



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

TESIS INDIVIDUAL

DESARROLLO DEL FOTOCATALIZADOR PLASMÓNICO CONSTITUIDO DE LA PEROVSKITA SrTiO_3 DOPADA CON IONES DE Ce^{4+} Y DECORADA CON NANOPARTÍCULAS DE Au

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniera en Nanotecnología

Presenta:

Lesly Mirosław Rivera Hernández

Dirigida por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Sinodales:

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Dr. Jesús Valdés Hernández

M. en C. Jessica Hernández Galván

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Aeropuerto

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

Lesly Miroslaw Rivera
Hernández

Desarrollo del fotocatalizador plasmónico constituido de la
perovskita SrTiO_3 dopada con iones de Ce^{4+} y decorada con
nanopartículas de Au.

2024



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

Desarrollo del fotocatalizador plasmónico
constituido de la perovskita SrTiO_3
dopada con iones de Ce^{4+} y decorada con
nanopartículas de Au.

Que como parte de los requisitos para
obtener el Grado de

Ingeniera en nanotecnología

Presenta

Lesly Miroslaw Rivera Hernández

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Santiago De Querétaro, Qro. A 23 de Julio de 2024

“Todas las cosas se hallan entrelazadas entre sí y su común vínculo es sagrado y casi ninguna es extraña a la otra, porque todas están coordinadas y contribuyen al orden del mismo mundo.”

Marco Aurelio.

Agradecimientos

Dedicado a mi familia, que siempre estuvo apoyándome y haciendo lo imposible para que lograra todo aquello que me proponía, mis padres, abuelos, hermanos, madrina, tíos y tías, que nunca dudaron de mí. A mis amigos que al igual que toda mi familia y mi pareja, siempre me acompañaron en los momentos más agrios, pero también en los más felices de mi vida. A mis compañeros de los cuales siempre aprendí y estuvieron motivándome en cada clase, examen y proyecto.

Al equipo de trabajo y colaboradores involucrados, en especial el Dr. Rufino Nava y M. en C. Jessica Hernández Galván, sin su guía esto no hubiera sido posible.

A todas las mujeres y colegas que a lo largo de mi carrera universitaria me inspiraron de forma directa e indirecta, para que continuara aportando a la ciencia, como la Dra. María de los Ángeles Cuan y la Dra. María Lucero Gómez.

A todos aquellos que confiaron en mí, que me dieron la oportunidad de poder demostrar de lo que soy capaz, que me apoyaron y pusieron su granito de arena para que todo esto y muchas cosas más fueran posibles, sin ustedes no sería lo que soy hoy.

Al Proyecto CONACYT con clave 533395 Ciencia Frontera y al Proyecto FONDEC-UAQ-2022.

Gracias por tanto y por todo.

Índice general

1. Agradecimientos.....	4
2. Índice de figuras.....	7
3. Resumen.....	9
4. Abstract.....	10
5. Introducción.....	11
6. Justificación.....	15
7. Descripción del problema.....	16
8. Antecedentes.....	17
8.1 Las perovskitas.....	17
8.1.1 Titanatos.....	18
8.1.2 Tantalatos.....	18
8.1.3 Niobates.....	19
8.1.4 Ferritas.....	19
8.2 Distorsión de las perovskitas	20
8.3 Propiedades electrónicas y magnéticas de las perovskitas	23
8.4 Fotocatálisis.....	23
8.5 Fotocatálisis plasmónica.....	24
8.6 Ce(IV) principales características	25
8.7 Au principales características químicas	26
9. Hipótesis.....	27
10. Objetivo general.....	27
11. Objetivos particulares.....	27
12. Metodología.....	28
12.1 Materiales y métodos.....	28
12.1.1 Síntesis de la perovskita SrTiO_3	28
12.1.2 Dopaje del SrTiO_3 con iones de Ce (IV).....	32
12.1.3 Incorporación de las NPsAu en los materiales SrTiO_3 y $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_3$	34



13. Resultados.....	36
13.1 Caracterización de los materiales.....	36
13.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	36
13.1.2 Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis RD).....	43
13.1.3 Espectroscopía micro Raman.....	47
13.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	52
14. Conclusiones.....	54
15. Anexo I.....	55
16. Referencias bibliográficas.....	57

Índice de figuras

Figura 1. Formación par hueco-electrón.....	11
Figura 2. Estructura de la perovskita.....	17
Figura 3. Vacantes de oxígeno en $\text{SrFeO}_{2.875}$ (= $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$). Los iones Fe se encuentran en pirámides cuadradas como en octaedros.	20
Figura 4. Direcciones para la distorsión de los pares de ligandos en las tres direcciones para una estructura octaédrica.....	22
Figura 5. Principales causas de la distorsión en perovskitas.....	22
Figura 6. Principales beneficios de la fotocatalisis plasmónica.....	26
Figura 7. Aspectos básicos de Au, Ag y Cu.....	26
Figura 8. Síntesis del SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$	29
Figura 9. Síntesis del SrTiO_3 y temperaturas para la mufla.....	31
Figura 10. Imágenes del proceso de incorporación de las nanopartículas de oro (NPsAu).....	34
Figura 11. Procedimiento de incorporación de las NPsAu por el método de depósito-precipitación (DP).....	35
Figura 12. (1) Carta cristalográfica JCPDS 35-0734. (2) Difractograma SrTiO_3 , grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$, tamaño de cristalito 19nm.....	36
Figura 13. Difractogramas del fotocatalizador SrTiO_3 y del fotocatalizador plasmónico Au- SrTiO_3	37
Figura 14. Difractogramas para los fotocatalizadores dopados con iones de Ce(IV), $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$	38
Figura 15. Difractogramas para los fotocatalizadores dopados con iones de Ce (IV) y decorados con nanopartículas de Au (Au- $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$).....	40
Figura 16. Tamaño de cristalito.....	41
Figura 17. Espectros Uv-vis para los materiales: SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ (0.1%, 0.5%, 1%).....	44
Figura 18. Espectros Uv-vis para los materiales: Au- SrTiO_3 y Au- $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ (0.1%, 0.5%, 1%).....	45

Figura 19. Energía de Band Gap obtenida a partir de diagramas de Tauc para los materiales SrTiO_3 , Au-SrTiO_3 , $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$	46
Figura 20. Modos vibracionales correspondientes al grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$ de SrTiO_3	47
Figura 21. Espectros micro-Raman para los materiales: SrTiO_3 (1) ; $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, donde $x=0.1\%$ (2) , 0.5% (3) , 1% (4)	49
Figura 22. Espectros micro-Raman para los materiales: SrTiO_3 (1) ; Au-SrTiO_3 (5) ; $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, donde $x=0.1\%$ (6) , 0.5% (7) , 1% (8)	51
Figura 23. Imágenes de HRSEM para el fotocatalizador $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$, a dos escalas diferentes.....	52
Figura 24. Imágenes de HRSEM para el fotocatalizador plasmónico $\text{NPsAu-Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$, a dos escalas diferentes.....	53

3. RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de un material fotocatalítico plasmónico, constituido de un material tipo perovskita denominada titanato de estroncio (SrTiO_3), dopado con iones de Ce^{4+} y decorado con nanopartículas de Au. La perovskita SrTiO_3 se obtuvo por el método sol-gel asistido con citratos metálicos. El dopaje con Ce^{4+} para la obtención del material $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, se realizó por el método sol-gel, usando concentraciones de $x = (0.1\%, 0.5\% \text{ y } 1\%, \text{ en mol})$. La incorporación de las nanopartículas de Au se efectuó con el método de depósito por precipitación. Las propiedades estructurales, electrónicas y morfológicas de los fotocatalizadores plasmónicos se determinaron por medio de Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis RD), Espectroscopia micro Raman y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los resultados indicaron que las metodologías utilizadas permitieron preparar de manera exitosa la perovskita SrTiO_3 nativa, dopada con iones de Ce^{4+} y decorada con nanopartículas de Au. De esta manera, la perovskita SrTiO_3 nativa obtenida coincidió con el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 35-0734. Así mismo, la incorporación (dopado) exitosa de los iones de Ce^{4+} en la red cristalina de la perovskita SrTiO_3 nativa, sustituyendo iones de Sr^{2+} , sin ocasionar alteraciones en su estructura cristalina. Finalmente, se logró la dispersión exitosa de NPsAu en la superficie de la perovskita SrTiO_3 nativa y de las dopadas con iones de Ce^{4+} .

Palabras clave: Fotocatalizador, plasmónico, perovskita, nanopartículas.

4. ABSTRACT

In the present work, the synthesis of a plasmonic photocatalytic material was carried out, consisting of a perovskite-type material called strontium titanate (SrTiO_3), doped with Ce^{4+} ions and decorated with Au nanoparticles. The SrTiO_3 perovskite was obtained by the sol-gel method assisted with metal citrates. Doping with Ce^{4+} to obtain the $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ material was carried out by the sol-gel method, using concentrations of $x = (0.1\%, 0.5\% \text{ and } 1\%, \text{ in mole})$. The incorporation of the Au nanoparticles was carried out with the precipitation deposition method. The structural, electronic and morphological properties of the plasmonic photocatalysts were determined by means of X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis RD), micro Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results indicated that the methodologies used allowed the successful preparation of the native SrTiO_3 perovskite, doped with Ce^{4+} ions and decorated with Au nanoparticles. In this way, the native SrTiO_3 perovskite obtained coincided with the $\text{Pm}3\text{m}$ space group according to the crystallographic chart JCPDS 35-0734. Likewise, the successful incorporation (doping) of Ce^{4+} ions into the crystal lattice of the native SrTiO_3 perovskite, replacing Sr^{2+} ions, without causing alterations in its crystal structure. Finally, the successful dispersion of NPsAu on the surface of the native SrTiO_3 perovskite and those doped with Ce^{4+} ions was achieved.

Keywords: Photocatalyst, plasmonic, perovskite, nanoparticles.

5. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis, principalmente, utiliza semiconductores para absorber fotones y transferir electrones y huecos excitados, a las moléculas adsorbidas por el fotocatalizador, para iniciar la reducción y/u oxidación de sustancias químicas [1, 2]. Se considera útil para una amplia gama de aplicaciones, como el tratamiento de aguas residuales, purificación de aire, división de la molécula de H_2O , reducción de CO_2 , desinfección y superficies autolimpiables [3-7]. A pesar de los grandes avances en la investigación de estos sistemas, el uso a gran escala de los fotocatalizadores en las industrias medioambiental y energética es todavía escaso [8]. Entre muchas de las dificultades, dos de las principales son la baja eficiencia fotocatalítica y la falta de materiales fotocatalíticos satisfactorios que respondan a la luz visible [2, 9].

La primera gran dificultad se debe principalmente a la recombinación de electrones y huecos excitados [2]. Cuando los fotones se absorben en el interior del fotocatalizador semiconductor, los electrones excitados y los huecos deben migrar a la superficie antes de que puedan iniciar reacciones redox [2-3].

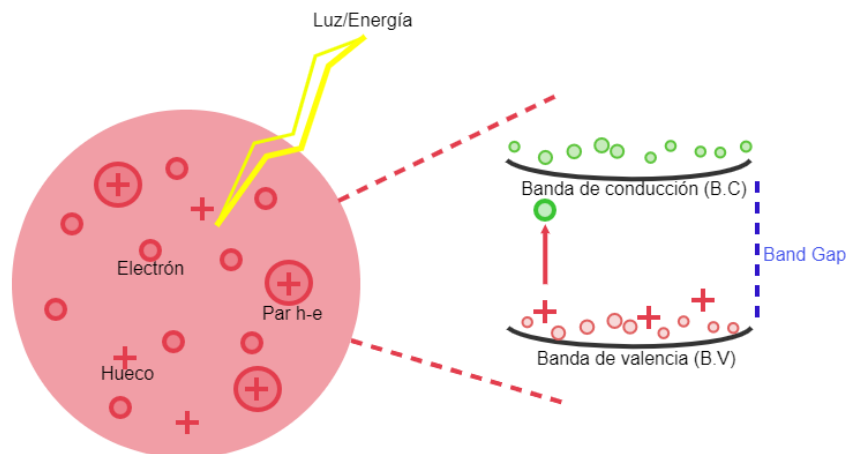


Figura 1. Formación par hueco-electrón. Imagen de autoría propia.

Para entender por qué el fenómeno de la recombinación puede ser una limitante en algunos materiales y aplicaciones, es importante entender cuál es el tipo de material y semiconductor que se usa. el caso de las propiedades son las mismas en todos los ejes x, y, z, tal es el caso de las estructuras cristalinas simétricas como las celdas cúbicas, al contrario de aquellas que no son simétricas y sus propiedades físicas varían dependiendo del sentido en el que se apliquen los estímulos externos. Por otro lado, para el caso de los semiconductores extrínsecos, que son aquellos que están compuestos por diferentes átomos o dopados, en los cuales la migración de electrones es un trayecto aleatorio y, por lo tanto, los electrones y los huecos excitados tienen muchas posibilidades de recombinarse, lo que provoca una baja eficiencia fotocatalítica [2-5].

La segunda gran dificultad es que muchos materiales fotocatalíticos de alto rendimiento como TiO_2 y ZnO tienen una brecha energética (bandgap por su nombre en inglés) mayor a 3.0 eV y solo absorben la luz en la región cercana al ultravioleta (UV) (longitud de onda <400 nm), mientras que la mayoría de los fotocatalizadores de bandgap menores a 3.0 eV, como CdS y Fe_2O_3 , no conservan la fotoactividad durante mucho tiempo, es decir, no son fotoestables. Para los materiales con banda prohibida amplia, el uso de luz ultravioleta requiere fuentes de luz artificial y consume electricidad, lo que la hace menos atractiva cuando el suministro de energía y el costo se convierten en una gran preocupación. La necesidad de utilizar la luz solar de forma más eficiente ha ocasionado un creciente interés por la investigación en la fotocatálisis por luz visible [3,2,6,9].

En la actualidad, la fotocatálisis plasmónica, ha tenido más auge por sus potenciales aplicaciones por lo que sigue adquiriendo mucha importancia como una tecnología prometedora para la fotocatálisis de alto rendimiento [9-15]. Ocurre por medio de nanopartículas de metales nobles dispersados (Au y Ag principalmente, en la escala de nanómetros), en fotocatalizadores semiconductores para lograr un aumento de

la fotoreactividad bajo la irradiación de UV y en un amplio rango de la luz visible. A diferencia de la fotocátalisis en semiconductores simples, la fotocátalisis plasmónica tiene dos características que la distinguen: la unión Schottky y la resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR siglas en inglés); cada uno beneficia la fotocátalisis de manera diferente.

Por ejemplo, la unión Schottky, es el resultado de la interacción que se da por el contacto entre metal noble y el semiconductor. Se forma un campo eléctrico interno en la región de carga espacial del fotocatalizador pero cerca de la interface metal/semiconductor. Esto obligaría a los electrones y huecos a moverse en diferentes direcciones una vez que se hayan generado dentro o cerca de la unión Schottky [11]. Además, el metal forma una vía para la transferencia de carga rápida [16], mientras que la superficie actúa como un centro de trampa de carga para albergar sitios más activos para las fotorreacciones. La unión de Schottky y la transferencia de carga de la vía rápida trabajan juntas para suprimir la recombinación electrón-hueco.

La característica más destacada de la fotocátalisis plasmónica es el LSPR, que representa la fuerte oscilación de los electrones libres del metal en fase con el campo eléctrico variable de la luz incidente [17, 18]. Esto aporta varios beneficios importantes a la fotocátalisis. En primer lugar, la longitud de onda de resonancia de las nanopartículas de Au y Ag se puede adaptar para que caiga en el rango visible o en el rango UV cercano, según el tamaño, la forma y el entorno circundante [5].

En segundo lugar, el LSPR puede mejorar drásticamente la absorción de luz visible de los fotocatalizadores de banda prohibida estrecha (por ejemplo, Fe_2O_3) [20] y la absorción UV de los materiales de banda prohibida amplia [10], que es muy útil para materiales de absorción débil. Por último, el LSPR crea un intenso campo eléctrico local, que favorece las reacciones fotocatalíticas de varias maneras. Por ejemplo,

alimenta la excitación de más electrones y huecos [21-25], calentando el entorno circundante debido a la relajación de los electrones excitados en la NP, para aumentar la velocidad de reacción redox y la transferencia de masa [26-28] y polariza las moléculas no polares para una mejor adsorción [27].

