



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Maestría en Ciencias de la Energía**

**Producción de hidrógeno mediante la división de la molécula de agua  
utilizando fotocátalisis plasmónica**

**TESIS**

Como parte de los requisitos para obtener el título de

**Maestría en Ciencias de la Energía**

Presenta:

**Ing. Carlos Daniel Constantino Robles**

Dirigido por:

**Dr. Rufino Nava Mendoza**

Co-Dirigido por:

**Dr. Juan Carlos Durán Álvarez**

Dr. Rufino Nava Mendoza  
Presidente

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez  
Secretario

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández  
Sinodal

Dr. Carlos Martín Cortés Romero  
Sinodal

M. en C. Jessica Hernández Galván  
Sinodal

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

agosto 2024, México

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.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Producción de hidrógeno mediante la división de la molécula de agua  
utilizando fotocatalisis plasmónica**

**TESIS**

Como parte de los requisitos para obtener el título de  
**Maestría en Ciencias de la Energía**

Presenta

**Carlos Daniel Constantino Robles**

Director

**Dr. Rufino Nava Mendoza**

Co-director

**Dr. Juan Carlos Durán Álvarez**

Santiago de Querétaro, Querétaro, agosto 2024.

# **“Producción de hidrógeno mediante la división de la molécula de agua utilizando fotocatalisis plasmónica”.**

Universidad Autónoma de Querétaro Campus Aeropuerto

Maestría en Ciencias de la Energía

Presenta

Carlos Daniel Constantino Robles

Director

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-director

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Vocal

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Suplente 1

Dr. Carlos Martín Cortés Romero

Suplente 2

M. en C. Jessica Hernández Galván

Universidad Autónoma de Querétaro Campus Aeropuerto, Carr. a Chichimequillas S/N, Ejido Bolaños, 76140 Santiago de Querétaro, Qro.

## **ÍNDICE**

I.	RESUMEN .....	1
II.	JUSTIFICACIÓN .....	3
III.	DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	5
IV.	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....	6
1.	Fotocatálisis.....	6
2.	Hidrógeno .....	8
3.	Producción de hidrógeno .....	8
4.	Perovskita.....	11
5.	Titanatos.....	12
6.	Titanato de estroncio (SrTiO <sub>3</sub> ) .....	13
7.	Metales (NPs metálicas) .....	15

8.	Unión Schottky (U-S) .....	16
9.	Fotocatálisis plasmónica (FP) .....	17
10.	Resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR) .....	19
11.	Nanopartículas de oro (El efecto plasmón de superficie) .....	20
V.	HIPÓTESIS .....	22
VI.	OBJETIVOS.....	22
1.	Objetivo general.....	22
2.	Objetivos específicos .....	23
VII.	METODOLOGÍA .....	23
	<i>I-Materiales y métodos</i> .....	23
1.	<i>Preparación de la perovskita titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>)</i> .....	24
2.	<i>Procedimiento para dopar el SrTiO<sub>3</sub> con iones de Ce (IV)</i> .....	24
3.	<i>Decorado de NPs de oro en los fotocatalizadores plasmónicos (Au-SrTiO<sub>3</sub> y Au-Ce<sub>0.06</sub>Sr<sub>0.94</sub>TiO<sub>3</sub>)</i> .....	25
	<i>II- Caracterización de los materiales</i> .....	26
1.	<i>Difracción de rayos X (DRX)</i> .....	26
2.	<i>Espectroscopia micro Raman</i> .....	26
3.	<i>Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis RD)</i> .....	26
4.	<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i> .....	27
	<i>III- Evaluación de las propiedades catalíticas fotoplasmónicas</i> .....	27
VIII.	RESULTADOS.....	27
1.	Difracción de Rayos-X .....	27
2.	Espectroscopía micro-Raman.....	32
3.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el intervalo UV-Vis.....	37

4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	40
5.	Producción de Hidrógeno .....	46
IX.	CONCLUSIONES .....	54
X.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
XI.	ANEXO .....	63

## Índice de tablas

Tabla 1. Características típicas de las principales tecnologías de electrolizadores (Acar et al., 2022).....	10
Tabla 2. Tamaño de cristalito obtenido por Williamson-Hall y parámetros de red .	32
Tabla 3. Modos vibracionales del Ce-SrTiO <sub>3</sub> y SrTiO <sub>3</sub> (Vento-Lujano & González, 2021) .....	33
Tabla 4. Cálculo de ancho de banda prohibida de los materiales por el método de kubelka munk .....	40

## Índice de figuras

Figura 1. Principio de reacción fotocatalítica (H. Ahmad, 2015) .....	8
Figura 2. Celda unitaria Perovskita ABX <sub>3</sub> y b) estructura cristalina de un compuesto de perovskita simple (Teh et al., 2020). .....	12
Figura 3. Potenciales de CB y VB de perovskita ABO <sub>3</sub> y el potencial redox (Teh et al., 2020). .....	13
<i>Figura 4. Diagrama esquemático fotocatalítico del Ce-SrTiO<sub>3</sub> (Xie et al., 2018) ...</i>	<i>14</i>
Figura 5. Espectro UV-vis de algunos metales con una similar geometría (Ahmed et al., 2019) .....	16
Figura 6. Ventajas de los tipos de unión de fotocatalisis plasmónica (Chen YL., et al., 2013) .....	18
Figura 7. Esquema representativo de la oscilación de las NPs metálicas (Sánchez, 2017) .....	19
Figura 8. Las AuNPs. (A) Nanoesferas. (B) Nanocubos. (C) Nanobranquios. (D) Nanorods, (E) Nanorods, (F) Nanorods, (G-J) de tamaño diferente Nanobipirámides (cuadro superior) (Sarfraz & Khan, 2021). .....	21
Figura 9 Diagrama para obtener SrTiO <sub>3</sub> y Ce-SrTiO <sub>3</sub> . (T.A: Temperatura ambiente) .....	25
Figura 10 Diagrama de incorporación de AuNPs por el método de depósito-precipitación .....	26

