experimentales desarrolladas durante el proyecto de investigación. La información presentada detalla los procedimientos, los materiales y quipos utilizados en cada actividad, así como las condiciones de los diferentes experimentos.

3.1 Síntesis de titanatos (MgTiO_3 y CaTiO_3) por sol-gel

3.1.1 Etapa I. Establecimiento de la metodología de síntesis

Los polvos de CaTiO_3 y MgTiO_3 fueron sintetizados mediante una ruta propuesta por la metodología sol-gel (Figura 3.1); La ruta trazada derivada del proyecto consistió en $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (respectivamente), $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ y CH_3COOH como precursores.

El procedimiento se basó en dos soluciones 0.4 M, una de $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol y otra solución de tetrabutóxido de titanio en etanol estabilizada con 0.5 ml de ácido acético, que también actúa como catalizador de la reacción.

La mezcla se realiza de la solución del nitrato y etanol por goteo lento en la solución de tetrabutóxido de titanio en etanol con agitación aproximada a 70 RPM a temperatura ambiente.

Una vez terminado el goteo se aumenta la temperatura a 40 °C y se realiza agitación a 100 RPM durante 10 minutos. Se continuó con baño maría para evaporación de los solventes a una temperatura de 70°C y secado del material en un horno a una temperatura de 150°C durante 12 h.

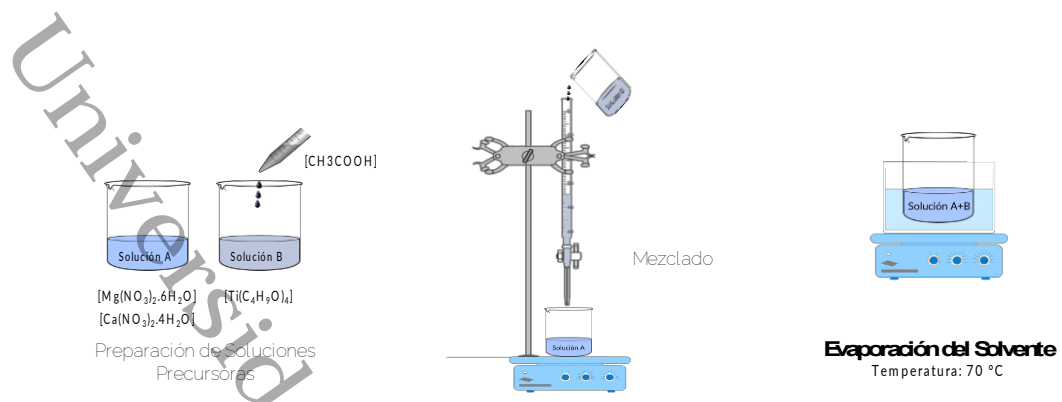


Figura 3.1 Metodología de síntesis de CaTiO_3 y MgTiO_3 vía sol-gel

Finalmente se realizaron tratamientos térmicos del polvo obtenido (Figura 3.2) a una temperatura de 600, 700, 800, 900 y 1000 °C en aire durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C.



Figura 3.2 Polvos obtenidos por sol-gel a) CaTiO_3 ; b) MgTiO_3 .

3.1.2 Etapa II. Modificación de parámetros de síntesis

Considerando la metodología de síntesis establecida se procedió a modificar los parámetros de síntesis para lograr la mayor pureza en las muestras. Esta etapa consistió en la variación del volumen de catalizador de la reacción, las temperaturas de síntesis, así como, la temperatura de tratamiento térmico, de acuerdo con lo que se indican en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Parámetros de Síntesis de CaTiO_3 y MgTiO_3 en la segunda etapa.

FACTOR B	FACTOR C	CTO			MTO		
		FACTOR A					
		T ₁ = 900 °C	T ₂ = 1000 °C	T ₃ = 1100 °C	T ₁ = 600 °C	T ₂ = 800 °C	T ₃ = 900 °C
T _{r1} = 40 °C	V _{c1} =0.5 ml	C9405	C10405	C11405	M6405	M8405	M9405
	V _{c2} = 1 ml	C9410	C10410	C11410	M6410	M8410	M9410
T _{r2} = 60 °C	V _{c1} = 0.5 ml	C9605	C10605	C11605	M6605	M8605	M9605
	V _{c2} = 1 ml	C9610	C10610	C11610	M6610	M8610	M9610

3.2 Caracterización de los polvos obtenidos mediante la técnica sol-gel

Los polvos fueron sometidos a diversas técnicas de caracterización para evaluar sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. La estructura cristalina se identificó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro D8 ADVANCE Bruker, con una fuente de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 2-teta de 10° a 70° con un paso angular de 0.02° y tiempo de exposición de 0,4 s. El análisis morfológico se realizó en un SEM JEOL JSM-6010LA, a 10 kV de tensión de aceleración en condiciones de alto vacío. Las mediciones Raman se realizaron con un espectrómetro HORIBA Xplora Plus con láser de 532 nm en un rango de 200 a 500 cm^{-1} . La composición química y la distribución elemental en la superficie se analizaron con un detector de energía dispersiva (EDX) acoplado al SEM.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno se determinaron a -196 °C usando un Autosorb iQ para un rango de presión relativa (P/P_0) entre 0 y 1. El área de superficie específica se calculó usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El diámetro de poro se calculó aplicando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a las ramas de adsorción de las isothermas de nitrógeno. El volumen total de poros se obtuvo a partir del punto de saturación.

Los espectros de absorción ultravioleta visible de los polvos se tomaron con un espectrofotómetro Shimadzu UV 2600, en modo de reflectancia de esfera de

integración recubierta de Ba₂SO₄ en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm para el análisis óptico. Los espectros FTIR se analizaron utilizando un espectrómetro infrarrojo SHIDMAZU IRAffinity-1 con perlas KBR en el rango de 400–4000 cm⁻¹.

3.3 Depósito de películas de CaTiO₃ y MgTiO₃ mediante screen printing

La preparación de la pasta para el depósito consistió en dispersar los polvos seleccionados de la variación de parámetros de síntesis (C9410, C9610, C10610 y C10605 y M9605, M6405, M6410 y M9410) de CaTiO₃ y MgTiO₃ respectivamente, en etanol en una relación de 0.5 g de polvo por cada 10 ml de etanol. Por otro lado, se realizó la disolución de eticelulosa en etanol, además de 4.06 g de terpineol que fueron agregados a la dispersión de los polvos de ambos materiales. Finalmente, se realiza la evaporación del etanol, para obtener una pasta viscosa para su depósito¹.



Figura 3.3. Películas depositadas mediante screen-printing.

Para el depósito se empleó la técnica de screen printing. La pasta fue depositada sobre vidrio recubierto de óxido de estaño (FTO, TEC 8) en un área de 0,5 cm² (Figura 3.3). El depósito se realizó deslizando la escobilla de goma en un ángulo

de 80. Después del depósito, las películas se sinterizaron a 450 °C durante 1 hora. Estas películas posteriormente fueron empleadas en las caracterizaciones eléctricas.

3.4 Caracterización de películas de CaTiO₃ y MgTiO₃

La topografía de superficie de las películas de las muestras con mayor pureza fue analizada por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo de contacto, empleando el equipo Park, modelo XE7.

Además, el microscopio de fuerza atómica fue empleado para la obtención de la curva I-V (corriente-voltaje) de las películas, empleando un láser de 600 nm de longitud de onda, se utilizó un cantiléver recubierto de aluminio de 30 nm de espesor, 20 kHz de frecuencia de resonancia y 0.5 N/m fuerza constante.

Referencias

- (1) Lizama-Tzec, F. I.; García-Rodríguez, R.; Rodríguez-Gattorno, G.; Canto-Aguilar, E. J.; Vega-Poot, A. G.; Heredia-Cervera, B. E.; Villanueva-Cab, J.; Morales-Flores, N.; Pal, U.; Oskam, G. Influence of morphology on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2016**, 6 (44), 37424–37433. <https://doi.org/10.1039/c5ra25618f>.

Capítulo 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de las actividades experimentales. Se presentan las caracterizaciones estructurales, ópticas y morfológicas de los polvos obtenidos mediante la técnica de sol-gel de CaTiO_3 y MgTiO_3 , así como las pruebas eléctricas realizadas en las películas depositadas con los polvos de ambos titanatos.

4.1 Polvos de CaTiO_3

4.1.1 *Determinación de propiedades estructurales a partir de Difracción de Rayos X (XRD)*

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos de CaTiO_3 sintetizadas, se presentan en la Figura 4.1, donde se denomina como (CTO-400, CTO-500, 600, CTO-700, CTO-800, CTO-900 y CTO-1000) dependiendo de la temperatura de tratamiento.

Para el tratamiento a 400 °C se identifican la fase anatasa de TiO_2 (PDF Card No. 00-075-1537) y $(\text{TiO}_{1.25})_3$ (PDF Card No. 00-073-1779) sin presencia de perovskita, debido a la baja temperatura de tratamiento. En contraste, pese a que la temperatura de tratamiento a 500 °C continúa siendo baja, se favorece la formación de CaTiO_3 , por lo que se identifican picos de difracción pertenecientes a la fase perovskita (PDF Card No. 00-089-6949), además de TiO_2 en fase anatasa, Ti_3O_5 (PDF Card No. 00-072-2101) y TiO (PDF Card No. 00-077-2170). En contraposición con otras metodologías de síntesis reportadas, la cristalización del material es visible, el principal factor mostrado en estas metodologías es la elección de precursores y mayores velocidades de calentamiento en la etapa de

tratamiento térmico influyen en la cristalización de las muestras, obteniendo materiales amorfos a 400 y 500 °C ^{1,2}.

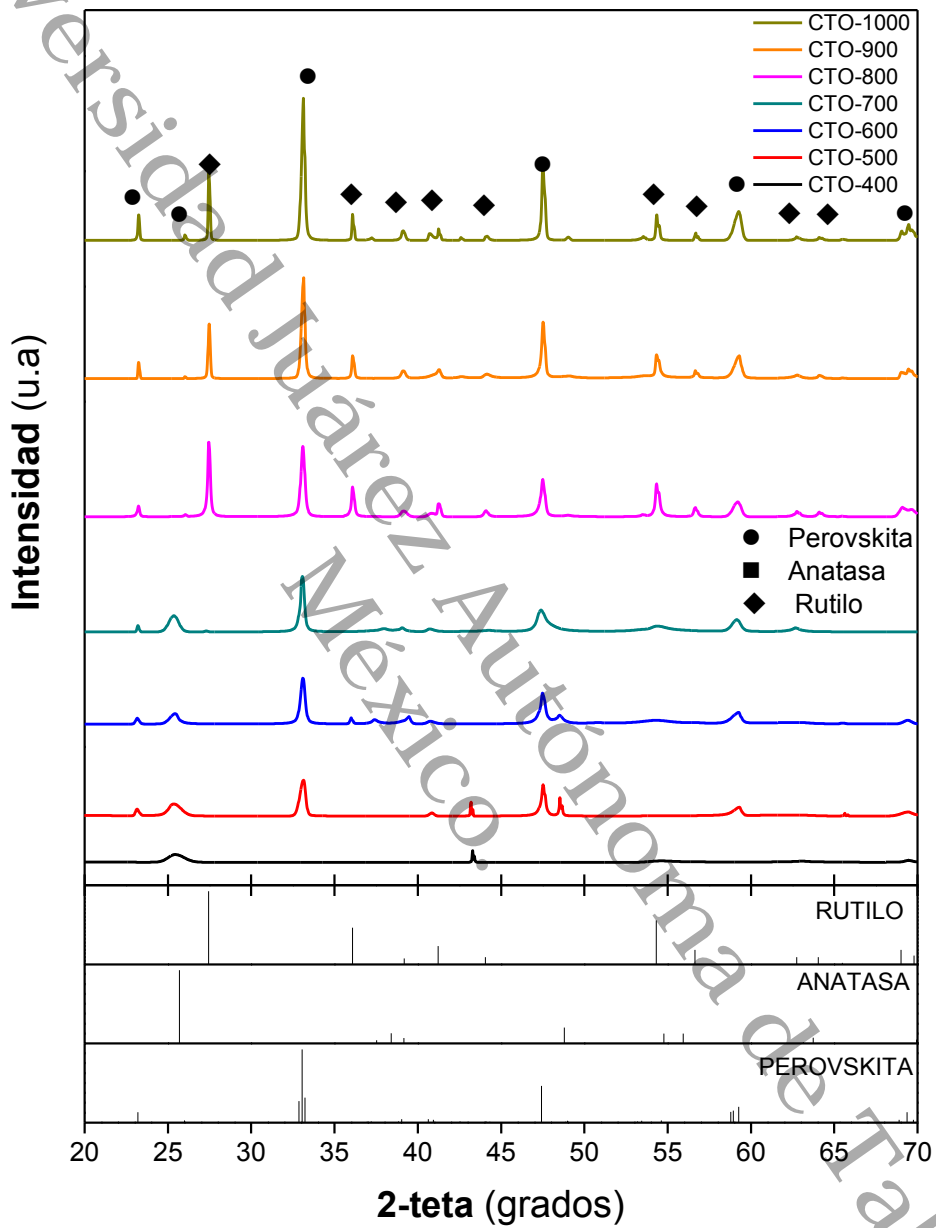


Figura 4.1 Patrones de rayos X de las muestras de CaTiO₃.

En los polvos tratados a temperaturas desde 600 a 1000 °C se observa que gran parte de los picos de difracción más intensos en las muestras que corresponden con la información de la fase perovskita con estructura ortorrómbica (PDF Card No. 00-089-6949), con plano preferencial de la fase (112). En las muestras CTO-600 y CTO-700 además de la presencia de la fase perovskita del CaTiO_3 , se encuentra el TiO_2 en fase anatasa con plano preferencial (101) y para las muestras CTO-800 a CTO-1000 también hay presencia de TiO_2 , pero en fase rutilo, debido a que es posible observar la formación de la fase rutilo a temperaturas por encima de 700°C¹. La intensidad de la fase perovskita también aumentó con respecto a la temperatura como suele esperarse en los tratamientos térmicos a temperaturas altas³, de esta metodología sol-gel empleada se obtuvieron polvos con una mayor cristalinidad indicada en la intensidad del pico característico de la fase perovskita con el aumento de temperatura.

Con los resultados del espectro de difracción se obtuvo el contenido presente en el material por el método de coeficientes de intensidad de referencia (por sus siglas en inglés, RIR) en la Figura 4.2, donde se puede observar el aumento en la composición del material de la fase rutilo, esto debido a que al aumentar la temperatura de 600 a 800 °C se hace propicia la transición del contenido de la fase anatasa a rutilo^{4,5}. Este incremento permite que la muestra tratada a 800° C presente el mayor contenido de la fase rutilo de aproximadamente 29%.

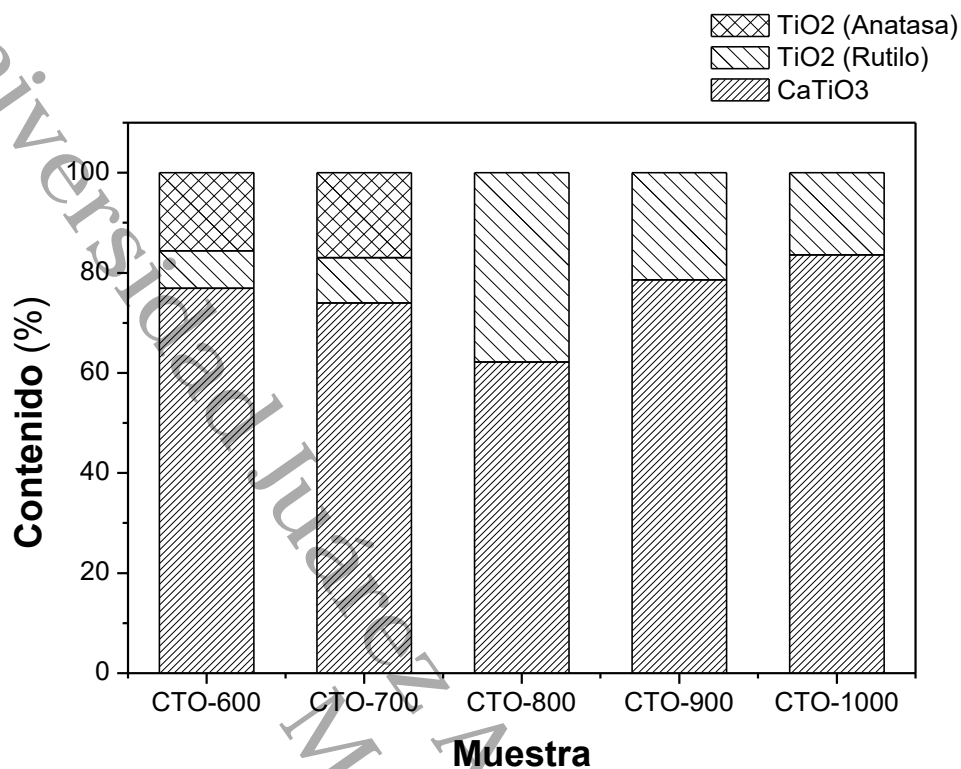


Figura 4.2 Contenido de los polvos de CaTiO_3 .

Por otro lado, al elevar la temperatura por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ se favorece la formación de CaTiO_3 disminuyendo las fases secundarias en la composición de los polvos, alcanzando 84% de contenido en la muestra tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento es característico en las síntesis por métodos químicos, que a temperaturas por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta mecanismos de nucleación y crecimiento de la fase de CaTiO_3 provocando la disminución de fases residuales ⁶, pero al mismo tiempo el contenido de TiO_2 evita la formación de otras fases beneficiando la formación a CaTiO_3 ⁷.

4.1.2 Análisis estructural mediante la técnica Rietveld

Los resultados obtenidos de la difracción de rayos X (Figura 4.1) fueron analizados mediante la técnica de refinamiento estructural Rietveld que proporciona una información más precisa de la estructura y fases del material.

Los refinamientos se llevaron a cabo con el software PDXL2 versión 2.8.4 de Rigaku Corporation mediante el modelo pseudo-Voigt con la función de asimetría, ajustándose cada patrón mediante una función polinómica ⁸.

Los parámetros refinados con Rietveld se presentan en la Tabla 4.1 para cada una de las muestras y la referencia para la estructura ortorrómbica (CTO REF), donde se presentan los parámetros de red para cada muestra. Para CTO-700, CTO-800, CTO-900 y CTO-1000 los valores de parámetros de red y volumen de la celda son similares a CTO REF, con el aumento de temperatura y a su vez con el incremento de pureza del material, los valores son aún más cercanos al estándar para la estructura ortorrómbica.

Tabla 4.1 Parámetros estructurales de las muestras tratadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Parámetros de red (Å)			Volumen de celda (Å ³)	α (grados)
	A	B	C		
CTO-600	5.446	5.423	5.443	160.752	147.14
CTO-700	5.394	5.441	7.644	224.342	156.49
CTO-800	5.433	5.41	7.657	225.059	156.375
CTO-900	5.3898	5.4374	7.6483	224.145	156.517
CTO-1000	5.3871	5.4371	7.6452	223.929	156.519
CTO REF	5.3810	5.4420	7.6410	223.75	158.23

En el caso de CTO-600 los parámetros difieren de los teóricos reportados para la fase perovskita con una estructura ortorrómbica, debido a que 600 °C es una temperatura de tratamiento baja para la obtención del material, por lo que se hacen presente fases secundarias de TiO₂, principalmente anatasa, que provocan la distorsión de la celda ⁴. Por lo que, al presentarse el incremento de temperatura de 600 a 700 °C la celda sufre un aumento de tamaño en la base de la misma, esto por efecto de la disminución de la fase anatasa en la muestra,

debido a la transición de TiO_2 a la fase rutilo y por lo tanto el cambio en los octaedros de titanio presentes en la muestra, además de la presencia confirmada del calcio, cuyo radio iónico es mayor que el del titanio⁹, resultando en un ordenamiento más efectivo para la estructura ortorrómbica, por lo tanto para la formación de CaTiO_3 ^{10,11}.

Este comportamiento puede observarse en la Figura 4.3 dónde se presenta la simulación estructural a partir de los datos obtenidos con el refinamiento Rietveld para cada una de las muestras empleando el software VESTA.