6. JUSTIFICACIÓN

El gran crecimiento poblacional, la deforestación y quema de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural, generan gran cantidad de gases de efecto invernadero, entre ellos CO_2 [29]. A medida que pasa el tiempo los recursos cada vez son menos y la búsqueda de fuentes alternativas de energía para reducir el uso de combustibles fósiles se convierte en un tema de mayor interés. La fotocatalisis plasmónica, permitirá mejorar las deficiencias dadas por el uso de luz UV, para ampliar la posibilidad de usar el rango de luz visible y a su vez la posibilidad de usar luz solar para aplicaciones ambientales y energéticas, como el tratamiento de aguas residuales, división de la molécula de H_2O , la producción de hidrógeno a través de bioetanol y la reducción de CO_2 .

Es importante mencionar los beneficios de este tipo de fotocatalisis respecto a procesos convencionales, ya que además de transformar contaminantes químicamente, se tiene un beneficio económico al ampliar el rango de fotoactividad al de la luz visible, permitiendo el uso de luz solar y reduciendo costos destinados en algunos casos a luz UV artificial. Por otro lado, el uso de síntesis como el método sol-gel o depósito precipitación, que son usadas en este trabajo, al ser síntesis de química suave o de baja energía, los costos son menores comparados con métodos más complejos, lo que permiten que el proceso sea escalable para aplicarlo en industria, más controlable y amigable con el medio ambiente.

7. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Las perovskitas cuentan con propiedades de gran interés para el área de la electrónica y energías limpias. Debido a sus características fisicoquímicas y estructurales, pueden ser usadas como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno y en la reducción de CO_2 , así como para aplicación en celdas solares.

A pesar de que algunas de sus propiedades son óptimas para fotocatálisis, se sigue presentando una deficiencia en estas y otros semiconductores similares, debido a la brecha entre la B.C y B.V, la cual permite una fotorespuesta UV, dejando fuera el rango de luz visible. Las perovskitas dopadas con Ce^{4+} ya han demostrado ser un buen fotocatalizador, sin embargo, al ser decoradas con un metal noble como el Au (fotocatálisis plasmónica), se beneficiará la separación y transferencia de carga, permitiendo expandir y mejorar su aplicación a la hora de usar luz visible o luz solar.

8. ANTECEDENTES

8.1 Las perovskitas

La perovskita fue descubierta por primera vez en 1839, por el científico alemán, Gustav Rose en los Montes Urales de Rusia. El mineral se denominó entonces "perovskita", en honor a Lev Perovski, el fundador de la Sociedad Geográfica Rusa [30]. Este material ha sido de gran interés sobre todo en los últimos 13 años [31], debido a las propiedades características del material, que permiten su aplicación como fotocatalizador. La fórmula química de las perovskitas es del tipo ABX_3 , donde el sitio A generalmente es un catión de mayor tamaño, por lo que el sitio B es un catión de menor tamaño. Para el caso del sitio X se tiene un anión que se une tanto a A como a B [30-31].

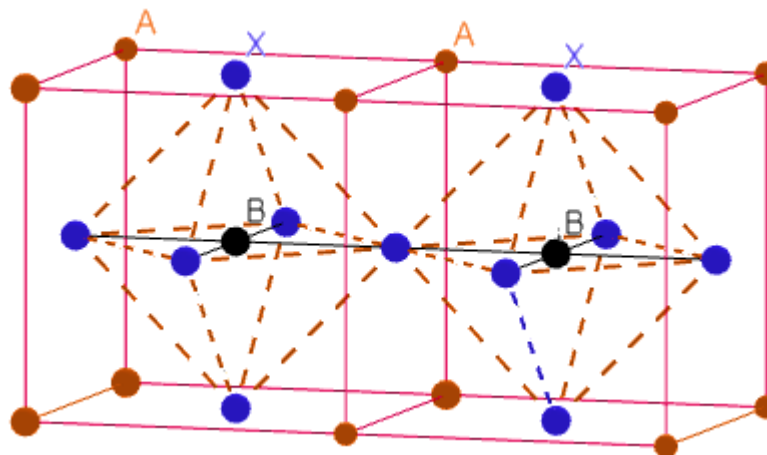


Figura 2. Estructura de la perovskita. Imagen de autoría propia.

En una estructura de perovskita ideal cúbica (**ver Figura 2**), el catión B y el anión X forman un BX_6 octaedro en su estructura, mientras que los cationes A ocupan los 12 vacíos coordinados en la estructura, lo que equilibra la carga del sistema. La mayoría de las veces las perovskitas se encuentran con una estructura distorsionada, por lo que es necesario calcular su factor de tolerancia a partir de la fórmula propuesta en 1926 por Goldschmidt, donde el factor resultante para una estructura cúbica ideal debe ser $t = 1$ [32].

8.1.1 Titanatos

Los titanatos son perovskitas con una fórmula química general de MTiO_3 , donde M puede ser elementos tales como Ca, Sr, Ba, etc. Los titanatos tienen características únicas como alta estabilidad térmica y buena resistencia a la corrosión, además cuentan con un band gap de al menos 3 eV. Debido a su band gap, los titanatos cuentan con propiedades fotocatalíticas bajo luz UV. Estas propiedades pueden variar dependiendo del elemento “M” que sea usado en la fórmula, mientras que su eficiencia como fotocatalizador dependerá principalmente de la estructura de la superficie y el tamaño cristalito. Un ejemplo de perovskitas de titanato, es el SrTiO_3 , el cual tiene una estructura cúbica simple y un band gap entre 3.1–3.3 eV [33]. Tiene orbitales híbridos O 2p, Sr 5s y Ti 3d y es un semiconductor tipo n. El SrTiO_3 ha sido ampliamente estudiado con el fin de mejorar sus propiedades fotocatalíticas y aplicarlas a la fotosíntesis artificial, la cual consiste en la reducción de CO_2 a CH_4 (metano).

8.1.2 Tantalatos

Los tantalatos son perovskitas con una energía de band gap entre 3.6-4.0 eV, por lo que solo muestran fotoactividad cuando están bajo irradiación UV. Estas perovskitas pueden sintetizarse por un método hidrotermal, método solvothermal y método complejo polimerizado. Un ejemplo de un tantalato es el NaTaO_3 , el cual es una perovskita distorsionada y con una estructura ortorrómbica. En la V.B está compuesto principalmente por estados de O 2s, en la parte superior del V.B está compuesto por orbitales de O 2p, mientras que en la C.B está compuesto en su mayoría por Ta 5d. La composición en la C.B hace que los tantalatos tengan un alto potencial de reducción.

8.1.3 Niobatos

Las perovskitas a base de niobio se denominan niobatos. Estos semiconductores cuentan con un band gap de 3.0-3.5 eV y poseen propiedades como la ferroelectricidad, piezoelectricidad, no toxicidad y alta estabilidad. Debido a sus características estos materiales tienen gran potencial como fotocatalizadores [34,35]. Los niobatos pueden ser modificados con el fin de ser eficientes ante la luz visible, las modificaciones van desde la modulación de los niveles de energía de la banda, la optimización de la estructura cristalina, hasta el control de la morfología. Un ejemplo específico de estos materiales, es el NaNbO_3 , el cual tiene una estructura ortorrómbica a temperaturas superiores a los 913K, con un band gap entre 3.29-3.45 eV.

8.1.4 Ferritas

Son denominadas “ferritas” aquellas perovskitas con una fórmula general de AFeO_3 , donde A puede ser Bi, La, etc. Existen diferentes métodos por los cuales pueden ser sintetizadas, los más usados son el método de coprecipitación, proceso hidrotermal y el método de microemulsión [36,37].

Es importante considerar que los métodos de síntesis tienen gran influencia en la estructura cristalina, el tamaño del cristalito y las propiedades ópticas y fotocatalíticas. Las ferritas pueden llegar a tener un band gap de hasta 2.1 eV, lo que les permite presentar fotoactividad en un pequeño rango de la luz visible, a diferencia de otras perovskitas que sólo reaccionan ante luz UV. Sin embargo, aún posible trabajar en la mejora de su actividad fotocatalítica. Dentro de los estudios que se han realizado en busca de mejorar sus características como fotocatalizador, se encuentran los dopajes con metales de tierras raras. El dopado de metales de tierras raras en la celosía de la perovskita tiene grandes ventajas, entre las principales se encuentra la reducción del band gap, el lograr una mayor capacidad de absorción y una mayor longitud de onda del borde de la banda de absorción debido a la sintonización de los niveles de energía de la banda prohibida [38].

8.2 Distorsión de las perovskitas

La estructura de la perovskita es muy flexible y debido a que los átomos A y B en su conformación química ABX_3 pueden ser sustituidos por varios elementos se conocen varios compuestos tipo perovskita o formas relacionadas con esta, es importante mencionar que debido a estas variaciones en la composición ideal, la mayoría de las perovskitas están distorsionadas y no cuentan con la estructura cúbica ideal antes mencionada [39].

Un ejemplo de estos casos es el mencionado por Johnson y Lemmens [39], quienes presentan la familia de compuestos $SrFeO_x$, la cual es una familia con perovskitas defectuosas donde x es la valencia de los iones de Fe los cuales pueden cambiar en un entorno oxidante o reductor al calentar la muestra, debido a la naturaleza química del Fe la valencia de sus iones podrían variar de 2,3 y 5. Para $SrFeO_{2.875}$ (ver Figura 3), pueden existir iones con estado de oxidación +3 y +4, generando pirámides cuadradas y octaédricas a la misma vez en la estructura [39].

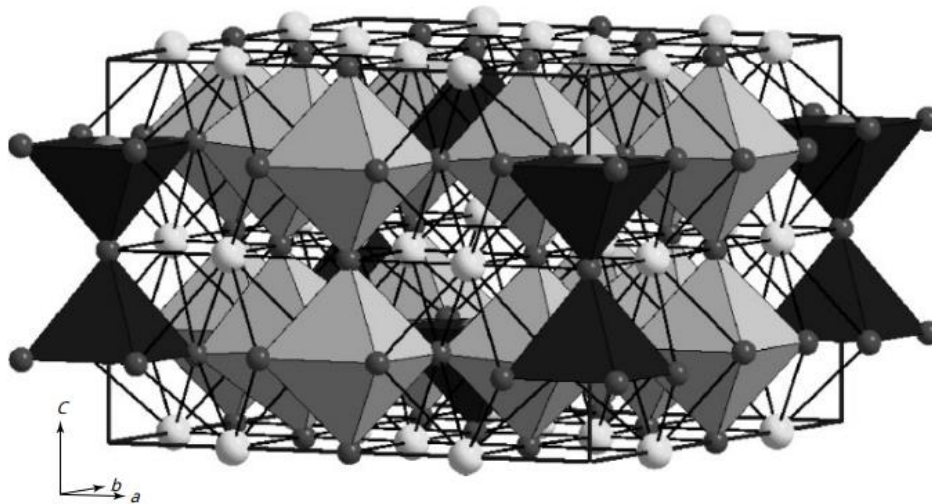


Figura 3. Vacantes de oxígeno en $SrFeO_{2.875}$ ($=Sr_8Fe_8O_{23}$). Los iones Fe se encuentran en pirámides cuadradas como en octaédros.

Imagen tomada de: Johnsson, M., & Lemmens, P. (2005). Crystallography and chemistry of perovskites.

El radio iónico es otro de los factores que influyen en la conformación de la celda cristalina, por consecuente también causa distorsiones en la perovskita por los efectos del tamaño de cada uno de los átomos que la conforman [39]. La longitud de la celda se puede expresar como una ecuación en función de los radios iónicos y la razón de esta permite estimar el grado de distorsión [39], también conocido como factor de tolerancia Goldschmidt; la ecuación es la siguiente [32]:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

t = factor de tolerancia

r_A, r_B, r_X = radios de los iones correspondientes

La perovskita cúbica ideal SrTiO_3 tiene $t=1.00$ $r_A= 1.44 \text{ \AA}$, $r_B= 0.605 \text{ \AA}$, $r_X= 1.40 \text{ \AA}$. Si el ion A es más pequeño que el valor ideal, entonces este se hace menor que 1. Como resultado, el $[\text{BO}_6]$ el octaedro se inclinará para llenar el espacio, la estructura cúbica ocurre si $0.89 < t < 1$ (Wells, 1995; Muller, 1993) [40].

Algunas perovskitas también pueden presentar distorsión por los iones activos de Jahn-Teller [39]. El efecto o teorema de Jahn-Teller, se basa en la teoría de perturbación que describe los desplazamientos nucleares a través de las interacciones entre electrón-vibración, lo que se considera como una perturbación de los estados electrónicos degenerados [41]; de forma general el teorema establece que una molécula no lineal en un estado eléctricamente degenerado debe ocurrir una distorsión que disminuya la simetría, y en algunos casos remueva la degeneración y disminuya la energía de la estructura [42].

Configuraciones electrónicas diferentes de las esféricamente simétricas son susceptibles de producir distorsión de Jahn-Teller puesto que causa repulsiones desiguales hacia los ligantes (**ver Figura 4**). Este teorema por sí solo no predice que tipo de distorsión debe presentarse, lo único que predice es que el centro de simetría debe conservarse [41].

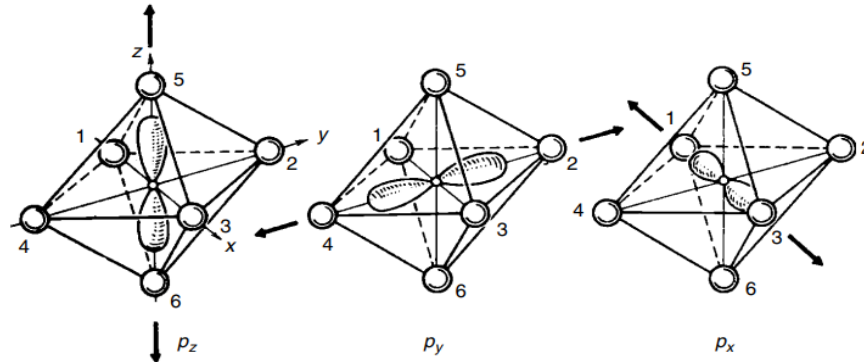


Figura 4. Direcciones para la distorsión de los pares de ligandos en las tres direcciones para una estructura octaédrica.

Imagen tomada de: Bersuker, I. (2006). The Jahn-Teller Effect.

En resumen, ya que existen varios factores y fuerzas actuando sobre la estructura de manera simultánea, la distorsión de las perovskitas puede darse en su mayoría por una combinación de los siguientes factores [39]:

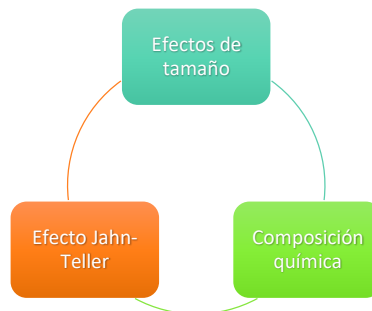


Figura 5. Principales causas de la distorsión en perovskitas. Imagen de autoría propia.

8.3 Propiedades electrónicas y magnéticas de las perovskitas

Los iones de metales de transición en el sitio B de la estructura de la perovskita pueden dotar de una variedad de propiedades electrónicas o magnéticas al material, debido a la coordinación de los iones metálicos con los de oxígeno o haluros [39].

Por un lado, el magnetismo y las correlaciones electrónicas se relacionan con las capas de electrones 3d sin llenar del metal de transición, mientras que las propiedades dieléctricas pronunciadas se relacionan con capas de electrones 3d llenas [39]. La propiedad multiferroica, que es la presencia de momentos ferroeléctricos y ferromagnéticos, rara vez se presentará debido al bajo número de puntos magnéticos de baja simetría que permiten una polarización espontánea

8.4 Fotocatálisis

La fotocatálisis es el mecanismo mediante el que la luz solar es aprovechada para diversas aplicaciones, como el tratamiento de aguas residuales [46], purificación de aire, división de agua, CO₂, producción de energía, entre otras [47,48]. Para llevar a cabo este proceso se necesitan de materiales como los semiconductores, que absorben los fotones de los que está compuesta la luz solar para crear el fenómeno hueco-electrón, en el que los electrones son excitados por una energía, en este caso los fotones, para saltar de la banda de valencia la banda de conducción generando un hueco que puede ser el inicio de una reacción de oxidación o reducción [46,49].

8.5 Fotocatálisis plasmónica

La fotocatálisis plasmónica ha tenido gran importancia en los últimos años, debido a su potencial aplicación en la mejora de fotocatalizadores que responden a la luz visible. El término “plasmónico” en la fotocatálisis plasmónica se refiere principalmente al LSPR y los efectos inducidos [30]. El LSPR es un efecto plasmónico en el que la nanopartícula de metal absorbe la luz visible para activar el fotocatalizador, mejorando la absorción, el campo eléctrico local y la excitación de electrones activos y huecos. Un fenómeno presente en la fotocatálisis plasmónica, es el de la unión Schottky, el cual es de suma importancia ya que a partir de este se generan algunos efectos inducidos que mejoran la fotoactividad, como el efecto de calentamiento localizado, que aumenta la reacción.