Figura 11. Difracción de Rayos-X de la Pvskit SrTiO <sub>3</sub> pura, dopada y decorada con NPs de oro.....	29
Figura 12. Difracción de Rayos-X de la Pvski SrTiO <sub>3</sub> pura, dopada y decorada con NPs de oro de 1.5 y 2 mM .....	30
Figura 13. Difractograma ampliado de 4 muestras en el plano (110) .....	31
Figura 14. Espectros micro-Raman de fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos del SrTiO <sub>3</sub> .....	35
Figura 15. Espectros micro-Raman de fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos del Ce-SrTiO <sub>3</sub> .....	36
Figura 16. Espectros de absorción de los fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos.....	38
Figura 17. Determinación del E <sub>g</sub> para cada muestra.....	39
Figura 18. Perovskita SrTiO <sub>3</sub> nativa en polvo y sintetizada por sol-gel.....	41
Figura 19 Catalizadores fotoplasmónicos a una concentración de AuNPs de 1mM .....	42
Figura 20 Catalizadores fotoplasmónicos a una concentración de AuNPs de 1.5mM .....	44
Figura 21 Catalizadores fotoplasmónicos a una concentración de AuNPs de 2mM .....	45
Figura 22 Comparación de la fotólisis del agua con SrTiO <sub>3</sub> .....	46
Figura 23. Grafica representando la producción de hidrógeno del SrTiO <sub>3</sub> y decorado con NPs de oro .....	48
Figura 24. Representación gráfica de la producción de hidrógeno del Ce-SrTiO <sub>3</sub> y decorado con NPs de oro. ....	49
Figura 25. Promedio de velocidad de reacción de los fotocatalizadores fotoplasmónicos SrTiO <sub>3</sub> y SrTiO <sub>3</sub> /Au <sub>x</sub> .....	52
Figura 26. Promedio de velocidad de reacción de los fotocatalizadores fotoplasmónicos Ce-SrTiO <sub>3</sub> y Ce-SrTiO <sub>3</sub> /Au <sub>x</sub> .....	53
Figura 27. Cálculo del E <sub>g</sub> por el método de Kubelka-Munk .....	65



## **Lista de acrónimos.**

<i>SAE. Sistemas de Almacenamiento de Energía</i>	<i>N<sub>2</sub>. Nitrógeno</i>
<i>Pvski. Perovskita</i>	<i>nm. Nanómetro</i>
<i>Au. Oro</i>	<i>AuNPs. Nanopartículas de oro</i>
<i>PH<sub>2</sub>. Producción de Hidrógeno</i>	<i>Pd. Paladio</i>
<i>DFA. División Fotocatalítica del Agua</i>	<i>PEG. Polietilenglicol</i>
<i>BC. Banda de Conducción</i>	<i>e-h. electrón-hueco</i>
<i>Ce. Cerio</i>	<i>Pt. Platino</i>
<i>CO<sub>2</sub>. Dióxido de carbono</i>	<i>PC. Portadores de Carga</i>
<i>Cu. Cobre</i>	<i>SEM. 4. Microscopia Electrónica de Barrido</i>
<i>DP. Depósito-presipitación</i>	<i>Sr. Estroncio</i>
<i>DRX. Difracción de Rayos X</i>	<i>SrNO<sub>3</sub>. Nitrato de estroncio</i>
<i>ES. Energía Solar</i>	<i>Ti. Titanio</i>
<i>GEI. gases de efecto invernadero, gases de efecto invernadero</i>	<i>TiO<sub>2</sub>. Dióxido de Titanio</i>
<i>h. Constante de Planck</i>	<i>titanato de estroncio. SrTiO<sub>3</sub></i>
<i>H<sub>2</sub>. Hidrógeno</i>	<i>TW. Terawatt</i>
<i>H<sub>2</sub>O. Agua</i>	<i>U-S. Unión Schottky</i>
<i>H<sub>2</sub>S. Ácido sulfúrico</i>	<i>UV. Ultravioleta</i>
<i>HAuCl<sub>4</sub>. Ácido cloráurico</i>	<i>UV-Vis. UV-Visible</i>
<i>K. Kelvin</i>	<i>AF. Actividad Fotocatalítica</i>
<i>kg. Kilogramo</i>	<i>VR. Velocidad de Reacción</i>
<i>ELO. Espectro de Longitud de Onda</i>	<i>BV. Banda de Valencia</i>
<i>TPC. Transferencia de portadores de Carga</i>	<i>LSPR. Resonancia de Plasmón Superficial Localizado</i>
	<i>FH. Fotocatálisis Heterogénea</i>
	<i>RPS. Resonancia de Plasmón Superficial</i>

## **DEDICATORIA**

A mis padres, este logro es un testimonio de su profundo amor y dedicación. Estoy inmensamente agradecido por las lecciones vitales que me han impartido y el constante afecto que siempre me han brindado. Esta tesis representa un homenaje a su legado y a mi admiración perpetua hacia ustedes. Gracias por ser los padres más extraordinarios.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecimientos especiales al CONAHCYT por otorgar la beca de posgrado por medio de la cual pude realizar este tema de investigación.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por las enseñanzas, asesoramiento, paciencia y confianza para la realización de este proyecto.

A la Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández por sus consejos, asesoramientos, su disponibilidad para escuchar mis dudas o sugerencias, además de brindarme un espacio en su familia.

Al Dr. Juan Carlos Duran Álvarez por su guía, enseñanza y sugerencias para mejora de manera profesional.

A todo mi comité sinodal que estuvo en la mayor disposición en apoyarme en todo lo que necesitaba.

A la M. en C Jessica Hernández Galván por todo su apoyo al inicio de la maestría y poder guiarme en todo el proceso de la maestría y brindándome su amistad.

A todos mis compañeros del posgrado, laboratorios por hacer muy ameno el tiempo que pasamos juntos y los buenos momentos compartidos.

## I. RESUMEN

La división fotocatalítica del agua mediante el uso de fotocatalizadores semiconductores ofrece perspectivas prometedoras, ya que algunos materiales semiconductores pueden activar la molécula del agua utilizando energía solar, la cual se considera inagotable, para obtener hidrógeno ( $H_2$ ) que posee una alta densidad energética. En este estudio, se desarrollaron fotocatalizadores plasmónicos, constituidos por la perovskita de  $SrTiO_3$  (fotocatalizador semiconductor) dopada con iones de  $Ce^{4+}$ , en una relación de  $(Ce_{0.6}Sr_{0.94}TiO_3)$  y decorado con nanopartículas de oro ( $AuNPs$ ) a diferentes concentraciones molares de la solución precursora ( $x = 1, 1.5, 2$  mM) para generar las especies ( $SrTiO_3/Au_xNPs$  y  $Ce_{0.6}Sr_{0.94}TiO_3/Au_xNPs$ ). Estos catalizadores fueron evaluados en el proceso de reducción de agua mediante fotocatalisis para generar hidrógeno, utilizando la luz como fuente energética. Los fotocatalizadores plasmónicos se sintetizaron utilizando el método sol-gel para obtener  $SrTiO_3$ , empleando  $C_{12}H_{28}O_4Ti$  y  $Sr(NO_3)_2$  como compuestos precursoras, mientras que los iones  $Ce^{4+}$  se introdujeron a través de nitrato de amonio y cerio (IV). Las nanopartículas de oro ( $Au_xNPs$ ) se integraron en los fotocatalizadores utilizando el método de depósito-precipitación, donde soluciones de  $HAuCl_4$  de diversas concentraciones sirvieron como fuente de Au. La caracterización para evaluar sus propiedades cristalinas, ópticas, electrónicas y morfológicas se llevó a cabo mediante DRX, DRS UV-vis, Raman y TEM. Los resultados obtenidos fueron la disminución del  $E_g$  de la perovskita de 3.17 a 2.5 eV, aproximadamente, asegurando que el fotocatalizador se activa en la región visible del espectroelectromagnético, además en los resultados de UV-Vis se logra apreciar los bordes de absorción de las nanopartículas del oro, para una producción mejorada de hidrógeno. Los fotocatalizadores dopados con  $Ce^{4+}$  y decorados con NPs de oro fueron más activos en la  $PH_2$ , superando a la fotólisis del agua y al  $SrTiO_3$ . La muestra de  $SrTiO_3/Au_xNPs$  con una concentración de Au de 2 mM mostró una mayor conversión hacia la molécula de hidrógeno siendo de  $140.93 \mu molH_2/g$  h. Aunado a lo anterior,

tanto los fotocatalizadores puros, como los dopados con NPs ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x\text{NPs}$  y  $\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}_x\text{NPs}$ ) presentan un efecto sinérgico entre los fotocatalizadores y el plasmón de las NPs de oro.