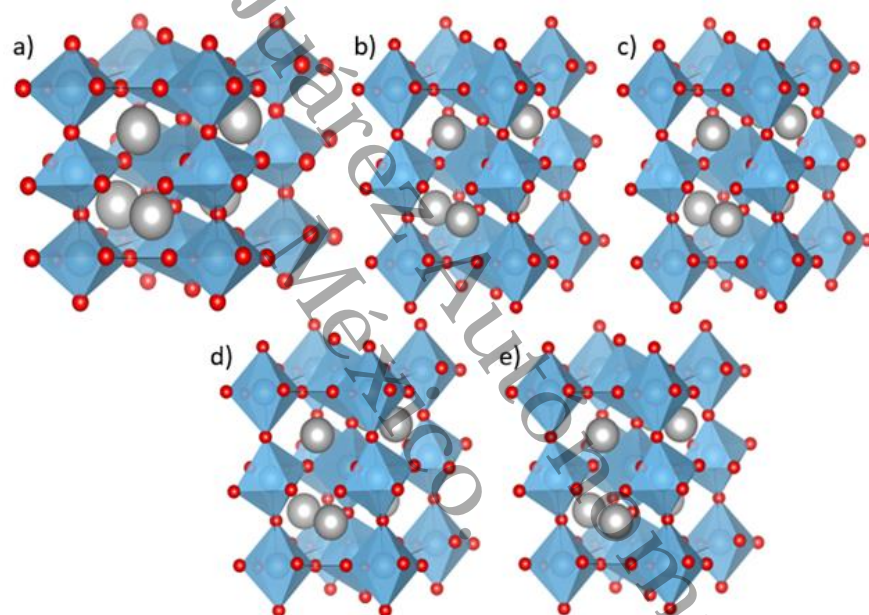


Figura 4.3 Representación de la celda unitaria de las muestras a) CTO-600 b) CTO-700 c) CTO-800, d) CTO-900 y e) CTO-1000.

La estructura perovskita se encuentra conformada por un catión A (en este caso Ca) que ocupa las posiciones del vértice en la celda unidad, un catión B (Ti) que ocupa las posiciones octaédricas en la celda, y el oxígeno ubicado en las caras del cubo, resultando una red de octaedros conectados por los vértices, que para este caso el titanio se encuentra coordinado por seis átomos de oxígeno dando

lugar a los octaedros (TiO_6). Estos octaedros comparten el oxígeno con el catión A, formando un dodecaedro (CaO_{12})^{12,13}

En la Tabla 4.1, también se reportan los valores (α) que representan el ángulo entre octaedros adyacentes de TiO_6 , que ocupan las posiciones externas de la celda. Se encontraron pequeñas diferencias entre 1.7 y 1.8° para los polvos tratados de 700 a 1000°C con respecto a CTO REF, indicando que el método es efectivo para la obtención del material bajo estas condiciones de tratamiento térmico^{11,14}.

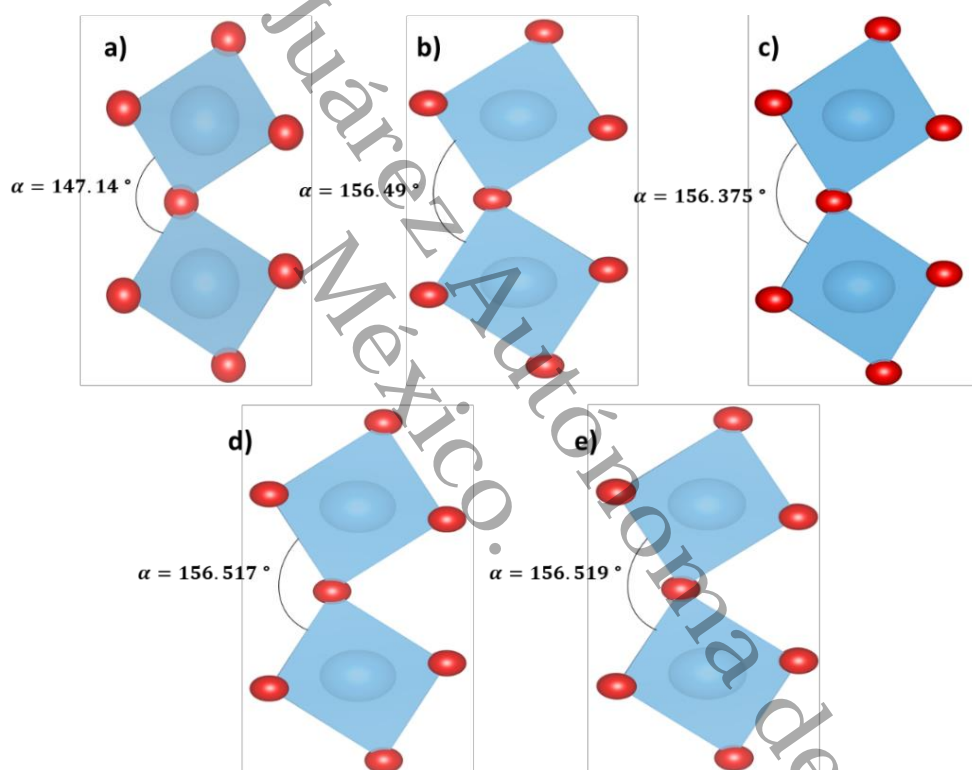


Figura 4.4 Ángulos para clusters TiO_6 adyacentes para las muestras a) CTO-600, b) CTO-700, c) CTO-800, d) CTO-900 y e) CTO-1000.

En cambio, el valor del ángulo obtenido para la muestra de CTO-600 es menor en 11° que la referencia, por lo que el octaedro de titanio puede estar ligeramente inclinado hacia el eje z (alrededor del eje y), debido a la presencia en mayor cantidad de TiO_2 en fase anatasa, que al compararse con la muestra tratada a

700 °C genera un cambio en los octaedros, asociado con el ordenamiento estructural que se presenta, específicamente en la transición de la fase anatasa a rutilo ¹⁵. En la Figura 4.4 se presenta la simulación del octaedro de titanio (TiO₆) con los ángulos entre octaedros para cada una de las muestras.

4.1.3 *Análisis de propiedades químicas por Espectroscopía FT-IR*

La Figura 4.5 exhibe los espectros FTIR de los polvos de CaTiO₃ sintetizados con diferentes temperaturas de tratamiento en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. El pico aproximado a 3630 cm⁻¹ es asignada al modo vibracional de flexión y estiramiento del grupo hidroxilo de cristalización, propios de las síntesis por medio de la técnica de sol-gel ¹⁶, la cual es inducida por la absorción de agua en la superficie del material, la intensidad del pico aumenta conforme a la temperatura, siendo apenas visible a 600 °C, que a bajas temperaturas de tratamiento por métodos de química húmeda no se propicia la formación del material en mayor proporción¹⁷.

La banda amplia a 1420 cm⁻¹ es asignada a iones de carbonato parcialmente unidos a iones de calcio^{18,19}, esta unión se ve disminuida conforme se aumenta la temperatura de tratamiento, a 1000 °C su presencia es apenas visible. El estiramiento simétrico del modo vibracional del enlace Ca-O-Ca es observado en el pico a 880 cm⁻¹ ²⁰, que está presente en todas las muestras con una disminución debido a la evolución de la unión con el aumento de temperatura, como aparentemente se observa en la muestra CTO-1000 ²¹.

Los picos característicos de CaTiO₃ fueron encontrados a 570 cm⁻¹ en todas las muestras, este se relaciona con el modo de vibración de flexión característico del enlace Ti-O ²², esta confirma la característica alcalina del titanato ²³, con el incremento de la temperatura el pico es suavizado, como consecuencia de la baja presencia de TiO₂ que favorece la formación del CaTiO₃, que es confirmado con el pico observado a 450 cm⁻¹ ¹⁷⁻¹⁹, este pico es más notable a altas temperaturas de tratamiento, ya que se propicia la unión de iones metálicos. Este último y el

pico a 390 cm^{-1} se asignan como una extensión del enlace Ti-O^{24} , característico del modo de vibración para el TiO_2 . La banda a 390 cm^{-1} es sensible a un cambio en el ángulo de este enlace, relacionado con el octaedro TiO_6 del CaTiO_3 ²⁵ y por lo tanto influenciado con el cambio de fase de TiO_2 con el aumento de temperatura reportado en el análisis de XRD.

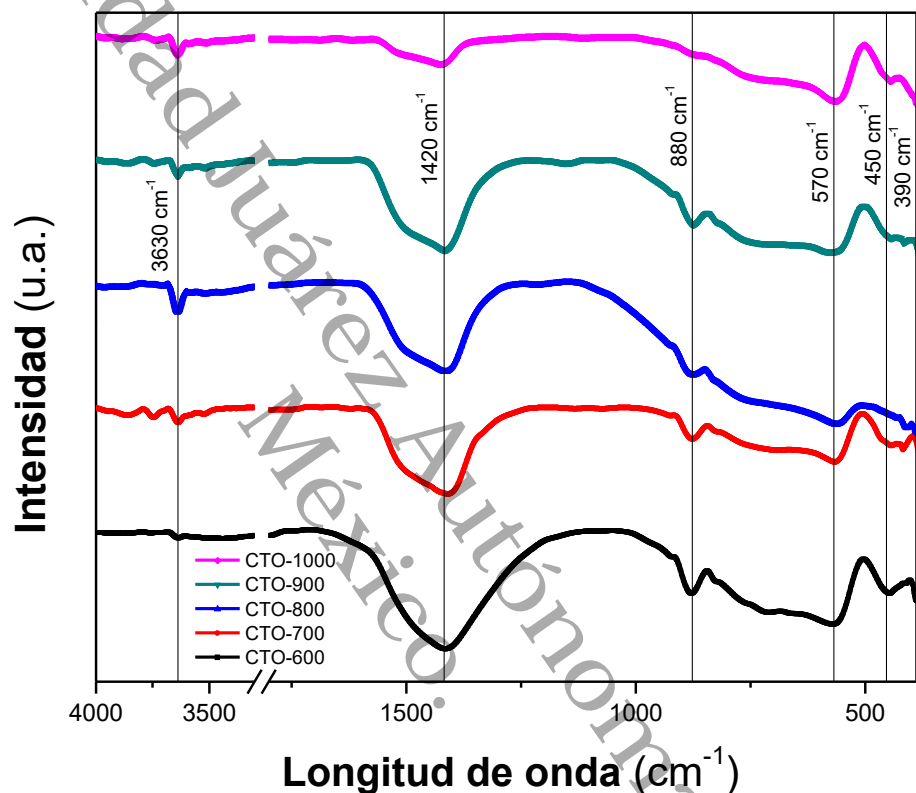


Figura 4.5 Espectros FTIR de las muestras de CaTiO_3 .

4.1.4 Análisis de propiedades ópticas por Espectrofotometría UV-Vis

La Figura 4.6 muestra el espectro de absorción UV-Vis, la banda prohibida de energía fue calculado empleando la ecuación de linealización del espectro (Ecuación 4.1).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Esto en función de la longitud de onda λ (nm) obtenida con una línea tangente en la pendiente máxima de la curva de absorción, la constante de Planck h ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$) y la velocidad de la luz C ($3.0 \times 10^{17} \text{ nm/s}$).

Los polvos exhiben una fuerte absorción por debajo de 420 nm, para CTO-600 y CTO-700 se calculó una banda prohibida de energía de 3.27 y 3.12 eV, respectivamente, este decremento es atribuido al contenido de TiO_2 , ya que ambas muestras cuentan con fases anatasa, sin embargo, en contraste con las demás, la banda prohibida cambia al aumentar la cantidad de rutilo en la muestra debido a que la temperatura propicia su cambio de fase ²⁶.

Los valores de la banda prohibida de energía determinada para CTO-800, CTO-900 y CTO-1000 fueron 3.18, 3.27 y 3.35 eV, es posible observar la aparición de un hombro de absorción entre 340 y 420 nm que se atribuye a la cristalización de la fase rutilo a estas temperaturas de tratamiento ⁷, conforme aumenta la temperatura se manifiesta una disminución del contenido de rutilo, por lo que en CTO-1000 la banda prohibida de energía es cercana a la estándar para el CaTiO_3 (3.45 eV) ²⁵, debido al porcentaje encontrado de la fase pura de la muestra en el análisis de XRD (Figura 4.1).

De acuerdo con los valores obtenidos en los polvos sintetizados por esta metodología los hace candidatos a su aplicación en actividad fotocatalítica y fotovoltaica para prevenir la recombinación de electrones ²⁷

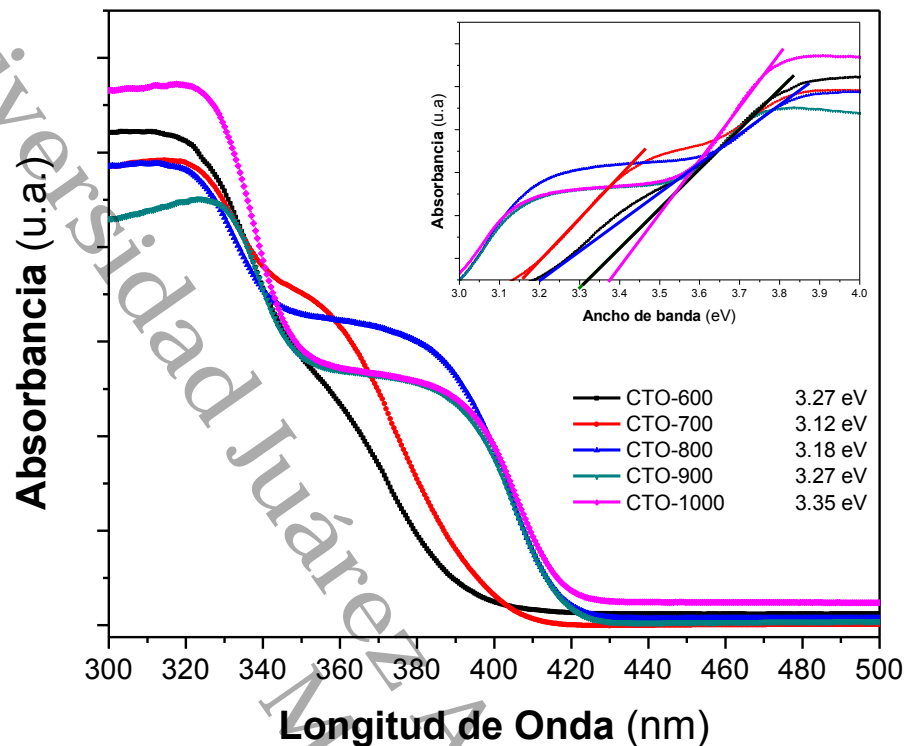


Figura 4.6 Espectro de absorción UV-Vis de las muestras de CaTiO₃.

4.1.5 Análisis morfológico con Microscopía electrónica de barrido

El análisis de la morfología se puede observar en las imágenes SEM (Figura 4.7) obtenidas para los polvos de perovskita CaTiO₃, revelan que las partículas poseen una morfología bipiramidal cuadrada, que es posible distinguir las diversas caras expuestas sin relieves observables³ que es consistente con este tipo de metodología. Sin embargo, conforme aumenta la temperatura de tratamiento en las muestras analizadas se puede apreciar la presencia de partículas agregadas sobre la superficie de estos cristales.

Los procesos de crecimiento de los cristales de CaTiO₃ puro mantienen el crecimiento del cristal con esta morfología y se puede observar mayor cantidad de aglomeraciones agregadas, debido a la alta energía superficial, por lo que

genera la tendencia a la aglomeración para reducirla y suelen verse partículas agregadas para las síntesis a temperaturas altas ^{28,29}. Además de ser propios de las fases secundarias de TiO_2 , que como se ha verificado en los resultados de XRD, se hace presente en la composición del material.

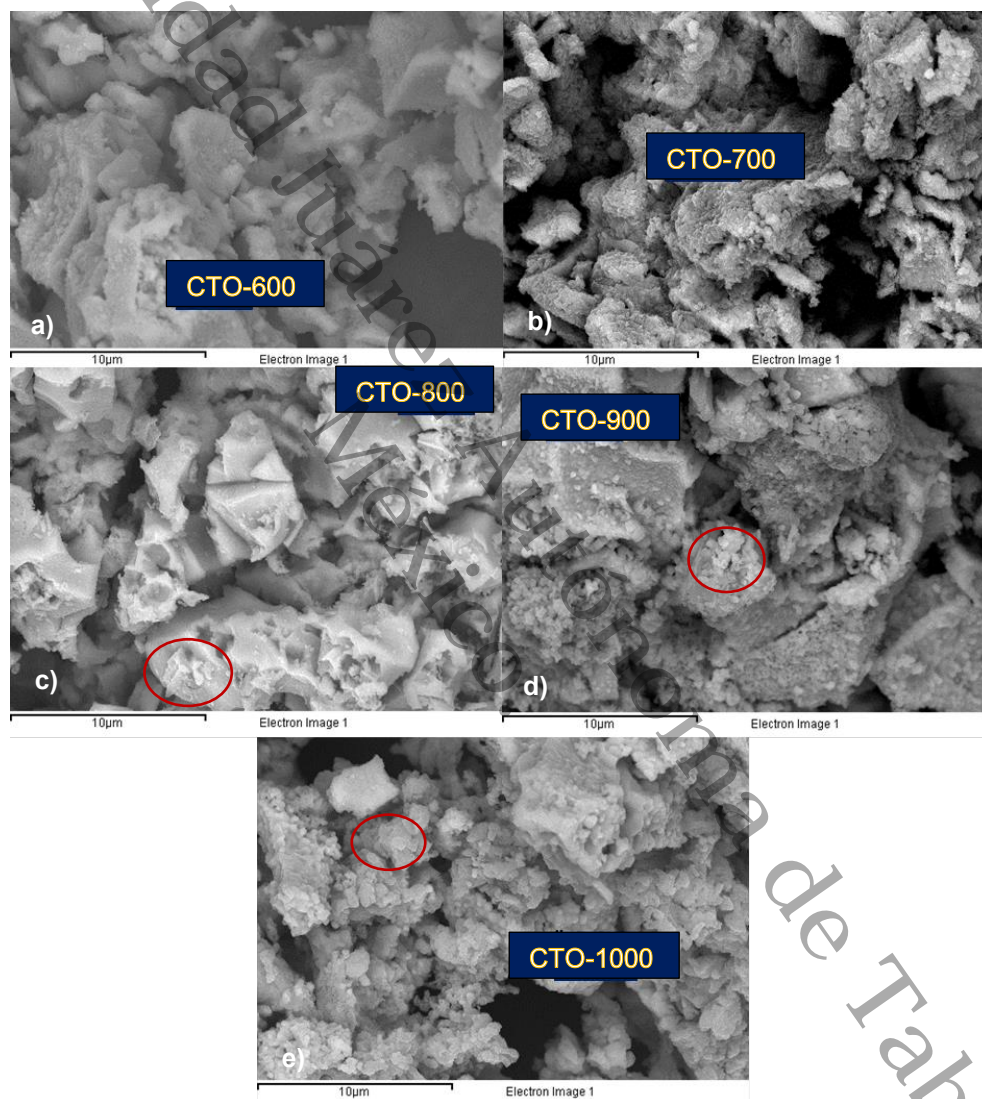


Figura 4.7. Imágenes SEM del CaTiO_3 a las temperaturas de tratamiento; (a) 600, b) 700, c) 800, d) 900 y e) 1000 $^{\circ}\text{C}$

La composición química elemental de los polvos se midió utilizando la energía dispersiva de rayos X acoplada al SEM, en el espectro podemos apreciar la presencia de Ca, Ti y O (Ver Figura 4.8) en una proporción 1:1:2 para CTO-600, que hace evidente una deficiencia de oxígeno debido a la baja temperatura de tratamiento que deriva en una deficiente formación del CaTiO_3^{28} , especificada en la Figura 4.1, la composición para CTO-700 es de 1:0.8:3.7, para CTO-800 1:0.7:3.3, CTO-900 1:0.7:3.3 y para CTO-1000 una proporción de 1:0.75:3.25. Conforme aumenta la temperatura de tratamiento la composición del material es aproximada a la relación estequiométrica estándar.

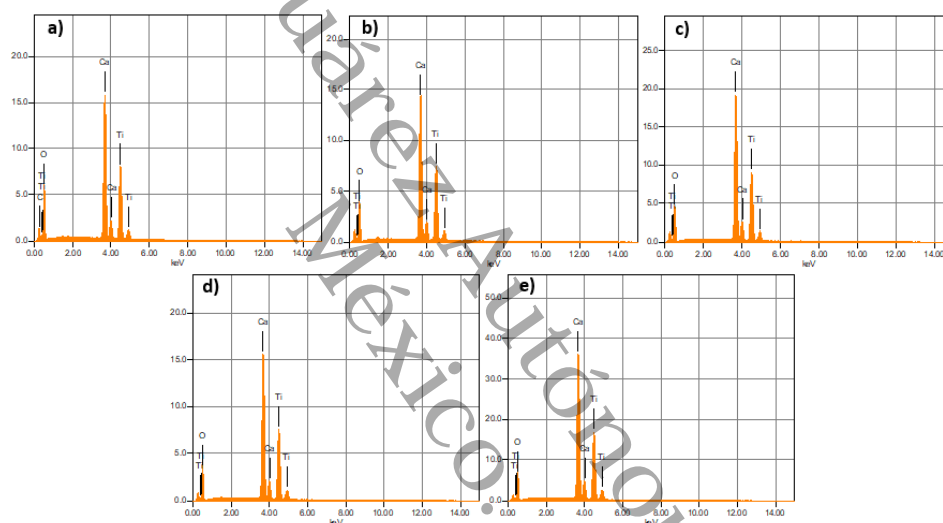


Figura 4.8 Espectro EDX de las muestras: a) CTO-600, b) CTO-700, c) CTO-800, b) CTO-900 y c) CTO-1000.