La unión de Schottky, es el resultado natural del contacto de las nanopartículas de metales nobles con los fotocatalizadores semiconductores y puede considerarse como una característica intrínseca de la fotocatálisis plasmónica, hay que destacar que este no es un efecto plasmónico ni un efecto inducido por los plasmones [30]. Los metales nobles que pueden usarse en fotocatálisis plasmónica son Au, Ag, Pt, Pd y Rh, sin embargo, los más usados son Au y Ag, ya que absorben luz visible de manera más eficiente y son elementos muy comunes [46]. El efecto Schottky ayuda a mejorar la separación de los electrones y huecos fotoexcitados y a suprimir su recombinación.

A partir del plasmón superficial se polarizan las moléculas reactivas en el fluido y mejora la adsorción a la superficie del metal, la cual se calienta, lo que aumenta la transferencia de masa de las moléculas y mejora la velocidad de reacción (calentamiento localizado). De esta forma el metal genera una transferencia de electrones a la interfaz metal-fluido, de manera más rápida, permitiendo atrapar electrones en la superficie del metal y aumentar el área de contacto. En conjunto

estos efectos resultan en un aumento en la velocidad de reacción, explicando así el aumento en la eficiencia generada por la fotocatalisis plasmónica.

8.6 Ce (IV) principales características

El CeO es el óxido de tierras raras más abundantes, con ventajas intrínsecas tales como alta estabilidad química, no toxicidad, alta estabilidad térmica, propiedades redox y propiedades de foto absorción [50-52]. Los iones de actínidos tetravalentes pueden presentar una alta hidrólisis en soluciones acuosas, y pueden presentar poli nucleación o formación de coloides [53-57]. Sin embargo, el estudio y uso de actínidos se dificulta por las propiedades radiactivas de los mismos [58,59].

El Cerio, también es uno de los lantánidos más abundantes, puede encontrarse en estructuras minerales (Monacita y Cerita), así como en algunos productos de fisión [51]. Es importante mencionar que es el único elemento de las tierras raras que existe como un ion tetravalente, lo que convierte al Ce (IV) en un análogo importante respecto al uso de actínidos [59]. R.Marsac y colaboradores, encontraron que a niveles de pH bajo el Ce (IV) presentaba una actividad fotocatalítica mayor en la degradación de algunos contaminantes [59-62], concluyendo además que el pH y el tipo de contaminante influye en la eficiencia del Ce [59]. Por otro lado, diversas investigaciones han demostrado que el uso de tierras raras como elemento de dopaje, en específico los iones de Ce, pueden ayudar a capturar electrones fotogenerados y suprimir la recombinación par hueco-electrón, debido a la configuración electrónica del mismo, mejorando así la eficiencia fotocatalítica de algunos materiales como ZnO, Al₂O₃ y TiO₂[60-63].

8.7 Au principales características químicas

Las nanopartículas de metales nobles, Au y Ag, pueden generar una mejora drástica de la fotoreactividad tanto en UV como en el espectro visible [64]. En la **Figura 6** se presentan de manera esquemática los principales beneficios del uso de metales nobles en semiconductores son [64]:

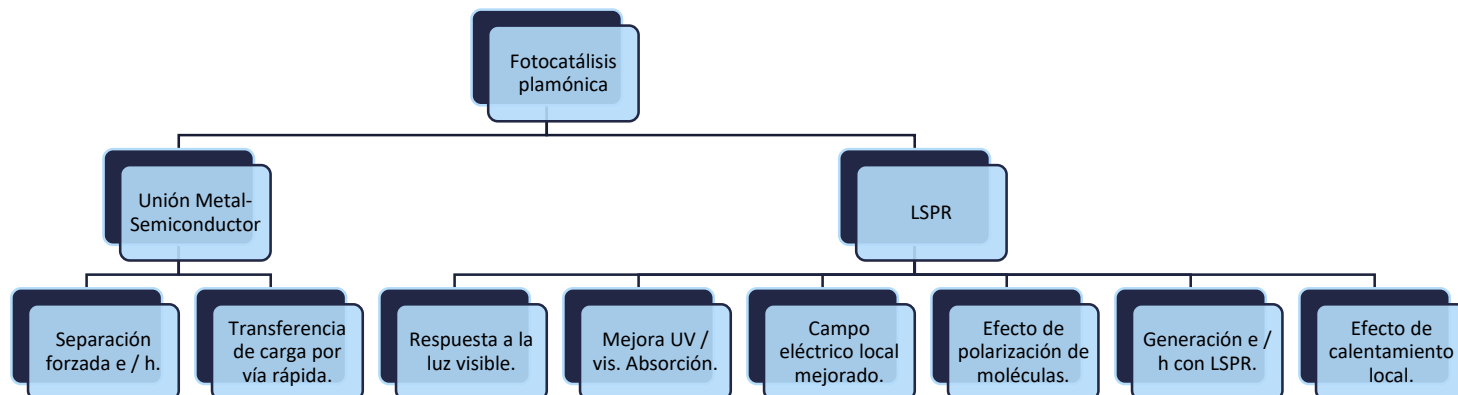


Figura 6. Principales beneficios de la fotocatalisis plasmónica. Imagen de autoría propia.

El uso de las nanopartículas de Au en la decoración del material $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_3$, se debe principalmente a su alto potencial de reducción, energía de ionización y electronegatividad. En la **Figura 7** podemos comparar algunos aspectos básicos de los elementos Au, Ag y Cu:

Elemento	Cu	Ag	Au
Número atómico	29	47	79
Estados de oxidación	1,2	1	1,3
Potencial de reducción [E °, V]	+0.340	+0.7996	+1.83
1ra energía de ionización [kJ/mol]	745.5	731	890
Calor de sublimación [kJ/mol]	313	265	355
Entalpía de hidratación [kJ/mol]	-593	-473	-615
Radio atómico [Å]	1.28	1.44	1.46
Radio iónico [Å]	0.69	1.26	1.37
Configuración electrónica	d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰ s ¹

Figura 7. Aspectos básicos de Au, Ag y Cu.

Datos obtenidos de Referencias [69-71]. Imagen de autoría propia.

9. HIPÓTESIS

El dopado de la perovskita SrTiO_3 con iones de Ce^{4+} y su decorado con nanopartículas de Au reducirá su energía de banda prohibida, producirá un efecto fotoplasmonico y generará fotoactividad con luz visible.

10. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un material fotocatalítico plasmónico con base en la perovskita SrTiO_3 dopada con iones de Ce^{4+} y decorada con nanopartículas de Au.

11. OBJETIVOS PARTICULARES

- Llevar a cabo la metodología desarrollada por nuestro Grupo de Investigación para la síntesis de la perovskita titanato de estroncio (SrTiO_3).
- Desarrollar la metodología experimental para la síntesis de la perovskita SrTiO_3 dopada con iones de Ce^{4+} ($\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$).
- Desarrollar los procedimientos para incorporar las nanopartículas de oro (Au) en la perovskita pura SrTiO_3 y dopada $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$.
- Determinar propiedades morfológicas y estructurales de los materiales (SrTiO_3 , $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, Au- SrTiO_3 y Au- $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$).

12. METODOLOGÍA

12.1 Materiales y métodos

La síntesis de los fotocatalizadores plasmónicos se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación en Nanotecnología del Campus Aeropuerto de la U.A.Q, ubicado en el Edificio Centro Académico Multidisciplinario.

12.1.1 Síntesis de la perovskita SrTiO_3

La síntesis de la perovskita, titanato de estroncio (SrTiO_3), se efectuó mediante el método de sol-gel, asistido con citratos metálicos (**ver Figura 8**) generados por la unión del ácido cítrico disociado y los iones metálicos (Danks et al; 2016). Mediante este método se generan enlaces intermoleculares entre los citratos metálicos, formando una red polimérica entre ellos (gelificación). Luego del proceso de gelificación se pasa el gel a la mufla para calcinar y obtener la perovskita. El método puede modificarse cambiando el agente quelante, sin embargo, se ha demostrado que el citrato metálico es un agente quelante efectivo, debido a la homogeneidad de dispersión y estabilidad que puede proporcionar durante la unión de los reactivos.

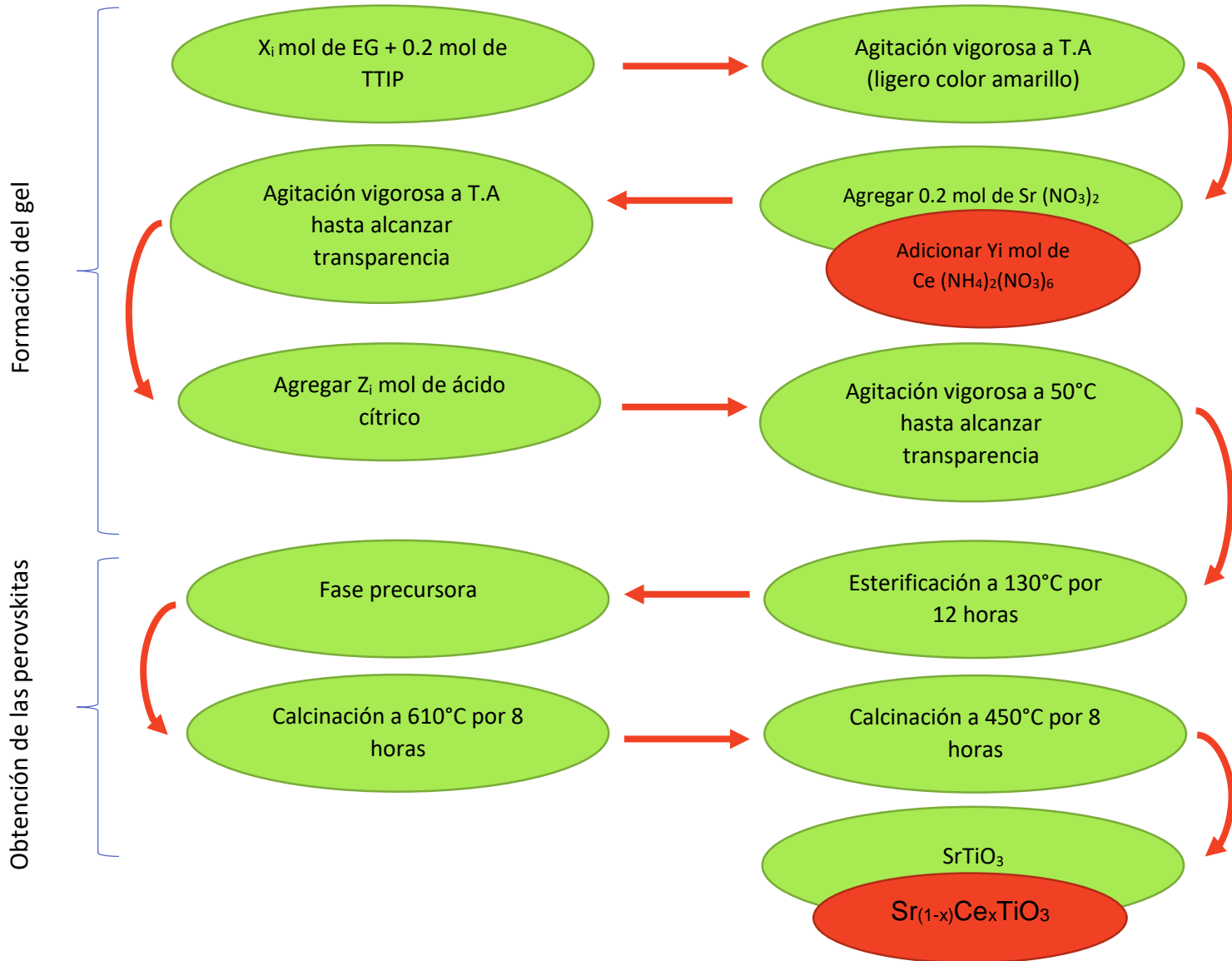


Figura 8. Síntesis del SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$. Imagen de autoría propia.

Un procedimiento típico es el siguiente. En un vaso de precipitado se mezclaron 80mM de etilenglicol con 2mM de tetraisopropóxido de titanio (TTIP). Este paso se realizó en una cámara de gases, debido a que el TTIP es sumamente volátil e hidroliza fácilmente. Esta solución se dejó en agitación hasta que se tornó transparente. Una vez que la solución se tornó transparente, se agregaron 2mM de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ al 99% de pureza, y se dejó en agitación hasta que el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ se disolvió por completo, cuidando que el mismo no se pegara a las paredes del vaso para poder disolverse por completo.

Posteriormente se agregaron 20mM de ácido cítrico y se dejó en agitación la solución a 50°C hasta disolver. Una vez que el ácido cítrico se disolvió, la solución resultante fue pasada a cápsulas de porcelana para introducirse en la mufla, donde las muestras se calcinaron, siguiendo las temperaturas de la **Figura 9**.

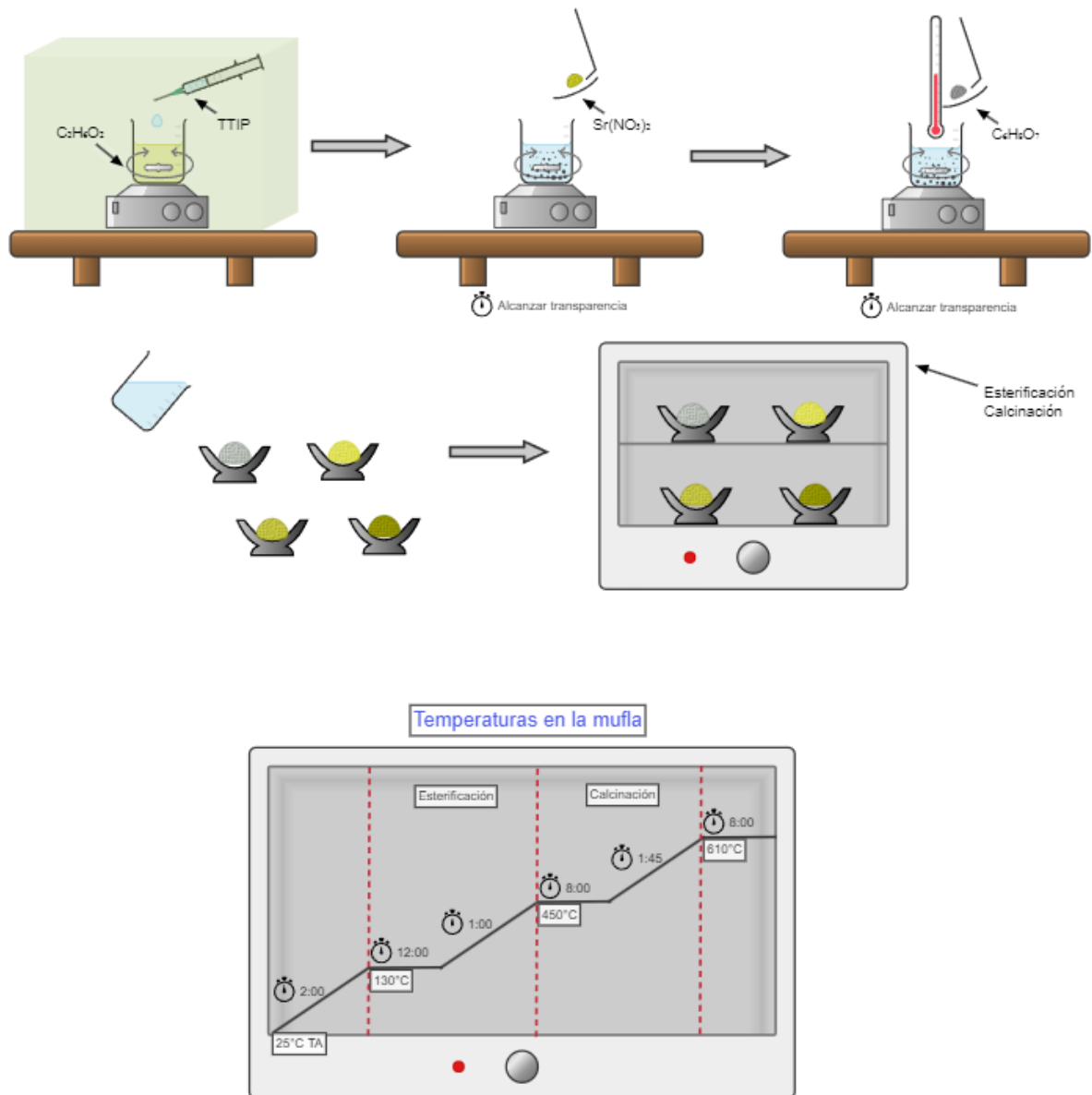


Figura 9. Síntesis del SrTiO_3 y temperaturas para la mufla. Imagen de autoría propia.