**Palabras claves:** Hidrógeno, fotocátalisis, plasmón, semiconductor.

## ABSTRACT


Photocatalytic water splitting using semiconductor photocatalysts offers promising prospects, since some semiconductor materials are capable of activating the water molecule using solar energy, an inexhaustible source, to produce hydrogen ( $\text{H}_2$ ) with high energy density. In this study, plasmonic photocatalysts were developed, consisting of  $\text{SrTiO}_3$  perovskite (semiconductor photocatalyst) doped with  $\text{Ce}^{4+}$  ions, in a ratio of  $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3$  and decorated with Au nanoparticles ( $\text{AuNPs}$ ) at different molar concentration ( $x = 1, 1.5, 2 \text{ mM}$ ) to generate the species ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x\text{NPs}$  and  $(\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3/\text{Au}_x\text{NPs})$ ). These catalysts were tested in the photocatalytic water reduction reaction for hydrogen production, using light as the energy source. Plasmonic photocatalysts were prepared to synthesize  $\text{SrTiO}_3$  by the sol-gel method,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  y  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  were used as precursors, while  $\text{Ce}^{4+}$  ions were introduced via ammonium nitrate and cerium(IV). Gold nanoparticles ( $\text{Au}_x\text{NPs}$ ) were integrated into the photocatalysts using the deposition-precipitation (DP) method, where  $\text{HauCl}_4$  solutions of various concentrations served as Au source. The characterization of the materials to evaluate their crystalline, optical, electronic and morphological properties was carried out by XRD, DRS UV-vis, Raman spectroscopy and TEM. The results showed a reduction in the bandgap of the perovskite from approximately 3.17 to 2.5 eV, ensuring that the photocatalyst is activated in the visible range of the electromagnetic spectrum. Additionally, the absorption edge caused by the gold nanoparticles could be observed, leading to enhanced hydrogen production. The photocatalysts doped with  $\text{Ce}^{4+}$  and decorated

with AuNPs were more active in hydrogen production, surpassing photolysis and SrTiO<sub>3</sub>. The SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>NPs sample with an Au concentration of 2 mM showed a higher conversion towards hydrogen molecule, being 140.93 μmolH<sub>2</sub>/g h. In addition to this, both the pure photocatalysts and those doped with NPs (SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>NPs and Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>NPs) exhibited a synergistic effect between the photocatalysts and the plasmon of the gold NPs.

**Keywords:** Hydrogen, photocatalysis, plasmon, semiconductor.

### **DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE**

Yo Carlos Daniel Constantino Robles, estudiante de la Maestría en Ciencias de la Energía en la Universidad Autónoma de Querétaro, declaro bajo juramento que la tesis titulada “Producción de hidrógeno mediante la división de la molécula de agua utilizando fotocatalisis plasmónica”. es un trabajo original realizado por mí y que ha sido elaborado siguiendo los estándares académicos y éticos establecidos por la Universidad Autónoma de Querétaro. La tesis presentada es el resultado de mi propio esfuerzo y dedicación, y no contiene material plagiado ni ha sido previamente presentada en ninguna otra institución o para otro propósito académico.



**Carlos Daniel Constantino Robles**

## **II. JUSTIFICACIÓN**

La restricción en el uso de fuentes de energía fósil surge debido a la finitud de tales recursos, la localización desigual entre los países del mundo, y el efecto negativo ambiental que deriva de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, tanto durante la producción como en la combustión (Filimonova et al., 2020). La energía renovable más abundante en la Tierra proviene del sol, generando alrededor de

100,000 TW anualmente. La cantidad de energía solar recibida en una hora equivale al consumo energético global de la humanidad durante un año (Van de Krol, 2012).

En esta etapa, el consumo mundial y la eficiencia de la utilización de energía se ha mejorado continuamente, pero la cantidad total de consumo de energía se encuentra influenciada por diversos factores, que abarcan: producción total de energía, procesamiento de energía y eficiencia de conversión, etc. (Franco et al., 2017). La ONU para el Desarrollo Industrial ha caracterizado al hidrógeno como un auténtico punto de inflexión en el ámbito industrial para el almacenamiento de energía a escala comercial, en particular para las energías verdes (Kupecki J. et al., 2018). En el informe de 1,5 °C del IPCC, se afirma que el hidrógeno desempeña una importancia vital para restringir el cambio climático y la disminución de las gases contaminantes provenientes de los sectores industriales (Masson-delmotte, 2018). Siguiendo este razonamiento, es necesario desarrollar y emplear dispositivos de almacenamientos eficientes que utilicen la energía solar, como la del hidrógeno a través de la separación fotocatalítica del agua, como una tecnología prometedora de energía limpia (Kumaravel et al., 2019).

En este proyecto de tesis se desarrollarán sistemas fotocatalíticos plasmónicos con base en NPs de Au dispersas en perovskitas simples como fotocatalizadores, los cuáles poseen dos características importantes: unión Schottky y resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR). La unión Schottky se forma de la unión del material semiconductor con las AuNP y favorece la ausencia y TPC fotoformados. Aunado a esto, las AuNPs al interactuar con la luz absorben luz, generando el fenómeno conocido como LSPR, el cual favorece la polarización de las moléculas interactuantes o genera dipolos en la nanopartícula, en algunas ocasiones pueden actuar también como catalizador, Asimismo, fomenta la introducción de electrones energéticos en la BC del semiconductor. La Resonancia Plasmónica de Superficie Localizada (LSPR) favorece la absorción de luz en el área visible y la excitación de los portadores de carga (PC). Esto tiene como objetivo

desarrollar nuevos materiales que ofrezcan una estabilidad superior y una mayor eficiencia en comparación con los fotocatalizadores usuales para la PH<sub>2</sub>.