4.1.6 Análisis químico por la técnica Espectroscopía Raman

En la Figura 4.9 se observa el espectro Raman de los polvos tratados a 600, 800 y 1000 °C, que fueron seleccionados de las diferentes temperaturas. Para la muestra de CTO-600 el pico cercano a 120 cm^{-1} es un desplazamiento Raman relacionado al modo del enlace Ca-TiO_3 , los picos cercanos 224 cm^{-1} y 339 cm^{-1} se atribuyen a los modos de flexión O-Ti-O , los picos cercanos a 450 cm^{-1} y 494 cm^{-1} son asignados a la torsión de Ti-O_3 . De acuerdo con la literatura, estos son picos

característicos presentes en el espectro Raman para CaTiO_3 ³⁰. Además, es posible observar los picos cercanos a 373 y 619 cm^{-1} característicos del TiO_2 y CaO respectivamente, debido a que se encuentran fases de estos materiales.

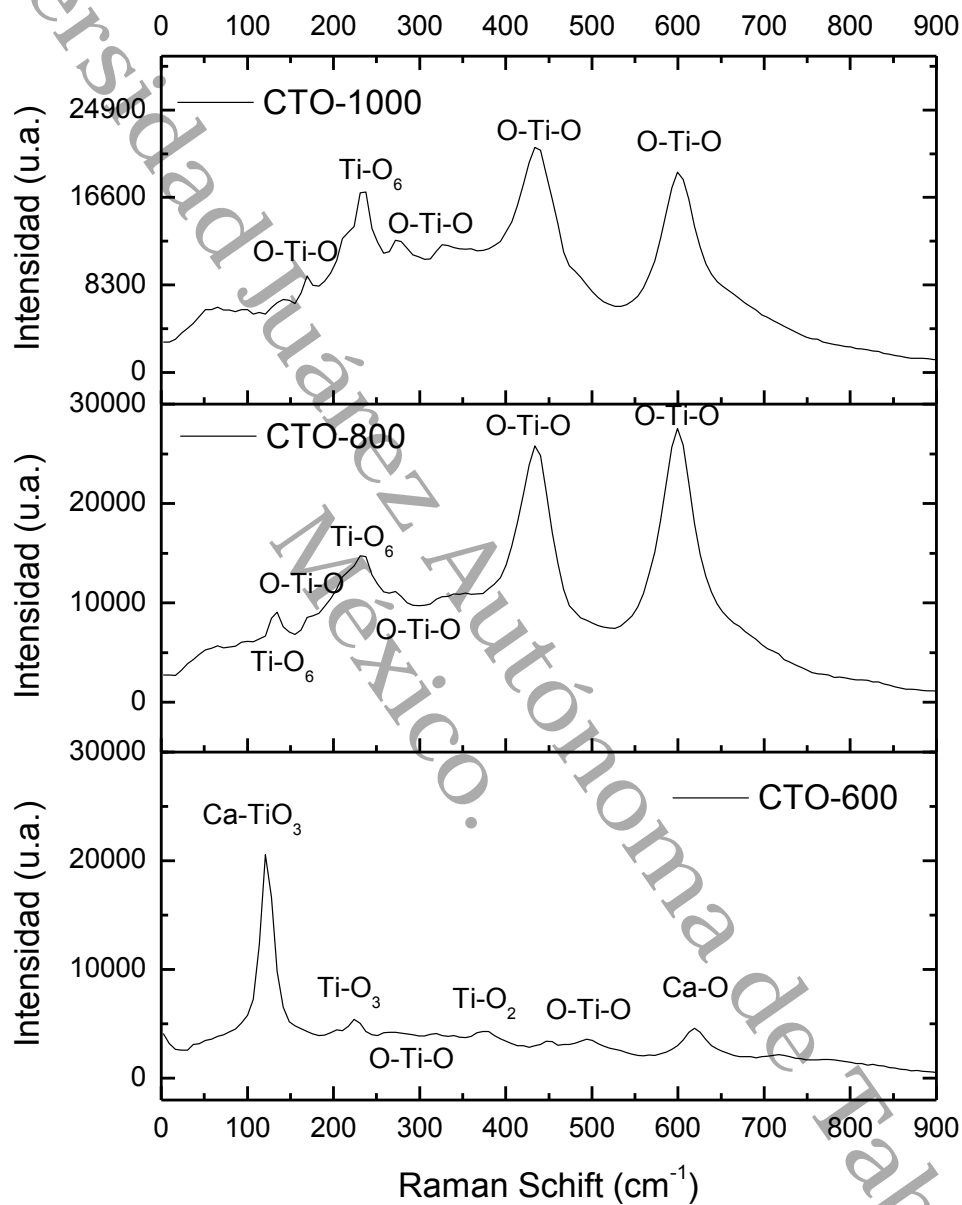


Figura 4.9 Espectro Raman de los polvos obtenidos de CTO tratados a diferentes temperaturas.

Para CTO-800 los picos próximos a 172, 269 y 333 cm^{-1} se encuentran dentro de los característicos del modo de flexión O-Ti-O del CaTiO_3 y 134, 232, 434 cm^{-1} (pertenecientes a los modos de vibración asignados a la rotación del TiO_6), 601 cm^{-1} (del modo de vibración asignado a la deformación O-Ti-O) del TiO_2 (rutilo). En CTO-1000 puede observarse picos en 275 y 327 cm^{-1} que se encuentran dentro de los característicos del modo de flexión O-Ti-O del CaTiO_3 , y 137, 235, 434 y 601 cm^{-1} de TiO_2 (rutilo) de forma similar a la muestra a 800 $^{\circ}\text{C}^{31}$ confirmando los resultados de XRD. Para ambas temperaturas se presentan las bandas pertenecientes a TiO_2 más definidas que para CTO-600.

4.1.7 Determinación de propiedades texturales por Fisorción de N_2

Las mediciones de adsorción/desorción de nitrógeno permitieron determinar el área superficial específica BET, el volumen de poro y el diámetro de poro; estos se calcularon para cada una de las muestras tratadas de 500 a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Como podemos ver en la Tabla 4.2 la superficie específica BET de los polvos disminuye a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, pero con una variación entre muestras de $\pm 6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabla 4.2 Isotermas de absorción de nitrógeno de muestras mesoporosas de CaTiO_3

CaTiO_3	BET Área de superficial específica $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	BJH Volumen de poro $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	BJH Diámetro de poro Nm
CTO-500	1.999	0.004	4.232
CTO-600	15.102	0.023	7.022
CTO-700	11.589	0.028	11.872
CTO-800	5.479	0.007	3.171
CTO-900	2.608	0.003	3.749
CTO-1000	1.712	0.017	5.332

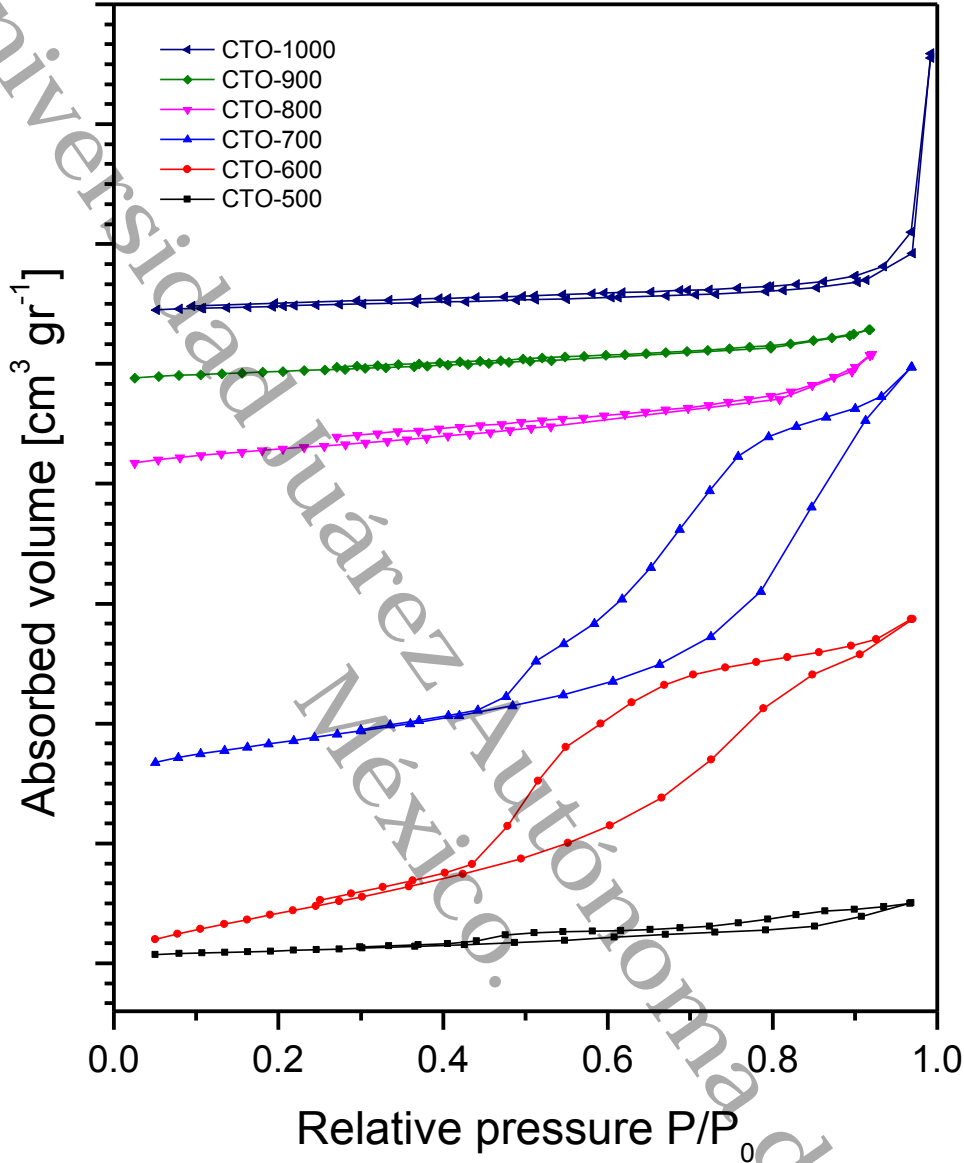


Figura 4.10 Isothermas de absorción de nitrógeno de muestras de CaTiO₃.

Esta disminución con el aumento de la temperatura de tratamiento es atribuida a la mejora y densificación del cristalito ^{32,33}. Este comportamiento también se observa para el volumen de poro y el diámetro de poro de las muestras, con la diferencia que estos resultaron pequeños comparados con el rango del equipo. Debido a ello, se realizó el análisis de microporosidad. En este análisis las

muestras no presentaron dicho comportamiento, por lo que se optó por el análisis de distribución de poro con el método BJH empleando el lazo de adsorción. No obstante, a temperaturas más altas, se produce un aumento progresivo de estos parámetros. De los resultados de los parámetros texturales se puede establecer que todas las muestras son mesoporosas.

Las isothermas de adsorción de las muestras de CaTiO_3 sintetizadas con diferentes temperaturas de tratamiento se pueden ver en la Figura 4.10 Las isothermas de tipo IV ocurrieron en todos los materiales y características de un material mesoporoso^{34,35}. Las isothermas para los polvos CTO500, CTO600 y CTO700 presentan una histéresis asociada a la particular condensación capilar de absorción/desorción en los mesoporos. En las muestras CTO800, CTO900 y CTO1000, el ciclo de histéresis no está definido o no está presente; en cambio, hay un pequeño paso en la absorción/desorción asociada con materiales mesoporosos químicamente ordenados, de la cual se puede establecer la naturaleza de poro del material.

4.2 Polvos de MgTiO_3

4.2.1 *Determinación de propiedades estructurales a partir de Difracción de Rayos X (XRD)*

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas y caracterizadas, se presentan en la Figura 4.11 donde se denominan como MTO-400, MTO-500, MTO-600, MTO-700, MTO-800, MTO-900 y MTO-1000 por la temperatura de tratamiento. Los resultados obtenidos de la técnica de caracterización fueron analizados mediante la técnica de refinamiento estructural Rietveld que proporciona una información más precisa sobre los parámetros refinados de la estructura cristalina del compuesto. Los refinamientos se llevaron a cabo con el software PDXL2 versión 2.8.4 de Rigaku Corporation mediante el

modelo pseudo-Voigt con la función de asimetría, ajustándose cada patrón mediante una función polinómica⁸.

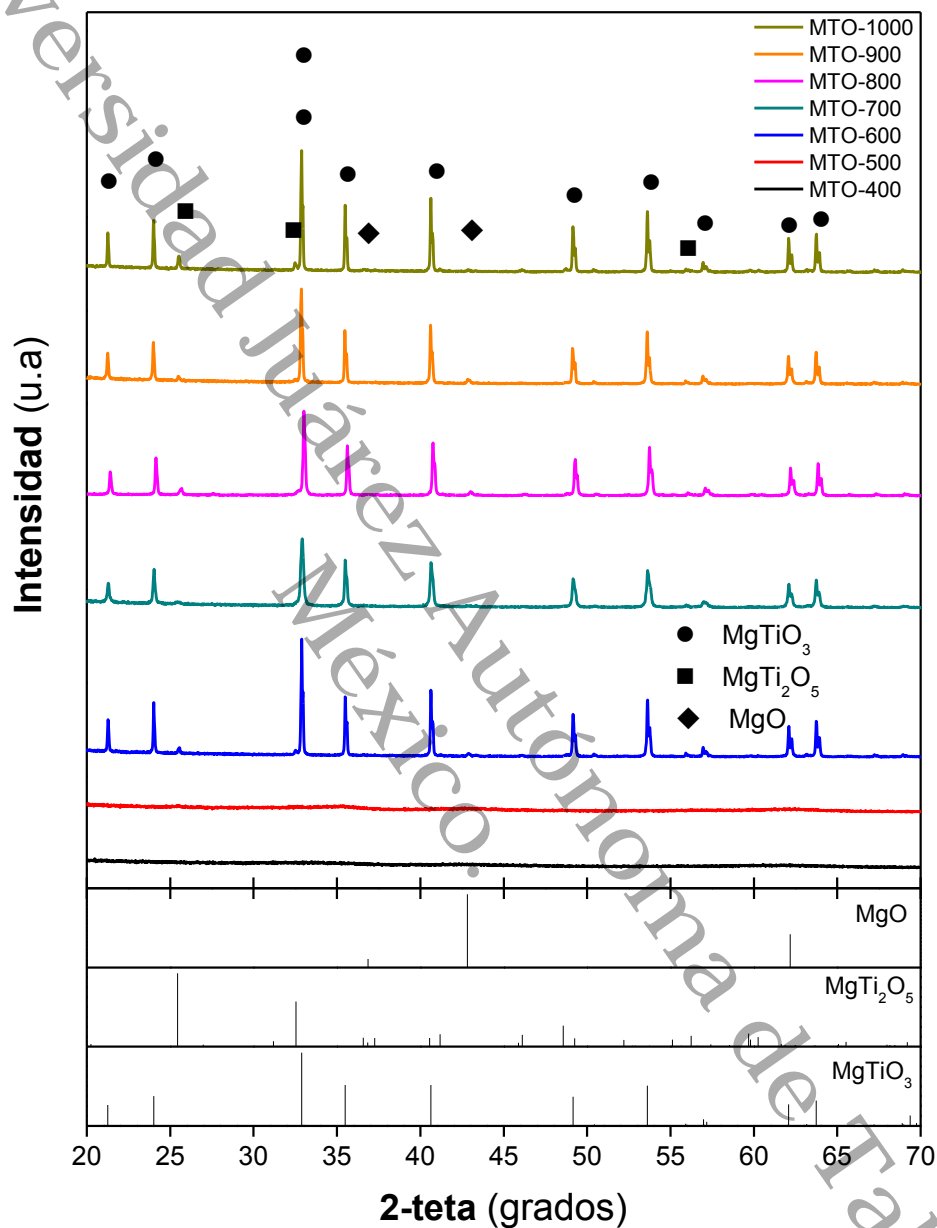


Figura 4.11. Patrones DRX de los polvos sintetizados vía sol-gel.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras tratadas térmicamente a 400 y 500 ° C son de naturaleza amorfa, lo que nos indica que a esas temperaturas no es posible la cristalización del material, resultado que se ha sido constante desde las primeras metodologías reportadas por medio de técnicas de química húmeda ³⁶. En contraste con las muestras con tratamiento térmico a partir de 600°C ya se identifican picos de la fase geikielita bien definidos y fases secundarias que a mayores temperaturas propician la formación de la geikielita.

Se observa que la mayoría de los picos de difracción más intensos se identifican con la información de la fase geikielita con estructura trigonal (PDF No. 00-079-0831), siendo el plano preferencial de la fase el (104). Con el aumento de temperatura, los picos de difracción son más definidos que indican un con mayor cristalinidad.

Adicionalmente, los patrones de difracción de las muestras presentan algunos picos que han sido atribuidos a la presencia de MgO y MgTi₂O₅ derivadas del proceso de síntesis, las cuales se forman como fases intermedias en el crecimiento del cristal y en el caso del MgTi₂O₅ es difícil su eliminación en síntesis por estado sólido ³⁷. Se han identificado los picos más intensos correspondientes a los planos de las fases periclasa de MgO (200) PDF No. 00-074-1225 y pseudobrookita de MgTi₂O₅ (101) PDF No. 00-079-0831.

Con los resultados del espectro de difracción se obtuvo el contenido presente en el material por el método RIR con los datos ya refinados en la Tabla 4.3. De acuerdo con los valores calculados por el método RIR, las muestras con mayor contenido de MgTiO₃ fueron las tratadas a temperaturas de 600, 800 y 900 °C, además de que a estas temperaturas hay una disminución de las fases secundarias, que hace propicia la formación del metatitanato.

Tabla 4.3. Contenido en el material por el Método de Coeficientes de Intensidad de referencia (RIR).

Muestra	Composición RIR (%)		
	MgO	MgTi ₂ O ₅	MgTiO ₃
MTO-600	5.8	4.3	89.9
MTO-700	0.7	10.3	89
MTO-800	1.83	8.37	89.8
MTO-900	1.7	7.1	91.2
MTO-1000	26	0.75	73.25

En diversos trabajos relacionados a métodos químicos el MgTiO₃ y MgTi₂O₅ se obtienen con mayor pureza a una temperatura de 900 °C. Por encima de esta temperatura, es poco probable la formación de otras fases secundarias, sin embargo, se propicia la descomposición del en las fases intermedias ³⁸. Estas fases pueden perjudicar las propiedades eléctricas y dieléctricas típicas del material ^{39,40}.

4.2.2 Análisis estructural mediante la técnica Rietveld

Los parámetros de red calculados a partir del Refinamiento Rietveld son similares entre sí con valor de $a = b = 5.05 \text{ \AA}$ y $c = 13.9 \text{ \AA}$, los cuales son cercanos a los parámetros teóricos reportados para la geikielita, con un volumen de celda de 354.485 \AA^3 , sin la presencia de impurezas en mayor medida que provoquen cambios en el volumen de la celda ⁴¹.

A partir de los datos calculados con el refinamiento Rietveld se realizó la simulación estructural por medio del software VESTA. La celda unitaria de la geikielita, representada en la Figura 4.12, se encuentra conformada por átomos de Mg y Ti coordinados con seis átomos de oxígeno resultando en poliedros (MgO₆) y (TiO₆) de forma octaédrica ⁴².