12.1.2 Dopaje del SrTiO_3 con iones de Ce (IV) para la obtención de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$

La adición de los iones de Ce^{4+} en la perovskita de SrTiO_3 se efectuó empleando el procedimiento para la síntesis del SrTiO_3 , donde el precursor de los iones de Ce^{4+} se adicionó y mezcló con los precursores del estroncio durante la síntesis. Siendo el precursor del estroncio: nitrato de estroncio, SrNO_3 , 99 % Aldrich. Mientras que el precursor del Ce^{4+} fue: Nitrato de amonio y cerio, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, 99 %, Aldrich. Ya que se empleó el mismo procedimiento que el de la producción de la perovskita, incorporando los precursores del Ce^{4+} , las condiciones para la síntesis fueron las mismas.

Se sintetizaron muestras para una concentración molar de Ce^{4+} del 0.1%, 0.5% y 1%. Los cálculos para la obtención de los gramos necesarios para cada una de las concentraciones son los siguientes:

Perovskita pura: SrNO_3 -----2mM = 1

0.1%M Ce^{4+}

2mM-----100% Ce^{4+}

x----- 0.1% Ce^{4+}

$$x = (2\text{mM})(0.1\%) / (100\%) = 0.002\text{mM } \text{Ce}^{4+}$$

$$1-x = 2\text{mM} - 0.002\text{mM } \text{Ce}^{4+} = 1.998\text{mM } \text{SrNO}_3$$

$$(\text{PM})(\text{M}) (100/\text{Pureza})$$

$$(211.6\text{g/mol})(1.998 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{SrNO}_3) (100/99) = \underline{0.42704\text{g } \text{SrNO}_3}$$

$$(548.22\text{g/mol})(2 \times 10^{-6} \text{ mol } \text{Ce}^{4+}) (100/98.5) = \underline{0.00111\text{g } \text{Ce}^{4+}}$$

0.5%M Ce⁴⁺

$$2\text{mM} \text{-----} 100\% \text{ Ce}^{4+}$$

$$x \text{-----} 0.5\% \text{ Ce}^{4+}$$

$$x = (2\text{mM})(0.5\%) / (100\%) = 0.01\text{mM Ce}^{4+}$$

$$1-x = 2\text{mM} - 0.01\text{mM Ce}^{4+} = 1.99\text{mM SrNO}_3$$

$$(\text{PM})(\text{M}) (100/\text{Pureza})$$

$$(211.6\text{g/mol})(1.99 \times 10^{-3} \text{ mol SrNO}_3) (100/99) = \underline{0.42533\text{g SrNO}_3}$$

$$(548.22\text{g/mol})(1 \times 10^{-5} \text{ mol Ce}^{4+}) (100/98.5) = \underline{0.00556\text{g Ce}^{4+}}$$

1%M Ce⁴⁺

$$2\text{mM} \text{-----} 100\% \text{ Ce}^{4+}$$

$$x \text{-----} 1\% \text{ Ce}^{4+}$$

$$x = (2\text{mM})(1\%) / (100\%) = 0.02\text{mM Ce}^{4+}$$

$$1-x = 2\text{mM} - 0.02\text{mM Ce}^{4+} = 0.98\text{mM SrNO}_3$$

$$(\text{PM})(\text{M}) (100/\text{Pureza})$$

$$(211.6\text{g/mol})(1.98 \times 10^{-3} \text{ mol SrNO}_3) (100/99) = \underline{0.42326\text{g SrNO}_3}$$

$$(548.22\text{g/mol})(2 \times 10^{-5} \text{ mol Ce}^{4+}) (100/98.5) = \underline{0.01113\text{g Ce}^{4+}}$$

NOTA: Los cálculos muestran los gramos necesarios para 1 muestra. Se sintetizaron 6 muestras en total, 2 para cada concentración molar por lo que en el laboratorio las cantidades mostradas fueron duplicadas.

Como anteriormente se mencionó, el procedimiento para la síntesis de la perovskita fue el mismo que el empleado para el dopaje de la misma, es decir, únicamente se adicionó en la síntesis los precursores del Ce⁴⁺. Luego de que el Sr(NO₃)₂ se disuelve por completo se adiciona el precursor del Ce⁴⁺ [Ce (NH₄)₂(NO₃)₆*], hasta disolver, para continuar con la síntesis como lo muestra la **Figura 8**, siguiendo las condiciones de secado y calcinado.

12.1.3 Incorporación de las NPsAu en los materiales SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$

La incorporación de las nanopartículas de oro fue a partir del método depósito-precipitación química; consiste en depositar un óxido hidratado o de un hidróxido en la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo de pH en la solución en que el soporte es suspendido [8]. Con base en el método reportado por Peza-Ledesma et al (2010), el cual emplea HAuCl_4 (98%, Aldrich) como fuente de Au.



Figura 10. Imágenes del proceso de incorporación de las nanopartículas de oro (NPsAu). Imagen de autoría propia.

Se agregaron 20ml de HAuCl_4 1mM en un vaso de precipitado, donde se ajustó el pH a 11 con una solución 1M de NaOH (Aproximadamente 3ml de esta solución), de manera gradual para asegurar el control de la concentración y depósito de las especies reactivas sobre la superficie de soporte (perovskita). La solución ajustada se añadió a un matraz de tres bocas donde se agregaron 4g de la perovskita a decorar con Au. El matraz se mantuvo en un baño de aceite y mientras estaba en agitación, se calentó la solución hasta que esta alcanzó una temperatura de 70°C y se mantuvo por 1 hora.

Una vez que se cumplió el tiempo establecido se dejó enfriar a temperatura ambiente para proceder a filtrar, realizando 3 lavados con agua desionizada. Se dejó secar el filtrado a temperatura ambiente por 24 horas; al día siguiente se terminó de secar la muestra a 110°C por 18 horas (ver imágenes de la **Figura 10** y esquemas de la **Figura 11**).

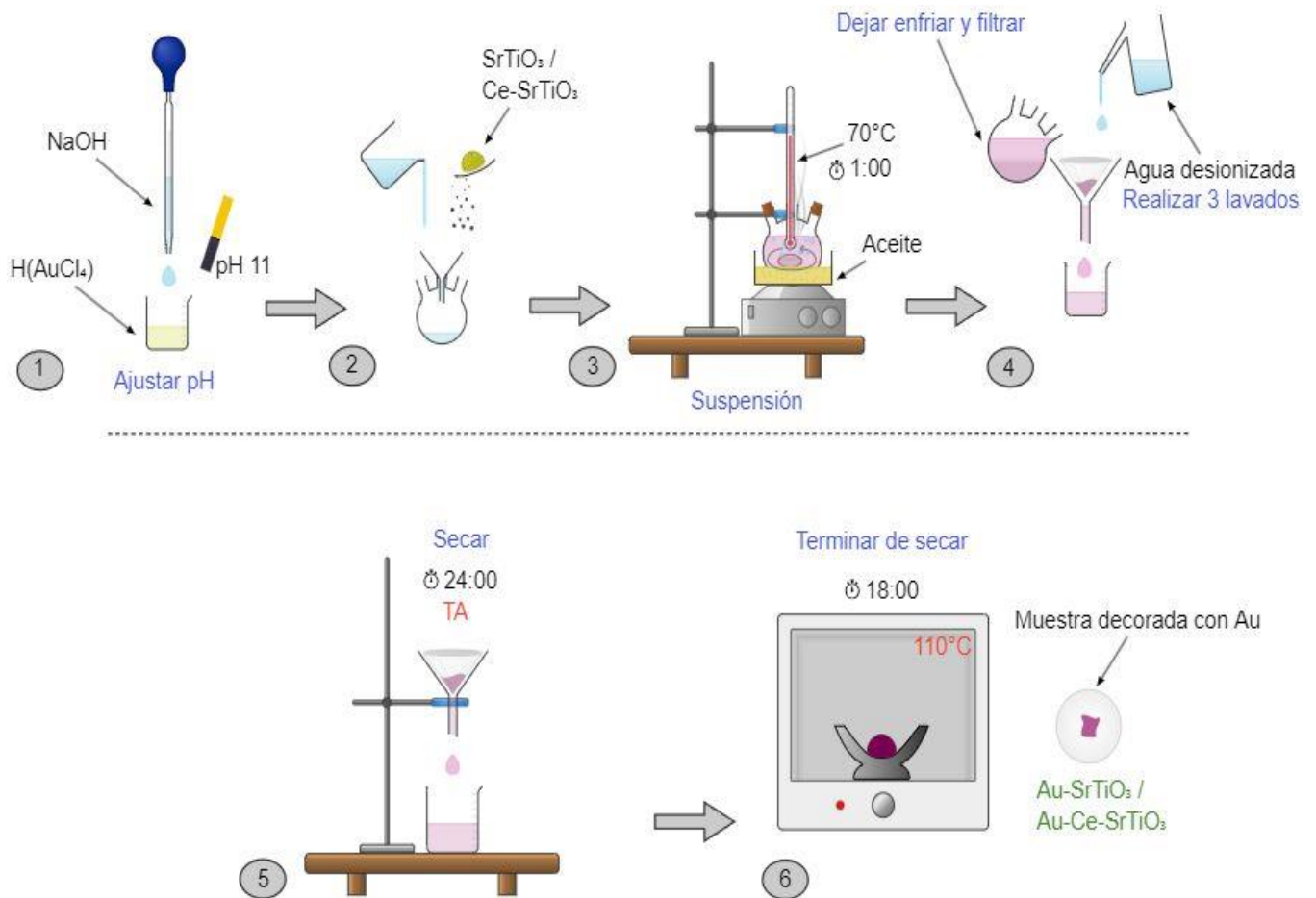


Figura 11. Procedimiento de incorporación de las NPs Au por el método de depósito-precipitación (DP). Imagen de autoría propia.

13. RESULTADOS

13.1 Caracterización de los materiales

13.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de Rayos X es comúnmente utilizada para identificar compuestos o fases de materiales cristalinos. Se obtuvo información referente al ordenamiento interatómico que permitió identificar los planos cristalinos de la estructura y el tamaño de cristalito. Los patrones de DRX se obtuvieron con un difractómetro de rayos X modelo D8 Advance de la marca Bruker con radiación de Cu K α , con un barrido de 20° a 80° a una velocidad de 2° por minuto. En la **Figura 12** se exhibe el patrón de difracción del SrTiO₃ correspondiente a la carta cristalográfica JCPDS 35-0734.

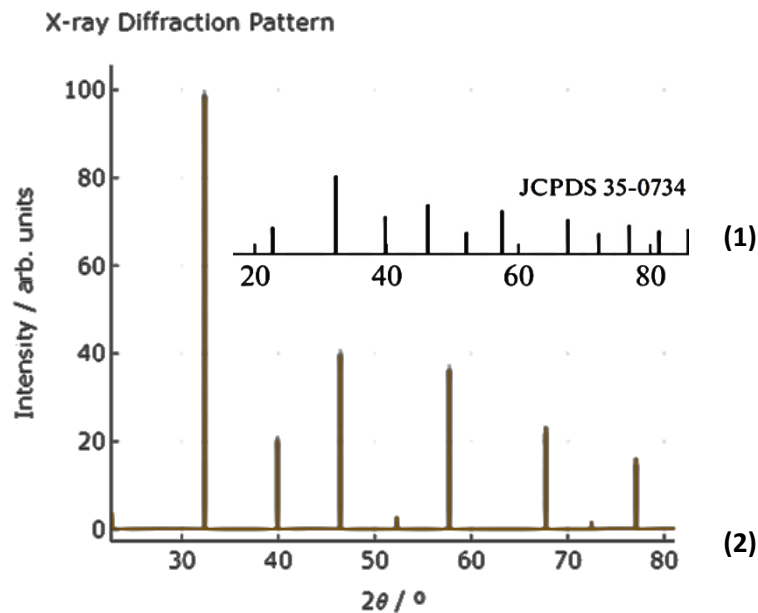


Figura 12. (1) Carta cristalográfica JCPDS 35-0734. **(2)** Difractograma SrTiO₃, grupo espacial Pm3m, tamaño de cristalito 19nm. Tomado de Materias Project, Material ID: mp-5229.

En la **Figura 13**, se presentan los difractogramas para el fotocatalizador SrTiO_3 y para el fotocatalizador plasmónico Au-SrTiO_3 (SrTiO_3 decorado con nanopartículas de Au). Se logra observar que el difractograma para la perovskita SrTiO_3 obtenido en este trabajo de tesis, coincide con los planos cristalográficos del difractograma para el grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$ y con los de la carta cristalográfica JCPDS 35-0734, que se muestra en la **Figura 12**. Lo que indica que la estructura cristalina obtenida para SrTiO_3 sí fue la esperada, con un crecimiento preferencial en la reflexión característica de bragg en la posición 32.4° , perteneciente al plano cristalino (110). Además del plano (110), los siguientes planos con mayor densidad cristalina son el plano (200), (211) y (111).

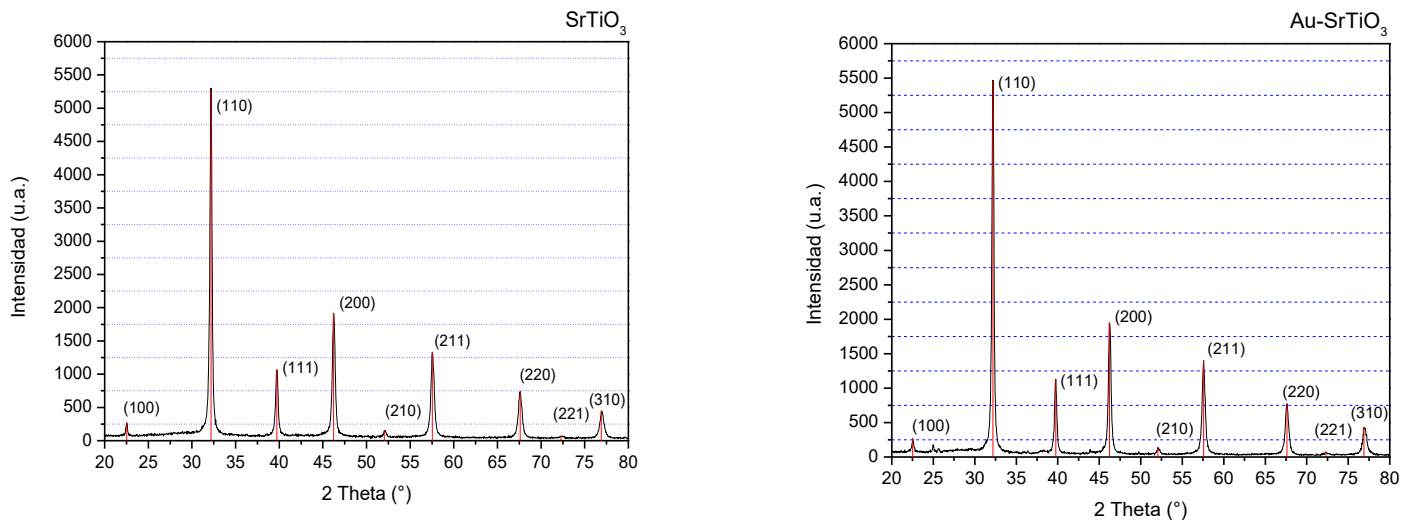


Figura 13. Difractogramas del fotocatalizador SrTiO_3 y del fotocatalizador plasmónico Au-SrTiO_3 . Imagen de autoría propia.

El difractograma para Au-SrTiO_3 , únicamente presenta las reflexiones características del SrTiO_3 , por lo que la presencia del Au no modifica la estructura cristalina de la perovskita SrTiO_3 y en consecuencia podemos afirmar que se encuentra depositado en la superficie, sin alterar la intensidad o posición de las reflexiones de bragg.

Los difractogramas para los fotocatalizadores dopados con iones de Ce(IV), $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, se exhiben en la **Figura 14**, donde podemos apreciar claramente que se muestran las mismas reflexiones que para el SrTiO_3 puro, sin cambios importantes en la posición de los ángulos en 2θ . Lo anterior indica que efectivamente los iones de Ce (IV) se están incorporando en la estructura cristalina de la perovskita SrTiO_3 , sustituyendo iones de Ti (IV).