### III. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

En la actualidad, el hidrógeno es visto como una fuente de combustible prometedora para facilitar la creación de sistemas de almacenamientos de energía (SAE) a gran escala es fundamental para avanzar hacia una economía libre de carbono. Este concepto se conoce como la "economía del hidrógeno". (IEA-IP, 2019). Los SEA basados en hidrógeno han impulsado significativamente el desarrollo del concepto de H<sub>2</sub>, el cual se ha convertido en un tema central en la investigación y el desarrollo a nivel global (Dawood, Shafiullah, et al., 2020) (Energy Council Hydrogen Working Group; 2019) (IEA-IP, 2019). Sin embargo, el bajo rendimiento y eficiencia de los fotocatalizadores convencionales para la captación de luz visible, continúa siendo un reto considerable, ya que se requiere desarrollar catalizadores más eficientes para la división fotocatalítica del agua (DFA) (Chang et al., 2017). Las perovskitas (Pvski), son un conjunto de materiales que presentan una amplia gama de propiedades, relevantes para numerosas aplicaciones, ya que son materiales con propiedades semiconductoras, por lo que se utilizan como dispositivos de energía en celdas solares, celdas de combustibles y como fotocatalizadores, entre otros (Siebenhofer et al., 2022). Sin embargo, todavía es imperativo avanzar en la creación de nuevos fotocatalizadores basados en perovskitas, que mejoren sus características fisicoquímicas. En particular, es crucial ampliar el ELO en el que el fotocatalizador pueda generar el par electrón-hueco. bajo irradiación visible o incrementar su área superficial (Moranchel, 2019). Para este fin, uno de los candidatos es la perovskita de titanato de estroncio SrTiO<sub>3</sub>, considerado uno de los fotocatalizadores prometedores para la división del agua bajo irradiación de luz UV cercana, ya que la brecha de banda de este fotocatalizador es de 3.2 eV, y ha sido ampliamente estudiado debido a su alta constante dieléctrica, baja pérdida en eficiencia, buena estabilidad térmica y actividad fotocatalítica (Siebenhofer et al.,

2022) (Takata & Domen, 2019) (Lyu et al., 2019; Siebenhofer et al., 2022). En consecuencia, es de nuestro interés científico y tecnológico, modificar las propiedades fisicoquímicas de la perovskita SrTiO<sub>3</sub> mediante la modulación de su brecha energética (bandgap), por efecto de sustituyentes (Ce) y el corrimiento de sus bordes de absorción, por efecto de la presencia de AuNPs, generando con ello un fotocatalizador plasmónico con alta eficiencia en la DFA, facilitando así la producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>).

#### IV. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

##### 1. Fotocatálisis

La utilización de la ES en la fotocatálisis y la fotosíntesis artificial se vuelve cada vez más interesante para los recursos energéticos almacenables. En la fotocatálisis, los fotones se utilizan para impulsar la reacción redox para la descomposición de la molécula del agua (Madhavi et al., 2018). La radiación solar se comporta esencialmente como una fuente de energía fotónica. Esta energía, que varía en proporción directa con la frecuencia de la radiación, se detalla mediante la ecuación  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  representa la frecuencia. Los fotones tienen la capacidad de desplazar electrones al relacionarse con la materia. Este desplazamiento de electrones genera una carga eléctrica que puede ser empleada para influir en los electrones de valencia de las sustancias químicas, facilitando así reacciones químicas mediante un proceso fotocatalítico (Dincer, 2012).

Hay dos categorías de procesos de fotocatálisis: la fotocatálisis homogénea, que se realiza en una única fase, y la fotocatálisis heterogénea, en la cual se emplea la solubilidad del fotocatalizador en la fase acuosa. En ambos casos, la reacción química se inicia con la absorción de un fotón. En procesos homogéneos, los reactivos y los fotocatalizadores existen en la misma fase, la interacción entre especies es el •OH que es utilizado para diferentes propósitos. En procesos heterogéneos se tiene al catalizador en una fase diferente de los reactivos,



incluyendo muchas reacciones (oxidaciones leves o totales, deshidrogenación, producción de H<sub>2</sub>, etc.) donde los huecos o portadores de carga positivos reaccionan con el agua presente en la superficie y producen un radical hidroxilo. El concepto de catálisis se refiere al incremento de la velocidad de una reacción que normalmente es lenta al ofrecer un camino alternativo con una energía de activación reducida. Para lograr esto, se introducen catalizadores, que pueden ser homogéneos o heterogéneos. Estos catalizadores intervienen en el proceso que conduce al estado activo de la reacción, pero no modifican la estequiometría de la misma. La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversas modalidades, tales como en la fase gaseosa, en soluciones líquidas orgánicas puras o en disoluciones acuosas (Candal et al., 2001).

La diferencia entre la catálisis convencional y la fotocatalisis radica en el método de activación del catalizador. En la catálisis convencional, la activación se realiza térmicamente, mientras que en la fotocatalisis, el catalizador se activa mediante la absorción de luz, es decir, mediante fotones (activación fotónica). (Marie & Juan, 2005).

En la Figura 1 se ilustra la fase de generación del par electrón-hueco en el área activa del catalizador ocurre cuando éste es expuesto a fotones de una longitud de onda específica adecuada ( $h\nu$ ). Los fotones absorbidos excitan a los electrones en el material, promoviendo a algunos de ellos desde la BV a la BC. La excitación de estos electrones genera el par e-h, donde el electrón es promovido a la BC y el hueco queda en la BV. En la superficie del catalizador, estos electrones y huecos pueden intervenir en reacciones redox, con la capacidad de reducir moléculas aceptadoras de electrones, mientras que los huecos pueden realizar la oxidación de moléculas donadoras de electrones (H. Ahmad, 2015).

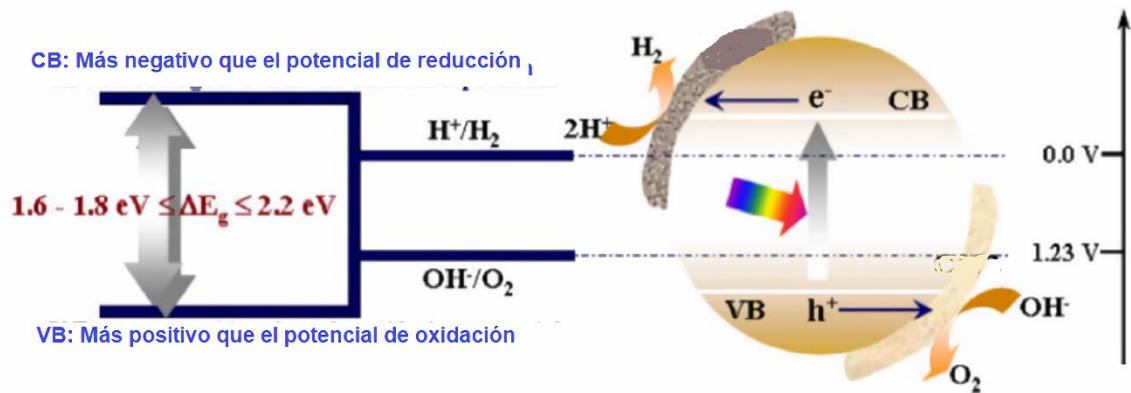


Figura 1. Principio de reacción fotocatalítica (H. Ahmad, 2015)