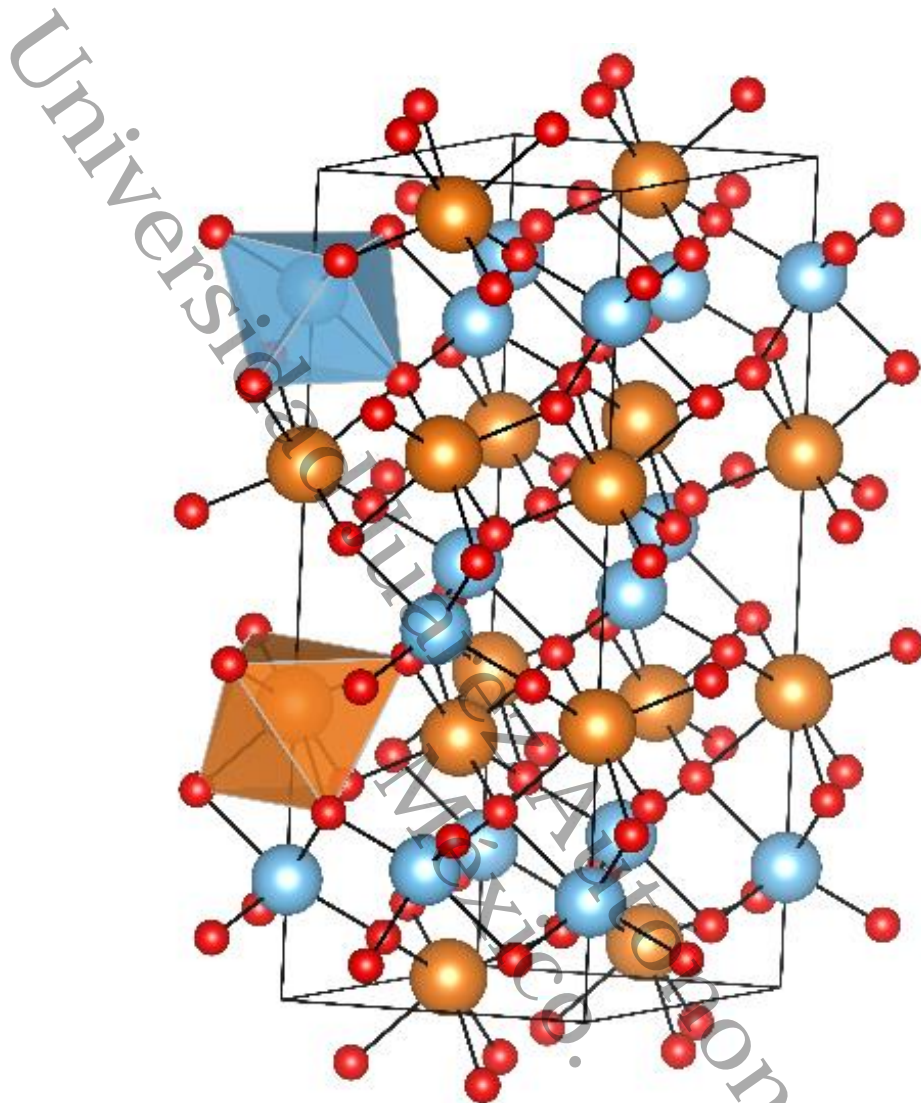


Figura 4.12. Representación de la celda unidad de las muestras de $MgTiO_3$.

4.2.3 Análisis del grado de distorsión

En la Tabla 4.4 se reportan los valores (α) que corresponden a los ángulos entre los clústers de los octaedros adyacentes MgO_6 y TiO_6 , que pueden visualizarse en la Figura 4.13 que representa la simulación de los clústers para cada una de las muestras.

Tabla 4.4. Parámetros estructurales de las muestras tratadas a diferentes temperaturas

Muestra	Ángulo entre octaedros (°) α	Enlaces Ti-O Å		Enlaces Mg-O Å		Grado octaédrico de distorsión Δ ($\times 10^{-3}$)	
		Ti-O _{1,2,3}	Ti-O _{4,5,6}	Mg-O _{1,2,3}	Mg-O _{4,5,6}	Ti-O	Mg-O
MTO-600	134.982	2.0904	1.8669	2.1678	2.0463	3.19	0.8313
MTO-700	134.9735	2.0906	1.8673	2.168	2.0468	3.18	0.8269
MTO-800	134.9765	2.0903	1.867	2.1677	2.0464	3.184	0.828
MTO-900	134.981	2.0901	1.8667	2.1676	2.0461	3.188	0.8314
MTO-1000	134.982	2.0901	1.8666	2.1675	2.046	3.191	0.8315

Las longitudes de enlaces reportadas en la Tabla 4.4 corresponden los seis enlaces del metal (Mg y Ti) con los oxígenos, pueden observarse los valores para cada enlace de (MgO₆) y (TiO₆) de cada una de las muestras. Tanto los valores de ángulo α y las longitudes de los enlaces, nos permiten visualizar la distorsión presente en el material, la cual está asociada con el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) en la Ecuación 4.2:

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Dónde r_A y r_B corresponden a los radios iónicos de los metales y r_0 al radio iónico del oxígeno. Este material tiene un bajo valor de $t=0.748$ que sugiere estructuras obtenidas de baja simetría⁴³, lo que provoca espacios disponibles para la distorsión en la estructura, y en consecuencia la inclinación de los octaedros que permite que algunos oxígenos se acerquen y se alejen, lo que puede definir la distorsión en el material⁴⁴.

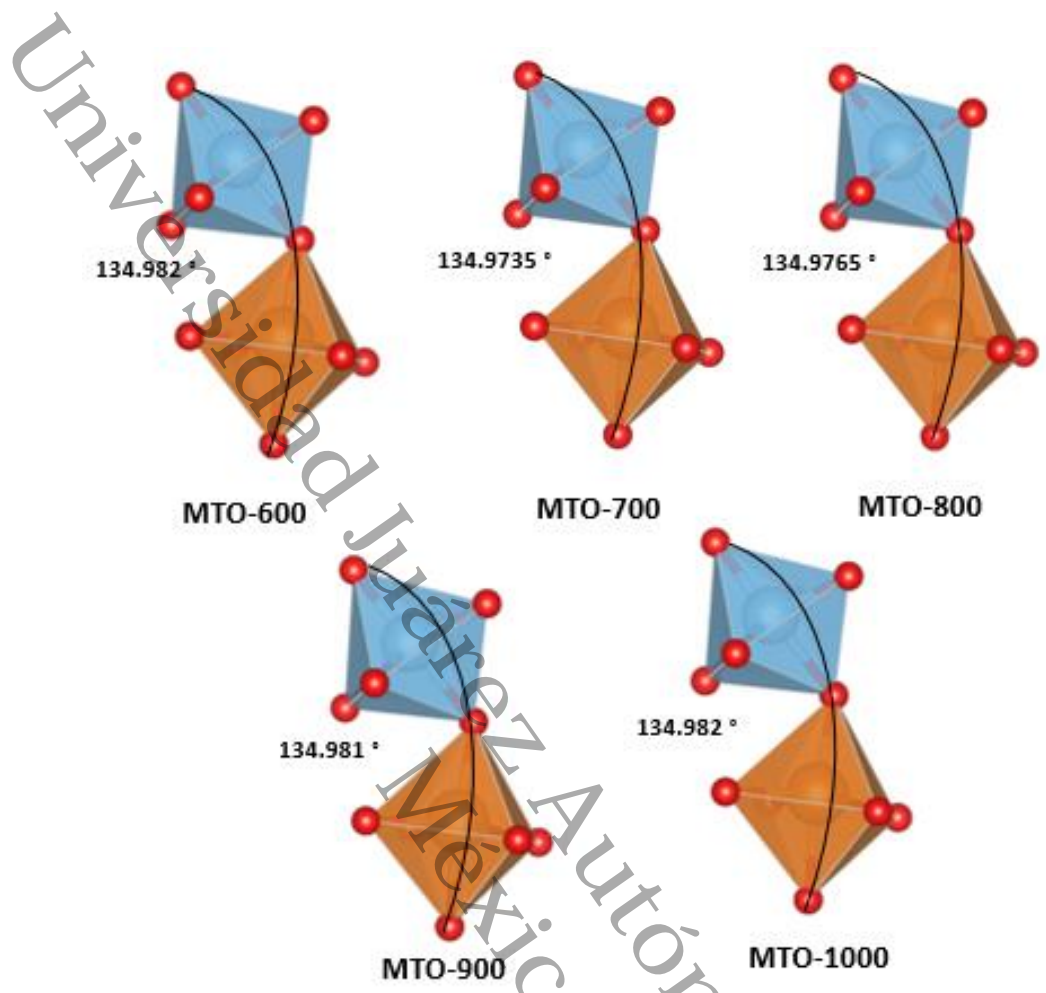


Figura 4.13. Clúster de $MgTiO_6$ y TiO_6 para cada muestra de $MgTiO_3$.

El grado octaédrico de distorsión puede calcularse mediante la Ecuación 4.3:

$$\Delta = \frac{1}{6} \times \sum \left[\frac{(R_i - \bar{R})}{\bar{R}} \right]^2 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Dónde R_i longitud del enlace individual y \bar{R} es la longitud promedio del enlace promedio en el octaedro ⁴⁵.

El grado de distorsión calculado se presenta en la Tabla 4.4, que confirma una mayor distorsión para los polvos sintetizados a 1000 °C y un menor grado de distorsión para la muestra a 700°C, aunque con valores similares entre sí, este

pequeño aumento o disminución del grado de distorsión puede provocar la alteración de las propiedades eléctricas del material, se ha reportado que un aumento de distorsión, hay un decremento del coeficiente de temperatura de frecuencia resonancia, y a su vez en su característica baja pérdida dieléctrica y en algunos casos se pueden presentar propiedades de luminiscencia, lo que puede afectar o beneficiar las diversas aplicaciones del material ⁴⁶.

4.2.4 *Análisis de propiedades químicas por Espectroscopía FT-IR*

Derivado de los resultados del titanato de calcio, fue realizada la espectroscopía FT-IR en la muestra de MgTiO_3 sintetizada a 800°C . La Figura 4.14 exhibe los espectros FT-IR donde los picos presentes a 384 y 710 cm^{-1} , se atribuyen a la vibración de MgO_6 y del octaedro TiO_6 respectivamente, presentes en el compuesto geikielita. Además, se confirma la formación del material con el pico característico de los titanatos en a 470 cm^{-1} que se debe a la vibración del grupo TiO_3 ⁴⁷. También se puede observar una banda a 565 cm^{-1} debida a la vibración del metal-oxígeno ⁴⁸.

El pico a 1425 cm^{-1} es asignado a la unión parcial del carbonato derivado de la síntesis con el metal ^{18,19} y a 1485 cm^{-1} se muestra un pico relacionado con la vibración del grupo NO, relacionado con el precursor empleado. A 2919 cm^{-1} se visualiza un pico debido a la vibración por estiramiento del enlace C-H ⁴⁹. En 3420 cm^{-1} y 3526 cm^{-1} se observan picos débiles asignados a la vibración por estiramiento del enlace hidroxilo H-O de cristalización absorbido en la superficie de las partículas⁵⁰.

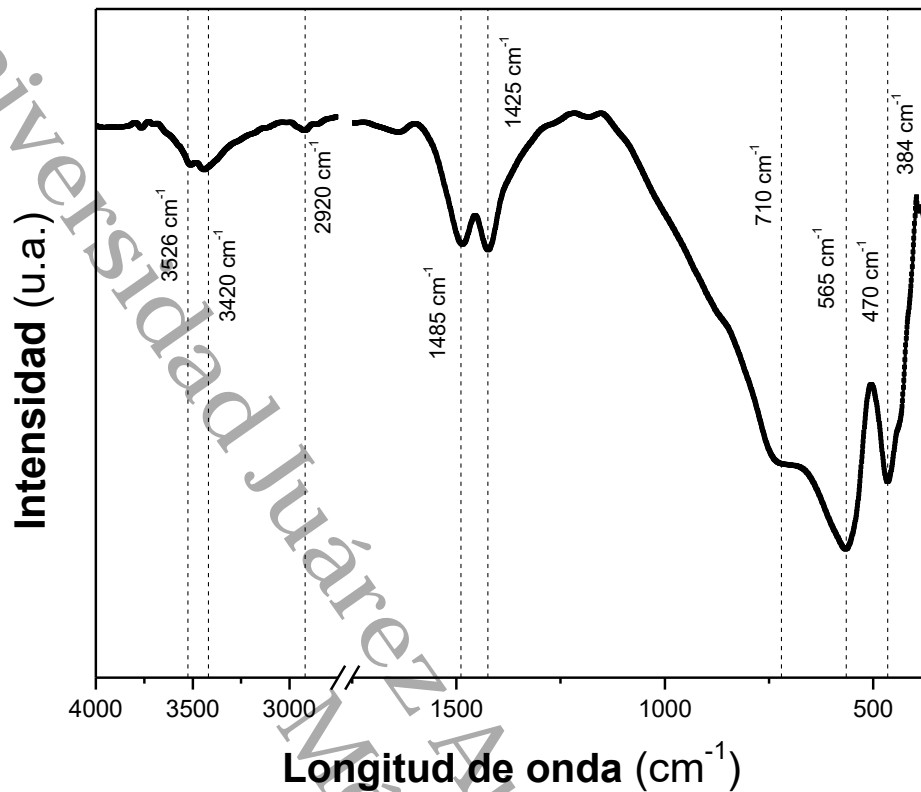


Figura 4.14 Espectro FTIR de la muestra de MgTiO₃.

4.2.5 Análisis de propiedades ópticas por Espectrofotometría UV-Vis

La Figura 4.15 presenta el espectro de absorción UV-Vis, el ancho de banda prohibida fue calculado empleando la ecuación de linealización del espectro (Ecuación 4.1). Esto en función de la longitud de onda λ (nm) obtenida con una línea tangente en la pendiente máxima de la curva de absorción, la constante de Planck h ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$) y la velocidad de la luz C ($3.0 \times 10^{17} \text{ nm/s}$).

Las muestras exhiben una fuerte absorción por debajo de 280 nm, fueron denominadas como MTO-400, MTO-500, MTO-600, MTO-700, MTO-800, MTO-900 y MTO-1000 de acuerdo con la temperatura de tratamiento térmico empleada en la obtención del material. Se calculó un ancho de banda de 3.25, 3.28, 3.25, 3.4, 3.21, 3.37 y 3.31 eV, respectivamente.

El ancho de banda prohibida de todas las muestras es menor al reportado de 3.7 eV del material cerámico obtenido a partir de métodos físicos^{51,52}, debido a la presencia de las fasea secundarias, específicamente por la presencia de óxidos de titanio que pueden provocar una disminución o incremento en los valores de ancho de banda prohibida del material.

Como es posible observar, hay un incremento y decremento de los valores entre cada temperatura, de acuerdo con la literatura, hay una relación entre los valores de ancho de banda prohibida y el grado de orden estructural que se presenta en la muestra. La reducción de ancho de banda prohibida puede ser influenciado por defectos, impurezas o distorsiones en enlaces químicos que conducen a la formación de niveles de energía en estos materiales, afectando el ancho de banda prohibida de los mismos⁵³.

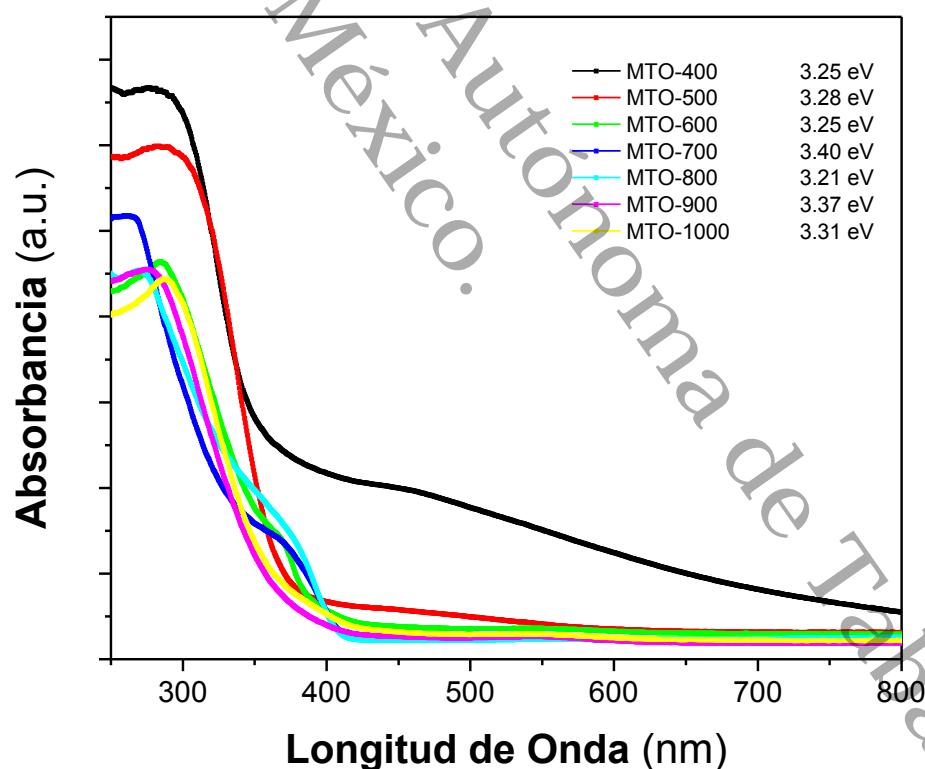


Figura 4.15 Espectro de absorción UV-Vis de las muestras de MgTiO₃.

Como fue indicado en el análisis del grado de distorsión, los valores calculados son similares, sin embargo, se confirmó una mayor distorsión para los polvos sintetizados a 1000 °C en contraste con las otras muestras, exceptuando a la muestra tratada a 700 °C. El aumento o disminución del grado de distorsión puede provocar la alteración de las propiedades ópticas y eléctricas del material⁴⁶.

Las muestras tratadas a 600, 800 y 900°C presentan espectros UV-Vis similares que en conjunto con los resultados obtenidos del análisis DRX indican la obtención de MgTiO₃ de alta pureza a bajas temperaturas de hasta 600° C ⁵⁰. Además, los valores obtenidos en ambos análisis son favorables para la aplicación en conversión de energía fotovoltaica ⁵² en comparación con los resultados en investigaciones donde se reportan metodologías similares⁵⁴.

4.2.6 Composición química por Energía Dispersiva de Rayos x

La composición química elemental de la muestra se midió utilizando la energía dispersiva de rayos X acoplada al SEM, en el espectro de la Figura 4.16 podemos apreciar la presencia de Mg, Ti y O en una proporción 1:1:4 para MTO-800, presentando un exceso de oxígeno, que se atribuye a la presencia de fases secundarias (como MgO y TiO₂) que en pequeña medida no permite la composición pura del material ⁵⁵.

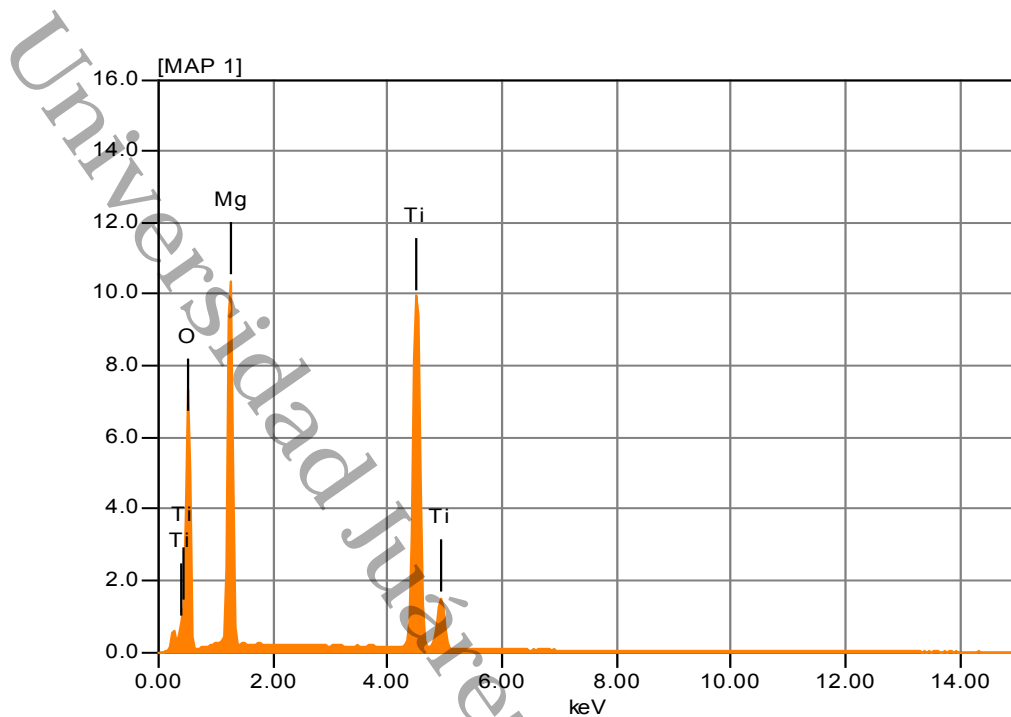


Figura 4.16 Espectro EDX mediante el escaneo por puntos para la muestra MTO-800

4.2.7 Determinación de propiedades estructurales mediante Fisorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción de las muestras sintetizadas a 800 °C se puede ver en la Figura 4.17. De la misma forma en que sucedió con las muestras de titanato de calcio, la isoterma presentada es de tipo IV³⁵, característica de un material mesoporoso. También es posible observar la histéresis no definida que se asocia a la condensación capilar en los mesoporos. Las mediciones de adsorción/desorción de nitrógeno permitieron determinar el área de superficie específica de BET, el volumen de poro y el diámetro de poro reportadas en la Tabla 4.5.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