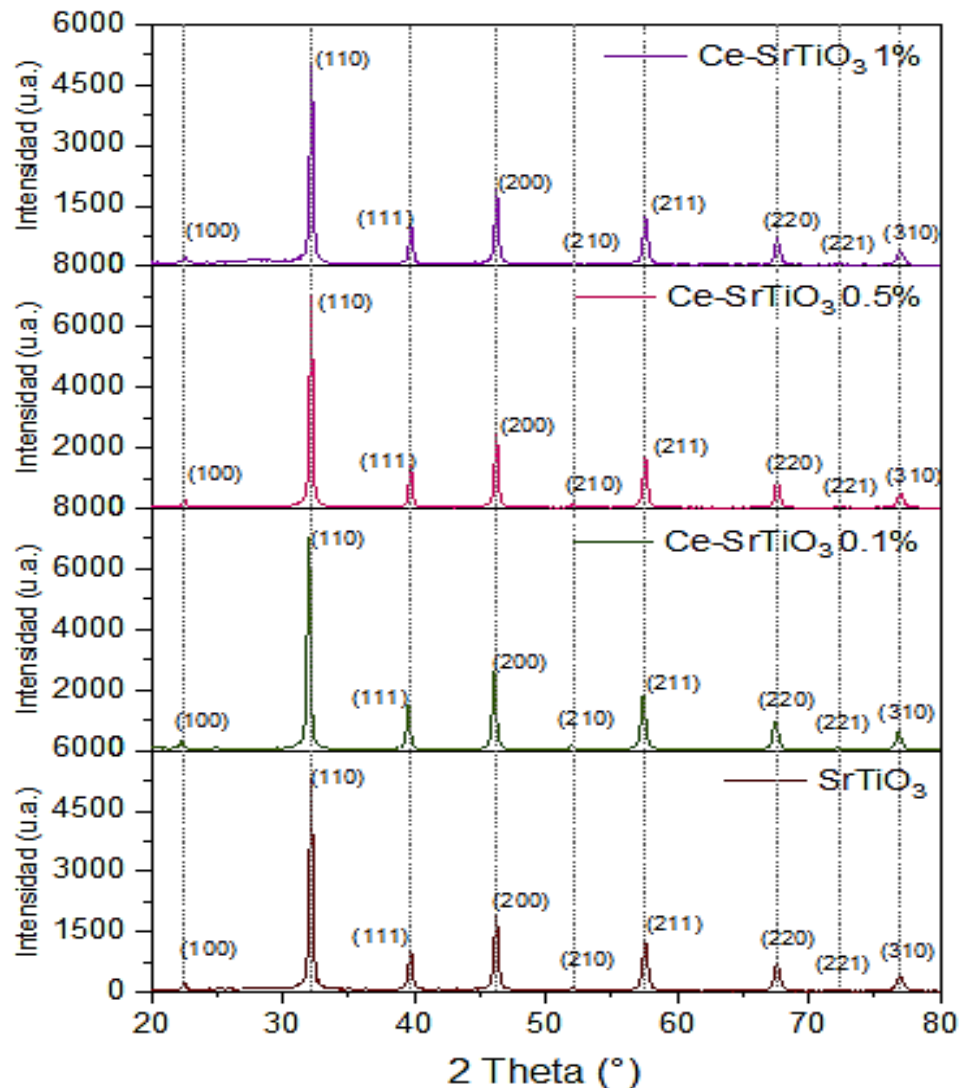


Figura 14. Difractogramas para los fotocatalizadores dopados con iones de Ce(IV), $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$. Imagen de autoría propia.

Además, podemos apreciar claramente que, cuando la perovskita SrTiO_3 es dopada con iones de Ce (IV) a bajas concentraciones ($x = 0.1\%$ y 0.5%), los difractogramas muestran un aumento importante en la intensidad de sus reflexiones características de Bragg, con respecto a las del material SrTiO_3 , lo cual nos indica que los iones de Ce (IV) sí se está incrustando en la estructura interna del material y contribuyendo al ordenamiento cristalino.

Los difractogramas para los fotocatalizadores dopados con iones de Ce (IV) y decorados con nanopartículas de Au ($\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$), se presentan en la **Figura 15**. Para las concentraciones de Ce(IV) de 0.1% y 0.5% , disminuyó mínimamente la intensidad de las reflexiones de Bragg comparado con los difractogramas sin decorado de Au.

Al ser la única variación en los difractogramas, podemos inferir que, la disminución en la intensidad se debe principalmente a la interacción del Ce(IV) con las í de oro en la superficie y por el por el factor de absorción de las mismas, confirmando nuevamente que las nanopartículas de oro no se incrustan en la estructura si no que más bien se mantienen en la superficie del material, tal como se esperaba para lograr generar el efecto plásmónico o resonancia del plasmón superficial del material a causa del efecto Schottky generado por la interacción de los iones del metal noble con los del semiconductor. El difractograma para $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ ($x=1\%$), no presentó cambios con respecto a la perovskita pura.

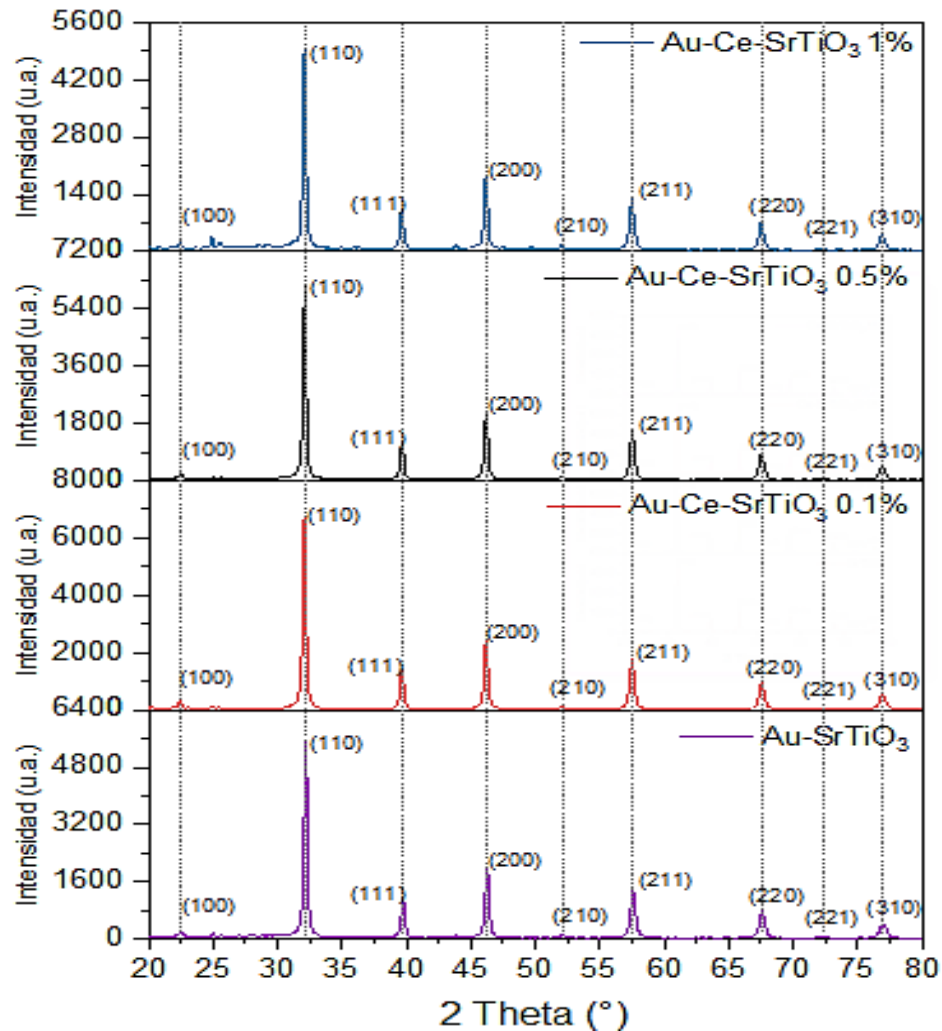


Figura 15. Difractogramas para los fotocatalizadores dopados con iones de Ce (IV) y decorados con nanopartículas de Au (Au- $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$). Imagen de autoría propia.

El tamaño de cristalito de cada muestra se determinó a partir de la ecuación de Williamson Hall, tal ecuación es la siguiente:

$$(\beta) (\cos \theta) = [(K) (\lambda) / (X)] + 4\epsilon (\sin \theta)$$

Donde X corresponde al tamaño de cristalito, K el factor de forma (9.4), λ la longitud de onda, B la anchura a media altura y θ el ángulo de reflexión.

Material	Tamaño de cristalito (nm)
SrTiO_3	36.9
Ce- SrTiO_3 0.1%	30.4
Ce- SrTiO_3 0.5%	32.4
Ce- SrTiO_3 1%	33.7
Au- SrTiO_3	36.5
Au-Ce- SrTiO_3 0.1%	36.6
Au-Ce- SrTiO_3 0.5%	32.9
Au-Ce- SrTiO_3 1%	32.3

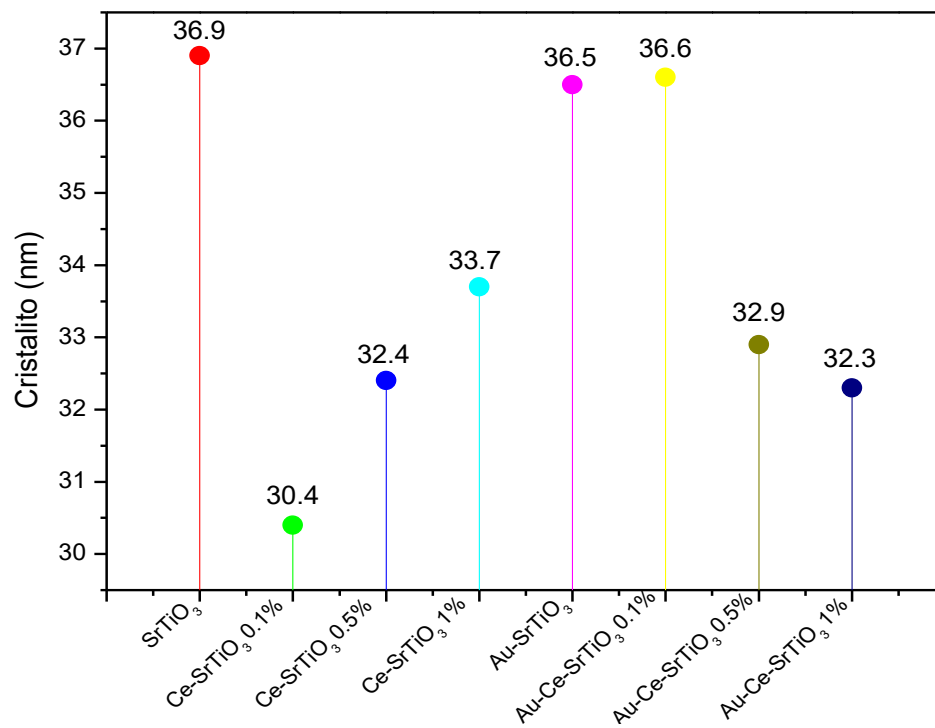


Figura 16. Tamaño de cristalito. Imagen de autoría propia.

El tamaño de cristalito obtenido para cada una de las muestras se observa en la **Figura 16**, donde la muestra de la perovskita pura presentó un tamaño de cristalito de 36.9 nm y el material puro decorado con nanopartículas de Au un tamaño de 36.5 nm.

El tamaño de cristalito para $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ aumentó gradualmente a medida que el %Ce (IV) aumentaba, sin embargo ningún porcentaje alcanzó el tamaño de cristalito de la perovskita pura (36.9 nm). Para el caso de los fotocatalizadores plasmónicos Au- $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ al aumentar el porcentaje de Ce (IV) el tamaño de cristalito disminuía, a pesar de esto los valores se mantuvieron cercanos al de la perovskita pura.

13.1.2 Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis RD)

La determinación del ambiente electrónico de los iones metálicos presentes en el fotocatalizador plasmónico, se realizó mediante espectroscopía UV-vis. Los espectros se registraron en el rango 200-700 nm a temperatura ambiente, haciendo uso de un espectrómetro CARY 5000 de la marca VARIAN. Se determinó el band gap para todos los materiales (SrTiO_3 , Au-SrTiO_3 , $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$), utilizando el método de análisis numérico de mínimos cuadrados (**Ver ANEXO I**), para representar en un gráfico el producto cuadrado del coeficiente de absorción y la energía $(\alpha E)^2$ vs la energía E , $((\alpha E)^2 \text{ vs } E)$. En la **Figura 17** se presentan los espectros de absorción para la perovskita SrTiO_3 nativa y dopada con iones de Ce^{4+} , a diferentes porcentajes molares 0.1, 0.5 y 1.0 % M.

El espectro del fotocatalizador SrTiO_3 , presenta una primera banda intensa centrada cerca de 256 nm. De acuerdo con la literatura [84] [85] [86] [87] esta banda corresponde a la transición de transferencia de carga, que se caracteriza por especies aisladas de titanio en coordinación tetraédrica, correspondientes al catión de Ti^{4+} .

Los espectros de los fotocatalizadores dopados con iones de Ce^{4+} son similares al espectro del fotocatalizador SrTiO_3 nativo, con la única diferencia que manifiestan una absorción en la región visible, que se incrementa con el contenido de iones de Ce (IV). Este resultado, muy probablemente indica que los iones de Ce^{4+} se están incorporando en la red cristalina del SrTiO_3 nativo, de manera sustitucional, provocando una disminución de su band gap.

Por ello, es probable que los materiales con mayor porcentaje de iones dopantes tengan una actividad fotocatalítica mejor por la presencia de absorción en el intervalo visible.

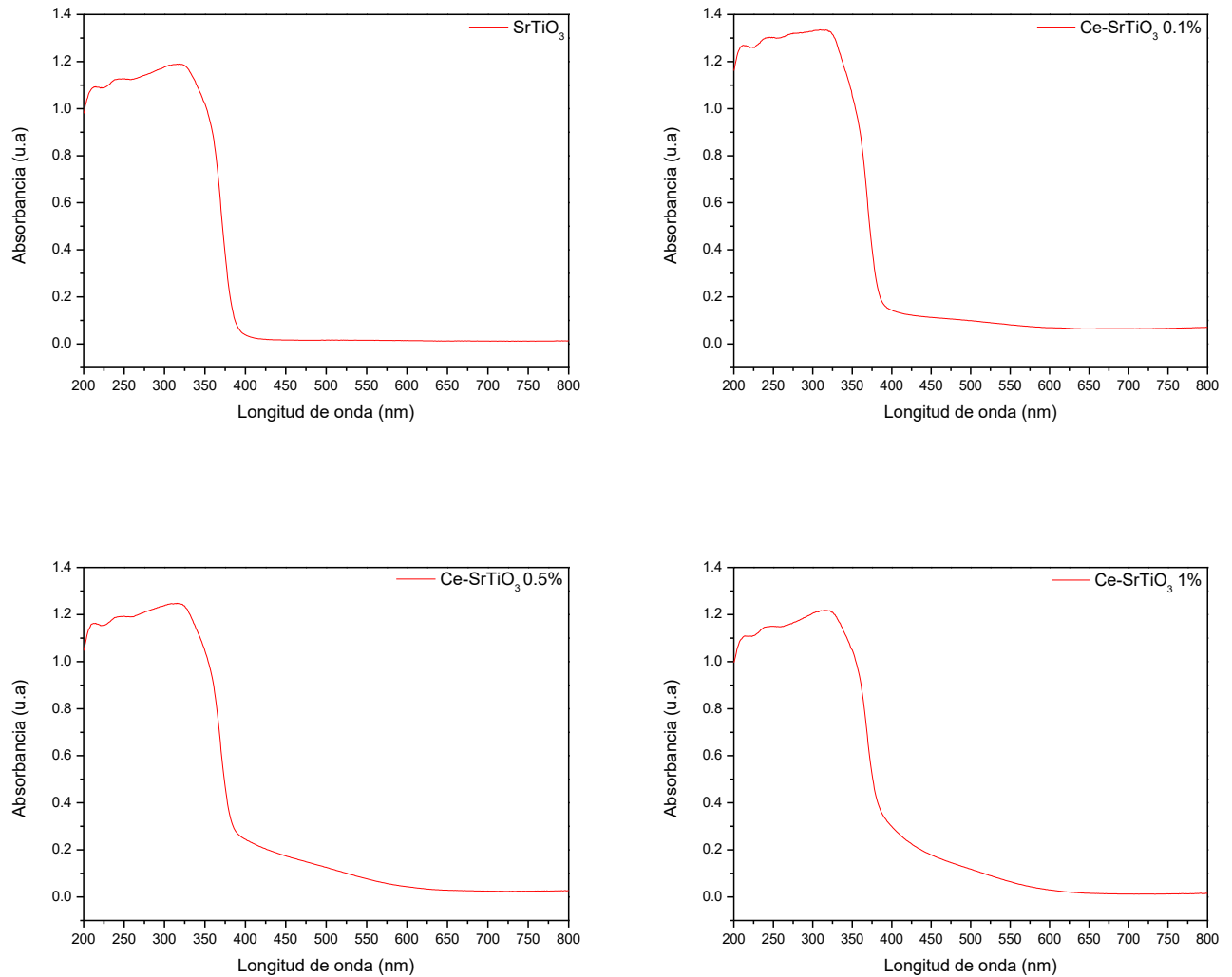


Figura 17. Espectros Uv-vis para los materiales: SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ (0.1%, 0.5%, 1%). Imagen de autoría propia.