## 2. Hidrógeno

La energía del hidrógeno ha sido utilizada de manera intermitente en la industria de la producción y el transporte debido a sus productos de combustión limpios y su alta eficiencia. No obstante, en comparación con otros combustibles, el hidrógeno presenta un rango de inflamabilidad más amplio, que varía entre el 4% y el 74% en el aire, así como una energía de ignición más baja. (Gong et al., 2022). El hidrógeno ( $H_2$ ) se caracteriza por ser el elemento más liviano y elemental, compuesto únicamente por un electrón y un protón. Entre sus cualidades físicas destacan su alta inflamabilidad, su ausencia de color y olor, así como un peso atómico de 1.008 (Dawood et al., 2020). El poder calorífico superior del  $H_2$  alcanza los 141,8 MJ/kg a 298 K, mientras que el poder calorífico inferior es de 129 MJ/kg a la misma temperatura. Estos valores de poder calorífico son significativamente mayores en contraste con la mayoría de los combustibles tradicionales (Vincent & Bessarabov, 2018).

## 3. Producción de hidrógeno

Los métodos de  $PH_2$  se pueden categorizar en función de sus recursos de energía primaria y material (entrada). Estos métodos utilizan una sola fuente o una

combinación de las siguientes fuentes de energía primaria: eléctrica, térmica, fotónica y bioquímica. Las energías eléctrica y térmica se pueden obtener a partir de combustibles renovables, biomasa, nuclear o fósil (Acar et al., 2022).

- ***H<sub>2</sub> a partir de combustibles fósiles***

Se dispone de diversas tecnologías para la obtención de hidrógeno mediante combustibles fósiles, destacando entre ellas la restructuración de hidrocarburos y la pirólisis, que son técnicas avanzadas y comúnmente empleados. Estos procesos satisfacen la totalidad de la demanda actual de hidrógeno. Específicamente, la PH<sub>2</sub> se distribuye de la siguiente manera: el 48% proviene del gas natural, un 30% se obtiene a partir de aceites y nafta, y un 18% se genera mediante la utilización de carbón (Canan Acar & Ibrahim Dincer, 2014).

- ***Biomasa***

En este proceso, se utilizan agentes químicos especiales para convertir la biomasa en una mezcla de productos gaseosos llamados gas de síntesis o gas productor a temperaturas relativamente altas, entre 900 °C y 1200 °C. El aire, el oxígeno, el vapor o sus combinaciones pueden utilizarse como agentes químicos en la gasificación de biomasa. Por ejemplo, el nivel de humedad en la biomasa debe ser controlado para mantenerse dentro de un rango específico del 9 y el 22 % (Salkuyeh et al., 2018). Uno de los inconvenientes con la tecnología de gasificación es la utilización de muchos recursos necesarios para la recopilación de grandes volúmenes de biomasa requeridos por la instalación central de tratamiento.

- ***Electrólisis***

Se espera que la electrólisis por fuentes de energía renovables permita aumentar la PH<sub>2</sub>. Durante los procesos de electrólisis no se producen emisiones de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, almacenar el excedente de energía renovable como hidrógeno es una excelente promesa. Otra ventaja es que el hidrógeno de la electrólisis del agua tiene una alta pureza (99,9 %) y se puede utilizar en muchos procesos industriales

(metalúrgica, industria alimentaria para la hidrogenación de grasas, etc.) (Chi & Yu, 2018). En la Tabla 1 se enlistan las principales tecnologías de electrólisis.

*Tabla 1. Características típicas de las principales tecnologías de electrolizadores (Acar et al., 2022).*

Tipo de electrolizador	Portador de carga	T (°C)	Electrolito	Aplicación
Alcalino convencional	OH <sup>-</sup>	20-80	Líquido	Comercial
Alcalino solido	OH <sup>-</sup>	20-200	Polimérico	Escala laboratorio
PEM (Pilas de combustibles poliméricas)	H <sup>+</sup>	20-200	Polimérico	Casi comercial
H <sup>+</sup> SOE	H <sup>+</sup>	500-1000	Cerámico	Escala laboratorio
O <sup>2-</sup> SOE	O <sup>2-</sup>	500-1000	Cerámico	Demostración
Coelectrólisis	O <sup>2-</sup>	750-900	Cerámico	Escala laboratorio

- **Solar**

La PH<sub>2</sub> a través de la electrólisis del agua con energía solar se considera un método de obtención sostenible, favoreciendo para el mundo económico del hidrógeno (producir hidrógeno de manera competitiva para su uso como una fuente de energía de bajo carbono, reemplazando a los combustibles fósiles) debido a su huella ambiental limpia en comparación con métodos de producción alternativos (Okunlola et al., 2022).

-Fotovoltaica: La generación de electricidad es posible cuando la radiación solar impacta un material que induce el efecto fotovoltaico. Los paneles fotovoltaicos están constituidos por múltiples capas. Al absorber los fotones, se genera la energía necesaria para liberar electrones de un semiconductor, permitiendo así que los electrones se desplacen entre electrodos, lo que da lugar a la producción de una corriente eléctrica (Ahmed et al., 2019).

Al integrar la energía fotovoltaica con la producción de hidrógeno mediante hidrólisis, se puede maximizar el potencial de almacenamiento y conversión de la energía solar, incrementando así la eficiencia en el uso de los recursos fotovoltaicos. Este sistema típicamente incluye módulos fotovoltaicos, equipos para la electrólisis del agua, instalaciones de almacenamiento de hidrógeno, equipos de baterías y dispositivos auxiliares relacionados (Q. Yang et al., 2024).

-Fotoelectrólisis: Una de las ventajas de este sistema es su reducido consumo de electricidad en comparación con los electrolizadores tradicionales. Además, los gases ( $H_2$  y  $O_2$ ) se generan en distintas áreas, a diferencia de los electrolizadores convencionales, eliminando así la necesidad de un método de disociación de gases similares al utilizado en los reactores químicos. Las propiedades físicas requeridas para los absorbentes fotosensibles en fotocátalisis y fotoelectrólisis son fundamentalmente similares, lo que lleva a menudo a la utilización de los mismos materiales semiconductores en ambos procesos (Ares et al., 2019).

#### **4. Perovskita**

Las perovskitas son compuestos inorgánicos e híbridos inorgánicos-orgánicos, son los renombrados "camaleones" de la química y la ingeniería de materiales en estado sólido (Xu et al., 2021).

Se ha demostrado que las perovskitas muestran un rendimiento extraordinario en aplicaciones de celdas solares, el potencial de las perovskitas en la fotocátalisis todavía no se ha explorado completamente. En particular, las propiedades únicas de las perovskitas incluyen estabildades químicas, ópticas, estructura cristalina, ampliación de la vida útil media del par e-h, convirtiéndose en un potencial fotocatalizador de próxima generación (Teh & K., 2020).