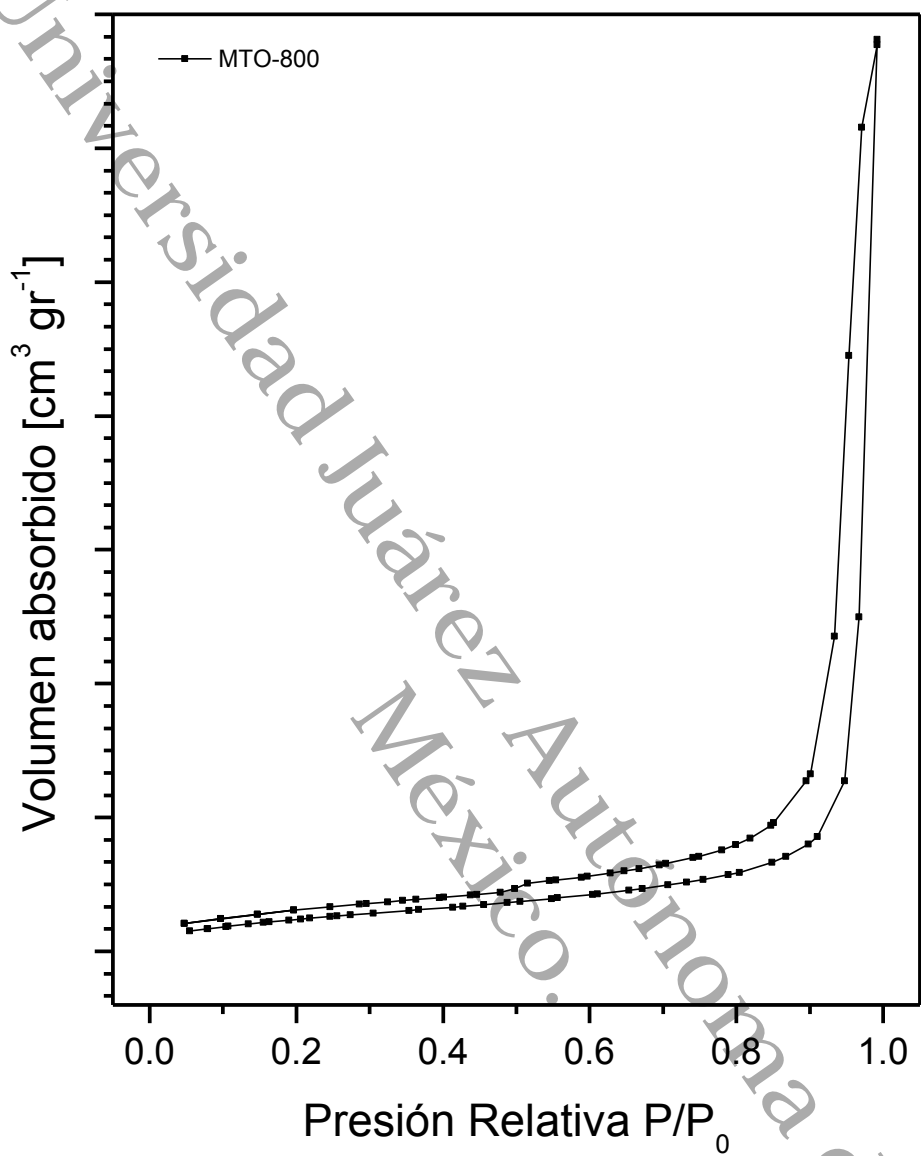


Figura 4.17 Isotherma de absorción de nitrógeno de MgTiO_3 tratado térmicamente a 800°C

Tabla 4.5 Características de absorción/disorción de nitrógeno de MgTiO_3

MTO-800	
BJH Diámetro de poro (Nm)	3.171
BJH Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.007
BET Área de superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	4.626

4.3 Polvos de CaTiO₃ con variación de parámetros

4.3.1 Propiedades estructurales de polvos de CaTiO₃ mediante Difracción de

Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras de CaTiO₃ sintetizadas en la segunda etapa del proyecto, se presentan en la Figura 4.19 y Figura 4.20, donde reciben la denominación de acuerdo con los parámetros mostrados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Nomenclatura de muestras de CaTiO₃ de acuerdo con parámetros de síntesis.

FACTOR B	FACTOR C	FACTOR A		
		T ₁ = 900 °C	T ₂ = 1000 °C	T ₃ = 1100 °C
T _{r1} = 40 °C	V _{c1} =0.5 ml	C9405	C10405	C11405
	V _{c2} = 1 ml	C9410	C10410	C11410
T _{r2} = 60 °C	V _{c1} = 0.5 ml	C9605	C10605	C11605
	V _{c2} = 1 ml	C9610	C10610	C11610

La mayoría de los picos de difracción corresponden con la información de la fase perovskita con estructura ortorrómbica (PDF Card No. 00-089-6949), con plano preferencial de la fase (112). Además de la presencia de la fase perovskita del CaTiO₃, se presenta TiO₂ en fase rutilo (PDF Card No. 00-076-1941) con plano preferencial (110) en todas las muestras, esto derivado del proceso de síntesis y por las temperaturas empleadas para la obtención del material ²⁶.

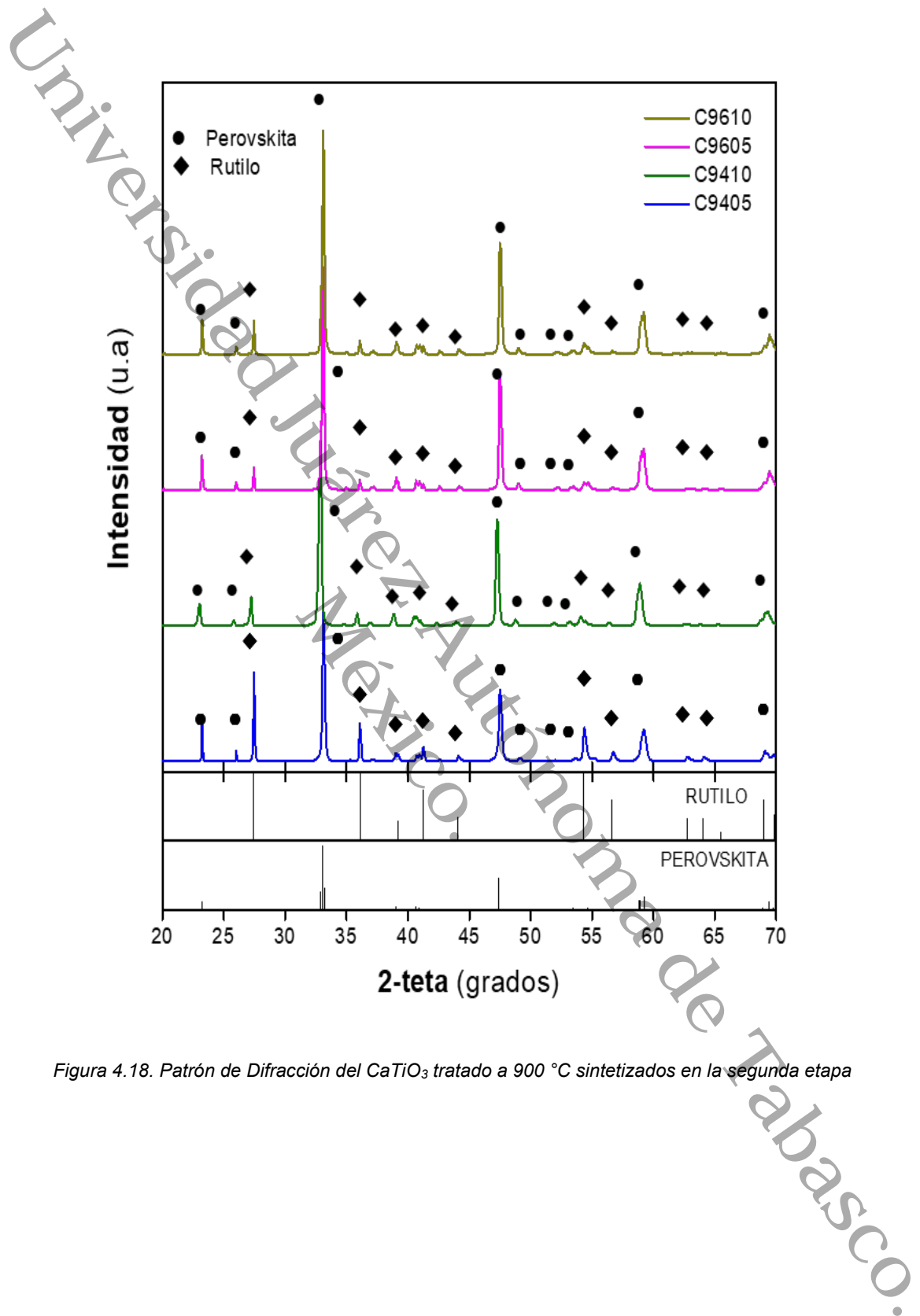


Figura 4.18. Patrón de Difracción del CaTiO_3 tratado a 900°C sintetizados en la segunda etapa

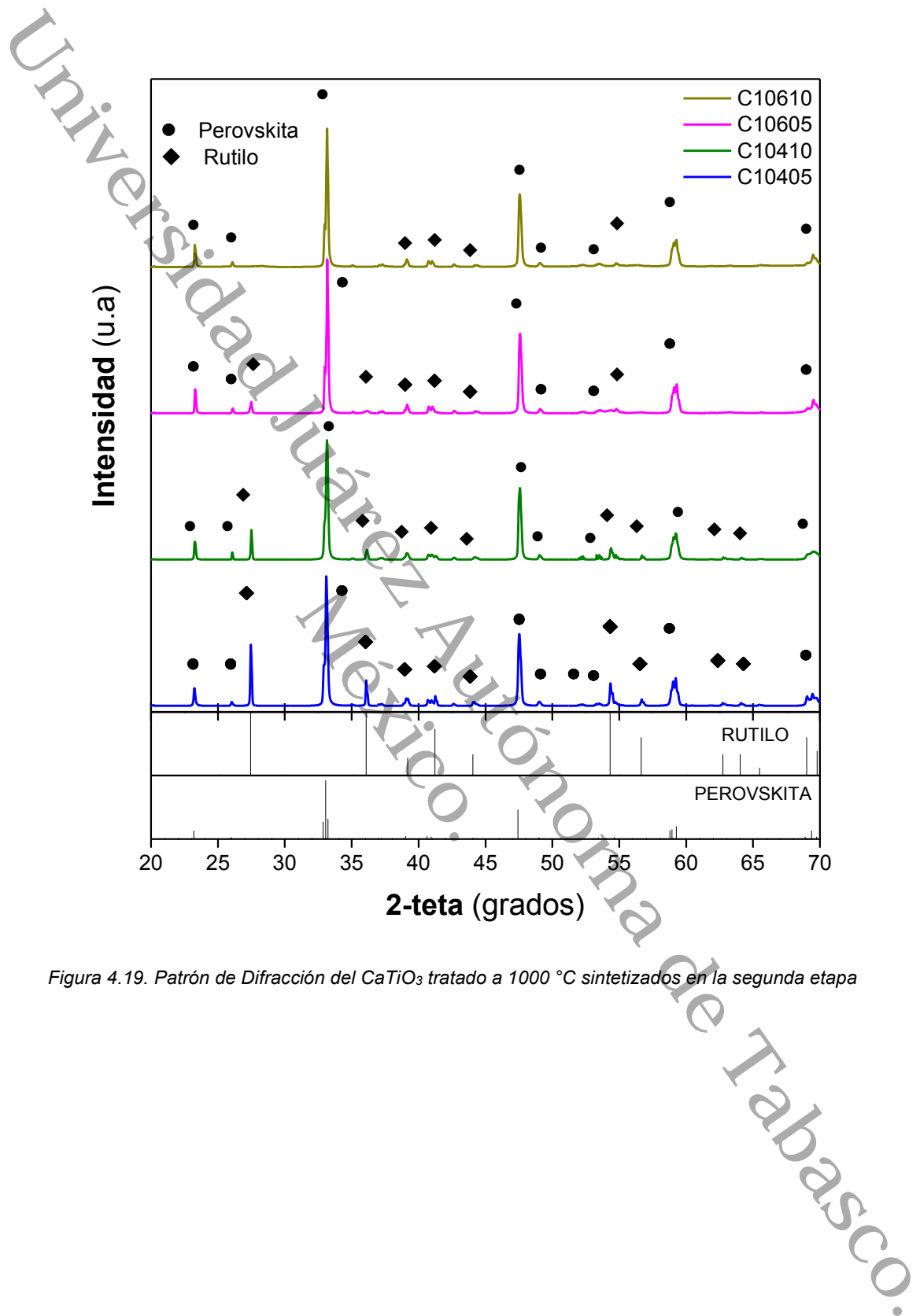


Figura 4.19. Patrón de Difracción del CaTiO_3 tratado a 1000°C sintetizados en la segunda etapa

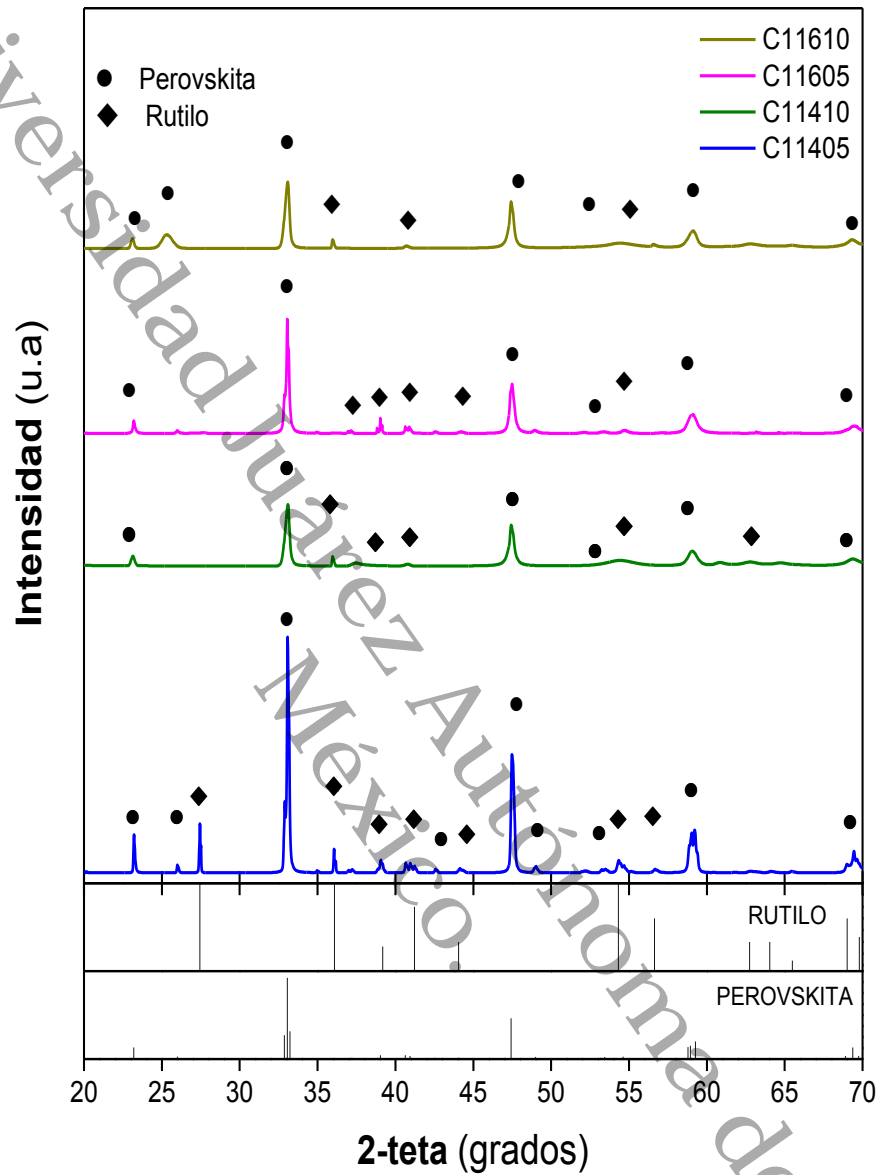


Figura 4.20 Patrón de Difracción de CaTiO_3 tratadas a 1100°C sintetizados en la segunda etapa

Los parámetros de red para cada muestra son presentados en la Figura 4.21, dónde se observa que para el parámetro a , se tienen valores de $5.38 \pm 0.02 \text{ \AA}$ en la mayoría de las muestras, con valores constantes en los polvos tratados a 900°C .

y 1000 °C. Sin embargo, el parámetro sufre un incremento en las muestras tratadas a 1100 ° C.

Para el parámetro **b**, los valores oscilan en 5.44 ± 0.02 Å para la totalidad de las muestras, excepto para las tratadas a 1100 ° C, en las cuales este parámetro sufrió variaciones en comparación a las otras muestras. En el caso del parámetro **c**, sus valores se mantienen en 7.64 ± 0.01 Å en todas las muestras.

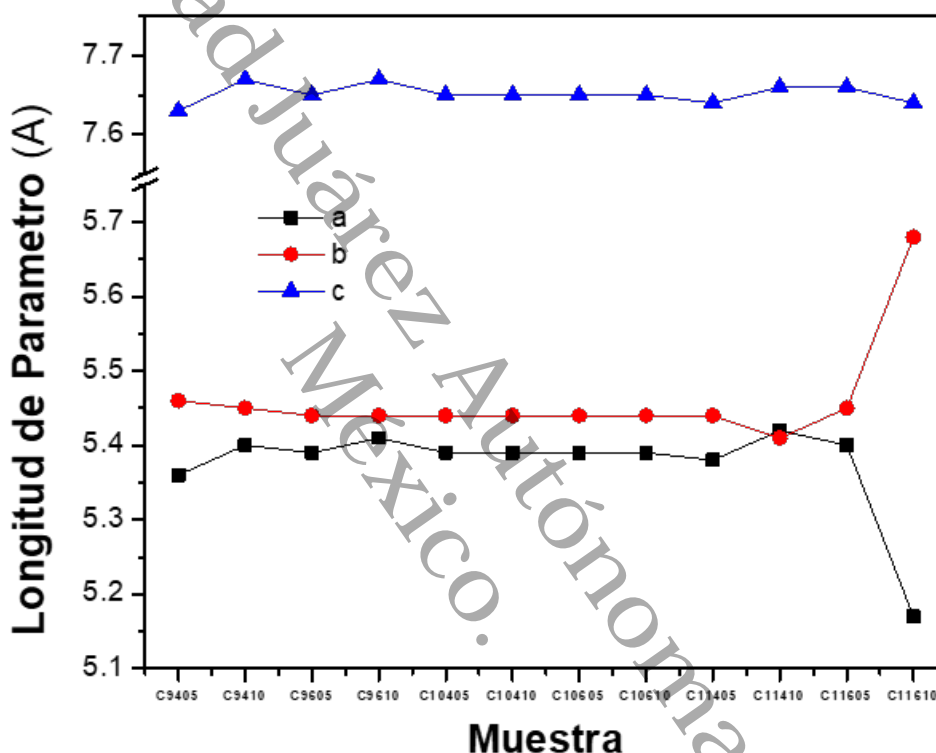


Figura 4.21. Parámetros de red de las muestras de CaTiO₃.

Las diferencias en los parámetros reportados para las muestras a 1100 ° C, puede denotar la presencia de distorsiones en la celda, esto debido al contenido de rutilo a estas temperaturas, que pueden provocar inclinaciones en los octaedros de titanio ⁴⁴. El aumento de la presencia de la fase rutilo se puede corroborar con el análisis del contenido del material reportado en la Figura 4.22.

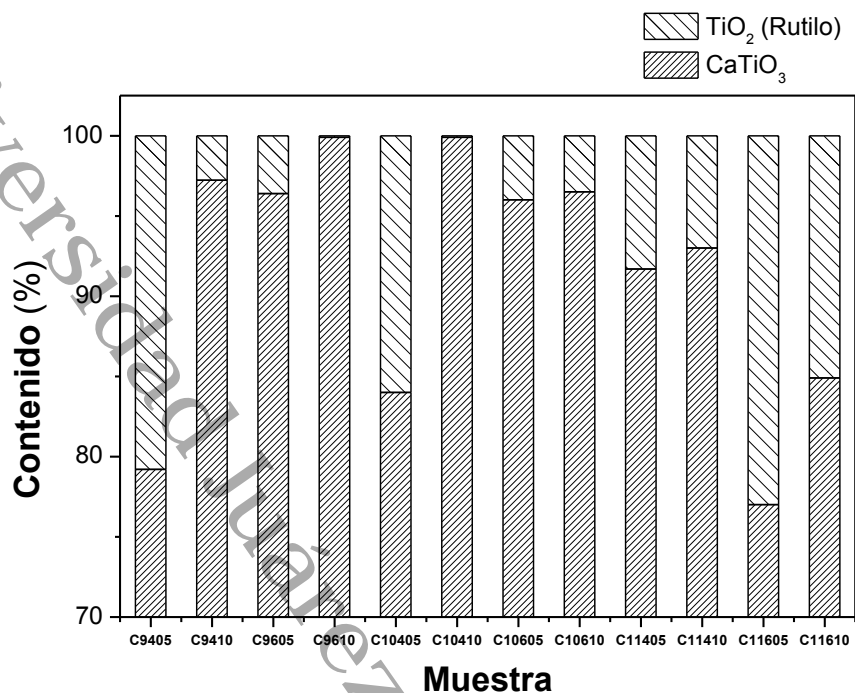


Figura 4.22. Contenido RIR en las muestras de CaTiO_3 con variación de parámetros.