En la **Figura 18** se exhiben los espectros de los fotocatalizadores plasmónicos (Au-SrTiO_3 y $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$). Los espectros son similares a la de los fotocatalizadores sin decorar con NPs Au (SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$), sin embargo, presentan una banda de absorción adicional, alrededor de los 550 nm, esto indica

que los materiales están absorbiendo en el intervalo visible debido a la resonancia del plasmón superficial (LSPR) ocasionado por la presencia de las NPs Au.

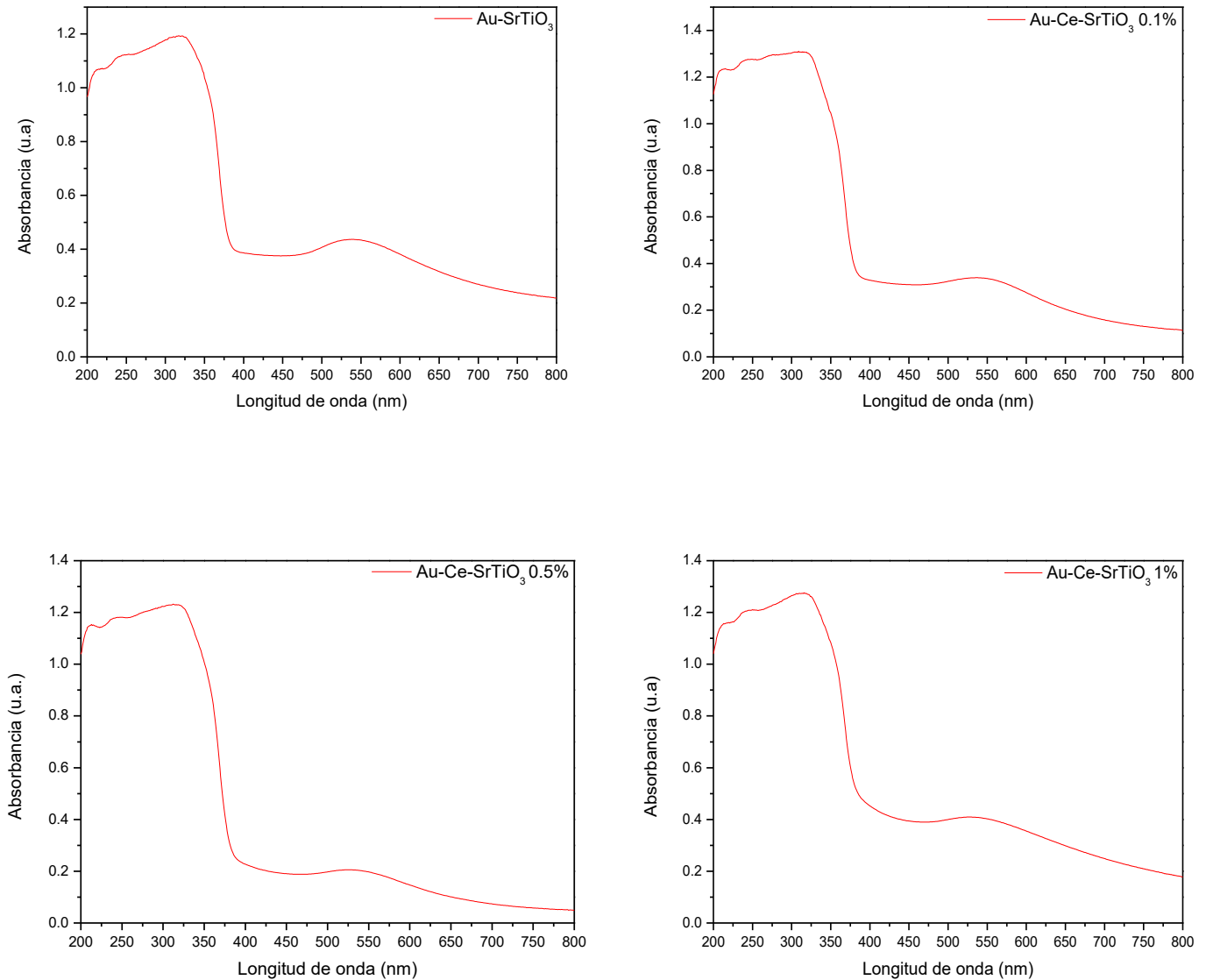


Figura 18. Espectros Uv-vis para los materiales: Au-SrTiO₃ y Au- Sr_(1-x)Ce_xTiO₃ (0.1%, 0.5%, 1%). Imagen de autoría propia.

Los anchos de banda prohibidos calculados para todas las muestras se presentan en la **Figura 19**. El fotocatalizador SrTiO_3 presentó un ancho de banda prohibida de 3.112 eV, región localizada en el espectro ultravioleta con longitud de onda de aproximadamente 398 nm.

Los materiales dopados con iones de Ce^{4+} presentaron un cambio considerable en el ancho de banda prohibida, se observa que disminuye al aumentar el dopaje con iones de Ce^{4+} . Se obtuvieron anchos de banda prohibida con valores de 3.042, 3.030 y 2.951 eV que corresponden a una longitud de onda de aproximadamente 362, 409 y 592 nm respectivamente; los valores demuestran que los fotocatalizadores sintetizados sí se activan en la región visible del espectro, beneficiando así la actividad fotocatalítica de los materiales aprovechando mejor el espectro de la luz solar.

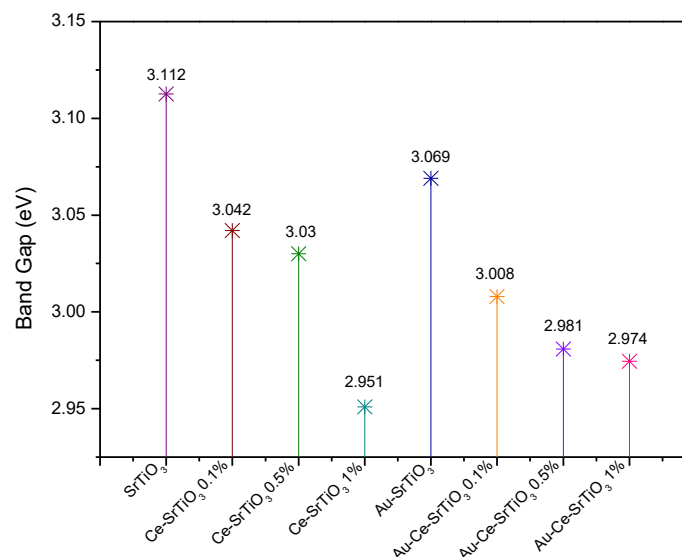


Figura 19. Energía de Band Gap obtenida a partir de diagramas de Tauc para los materiales SrTiO_3 , Au-SrTiO_3 , $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$. Imagen de autoría propia.

En la misma **Figura 19** se exhiben los anchos de banda prohibidos de los fotocatalizadores dopados con NPsAu, los cuales disminuyen ligeramente en comparación con los fotocatalizadores sin decorar con NPsAu. Este comportamiento, se puede deber a la presencia del plasmón superficial, que afecta ligeramente la curva de absorción de los fotocatalizadores.

13.1.3 Espectroscopía micro Raman

La espectroscopía micro Raman se utilizó para conocer los modos de vibración de los enlaces presentes en cada una de las muestras, SrTiO_3 , Au-SrTiO_3 , $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$. Para esta caracterización se usó un microespectrómetro modelo Dilor Labram, con un láser He-Ne de 20 mW que emite a 632.8 nm, y un filtro holográfico SuperNotch- Plus de Kaiser Optical Systems, Inc.

Es bien conocido que la fase de SrTiO_3 corresponde al grupo espacial Pm3m. Su espectro está dominado por dos bandas Raman fuertes y anchas de segundo orden a $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ y $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ de acuerdo con la literatura [83]. En la **Figura 20** se pueden observar los modos vibracionales correspondientes al grupo espacial Pm3m de SrTiO_3 .

E_g	3.17 eV				
Modo vibracional	TO ₁	TO ₂	TO ₃	TO ₄	LO ₄
Desplazamiento Raman (cm^{-1})	109	178	279	546	801

Figura 20. Modos vibracionales correspondientes al grupo espacial Pm3m de SrTiO_3 . Imagen de autoría propia.

En la **Figura 21** se presentan los espectros micro-Raman para los fotocatalizadores de SrTiO_3 nativo y los dopados con iones de Ce^{4+} ($\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$). En el espectro del SrTiO_3 nativo se exhiben bandas bien definidas en 109.00, 178.00, 279.00,

546.00 y 801.00 cm^{-1} , que se asignan a la perovskita SrTiO_3 en su grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [83].

Los espectros de los fotocatalizadores dopados con iones de Ce (IV) continúan exhibiendo los modos vibracionales característicos de la perovskita SrTiO_3 , sin que se presenten nuevos modos vibracionales. Además, las posiciones y las intensidades de las bandas correspondientes a los modos vibracionales, tanto para el SrTiO_3 nativo como para los dopados con iones de Ce (IV), no sufren cambios apreciables, confirmando al igual que con los resultados de difracción de Rayos-X, que sustitución de iones de Sr^{2+} por iones de Ce^{4+} , no modifica la estructura del material.

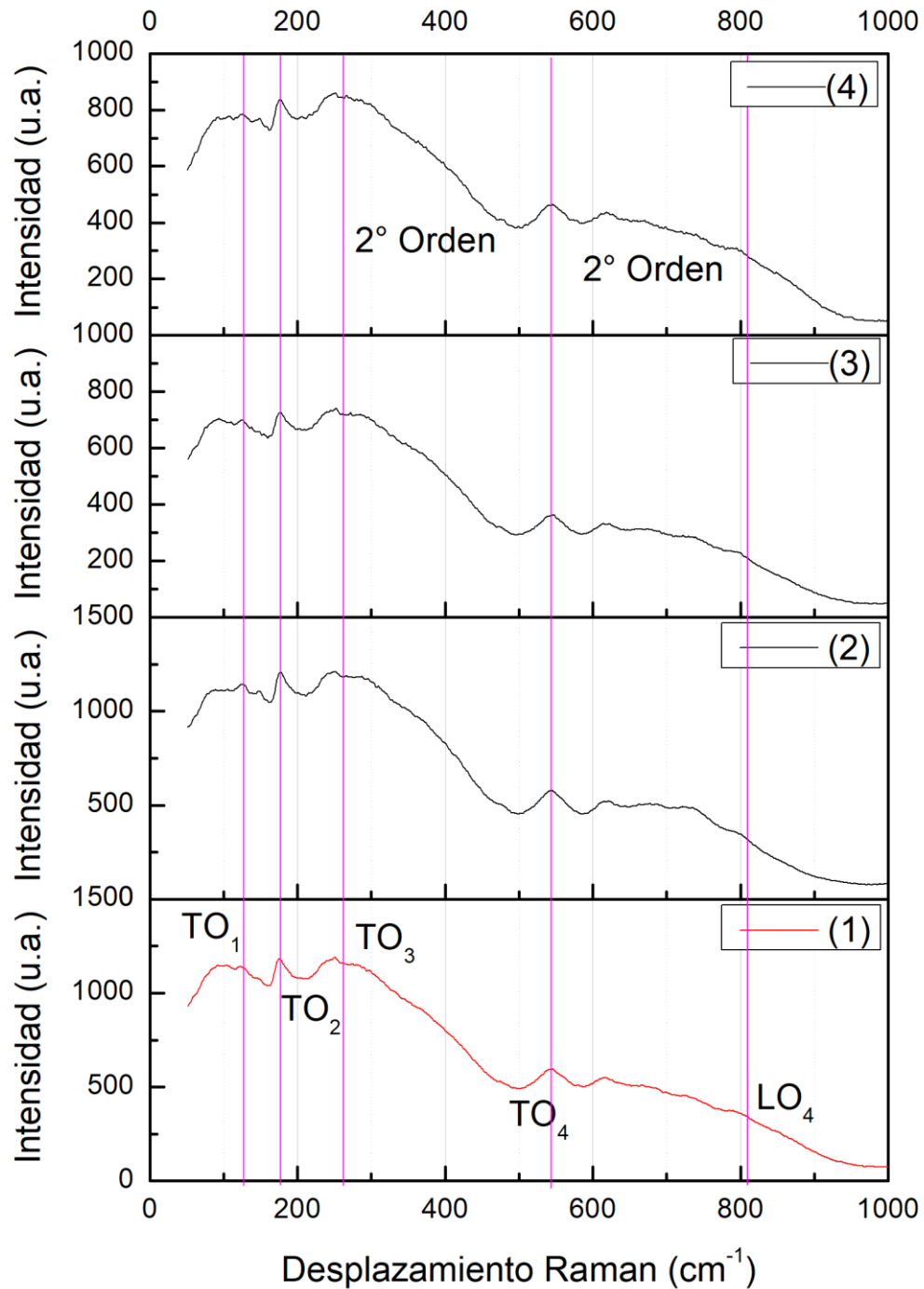


Figura 21. Espectros micro-Raman para los materiales: SrTiO₃ **(1)**; Sr_(1-x)Ce_xTiO₃, donde x= 0.1% **(2)**, 0.5% **(3)**, 1% **(4)**. Imagen de autoría propia.

Los espectros de micro-Raman de los fotocatalizadores plasmónicos (Au-SrTiO_3 , y $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$), se exhiben en la **Figura 22** y a manera de comparación, se adiciona el espectro de la perovskita SrTiO_3 nativa.

Se logran apreciar claramente, que las bandas en 109.00, 145.00, 178.00, 279.00, 546.00 y 801.00 cm^{-1} están bien definidas, característica de la perovskita SrTiO_3 del grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Es de suma importancia mencionar que al no observar las bandas características del Au en los espectros, se puede inferir una probable alta dispersión de las nanopartículas de Au, tanto en el SrTiO_3 como en $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}_3$. El resultado, también podría indicar una interacción mutua entre las AuNPs y los fotocatalizadores (SrTiO_3 y $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$), y que las nanoestructuras se encuentran altamente dispersas, decorando la superficie de las partículas de las perovskitas. Estos resultados confirman los obtenidos en la caracterización por difracción de Rayos-X.