En general, la familia de las perovskitas se trata de una categoría de compuestos cuya fórmula general es  $ABX_3$ . En esta disposición, el catión de mayor tamaño

ocupa el sitio A, el sitio B mantiene un catión de inferior tamaño. El anión en el sitio X se enlaza con ambos cationes A y B, como se ejemplifica en la Figura 2. En esta estructura, El catión B y el anión X se combinan para formar una estructura octaédrica  $BX_6$ , mientras que el catión A ocupan los 12 espacios dentro de la red, equilibrando de esta manera las cargas en el sistema. Desde una perspectiva cristalográfica, la estructura ideal de la perovskita tiene una forma cúbica y rígida. (Teh et al., 2020).

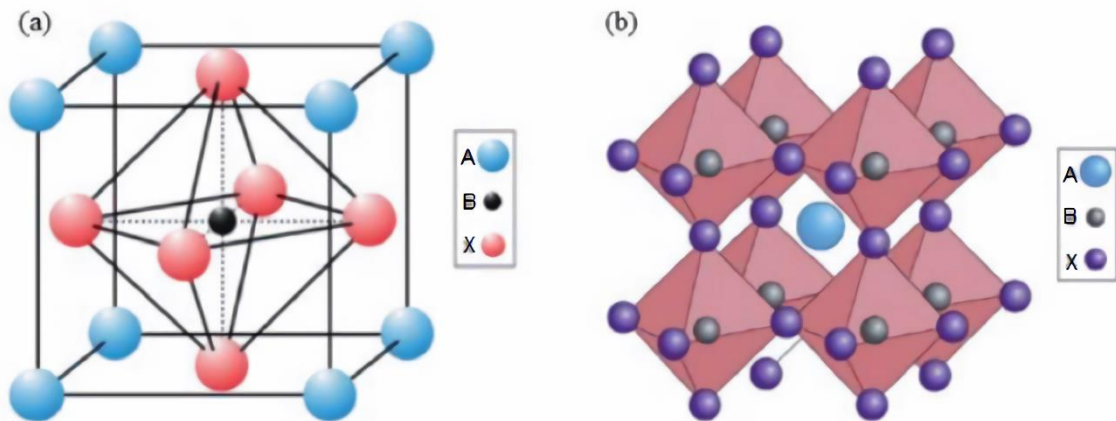


Figura 2. Celda unitaria Perovskita  $ABX_3$  y b) estructura cristalina de un compuesto de perovskita simple (Teh et al., 2020).

## 5. Titanatos

Las Pvski de titanio presentan una fórmula general de  $MTiO_3$ , donde el elemento M puede ser, por ejemplo, Ca, Sr, o Ba. En su totalidad estos titanatos exhiben un bandgap superior a 3 eV, lo cual restringe sus propiedades fotocatalíticas a condiciones de iluminación ultravioleta (UV) (Liu & Sohlberg, 2014). Este rango de radiación solo representa cerca del 5% en la troposfera, y termina en una baja eficiencia en la conversión de luz solar. En consecuencia, numerosos investigadores han llevado a cabo implementado diferentes ajustes en los titanatos con la intención de optimizar su absorción dentro del rango visible, que cubre cerca

del 45% del espectro solar. Ciertas Pvski de titanio exhiben BC y BV que resultan apropiadas para procesos de fotosíntesis artificial (Tian et al., 2015).

En la Figura 3 se muestran los potenciales de los fotocatalizadores  $ABO_3$  en relación con los potenciales redox requeridos para la DFA y la reducción de  $CO_2$

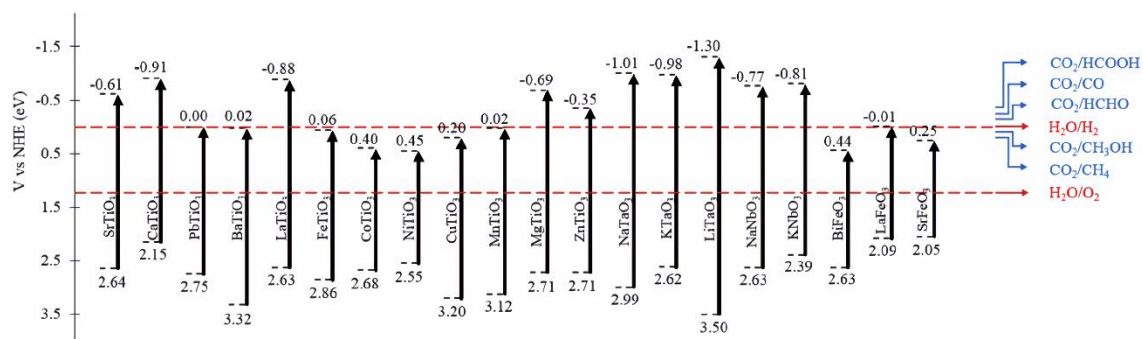


Figura 3. Potenciales de CB y VB de perovskita  $ABO_3$  y el potencial redox (Teh et al., 2020).

## 6. Titanato de estroncio ( $SrTiO_3$ )

El titanato de estroncio, conocido por sus notables propiedades físicas, ha sido estudiado extensamente debido a su comportamiento como semiconductor tipo n. La estructura de  $SrTiO_3$  en forma de perovskita presenta una configuración cúbica simple, caracterizada por el grupo espacial  $Pm3m$ , y posee un  $E_g$  indirecto que varía entre 3.1 y 3.3 eV. Su banda de valencia se compone de orbitales híbridos O 2p, Sr 5s y Ti 3d, mientras que su BC consiste del orbital Ti 3d (A. Zaleska, 2018).

Los óxidos de metales mixtos generalmente se investigan y utilizan industrialmente como catalizadores sólidos de base ácida en los procesos catalíticos debido al cumplimiento de los requisitos de estabilidad con la lixiviación (extracción solidolíquido). Las perovskitas son óxidos mixtos de fórmula general  $ABO_3$ , en la que A representa un metal lantánido, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y B un metal lantánido. Estos compuestos muestran alta estabilidad térmica y también resistencia a la sinterización, por otro lado, la sustitución parcial, dopaje, de los metales permite una oxidación mejorada, teniendo simultáneamente deficiencias de oxígeno en la estructura cristalina. Cabe destacar, que la posibilidad de la

combinación de diferentes metales puede mejorar en gran medida el desempeño catalítico de los óxidos de metales mixtos. La estructura de perovskita puede tolerar sustituciones en uno o ambos sitios catiónicos (sitios A y B) mientras conserva su estructura cristalina original. (Lizana et al., 2021)

Simultáneamente, los elementos de tierras raras tienen la capacidad de modificar la brecha de banda de un fotocatalizador, ampliando su espectro de absorción de luz. En particular, el Ce adopta variedad de configuraciones electrónicas y absorbe en el are visible. Estas características lo hacen ideal para su uso como dopante en la mejora de fotocatalizadores. Diversos estudios han indicado que la transferencia de electrones entre  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  consigue incrementar la actividad fotocatalítica del ZnO (Wang L., 2017),  $Al_2O_3$  (Piña-Perez, 2017) y el  $TiO_2$  (Bharatvaj, 2018) como resultado del dopante el Ce atrapa los electrones generados por la luz y la recombinación del par e-h se reducen. Además, el dopaje adecuado con Ce puede mejorar las propiedades anticorrosivas, lo que garantiza la reutilización de los productos modificados, como se ilustra en la Figura 4 (Xie et al., 2018).