4.3.2 Propiedades ópticas por Espectrofotometría UV-Vis

Para determinar el ancho de banda prohibida, los valores de reflectancia se convirtieron en absorbancia mediante la función Kubelka-Munk ⁵⁶, para su manejo como espectro de reflectancia difusa, el ancho de banda prohibida calculado para todas las muestras (ver Figura 4.23) se encuentra cercano a los valores de referencia reportados para el CaTiO_3 de 3.45 eV.

Debido a la presencia de las fases secundarias, específicamente por la presencia del rutilo se puede provocar una disminución o incremento en los valores de ancho de banda prohibida del material, como sucede con las muestras que presentan mayor contenido de la fase. Los polvos con mayor contenido de CaTiO_3 se mantienen con valores de 3.45 ± 0.03 . Esta variación se muestra de forma marcada en la gráfica, en las últimas tres muestras tratadas a 1100 °C. Es posible observar un segundo borde que es característico en presencia de alto

contenido de la fase rutilo, se observa que existe una relación entre los valores de ancho de banda prohibida y el grado de orden estructural que se presenta en la muestra. La reducción o incremento del ancho de banda prohibida puede ser influenciado por defectos, impurezas o distorsiones en enlaces químicos que conducen a la formación de niveles de energía en estos materiales, afectando el ancho de banda prohibida de los mismos ⁵³. Lo cual es confirmado con los cambios en los parámetros de red de estas muestras.

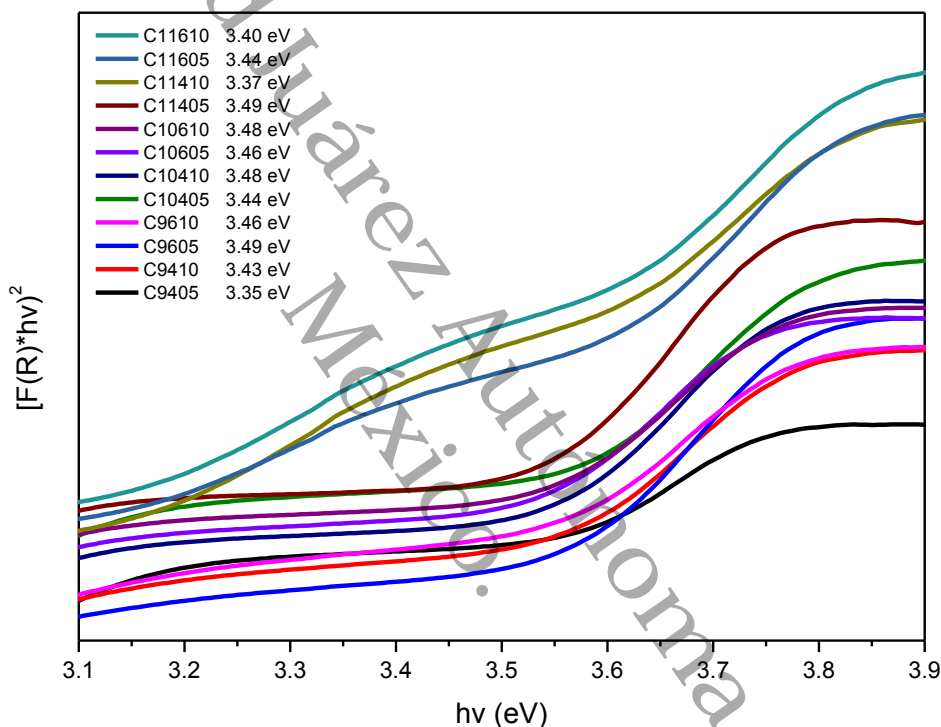


Figura 4.23. Función Kumelka Munk vs $h\nu$ de las muestras de CaTiO_3 .

4.3.3 Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido Y Energía

Dispersiva de Rayos X.

Las imágenes de SEM en la Figura 4.24 obtenidas para las muestras de perovskita CaTiO_3 , sintetizadas con la variación de parámetros, revelan que las

partículas poseen una forma polidispersa o aglomerados con morfología aleatoria^{26,57}.

El aumento de partículas agregadas se mantiene aún con el aumento de la temperatura de tratamiento, debido a que los polvos obtenidos con temperaturas de reacción bajas presentan una tendencia a generar aglomerados en el material, como es el caso de la metodología empleada y es visible en las imágenes obtenidas, las cuales son una base de aglomeración que a temperaturas de reacción mayores podrían permitir la formación de microsferas o unidades más grandes^{29,58}.

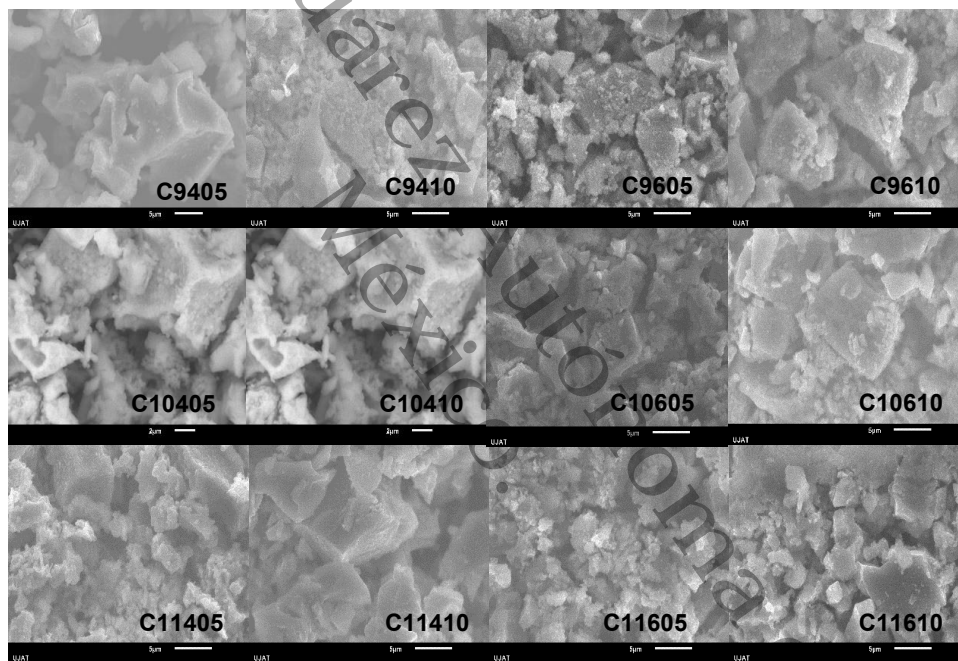


Figura 4.24. Imágenes SEM de los polvos de CaTiO_3 a 4000X.

La composición química elemental de las muestras se midió utilizando la energía dispersiva de rayos X acoplada al SEM, en el espectro podemos apreciar la presencia de Ca, Ti y O, y la proporción de estos elementos en los polvos reportados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Composición Elemental de muestras de CaTiO_3 por EDX.

Muestra	Composición química		
	Ca	Ti	O
C9405	1	0.7	3.3
C9410	1	0.83	3.15
C9605	1	0.86	3.01
C9610	1	0.80	3.16
C10405	1	0.75	3.25
C10410	1	0.78	3.09
C10605	1	0.80	3.01
C10610	1	0.73	3.13
C11405	1	0.84	3.18
C11410	1	0.69	3.95
C11605	1	0.90	4.28
C11610	1	0.81	3.89

4.4 Polvos de MgTiO_3 con variación de parámetros

4.4.1 Propiedades estructurales de polvos de MgTiO_3 mediante Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de MgTiO_3 sintetizadas se presentan en la Figura 4.25. Los resultados obtenidos de la técnica de caracterización fueron analizados mediante la técnica de refinamiento estructural Rietveld que proporciona información más precisa sobre los parámetros refinados de la estructura cristalina del compuesto. Los refinamientos se llevaron a cabo con el software PDXL2 versión 2.8.4 de Rigaku Corporation mediante el modelo pseudo-Voigt con la función de asimetría, ajustándose cada patrón mediante una función polinómica⁸. La mayoría de los picos de difracción de las 12 muestras analizadas corresponden con la información de la fase geikielita, con estructura trigonal (PDF Card No. 00-079-0831), con plano preferencial (104).

Universidad Juárez del Estado de Durango

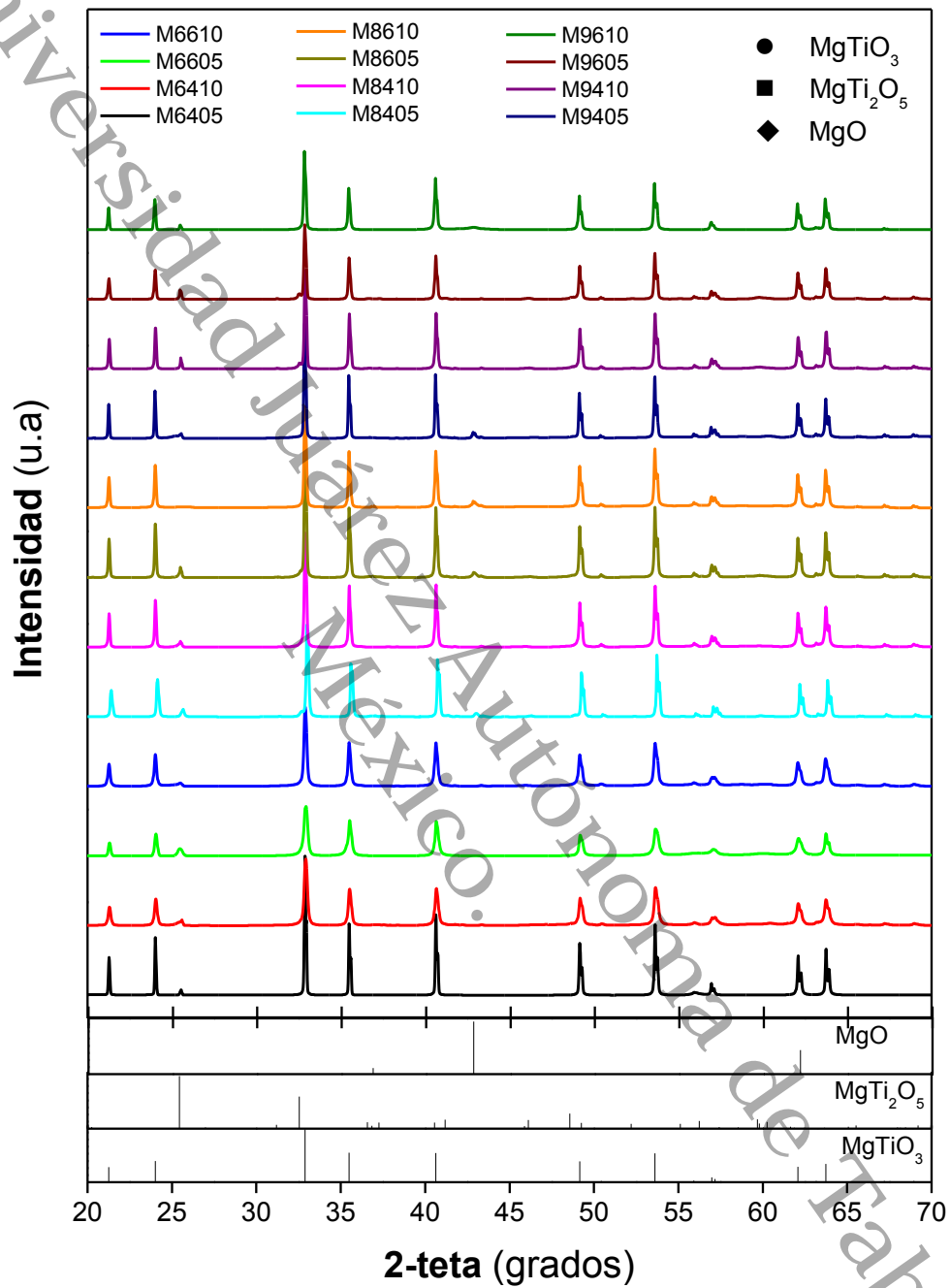


Figura 4.25. Patrones de difracción de las muestras de MgTiO₃ a diferentes temperaturas de tratamiento.

Adicionalmente, el patrón de difracción de todas las muestras exhibe algunos picos que han sido atribuidos a la presencia de MgTi_2O_5 fase pseudobrookita (PDF Card No. 00-079-0831) y plano preferencial (101). En los casos específicos de las muestras M8405 y M9405, además de la pseudobrookita se presentan picos correspondientes a la fase periclasa de MgO (PDF Card No. 00-074-1225) con plano preferencial (200).



Figura 4.26. Contenido RIR de muestras de MgTiO_3 .

Ambas fases derivadas del proceso de síntesis, las cuales se forman como fases intermedias en el crecimiento del cristal^{59,60}. Confirmando resultados anteriormente reportados; el MgTiO_3 y MgTi_2O_5 se obtienen con mayor pureza en las temperaturas empleadas para el tratamiento. En temperaturas mayores a 900°C es probable la formación de otras fases secundarias como fue encontrado en la primera etapa de síntesis del material. Sin embargo, en las temperaturas

empleadas se puede propiciar a la descomposición del MgTiO_3 y MgTi_2O_5 en fases intermedias ³⁸.

Con los resultados del espectro de difracción se obtuvo el contenido presente en los polvos sintetizados del material mediante el método RIR, el cual se presenta en la Figura 4.26. Es posible observar el mayor contenido de MgTiO_3 en la muestra M6405 con el 97.12% de pureza del material. Se presentan incrementos y decrementos en el contenido del material que no demuestran consistencias con una mayor cantidad de catalizador o con una temperatura de reacción en específico, aunque se evidencia que la presencia de MgO se ve disminuida en las temperaturas de tratamiento altas, únicamente con el cambio de la temperatura de reacción y el aumento de catalizador empleado.

4.4.2 Espectrofotometría UV-Vis para determinación de propiedades ópticas de MgTiO_3

La Figura 4.27 presenta el espectro de absorción UV-Vis, las muestras exhiben una fuerte absorción por debajo de 280 nm. Se calculó el ancho de banda prohibida de cada una de las muestras.

El ancho de banda prohibida de todos los polvos es menor al reportado de 3.7 eV del material cerámico obtenido a partir de métodos físicos^{51,52}, debido a la presencia de las fases secundarias, específicamente por la presencia de óxidos de titanio que pueden provocar una disminución o incremento en los valores del ancho de banda prohibida del material.

Como fue indicado en los resultados obtenidos de la caracterización de espectrofotometría UV-Vis de la primera etapa de síntesis, las muestras tratadas a 600, 800 y 900°C y sintetizadas bajo las mismas condiciones mostraron espectros UV-Vis similares que en conjunto con los resultados obtenidos del análisis DRX indicaron la obtención de MgTiO_3 de alta pureza a temperaturas bajas °C en contraste con otras metodologías de síntesis ⁵⁰.

En las muestras para 600 y 900 °C que fueron sintetizadas empleando una mayor cantidad de catalizador, demuestran un aumento en el ancho de banda prohibida, esto de forma independiente a la temperatura de reacción. Sin embargo, no es concluyente en contraste con los resultados del contenido de material en dichas muestras.

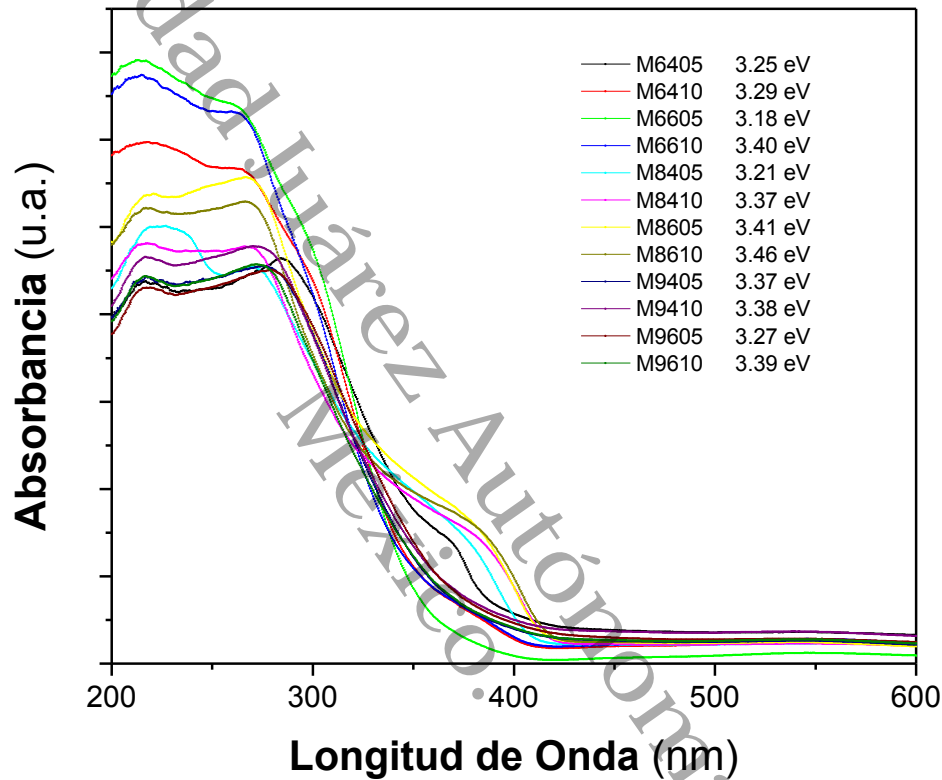


Figura 4.27. Espectro UV-Vis de las muestras de $MgTiO_3$ con variación de parámetros de síntesis.

4.5 Análisis del efecto de la variación de parámetros en metodología de síntesis

Se realizó un análisis del efecto de la variación de parámetros en la metodología de síntesis propuesta, con un diseño factorial multinivel en el que se llevaron a cabo 12 corridas, ejecutadas en un solo bloque. El orden de los experimentos fue aleatorio para asegurar que no hubiera efectos de variables ocultas.

El diseño se conformó de tres factores experimentales (temperatura de tratamiento, temperatura de reacción y cantidad de catalizador), variables que se manejaron en la metodología de síntesis como indica la Tabla 4.8 para ambos materiales.

Tabla 4.8. Factores involucrados en el análisis de efecto de la variación de parámetros de síntesis.

Factores	CTO			MTO		
	-1.0	0	1.0	-1.0	0	1.0
Niveles	-1.0	0	1.0	-1.0	0	1.0
Temperatura de Tratamiento	900 °C	1000 °C	1100 °C	600 °C	800 °C	900 °C
Temperatura de reacción	40 °C	-	60 °C	40 °C	-	60 °C
Volumen de catalizador	0.5ml	-	1.0 ml	0.5ml	-	1.0 ml

4.5.1 Efectos principales para la composición de los polvos .

En la gráfica presentada en la Figura 4.28a se observa en la primera curva los mejores resultados en composición a temperaturas baja y media de tratamiento (900 y 1000 °C). En el caso de la temperatura de reacción se obtuvieron mejores resultados de composición en las muestras sintetizadas a mayor temperatura, la cual fue de 60°, además uno de los efectos principales en el aumento de composición se atribuye al catalizador, del que se observa una mejoría con el uso de una mayor cantidad de volumen, para este caso de 1 ml. Por lo que las muestras seleccionadas con mejor composición en relación con los efectos provocados en la variación de cada parámetro serían (C9410, C9610, C10610 y C10605) para CaTiO₃.

En la gráfica de la Figura 4.28b el comportamiento en relación con la temperatura de tratamiento nos revela que hay una mejoría empleando temperaturas alta y baja, por lo que los mejores resultados en composición serían a las temperaturas de 600 y 900 °C. En cuanto a la temperatura de reacción se exhiben mayores valores en composición a temperaturas bajas de 40°C. En el caso de la cantidad de catalizador, a diferencia del CaTiO₃ se tiene un efecto favorable en la

composición, empleando una menor cantidad de catalizador (0.5 ml), por lo que, las muestras seleccionadas para $MgTiO_3$ fueron (M9505, M6405, M6410 y M9410).

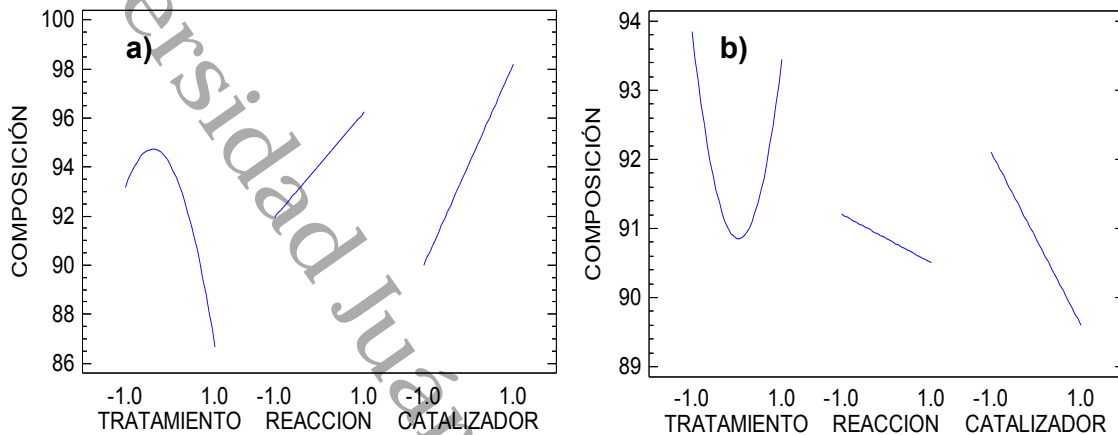


Figura 4.28 Efectos principales para la Composición a) Análisis $CaTiO_3$; b) Análisis $MgTiO_3$.