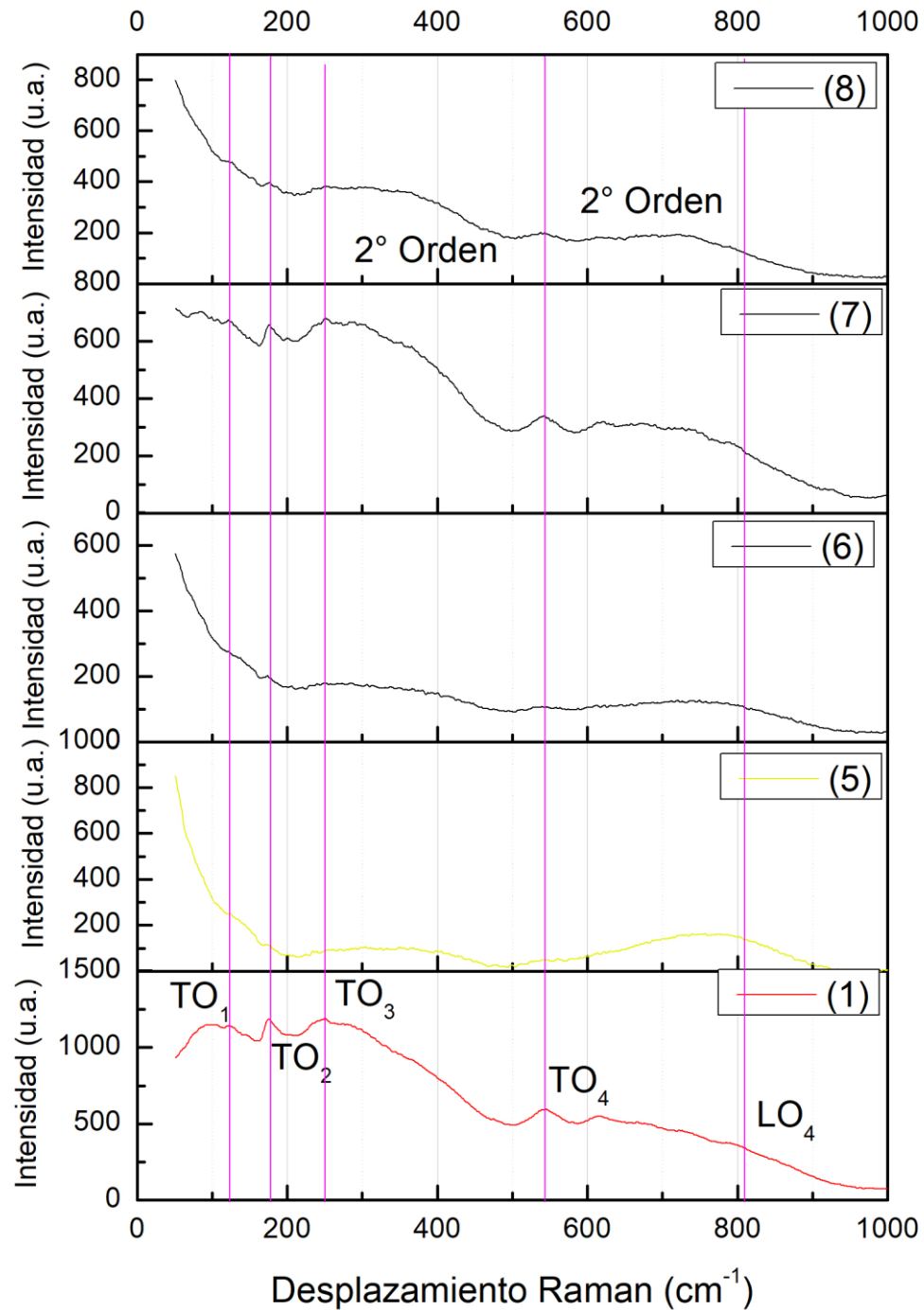


Figura 22. Espectros micro-Raman para los materiales: SrTiO_3 (1); Au-SrTiO_3 (5); $\text{Au-Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, donde $x = 0.1\%$ (6), 0.5% (7), 1% (8). Imagen de autoría propia.

13.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la **Figura 23** se presentan las imágenes obtenidas por HRSEM para el fotocatalizador $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$, a dos escalas diferentes, a $1\ \mu\text{m}$ y a $500\ \text{nm}$.

En las dos imágenes, se aprecian partículas con morfología cuasi-esférica, de un tamaño aproximado entre $50\text{-}60\ \text{nm}$, creando agregados de mayor tamaño ($1\text{-}2\ \mu\text{m}$). Esto genera una gran cantidad de huecos o espacios pequeños formados entre las partículas y espacios grandes entre los agregados de partículas, dotando a los materiales con una gran porosidad textural, lo que permitirá una mejora en la difusión de los reactivos a través de sus superficies.

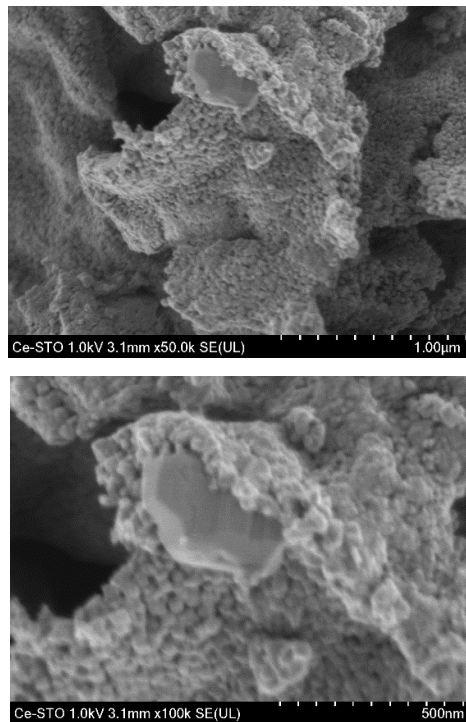


Figura 23. Imágenes de HRSEM para el fotocatalizador $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$, a dos escalas diferentes. Imagen de autoría propia.

Las imágenes de HRSEM para el fotocatalizador plasmónico NPsAu- $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$ se presentan en la **Figura 24**, a dos ampliaciones diferentes ($1\ \mu\text{m}$ y $200\ \text{nm}$).

En la imagen de la escala a $1\ \mu\text{m}$, podemos observar una cantidad importante de puntos blancos con alta intensidad, que corresponden a las NPsAu, que presentan una forma esférica. Las cuales se encuentran altamente dispersas, decorando la superficie externa del fotocatalizador $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$.

De la imagen a una escala de $200\ \text{nm}$, podemos destacar que las NPsAu poseen un diámetro entre $20\text{-}25\ \text{nm}$.

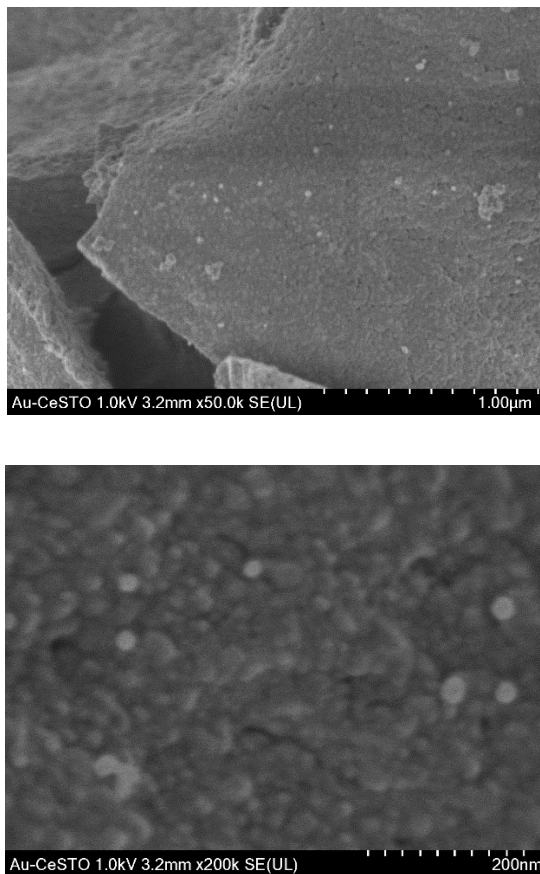


Figura 24. Imágenes de HRSEM para el fotocatalizador plasmónico NPsAu- $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$, a dos escalas diferentes. Imagen de autoría propia.

14. Conclusiones

Las metodologías experimentales utilizadas en este estudio permitieron:

La obtención exitosa de la perovskita SrTiO_3 nativa, en el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 35-0734. La incorporación (dopado) exitosa de los iones de Ce^{4+} en la red cristalina de la perovskita SrTiO_3 nativa, sustituyendo iones de Sr^{2+} , sin ocasionar alteraciones en su estructura cristalina. La dispersión exitosa de NPsAu en la superficie de la perovskita SrTiO_3 nativa y de las dopadas con iones de Ce^{4+} .

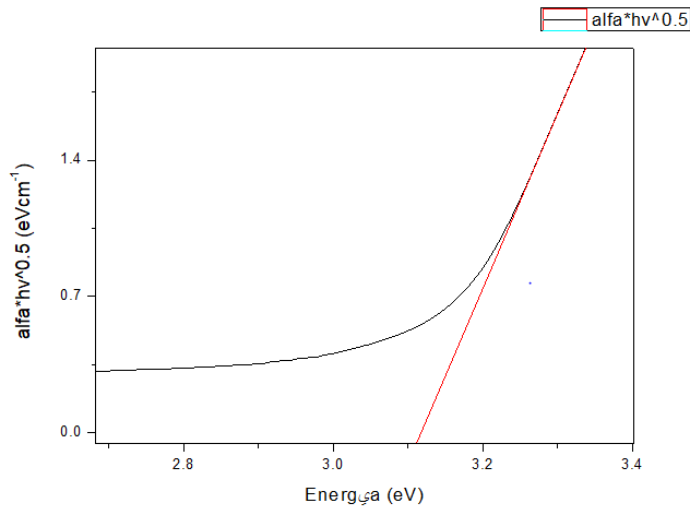
El presente trabajo demostró que al realizar la sustitución de iones de Sr^{2+} por iones de Ce^{4+} , se logra disminuir el ancho de banda prohibido de la perovskita SrTiO_3 nativa, que va de 3.11 eV (para SrTiO_3) a 2.95 eV ($\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{TiO}_3$), convirtiéndolo en un material de gran interés para aplicaciones en fotocatalisis.

Al incorporar nanopartículas de Au en el SrTiO_3 , no se alteró la disposición espacial de la estructura cristalina de la perovskita nativa SrTiO_3 , como se esperaba debido a la alta estabilidad que le proporciona su estructura cristalina; además no se observó un cambio en el ancho de banda prohibida al incorporar las NPsAu, lo que sugiere que la NPsAu se encuentran en la superficie de SrTiO_3 y no en su estructura cristalina.

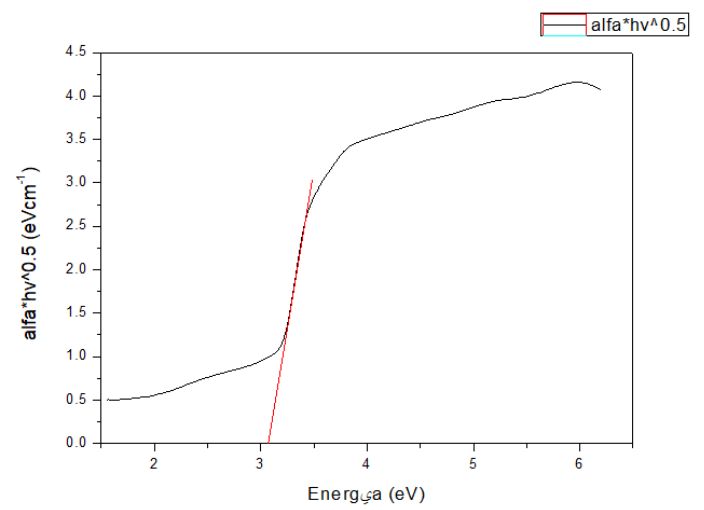
De igual forma se demostró que las perovskitas presentan una morfología de nanopartícula cuasi-esféricas, permitiéndole formar agregados de mayor tamaño que generan cavidades que promoverán una mejor difusión de reactivos a través de sus superficies. También se demostró que las NPsAu están altamente dispersas en la superficie de las perovskitas, garantizando la formación del plasmón superficial y en consecuencia una sinergia entre el semiconductor y las NPsAu.

15. ANEXO I

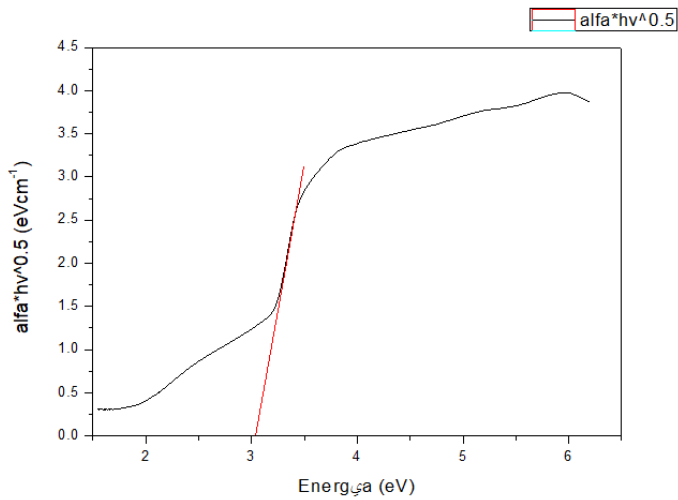
Gráficas correspondientes al cálculo de band gap.



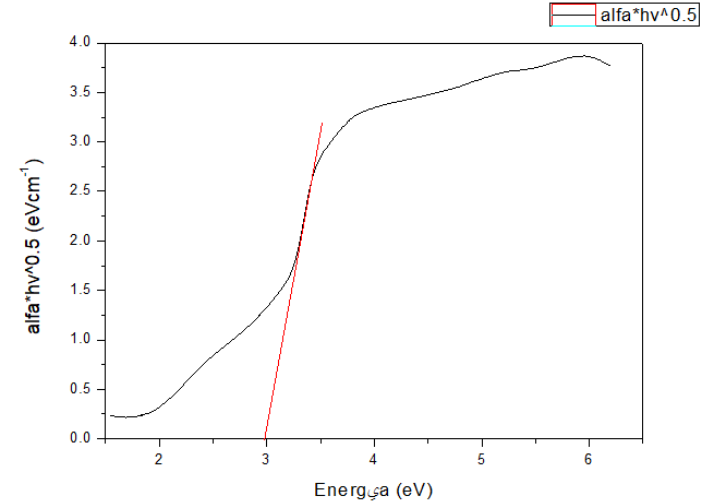
1. SrTiO₃



2. Ce-SrTiO₃ 0.1%

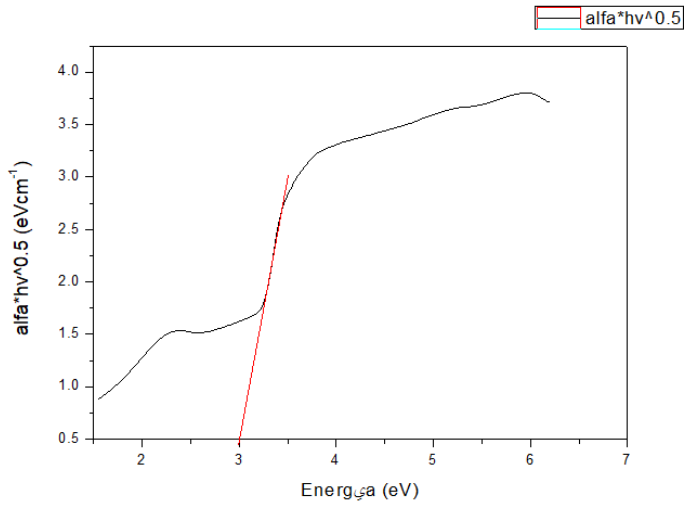


3. Ce-SrTiO₃ 0.5%

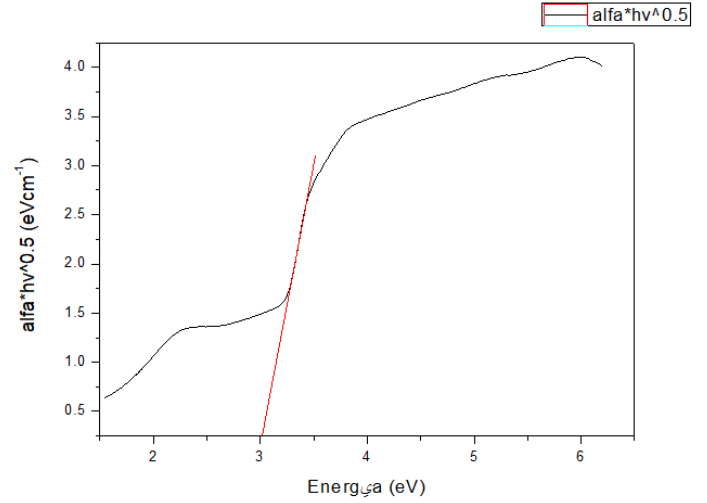


4. Ce-SrTiO₃ 1%

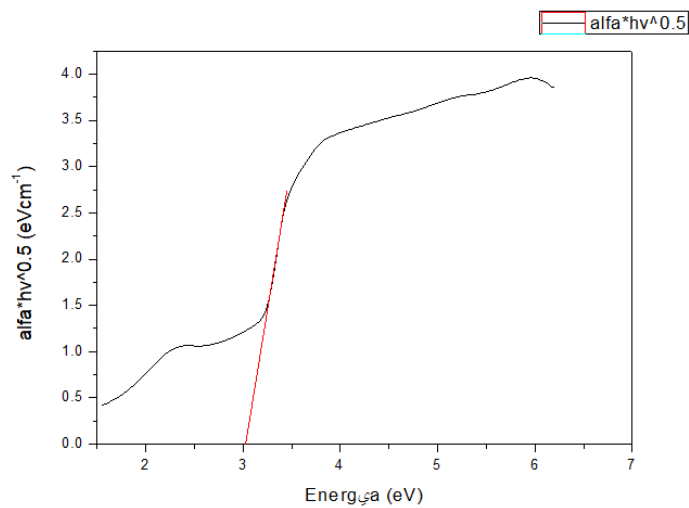
Imágenes de autoría propia.