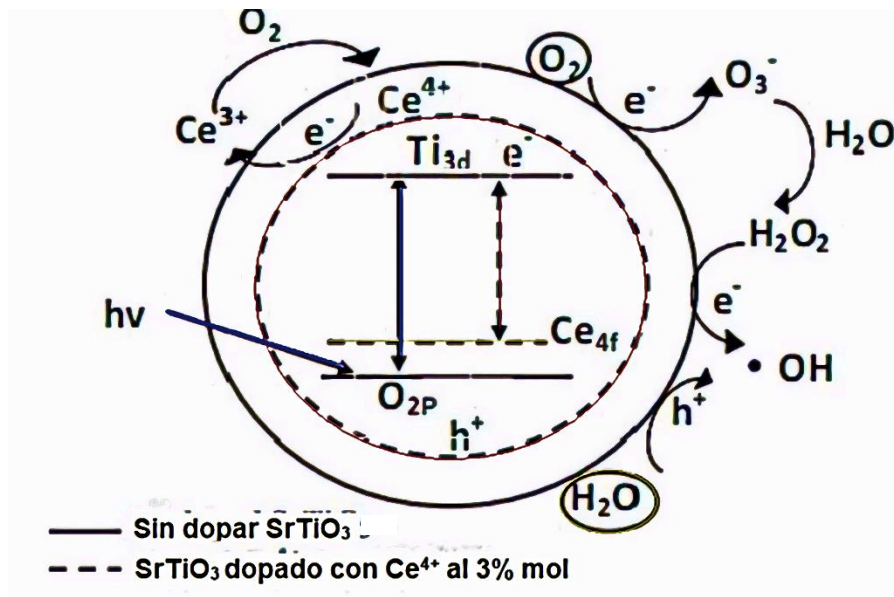


Figura 4. Diagrama esquemático fotocatalítico del Ce-SrTiO<sub>3</sub> (Xie et al., 2018)



## 7. Metales (NPs metálicas)

Recientemente se han utilizado diferentes metales de transición para dopar o aleaciones con átomos de silicio (Si) para mejorar su estabilidad estructural y conductividad eléctrica de los materiales, lo que mejora significativamente su rendimiento electroquímico general. Por ejemplo, los materiales de Si dopados con metales de transición muestran estabilidad en sus propiedades magnéticas, ópticas y químicas (Nulu et al., 2022).

La aplicación de nanopartículas de Au, Ag, Pt, etc., en la FH facilita el inicio de reacciones redox mediante la absorción de luz por estas NPs. La excitación de los electrones en la BC de estos metales conductores se produce a través del fenómeno de resonancia superficial de plasmones. Este fenómeno se manifiesta como las oscilaciones colectivas de los electrones en la BC de un metal noble cuando es expuesto a luz visible (Juan C., 2020).

Los metales interfieren en la recombinación del par de electrón-huecos en los semiconductores actuando como trampas de carga, al introducir niveles de energía intermedios en la  $E_g$  del semiconductor. Esto resulta en un ascenso de la actividad fotocatalítica (AF). Las longitudes de ondas relacionadas con la resonancia plasmónica es altamente dependiente del tamaño, la forma y las propiedades eléctricas del entorno. En la Figura 5 se exhibe el espectro de absorción de varias nanopartículas metálicas con geometrías similares (Ahmed et al., 2019).

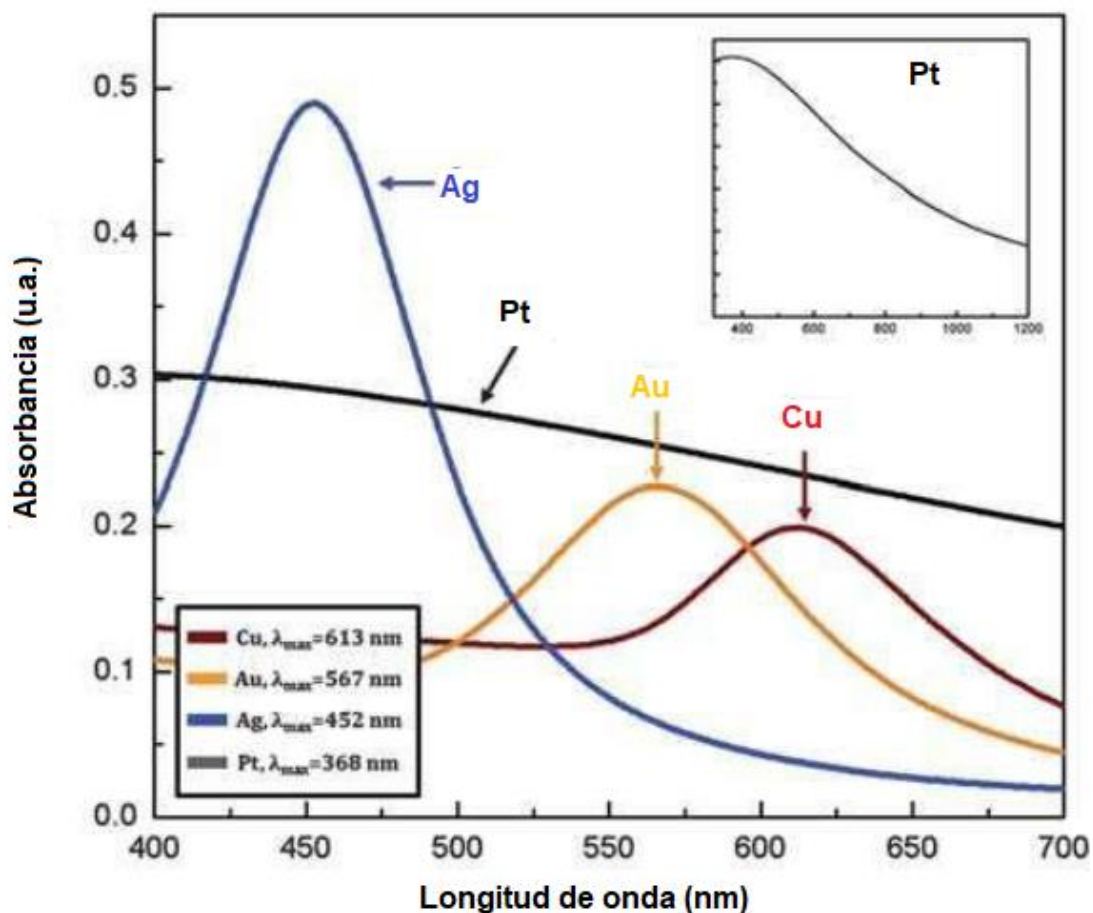


Figura 5. Espectro UV-vis de algunos metales con una similar geometría (Ahmed et al., 2019)