4.5.2 Interacción entre variables independientes con respecto a la composición del material.

En la gráfica de la Figura 4.29a se observa el comportamiento de las interacciones entre las variables del diseño (A: Temperatura de tratamiento, B: Temperatura de reacción y C: Volumen de catalizador) en las muestras de $CaTiO_3$. En la interacción AB se observa que la mayor temperatura de reacción manifiesta los valores más bajos de composición de $CaTiO_3$ cuando la temperatura de tratamiento es de 1100 °C, por el contrario a 900 °C hay una mayor composición en la temperatura de reacción más alta (60 °C).

Para las interacciones entre AC y entre BC se observan comportamientos similares, que en ambos casos, cuando se tiene valores mayores de volumen de catalizador se tienen los valores de composición más altos, sin importar la variación en la temperatura de tratamiento (interacción AC) y la temperatura de reacción (interacción BC).

El comportamiento de las interacciones de las variables de diseño en las muestras de $MgTiO_3$ se observa en la Figura 4.29b. En las interacciones de las variables AB y AC se observan comportamientos similares, que en los valores altos de temperatura de tratamiento ($900\text{ }^\circ\text{C}$) se tiene la mayor composición con los valores altos de temperatura de reacción (interacción AB) y volumen de catalizador (interacción AC), por el contrario en los valores bajos de temperatura de tratamiento ($600\text{ }^\circ\text{C}$) la mayor composición se observa cuando se tienen valores bajos de las variables B y C.

Para la interacción BC, se puede observar que el comportamiento es inverso a las interacciones anteriores, ya que a valores altos de B y bajos de C se obtiene la mayor composición de $MgTiO_3$.

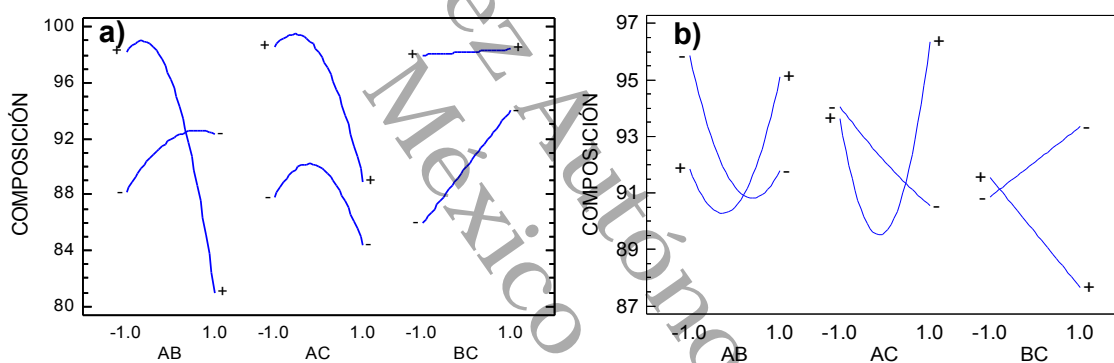


Figura 4.29. Interacción para la composición. a) Análisis muestras $CaTiO_3$; b) Análisis muestras $MgTiO_3$.

4.5.3 Análisis de contorno de la respuesta estimada para las variables

En la Figura 4.30 se pueden observar los gráficos de contorno (temperatura de reacción vs temperatura de tratamiento), permiten otro enfoque de determinación de respuesta de cada una de las variables ⁶¹, se estableció un nivel de volumen de catalizador ya que se tienen los valores mayores de composición con el nivel de 1 ml de catalizador, para ambos materiales.

Para el caso de CaTiO_3 (Figura 4.30a) nos muestra que los mejores resultados de composición se encuentran entre los niveles alto y medio (900 y 1000 °C) de la temperatura de tratamiento y con el nivel de temperatura de reacción alto (60 °C). Para las muestras analizadas para el MgTiO_3 en la Figura 4.30b se observa que los mejores resultados de composición se dan cuando se tiene el nivel alto de temperatura de tratamiento (900 °C) y el nivel bajo de temperatura de reacción (50°C), confirmando para ambos casos lo reportado en la gráfica de efectos principales para este material.

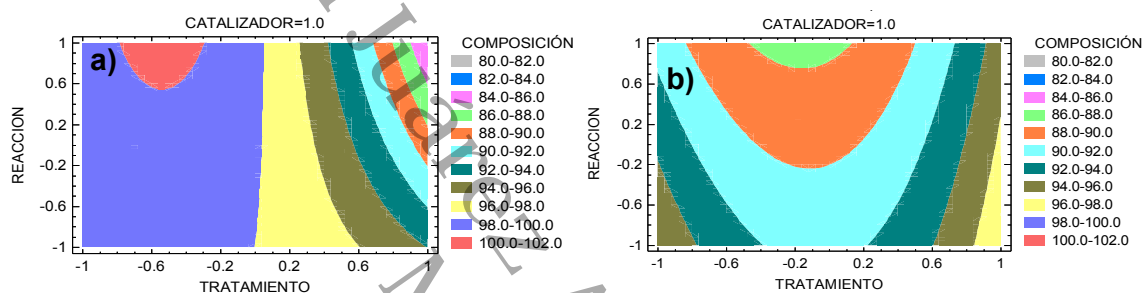


Figura 4.30. Gráfica de contorno a) Análisis CaTiO_3 ; b) Análisis MgTiO_3 .

4.6 Películas de CaTiO_3 y MgTiO_3

4.6.1 Análisis de superficie con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La topografía de superficie de las películas C9410, C9610, C10610, M6405, M6410 y M9410, fue analizada por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo contacto.

La Figura 4.31a) presenta las imágenes tridimensionales de las películas de C9410, C9610 y C10610 con una rugosidad RMS (raíz cuadrática media) de 38.72, 135.547 y 81.076 nm, en la Figura 4.31b) se exhiben las micrografías de las películas d M6405, M6410 y M9410 con una rugosidad media cuadrática 59.86, 52.177 y 117.759 nm respectivamente.

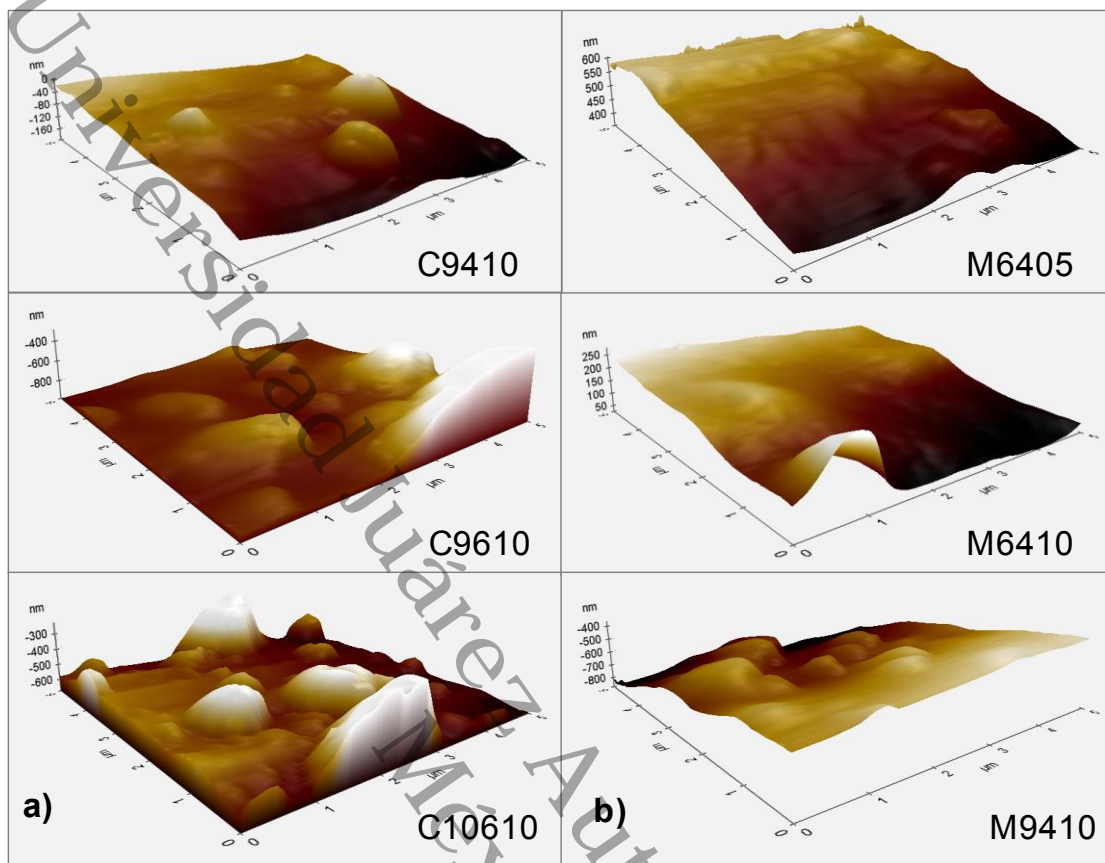


Figura 4.31 Imágenes AFM de la topografía de las películas depositadas a) CaTiO_3 y b) MgTiO_3

En la mayoría de las películas se puede observar una posible presencia de partículas agregadas que tiene relación en la variación de rugosidades, debido a la alta energía superficial inducida por las interacciones de este tipo de óxidos y ⁶²a la técnica de depósito. Aunque el depósito se realiza de forma automatizada, hay muchos factores asociados, uno de ellos es la dispersión del material en solución con terpineol-alcohol y etilcelulosa, que tiene relevancia en el equilibrio de la solubilidad de las sustancias involucradas, que permite la obtención de una pasta viscosa, sin embargo, en ocasiones puede haber pequeños grumos que se hacen presente en el depósito y no son eliminados con la sinterización ⁶³.

4.6.2 Curva corriente-voltaje

La Figura 4.32 indican el resultado de las mediciones I-V para cada película. El voltaje de polarización de la muestra fue de 0 a -10 V, con una velocidad de exploración de 10 V/s y un intervalo de tiempo en cada medición de 1 s.

En la gráfica es posible visualizar que para la película C10610 la corriente se satura a 35 pA, pero cae a cero en -9.7 V. Sin embargo, para las películas C9410 y C9610 el pico de corriente se presenta a 4.5 y 5 pA respectivamente y decae a -10 V. Se puede observar que se exhibe el cambio marcado en el mismo voltaje aplicado y permanece relativamente constante en los voltajes mayores.

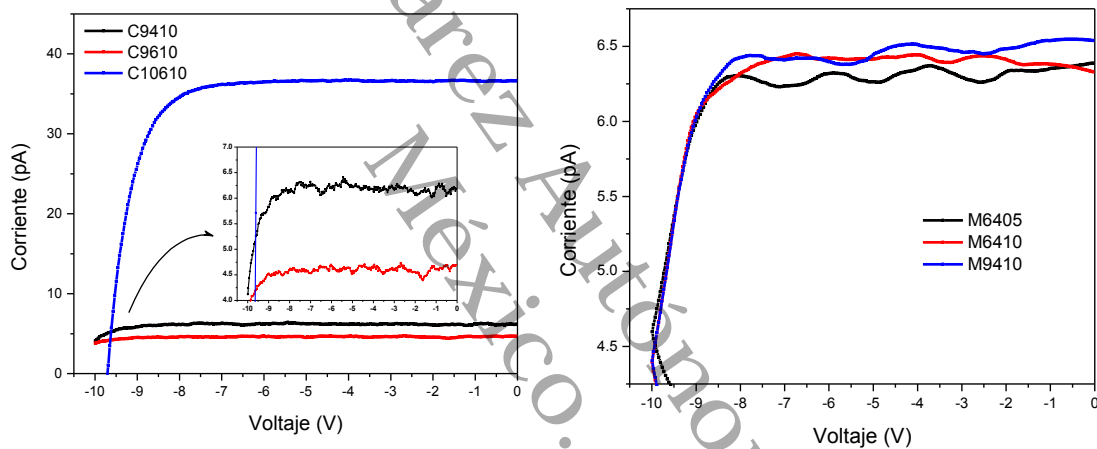


Figura 4.32 Curva I-V de las películas de CaTiO_3 y MgTiO_3 .

Para las películas de MgTiO_3 se puede observar un comportamiento similar con la aplicación del potencial, la corriente se satura a 6.25 pA y decae al reducirse el voltaje a -9.7 V. En contraste con las películas de CaTiO_3 evidencia mayores oscilaciones de corriente en todo el potencial aplicado.

La película con mejores características eléctricas es C10610, correspondiente a la muestra con el 99.9% de pureza del material. La corriente alta asociada desde el inicio del barrido plantea un posible efecto que no es dependiente de las

propiedades de las películas, sino de la interacción entre la punta y la muestra trabajada.

En la película C10610 con mayor corriente no son visibles las oscilaciones, que puede sugerir un mejor contacto entre la punta y la muestra. Este efecto se ha reportado como una posible atracción electrostática que permite un mejor contacto entre la punta y la superficie de la película ⁶⁴.

También es necesario recalcar que la presencia de fases secundarias, especialmente TiO_2 no hace propicia la mejora de la corriente máxima presentada, así como del voltaje a circuito abierto se ve disminuido. Esta diferencia no es considerable en las películas de MgTiO_3 debido al contenido similar del material y de las fases secundarias.

Las características conductoras de estos materiales tienen dependencia de los defectos e impurezas presentes, puede exhibir impurezas aceptoras que propician el aumento de la conductividad, solo que en el régimen tipo p y a su vez⁶⁵, la presencia de impurezas de tipo donante tiene efecto sobre las propiedades eléctricas del material, cómo se hace presente en la curva corriente-voltaje y en los valores de ancho de banda prohibida que están estrechamente relacionados.

Referencias

- (1) Ivanov, K. V.; Alekseeva, O. V.; Kraev, A. S.; Agafonov, A. V. Template-Free Synthesis and Properties of Mesoporous Calcium Titanate. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2019**, *55* (4), 667–670. <https://doi.org/10.1134/s2070205119040063>.
- (2) García-Mendoza, M. F.; Torres-Ricárdez, R.; Ramírez-Morales, E.; Álvarez-Ramírez, J. G.; Díaz-Flores, L. L.; del Ángel-Meraz, E.; Rojas-Blanco, L.; Pérez-Hernández, G. CaTiO₃ Perovskite Synthesized by Chemical Route at Low Temperatures for Application as a Photocatalyst for the Degradation of Methylene Blue. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2023**, *34* (10). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10309-w>.
- (3) Xu, B.; Yang, B.; Lei, X.; Guo, X.; Xu, B. A Novel Method of Synthesis and Microstructural Investigation of Calcium Titanate Powders. *J Alloys Compd* **2016**, *690*, 916–922. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.213>.
- (4) Wang, C.; Hwang, W.; Chu, H.; Lin, H.; Ko, H.; Wang, M. Kinetics of Anatase Transition to Rutile TiO₂ from Titanium Dioxide Precursor Powders Synthesized by a Sol-Gel Process. *Ceram Int* **2016**, *42* (11), 13136–13143. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.101>.
- (5) Collins-Martínez, V.; Ortiz, A. L.; Elguézabal, A. A. Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO₂ Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2007**, *5*. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1613>.
- (6) Manik, S. K.; Pradhan, S. K.; Pal, M. Nanocrystalline CaTiO₃ Prepared by Soft-Chemical Route. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **2005**, *25* (4), 421–424. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.07.005>.
- (7) Moreno, R.; Cesconeto, F. R.; de Oliveira, A. P. N.; Nieto, M. I.; Borlaf, M. Synthesis of CaTiO₃ and CaTiO₃/TiO₂ Nanoparticulate Compounds through Ca²⁺/TiO₂ Colloidal Sols: Structural and Photocatalytic Characterization. *Ceram Int* **2017**, *44* (1), 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.173>.
- (8) Finger, L. W.; Cox, D. E.; Jephcoat, A. P. Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry Due to Axial Divergence. *J Appl Crystallogr* **1994**, *27* (pt 6), 892–900. <https://doi.org/10.1107/S0021889894004218>.
- (9) Jacob, K. A.; Peter, P. M.; Jose, P. E.; Balakrishnan, C. J.; Thomas, V. J. A Simple Method for the Synthesis of Anatase-Rutile Mixed Phase TiO₂

- Using a Convenient Precursor and Higher Visible-Light Photocatalytic Activity of Co-Doped TiO₂. In *Materials Today: Proceedings*; Elsevier Ltd, 2021; Vol. 49, pp 1408–1417. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.104>.
- (10) Đorđević, V.; Brik, M. G.; Srivastava, A. M.; Medić, M.; Vulić, P.; Glais, E.; Viana, B.; Dramićanin, M. D. Luminescence of Mn⁴⁺ Ions in CaTiO₃ and MgTiO₃ Perovskites: Relationship of Experimental Spectroscopic Data and Crystal Field Calculations. *Opt Mater (Amst)* **2017**, *74*, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.021>.
- (11) Glazer, A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Crystallogr B* **1972**, *28* (11), 3384–3392. <https://doi.org/10.1107/s0567740872007976>.
- (12) Gee, J. P. ABX₃ Perovskite-Ilmenite Structure. *Introduction to Discourse Analysis: Theory and Method* **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-1-60327-378-7>.
- (13) Model, M. Embedded Cluster Approach : 3 d Perovskite Oxides. **1999**, 1–6.
- (14) Mazzo, T. M.; do Nascimento Libanori, G. S.; Moreira, M. L.; Avansi Jr., W.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Influence of Titanium Precursor on Photoluminescent Emission of Micro-Cube-Shaped CaTiO₃. *J Lumin* **2015**, *165*, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.03.028>.
- (15) Stokes, H. T.; Kisi, E. H.; Hatch, D. M.; Howard, C. J. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Ferroelectric Perovskites. *Acta Crystallogr B* **2002**, *58* (6), 934–938. <https://doi.org/10.1107/S0108768102015756>.
- (16) Dubey, R. S. Temperature-Dependent Phase Transformation of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method. *Mater Lett* **2018**, *215*, 312–317. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.120>.
- (17) Li, F.; Liu, X.; He, T. Solid State Synthesis of CaTiO₃:Dy³⁺/Eu³⁺ Phosphors towards White Light Emission. *Chem Phys Lett* **2017**, *686* (August), 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.042>.
- (18) Parveen, A.; Kumar, K. A.; Revanasidappa, M.; Ekhlikar, S.; Ambika Prasad, M. V. N. Dielectric Spectroscopy of Pani-CaTiO₃ Composites. *Ferroelectrics* **2008**, *377* (January 2015), 63–74. <https://doi.org/10.1080/00150190802523594>.
- (19) Roy, A. S.; Hegde, S. G.; Parveen, A. Synthesis, Characterization, AC Conductivity, and Diode Properties of Polyaniline-CaTiO₃ Composites.