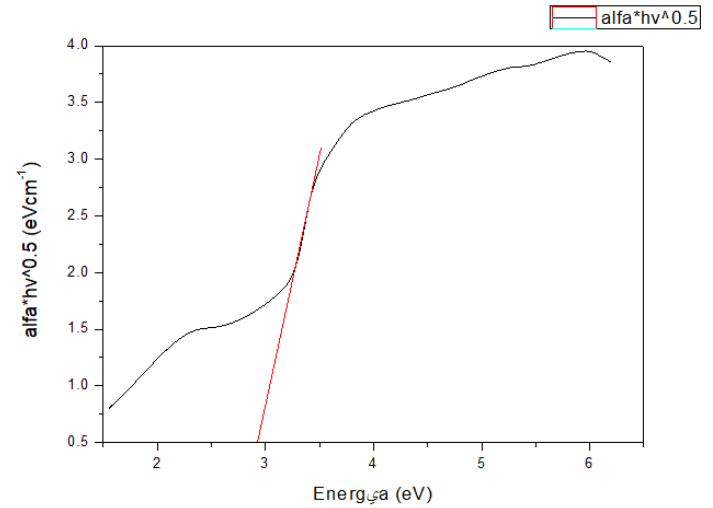
5. Au-SrTiO₃



6. Au-Ce-SrTiO₃ 0.1%



7. Au-Ce-SrTiO₃ 0.5%



8. Au-Ce-SrTiO₃ 1%

Imágenes de autoría propia.

16. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ollis D F and Al-Ekabi H (ed). (1993). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (Amsterdam: Elsevier).
- [2] Hashimoto K, Irie H and Fujishima A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects Japan. J. Appl. Phys. 44 8269.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W and Bahnemannt D W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis Chem. Rev. 95 69.
- [4] Herrmann J-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants Catal. Today 53 115.
- [5] Chen H M, Chen C K, Liu R S, Wu C C, Chang W S, Chen K H, Chan T S, Lee J-F and Tsai D P. (2011). A new approach to solar hydrogen production: a ZnO–ZnS solid solution nanowire array photoanode Adv. Energy Mater. 1 742.
- [6] Chen H M, Chen C K, Lin C C, Liu R S, Yang H S, Chang W S, Chen K H, Chan T S, Lee J-F and Tsai D P. (2011). Multi-bandgap-sensitized ZnO nanorod photoelectrode arrays for water splitting: an X-ray absorption spectroscopy approach for the electronic evolution under solar illumination J. Phys. Chem. C 115 21971.
- [7] Wu J C S, Wu T-H, Chu T, Huang H and Tsai D P. (2008). Application of optical-fiber photoreactor for CO₂ photocatalytic reduction Top. Catal. 47 131.
- [8] Kuo L-C, Chen Y L, Tseng M L, Huang H J and Tsai D P. (2012). Novel plasmonic photocatalytic optical disc reactor, unpublished.
- [9] Wang P, Huang B, Dai Y and Whangbo M-H. (2012). Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles Phys. Chem. Chem. Phys. 14 9813.

- [10]Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, Tominaga J, Murakami H, Ohki Y, Yoshida N and Watanabe T. (2008). A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide J. Am. Chem. Soc. 130 1676.
- [11]Wang Z, Liu J and Chen W. (2012). Plasmonic Ag/AgBr nanohybrid: synergistic effect of SPR with photographic sensitivity for enhanced photocatalytic activity and stability Dalton Trans. 41 4866.
- [12]Jiang J, Li H and Zhang L. (2012). New insight into daylight photocatalysis of AgBr@Ag: synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis Chem. Eur. J. 18 6360.
- [13]Zhang N, Liu S and Xu Y-J. (2012). Recent progress on metal core@semiconductor shell nanocomposites as a promising type of photocatalyst Nanoscale 4 2227.
- [14]Linic S, Christopher P and Ingram D B. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy Nature Mater. 10 911.
- [15]Chen J-J, Wu J C S, Wu P C, Tsai D P. (2011). Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting J. Phys. Chem. C 115 210.
- [16]Lombardi J R and Birke R L. (2008). A unified approach to surface-enhanced Raman spectroscopy J. Phys. Chem. C 112 5605.
- [17]Maier S A. (2007). Plasmonics: fundamentals and Applications (Berlin: Springer).
- [18]Schasfoort R B M and Tudos A J. (2008). Handbook of Surface Plasmon Resonance (Cambridge: RSC publishing).
- [19]Kelly K L, Coronado E, Zhao L L and Schatz G C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment J. Phys. Chem. B 107 668.

- [20] Thomann I, Pinaud B A, Chen Z, Clemens B M, Jaramillo T F and Brongersma M L. (2011). Plasmon enhanced solar-to-fuel energy conversion Nano Lett. 11 344.
- [21] Zhdanov V P, Hagglund C and Kasemo B. (2005). Relaxation of plasmons in nm-sized metal particles located on or embedded in an amorphous semiconductor Surf. Sci. 599 L372.
- [22] Bohren C F and Huffman D R. (1983). Absorption and Scattering of Light by Small Particles (New York: Wiley).
- [23] Kreibig U and Vollmer M. (1995). Optical Properties of Metal Clusters (Berlin: Springer).
- [24] Langhammer C, Yuan Z, Zoric I and Kasemo B. (2006). Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures Nano Lett. 6 833.
- [25] Torimoto T, Horibe H, Kameyama T, Okazaki K, Ikeda S, Matsumura M, Ishikawa A and Ishihara H. (2011). Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold particles J. Phys. Chem. Lett. 2 2057.
- [26] Wu Z-C, Zhang Y, Tao T-X, Zhang L and Fong H. (2010). Silver nanoparticles on amidoxime fibers for photo-catalytic degradation of organic dyes in waste water Appl. Surf. Sci. 257 1092.
- [27] Sun S, Wang W, Zhang L, Shang M and Wang L. (2009). Ag@C core/shell nanocomposite as a highly efficient plasmonic photocatalyst Catal. Commun. 11 290.
- [28] Christopher P, Xin H and Linic S. (2011). Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures Nature Chem. 3 467.
- [29] Cambio Climático. Oceana Europe. <https://europe.oceana.org/es/cambio-climatico>.
- [30] Teh, Yee Wen and Chee, Michell K. T. and Kong, Xin Ying and Yong, Siek-Ting and Chai, Siang-Piao. (2020). An insight into perovskite-based

- photocatalysts for artificial photosynthesis. *Sustainable Energy Fuels*. Volume 4, Issue 3. <http://dx.doi.org/10.1039/C9SE00526A>.
- [31] M. A. Loi and J. C. Hummelen, *Nat. Mater.* (2013). 12, 1087.
- [32] John Wiley & Sons. (2016). R. J. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationships*.
- [33] X. Liu and K. Sohlberg, (2014). *Theoretical Calculations on Layered Perovskites: Implications for Photocatalysis*.
- [34] B. Zhang, D. Zhang, Z. Xi, P. Wang, X. Pu, X. Shao and S. Yao, *Sep.* (2017). *Purif. Technol.* 178, 130–137.
- [35] B. Song, X. Wang, C. Xin, L. Zhang, B. Song, Y. Zhang, Y. Wang, J. Wang, Z. Liu, Y. Sui and J. Tang, *J.* (2017). *Alloys Compd.* 703, 67–72.
- [36] B. M. Pirzada, Pushpendra, R. K. Kunchala and B. S. Naidu. (2019). *ACS Omega*. 4, 2618–2629. 86
- [37] N. Bagvand, S. Sharifnia and E. Karamian, *Korean J. Chem. Eng.* (2018). 35, 1735–1740. 87
- [38] E. Karamian and S. Sharifnia, *J. Mater. Sci. Eng.* (2018). 238–239, 142–148.
- [39] Johnsson, M., & Lemmens, P. (2005). *Crystallography and chemistry of perovskites*.
- [40] Bednorz, J.G. and Muller, K.A. (1984). Strontium calcium titanate “ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3)$ ”: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness. *Physical Review Letters*, 52, 2289–2292.
- [41] Bersuker, I. (2006). *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press.
- [42] E. Teller, in R. Englman, *The Jahn–Teller Effect in Molecules and Crystals*, London, Wiley, 1972 (Foreword); *Electron–Phonon Dynamics and Jahn–Teller Effects*, Eds. G. Bevilacqua, L. Martinelli, and N. Terzi, Singapore, World Scientific, 1999, p. 1; and in *Vibronic Interactions: Jahn–Teller Effect in Crystals and Molecules*, Eds. M. D. Kaplan and G. O. Zimmerman, NATO Science Series II, Vol. 39, Dordrecht, Kluwer, 2001, p. 1

- [43] Lemmens, P. and Millet, P. (2004). Spin – orbit – topology, a triptych. In Quantum Magnetism – Lecture Notes in Physics, Schollwock, U., Richter, J., Farell, B. " J.J. and Bishop, R.F. (Eds.), Springer-Verlag: Heidelberg
- [44] Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162, 665–686.
- [45] Manfred Fiebig. (2005). Revival of the Magnetoelectric Effect. *J. Phys. Appl. Phys.* 38 (8), R123.
- [46] Hashimoto K, Irie H and Fujishima. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects Japan. *J. Appl. Phys.* 44 8269
- [47] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W and Bahnemann D W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis *Chem. Rev.* 95 69.
- [48] Herrmann J-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants *Catal. Today* 53 115.
- [49] Ollis D F and Al-Ekabi H (ed). (1993). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (Amsterdam: Elsevier).
- [50] Hernandez-Alonso M D, Hungria A B, Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Coronado J M, Conesa J C, Soria J. (2004). EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation. *Appl. Catal., B: Environ.* 50: 167.
- [51] Robinson J R, Carroll P J, Walsh P J, Schelter E J. (2012). The impact of ligand reorganization on cerium(III) oxidation chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51: 10159.
- [52] Castano C E, O'Keefe M J, Fahrenholtz W G. (2013). Photo-assisted reduction in nanostructured cerium-based coatings. *Scripta Mater.* 69: 489.
- [53] V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, J. I. Yun, C. M. Marquardt and T. Fanghänel, (2007). *Radiochim. Acta.* 95, 193–207.

- [54] V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M. A. Denecke and J.-I. Kim. (2002). *Radiochim. Acta.* 90, 485–494.
- [55] V. Neck, J. I. Kim, B. S. Seidel, C. M. Marquardt, K. Dardenne, M. P. Jensen and W. Hauser. (2001). *Radiochim. Acta.* 89, 439–446.
- [56] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, T. Fanghänel and J.-I. Kim. (2003). *Radiochim. Acta.* 91, 253–262.
- [57] M. Altmaier, V. Neck and T. Fanghänel, *Radiochim. Acta*, 2004, 92, 537–543.
- [58] Jori, N., Ferreyra, L. L., & Capparelli, A. L. (2017). Actínidos y más allá. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/120819>
- [59] Marsac, R., Réal, F., Banik, N. L., Pédrot, M., Pourret, O., & Vallet, V. (2017b). Aqueous Chemistry of CE(IV): Estimations using actinide analogues. *Dalton Transactions*, 46(39), 13553-13561. <https://doi.org/10.1039/c7dt02251d>
- [60] Xie, Taiping, Yuan Wang, Chenglun Liu, and Longjun Xu. (2018). "New Insights into Sensitization Mechanism of the Doped Ce (IV) into Strontium Titanate" *Materials* 11, no. 4: 646. <https://doi.org/10.3390/ma11040646>
- [61] Adel, M.F.; Ahmed, A.I.; Ibrahim, A.; Bouzid, H.; Al-Sayari, S.A. (2013). Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 229, 225–233.
- [62] Piña-Pérez, Y.; Tzompantzi-Morales, F.; Pérez-Hernández, R.; Arroyo-Murillo, R.; Acevedo-Peña, P.; Gómez-Romero, R. (2017). Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light. *Fuel*, 198, 11–21.
- [63] Bharatvaj, J.; Preethi, V.; Kanmani, S. (2018). Hydrogen production from sulphide wastewater using Ce³⁺ TiO₂ photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 3935–3945.
- [64] Xuming Zhang and Yu Lim Chen and Ru-Shi Liu and Din Ping Tsai. (2013). Plasmonic photocatalysis. Volume 76, Issue 4. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.

- [65] 1 C. F. Bohren and D. R. Huffman. (1983). Absorption and Scattering of Light by Small Particles Wiley, New York.
- [66] 2 T. R. Jensen, M. L. Duval, K. L. Kelly, A. A. Lazarides, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 103, 9846 1999.
- [67] 3 T. R. Jensen, M. L. Duval, M. Malinski, C. L. Hayes, and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 104, 10549 2000.
- [68] 4 U. Kreibig and M. Vollmer. (1995). Optical Properties of Metal Clusters Springer, Berlin.
- [69] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring. (2002). General Chemistry, 8th ed. Prentice-Hall.
- [70] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. (2008). Inorganic Chemistry, 3rd ed. Pearson, Prentice-Hall.
- [71] R. V. Parish, The Metallic Elements, Harlow-Longman, 1977.
- [72] Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>.
- [73] Kok Hong Tan, Hing Wah Lee, Jhih-Wei Chen, Chang Fu Dee, Burhanuddin Yeop Majlis, Ai Kah Soh, Chung-Lin Wu, Siang-Piao Chai, and Wei Sea Chang. (2017). Self-Assembled Heteroepitaxial AuNPs/SrTiO₃: Influence of AuNPs Size on SrTiO₃ Band Gap Tuning for Visible Light-Driven Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry*, 121 (25), 13487-13495. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02410
- [74] Ortega López Mercedes Yudith, Salinas Gutiérrez Jesús M., Guzmán Velderrain Vanessa, Delgado Vigil Manuel D., López Ortiz Alejandro, Collins-Martínez Virginia. Semiconductores alternos al TiO₂ como fotocatalizadores para la degradación de compuestos orgánicos. 1er Congreso Nacional de Educación, Síntesis y Caracterización de Materiales y Minerales ISBN: 978-607-503-087-6.

- [75] Y. Yu, Z. Lu, Q. Guo, J. Yu, Y. Li, X. Zhang, Y. Cheng, Y. Yao and H. Liu. (2018). Chem. Phys. Lett., 692, 94–101.
- [76] T. Ly, J. Wen and L. D. Marks. (2018). Nano Lett., 18, 5186– 5191.
- [77] Danks, A. E., S. R. Hall, and Z. Schnepp. (2016). The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horizons
- [78] C.L. Peza-Ledesma, L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, J.L.G. Fierro. (2010). Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbón monoxide, Applied Catalysis A: General. Volume 375, Issue 1. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.009>.
- [79] F. Fresno, P. Jana, P. Renones, J. M. Coronado, D. P. Serrano and V. A. de la Pena O'Shea, . (2017). Photochem. Photobiol. Sci., 16, 17–23.
- [80] D. M'oller, M. Decker, J. Zosel and W. Oelßner. (2019). Carbon Dioxide Sensing: Fundamentals, Principles, and Applications, vol. 7.
- [81] Li, H.; Yu, H.; Quan, X.; Chen, S.; Zhao, H. (2015). Improved Photocatalytic Performance of Heterojunction by Controlling the Contact Facet: High Electron Transfer Capacity between TiO₂ and the {110} Facet of BiVO₄ Caused by Suitable Energy Band Alignment. Adv. Funct. Mater. 25, 3074-3080.
- [82] SJ. Tian, Y. Leng, Z. Zhao, Y. Xia, Y. Sang, P. Hao, J. Zhan, M. Li and H. Liu. (2015). Nano Energy, 11, 419–427.
- [83] Da Silva, Luís, Catto, Ariadne, Jr, Waldir, Mesquita, Alexandre, Maia, Lauro, Lopes, Osmando, Li, Maximo, Moreira, Mário, Longo, Elson, Andres, Juan, Mastelaro, Valmor. (2019). Unveiling the Efficiency of Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment for the Preparation of SrTiO₃ Mesocrystals. Physical Chemistry Chemical Physics. DOI: 10.1039/C9CP02893E
- [84] TOPAS 3. (2005). User's manual. BRUKER AXS.
- [85] L. A. G. Efrain Vento-Lujano. (2021). Defect-induced modification of band structure by the insertion of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ in SrTiO₃: A high-performance sunlight-driven photocatalyst. ELSERVIER.