- Polym Adv Technol* **2014**, 25 (1), 130–135.
<https://doi.org/10.1002/pat.3214>.
- (20) Karthikeyan, C.; Thamima, M.; Karuppuchamy, S. Dye Removal Efficiency of Perovskite Structured CaTiO₃ Nanospheres Prepared by Microwave Assisted Method. *Mater Today Proc* **2019**, No. xxxx, 5–8.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.421>.
- (21) Manso, M.; Langlet, M.; Martínez-Duart, J. M. Testing Sol-Gel CaTiO₃ Coatings for Biocompatible Applications. *Materials Science and Engineering C* **2003**, 23 (3), 447–450. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00319-3](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00319-3).
- (22) Han, C.; Liu, J.; Yang, W.; Wu, Q.; Yang, H.; Xue, X. Enhancement of Photocatalytic Activity of CaTiO₃ through HNO₃ Acidification. *J Photochem Photobiol A Chem* **2016**, 322–323, 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.012>.
- (23) Wu, Y. F.; Nien, Y. T.; Wang, Y. J.; Chen, I. G. Enhancement of Photoluminescence and Color Purity of CaTiO₃: Eu Phosphor by Li Doping. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, 95 (4), 1360–1366.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04967.x>.
- (24) Dubey, A. K.; Tripathi, G.; Basu, B. Characterization of Hydroxyapatite-Perovskite (CaTiO₃) Composites: Phase Evaluation and Cellular Response. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **2010**, 95 B (2), 320–329.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31716>.
- (25) Shivaram, M.; Nagabhushana, H.; Sharma, S. C.; Prashantha, S. C.; Daruka Prasad, B.; Dhananjaya, N.; Hari Krishna, R.; Nagabhushana, B. M.; Shivakumara, C.; Chakradhar, R. P. S. Synthesis and Luminescence Properties of Sm³⁺ Doped CaTiO₃ Nanophosphor for Application in White LED under NUV Excitation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2014**, 128, 891–901. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.117>.
- (26) Ivanov, K. V.; Alekseeva, O. V.; Kraev, A. S.; Agafonov, A. V. Template-Free Synthesis and Properties of Mesoporous Calcium Titanate. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2019**, 55 (4), 667–670.
<https://doi.org/10.1134/s2070205119040063>.
- (27) Huang, X. J.; Yan, X.; Wu, H. Y.; Fang, Y.; Min, Y. H.; Li, W. S.; Wang, S. Y.; Wu, Z. J. Preparation of Zr-Doped CaTiO₃ with Enhanced Charge Separation Efficiency and Photocatalytic Activity. *Transactions of*

- Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **2016**, 26 (2), 464–471. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64097-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64097-9).
- (28) Li, J.; Zhang, Y. C.; Wang, T. X.; Zhang, M. Low Temperature Synthesis and Optical Properties of CaTiO₃ Nanoparticles from Ca(NO₃)₂•4H₂O and TiO₂ Nanocrystals. *Mater Lett* **2011**, 65 (11), 1556–1558. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.031>.
- (29) Dong, W.; Song, B.; Meng, W.; Zhao, G.; Han, G. A Simple Solvothermal Process to Synthesize CaTiO₃ Microspheres and Its Photocatalytic Properties. *Appl Surf Sci* **2015**, 349, 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.006>.
- (30) Mazzo, T. M.; Do Nascimento Libanori, G. S.; Moreira, M. L.; Avansi, W.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Influence of Titanium Precursor on Photoluminescent Emission of Micro-Cube-Shaped CaTiO₃. *J Lumin* **2015**, 165, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.03.028>.
- (31) Cavalcante, L. S.; Marques, V. S.; Sczancoski, J. C.; Escote, M. T.; Joya, M. R.; Varela, J. A.; Santos, M. R. M. C.; Pizani, P. S.; Longo, E. Synthesis, Structural Refinement and Optical Behavior of CaTiO₃ Powders: A Comparative Study of Processing in Different Furnaces. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 143 (1–3), 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.017>.
- (32) Padmini, M.; Balaganapathi, T.; Thilakan, P. Mesoporous Rutile TiO₂: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Performance Studies. *Mater Res Bull* **2021**, 144. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111480>.
- (33) Ovodok, E.; Maltanova, H.; Poznyak, S.; Ivanovskaya, M.; Kudlash, A.; Scharnagl, N.; Tedim, J. Synthesis and Characterization of Efficient TiO₂ Mesoporous Photocatalysts. In *Materials Today: Proceedings*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 4, pp 11526–11533. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.062>.
- (34) Zhang, J.; Pazoki, M.; Simiyu, J.; Johansson, M. B.; Cheung, O.; Häggman, L.; Johansson, E. M. J.; Vlachopoulos, N.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. The Effect of Mesoporous TiO₂ Pore Size on the Performance of Solid-State Dye Sensitized Solar Cells Based on Photoelectrochemically Polymerized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Hole Conductor. *Electrochim Acta* **2016**, 210, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.083>.
- (35) Liu, X.; Liu, X.; Shan, J.; Huai, J.; Yang, H.; Yan, X.; Zheng, Y.; Li, H. Synthesis of Amorphous Mesoporous TiO₂-SiO₂ and Its Excellent Catalytic

- Performance in Oxidative Desulfurization. *Inorg Chem Commun* **2021**, 123. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108336>.
- (36) Baura-Peña, M. P.; Martínez-Lope, M. J.; García-Clavel, M. E. Synthesis of the Mineral Geikielite MgTiO₃. *J Mater Sci* **1991**, 26 (16), 4341–4343. <https://doi.org/10.1007/BF00543648>.
- (37) Sharon Samyuktha, V.; Guru Sampath Kumar, A.; Subba Rao, T.; Padma Suvarna, R. Synthesis, Structural and Dielectric Properties of Magnesium Calcium Titanate (1-x)MgTiO₃-xCaTiO₃ (X=0, 0.1, 0.2 and 0.3). *Mater Today Proc* **2016**, 3 (6), 1768–1771. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.072>.
- (38) Pfaff, G. Peroxide Route for Synthesis of Magnesium Titanate Powders of Various Compositions. *Ceram Int* **1994**, 20 (2), 111–116. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90067-1](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90067-1).
- (39) Bernard, J.; Belnou, F.; Houivet, D.; Haussonne, J. M. Synthesis of Pure MgTiO₃ by Optimizing Mixing/Grinding Condition of MgO + TiO₂ Powders. *J Mater Process Technol* **2008**, 199 (1), 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.07.044>.
- (40) Sharon Samyuktha, V.; Guru Sampath Kumar, A.; Subba Rao, T.; Padma Suvarna, R. Synthesis, Structural and Dielectric Properties of Magnesium Calcium Titanate (1-x)MgTiO₃-xCCaTiO₃(X=0, 0.1, 0.2 and 0.3). *Mater Today Proc* **2016**, 3 (6), 1768–1771. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.072>.
- (41) Zhang, M.; Li, L.; Xia, W.; Liao, Q. Structure and Properties Analysis for MgTiO₃ and (Mg_{0.97}Mn_{0.03})TiO₃ (M = Ni, Zn, Co and Mn) Microwave Dielectric Materials. *J Alloys Compd* **2012**, 537, 76–79. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.026>.
- (42) Gui, D. Y.; Wang, C. H.; Zhu, W.; Meng, C. Phase Controlled Raman Modes and Dielectric Properties in (1-x)MgTiO₃-x(Mg₄Ta₂O₉)_{1/3}. *J Alloys Compd* **2018**, 730, 434–440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.308>.
- (43) Đorčević, V.; Vulic, P.; Glais, E.; Viana, B.; Dramicanin, D. Materiales Ópticos Luminiscencia de Mn Iones En Las Perovskitas de CaTiO₃ y MgTiO₃: Relación de Datos Espectroscópicos Experimentales y Campo Cristalino . *Cálculos*. **2017**, 74, 1–5.
- (44) Gomez, M. A.; Chundururu, M.; Chigweshe, L.; Fletcher, K. M. The Effect of Dopant at the Zr Site on the Proton Conduction Pathways of SrZrO₃: An

- Orthorhombic Perovskite. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133* (6), 0–7. <https://doi.org/10.1063/1.3471798>.
- (45) Jo, H. J.; Kim, E. S. Enhanced Quality Factor of MgTiO₃ Ceramics by Isovalent Ti-Site Substitution. *Ceram Int* **2016**, *42* (4), 5479–5486. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.096>.
- (46) Jo, H. J.; Kim, E. S. Dependence of Microwave Dielectric Properties on the Complex Substitution for Ti-Site of MgTiO₃ Ceramics. *Ceram Int* **2017**, *43* (xxxx), S326–S333. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.302>.
- (47) Parthasarathy, G.; Manorama, S. V. A Novel Method for Synthesizing Nano-Crystalline MgTiO₃ Geikielite. *Bulletin of Materials Science* **2007**, *30* (1), 19–21. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0004-y>.
- (48) Baura-Peña, M. P.; Martínez-Lope, M. J.; García-Clavel, M. E. Synthesis of the Mineral Geikielite MgTiO₃. *J Mater Sci* **1991**, *26* (16), 4341–4343. <https://doi.org/10.1007/BF00543648>.
- (49) Lou, H.; Wang, L. A Novel Method to Synthesize Well-Dispersed MgTiO₃ Nanoplatelets. *Mater Lett* **2015**, *155*, 91–93. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.106>.
- (50) Kang, H.; Wang, L.; Xue, D.; Li, K.; Liu, C. Synthesis of Tetragonal Flake-like Magnesium Titanate Nanocrystallites. *J Alloys Compd* **2008**, *460* (1–2), 160–163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.054>.
- (51) Kumar, T. S.; Bhuyan, R. K.; Pamu, D. Effect of Post Annealing on Structural, Optical and Dielectric Properties of MgTiO₃ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Appl Surf Sci* **2013**, *264*, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.168>.
- (52) L.G.J., de H. de V. A. J.; Blasse G. Photoelectrochemical Properties of MgTiO₃ and Other Titanates with the Ilmenite Structure. *Mat. Res.* **1981**, *16* (c), 535–539.
- (53) Ferri, E. A. V.; Sczancoski, J. C.; Cavalcante, L. S.; Paris, E. C.; Espinosa, J. W. M.; de Figueiredo, A. T.; Pizani, P. S.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Photoluminescence Behavior in MgTiO₃ Powders with Vacancy/Distorted Clusters and Octahedral Tilting. *Mater Chem Phys* **2009**, *117* (1), 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.042>.
- (54) Bhagwat, U. O.; Wu, J. J.; Asiri, A. M.; Anandan, S. Synthesis of MgTiO₃ Nanoparticles for Photocatalytic Applications.

- ChemistrySelect* **2019**, *4* (3), 788–796.
<https://doi.org/10.1002/slct.201803583>.
- (55) Zhang, J.; Yue, Z.; Luo, Y.; Li, L. MgTiO₃/TiO₂/MgTiO₃: An Ultrahigh-Q and Temperature-Stable Microwave Dielectric Ceramic through Cofired Trilayer Architecture. *Ceram Int* **2018**, *44* (17), 21000–21003. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.135>.
- (56) Ates, T.; Tatar, C.; Yakuphanoglu, F. Preparation of Semiconductor ZnO Powders by Sol-Gel Method: Humidity Sensors. *Sens Actuators A Phys* **2013**, *190*, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.11.031>.
- (57) Deng, B.; Si, P.; Bauman, L.; Luo, J.; Rao, M.; Peng, Z.; Jiang, T.; Li, G.; Zhao, B. Photocatalytic Activity of CaTiO₃ Derived from Roasting Process of Bauxite Residue. *J Clean Prod* **2019**, No. xxxx, 118598. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118598>.
- (58) Kiisk, V.; Reedo, V.; Sild, O.; Sildos, I. Luminescence Properties of Sol-Gel-Derived TiO₂:Sm Powder. *Opt Mater (Amst)* **2009**, *31* (9), 1376–1379. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.016>.
- (59) Lou, Y.; Wang, F.; Li, Z.; Zou, Z.; Fan, G.; Wang, X.; Lei, W.; Lu, W. Fabrication of High-Performance MgTiO₃–CaTiO₃ Microwave Ceramics through a Stereolithography-Based 3D Printing. *Ceram Int* **2020**, *46* (10), 16979–16986. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.282>.
- (60) Wang, H.; Yang, Q.; Li, D.; Huang, L.; Zhao, S.; Xu, S. Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of MgTiO₃ Ceramics Doped with B₂O₃ by Sol-Gel Method. *JMST* **2012**, *28* (8), 751–755.
- (61) Iwar, R. T.; Ogedengbe, K.; Katibi, K. K.; Oshido, L. E. Meso-Microporous Activated Carbon Derived from Raffia Palm Shells: Optimization of Synthesis Conditions Using Response Surface Methodology. *Heliyon* **2021**, *7* (6), e07301. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07301>.
- (62) Prabakaran, K.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Influence of Surface Modified TiO₂ Nanoparticles on Dielectric Properties of PVdF–HFP Nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, *25* (10), 4590–4602. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2209-3>.
- (63) Lizama-Tzec, F. I.; García-Rodríguez, R.; Rodríguez-Gattorno, G.; Canto-Aguilar, E. J.; Vega-Poot, A. G.; Heredia-Cervera, B. E.; Villanueva-Cab, J.; Morales-Flores, N.; Pal, U.; Oskam, G. Influence of Morphology on the

- Performance of ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv* **2016**, 6 (44), 37424–37433. <https://doi.org/10.1039/c5ra25618f>.
- (64) Farrar, P.; Del, A.; Gallant, A. J. Conductive AFM: Probing Nano-Scale Electrical Properties of Model Cell Membranes. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 2012; Vol. 1465, pp 50–55. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1112>.
- (65) Bak, T.; Nowotny, J.; Sorrell, C. C.; Zhou, M. F.; Vance, E. R. *Charge Transport in CaTiO₃: I. Electrical Conductivity*.

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

Las actividades planteadas dentro de los objetivos de este proyecto fueron ejecutadas con la finalidad del estudio de los óxidos tipo perovskita (CaTiO_3 y MgTiO_3).

Se estableció la ruta y se propuso una metodología de síntesis por medio de la técnica de sol-gel para la obtención de polvos de estos materiales, empleando temperaturas bajas en comparación de otras metodologías químicas y de estado sólido. Se confirmó la presencia del CaTiO_3 y MgTiO_3 en los análisis de difracción de rayos X y FTIR, en este último, también se ubican los picos correspondientes a la presencia de precursores, catalizador y derivados de hidroxilación en la síntesis. Sin embargo, en el análisis de difracción de rayos X también se determinó la presencia de fases secundarias como el TiO_2 en el CaTiO_3 , el MgO y MgTi_2O_5 en el caso del MgTiO_3 , que mediante un análisis estructural se precisaron los cambios en los octaedros de titanio provocados por la presencia de estas fases secundarias. Estos cambios en la orientación de los octaedros se relacionan con la distorsión de la estructura que afecta directamente las propiedades eléctricas y ópticas del material.

Por este motivo, se evaluaron los efectos en las propiedades de los óxidos con estructura perovskita a partir de la variación de parámetros de síntesis (temperaturas de reacción, volumen de catalizador y temperatura de tratamiento). Como resultado de esta variación de parámetros se confirmó una correlación con el aumento de la pureza del material. En el CaTiO_3 todas las muestras tratadas térmicamente desde 600 a 1000 °C presentaron una estructura ortorrómbica y se obtuvieron muestras con el 99.9% de pureza del material determinada de los resultados de difracción de rayos X con refinamiento Rietveld. En el caso del

MgTiO₃ se presentó un comportamiento aleatorio de las propiedades a partir de la variación de parámetros de síntesis, del cual se obtuvo un 97.1% de pureza del material con una estructura trigonal.

En relación a las propiedades ópticas de los titanatos, la presencia de TiO₂ y MgO-MgTi₂O₅ para el CaTiO₃ y MgTiO₃ respectivamente, tiene efecto sobre la banda prohibida de las muestras; sin embargo, con la variación de los parámetros de síntesis al aumentar la pureza de los materiales, los valores de banda prohibida se aproximan al estándar en el caso del CaTiO₃, y un aumento en los valores de las muestras de MgTiO₃, esto puede implicar una mayor capacidad redox, que permita la mejora de la transferencia y separación del par e-h, lo cual favorece su aplicación en mecanismos de conducción como los dispositivos fotoelectroquímicos y fotocatalisis. También fueron evaluadas las características del poro para todas las muestras de polvo, las cuales precisaron una naturaleza mesoporosa. El tamaño del poro y el área superficial tienen relevancia en el transporte de electrones, en los procesos ópticos y juegan un papel importante en la unión con otros elementos de las celdas fotoelectroquímicas, especialmente en las DSSC, por lo que se prefiere un material de naturaleza mesoporosa.

Posteriormente, las películas de CaTiO₃ y MgTiO₃ fueron obtenidas mediante el depósito de los polvos por la técnica de screen printing, la cual fue seleccionada por su compatibilidad en la aplicación de dispositivos fotoelectroquímicos. Las películas de ambos materiales presentaron una rugosidad variable debido a la presencia de agregados que son resultado de las interacciones en este tipo de óxidos y a la técnica de depósito empleada. De igual manera, se realizó la medición de la curva I-V de las películas. La película con mejores características eléctricas fue C10610, correspondiente a la muestra con el 99.9% de pureza del CaTiO₃.

Los materiales obtenidos y analizados en el proyecto de investigación permitieron precisar que la técnica de síntesis propuesta es viable para la obtención de ambos titanatos, además que la variación de los parámetros de síntesis permite

mejorar la pureza y cristalinidad del material, en esta transición se presentan algunas distorsiones estructurales que pueden influir en las propiedades de los materiales. De los resultados del análisis de los polvos de estos óxidos con estructura perovskita (CaTiO_3 y MgTiO_3) se presentaron propiedades aprovechables para su aplicación como fotocatalizadores o bien, adecuarse como elementos modificadores de superficie en dispositivos fotoelectroquímicos.

México.

Capítulo 6.

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

Se recomiendan las siguientes acciones para posteriores investigaciones:

- Ajuste de parámetros de síntesis con el propósito de mejorar las propiedades estructurales del material.
- Realización de experimentos fotocatalíticos empleando ambos titanatos y compositos con otros óxidos semiconductores para evaluar su posible aplicación como fotocatalizador.
- Evaluación de las películas de CaTiO_3 y MgTiO_3 y su anclaje al colorante empleado en celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC).
- Análisis de la unión perovskita/ TiO_2 como electrodo en DSSC.
- Determinación de las características optoelectrónicas en DSSC basadas en electrodos modificados con perovskitas. de dispositivos fotoelectroquímicos.

ANEXOS

Producción Científica

Publicación de Artículos

1. **García-Mendoza, M.F.**, Torres-Ricárdez, R., Ramírez-Morales, E. et al. CaTiO₃ perovskite synthesized by chemical route at low temperatures for application as a photocatalyst for the degradation of methylene blue. J Mater Sci: Mater Electron 34, 873 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10309-w>

Envío de Artículo

1. **García-Mendoza, M.F.**, Torres-Ricárdez, R., Ramírez-Morales, E. et al. Photocatalytic performance of sol-gel synthesized magnesium titanate for methylene blue degradation.

Participación en Congresos

1. **XXVI International Materials Research Congress. Agosto 2018. Cancún, Quintana Roo.**
Poster: Study of organic dyes anchored to ZnO for applications in sensitized solar cells (DSSC)
2. **XXIX International Materials Research Congress. Agosto 2021. Cancún, Quintana Roo.**
Ponencia: CaTiO₃ powders obtained via wet chemistry.
3. **XXX International Materials Research Congress. Agosto 2022. Cancún, Quintana Roo.**
Ponencia: Study of properties of Calcium Titanate (CaTiO₃) nanoparticles by sol-gel as a semiconductor.
4. **XXXI International Materials Research Congress. Agosto 2023.**

Cancún, Quintana Roo.

Ponencia: Structural analysis of geikielite MgTiO_3 synthesized via sol-gel.

Ponencia: Magnesium titanate powders for degradation of methylene blue by photocatalysis.

Cursos y/o Talleres

- Curso “Microsoft Teams” 07 al 09 de Septiembre de 2020. **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.**
- Curso “Propiedad Intelectual”, 05-08 de Julio de 2021. **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.**
- Curso: “Análisis de incertidumbre en propiedades termodinámicas”, 25 al 29 de Octubre de 2021. **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.**
- Curso “Análisis de métodos de riesgos aplicados en la industria”, 08-12 de Agosto de 2022. **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.**
- Curso “Corrosión, control y prevención”, 04 al 7 de Junio de 2022. **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.**
- Curso “Evaluación de materiales (concreto) provenientes de obras de alto impacto en la secretaría de Infraestructura Comunicaciones y Transporte Federal”, 20 al 23 de Junio de 2022. **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.**

Distinciones

- Miembro del Sistema Estatal de Investigadores. **Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología de Tabasco, 2023.**



CaTiO₃ perovskite synthesized by chemical route at low temperatures for application as a photocatalyst for the degradation of methylene blue

M. F. García-Mendoza¹, R. Torres-Ricárdez¹, E. Ramírez-Morales¹, J. G. Álvarez-Ramírez¹, L. L. Díaz-Flores¹, E. del Ángel-Meraz¹, L. Rojas-Blanco¹, and G. Pérez-Hernández^{1,*} 

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Centro, 86040 Villahermosa, Tabasco, México

Received: 25 October 2022

Accepted: 22 March 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

ABSTRACT

CaTiO₃ is one of the most versatile oxides of the perovskite family for applications in areas such as electronics, photocatalysis and photovoltaics, due to its properties that it can present, such as ionic conduction, ferroelectric, or photoluminescence. Consequently, the study of the synthesis routes of the material is the fundamental importance. The CaTiO₃ powders were synthesized using the sol-gel technique, with different treatment temperatures of 600–1000 °C. The structural, morphological, compositional, and optical properties were analyzed by means of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron spectroscopy (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-Vis spectrophotometry. X-ray diffraction (XRD) indicated the formation of the perovskite phase with an orthorhombic structure from 600 °C with the presence of traces of TiO₂ in the anatase and rutile phase, which decreases with increasing heat treatment temperature. The degradation of methylene blue under ultraviolet light irradiation was carried out with the samples that present the highest purity of CaTiO₃ treated at 900 and 1000 °C, which were synthesized with an increase in the amount of catalyst and reaction temperature by the sol-gel method, which was viable for obtaining CaTiO₃ powders at low temperatures compared to conventional methods for the purpose of applying the photocatalytic degradation of methylene blue, which registered a degradation of up to 97%.

Address correspondence to E-mail: german.perez@ujat.mx

<https://doi.org/10.1007/s10854-023-10309-w>

Published online: 03 April 2023

 Springer

Content courtesy of Springer Nature, terms of use apply. Rights reserved.