## 8. Unión Schottky (U-S)

Las uniones de Schottky se forman como resultado del contacto entre un metal noble y un semiconductor, creando un campo eléctrico interno en una región. Este campo forma parte del fotocatalizador en lo que se conoce como interfaz, que corresponde a la unión metal/semiconductor. Esto obligaría a los electrones y huecos a moverse en direcciones diferentes una vez que se crean dentro o cerca de la U-S. Además, Las partículas metálicas facilitan la transferencia de carga, mientras que la superficie del material funge como un centro para la captura de PC,

ofreciendo sitios más activos que favorecen las reacciones fotocatalíticas. La U-S y la transferencia de carga a través de esta ruta rápida colaboran en reducir la recombinación de los pares de electrones y huecos (Wang et al., 2012).

Por ejemplo, al combinar un metal y un semiconductor con distintas estructuras energéticas, se puede generar un flujo espontáneo de electrones sobre la interfaz metal-semiconductor (unión Schottky) hasta que las funciones de trabajo de ambos materiales se equilibran. Este mecanismo produce un campo eléctrico direccional integrado y crea una región estable con propiedades nucleófilas y electrófilas. La redistribución de carga en la superficie del catalizador puede modificar la energía libre de Gibbs de los intermedios de reacción, lo que, en última instancia, incrementa la selectividad y reactividad en comparación con los componentes individuales y sus mezclas físicas (G. Yang et al., 2024).

## **9. Fotocatálisis plasmónica (FP)**

EL tamaño nanométrico de las NPS metálicas (MNPs) de Au, Ag y Cu varía el nivel de Fermi y da lugar a un potencial de reducción menor del metal en su superficie las MNP tienen una banda de absorción visible conocida como banda de plasmón superficial. Curiosamente, la excitación de resonancias de plasmones superficiales localizados (LSPR) en nanopartículas (NP) de metales nobles brinda oportunidades únicas para mejorar la fotoquímica a través de diferentes formas de catálisis plasmónica. Esto ocurre porque los electrones libres en la BC de la superficie de las nanopartículas magnéticas (MNP) vibran en sincronía con la onda electromagnética que incide sobre ellas (An et al., 2019).

La fuerte interacción luz-materia y la superficie catalítica acoplada en los fotocatalizadores plasmónicos ofrecen una oportunidad única para la transformación de ES en energía química (EQ). La ingeniería de interface/superficie es una estrategia importante para modular el rendimiento de la división del agua

inducida por plasmones. Esta situación genera la necesidad de desarrollar una heteroestructura plasmónica con superficies atómicas definidas con precisión, manteniendo una estructura estable para la división del agua inducida por plasmones (Bin Z. et al., 2022).

A diferencia de la fotocatalisis basada en semiconductores no modificados, la FP presenta dos características distintivas: la U-S y LSPR. La Figura 6 ilustra diversas ventajas asociadas con los distintos tipos de uniones en la fotocatalisis plasmónica (Chen YL., et al., 2013).

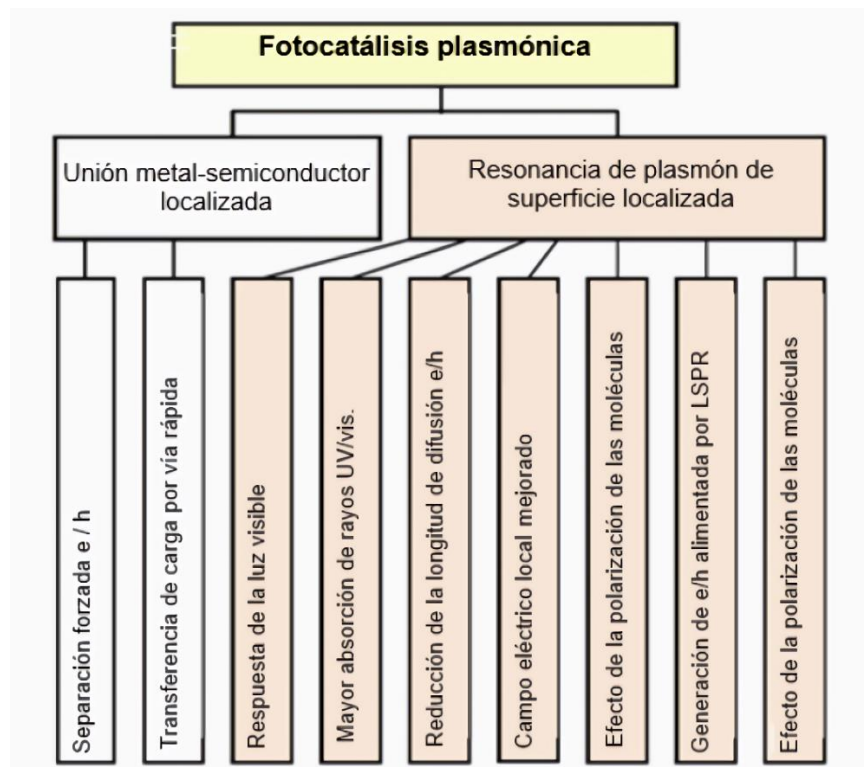


Figura 6. Ventajas de los tipos de unión de fotocatalisis plasmónica (Chen YL., et al., 2013)

## 10. Resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR)

El fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) se revela cuando un haz de luz polarizada plana atraviesa un prisma con un alto índice de refracción bajo condiciones de reflexión total, e incide en la interfaz entre una capa metálica y un medio dieléctrico. A un ángulo específico de incidencia, La excitación de los plasmones superficiales (SP) se produce como resultado de las ondas evanescentes que se generan al incidir el haz sobre el límite entre una fina capa de metal y el material dieléctrico (Jayanti et al., 2024).

La LSPR se manifiesta como una oscilación en conjunto de los electrones libres de MNPs, junto con efectos en la polarización del entorno circundante. Estas oscilaciones electrónicas, conocidas como plasmones superficiales localizados, experimentan variaciones dependiendo de la correlación en el tamaño de la nanopartícula y la incidencia de la longitud de onda (Sánchez, 2017). Cuando la partícula es diminuta en paralelo con la longitud de onda, la nube electrónica se desplaza en dirección vertical, generando una distribución de carga que presenta una característica dipolar (Figura 7) (Sánchez, 2017).

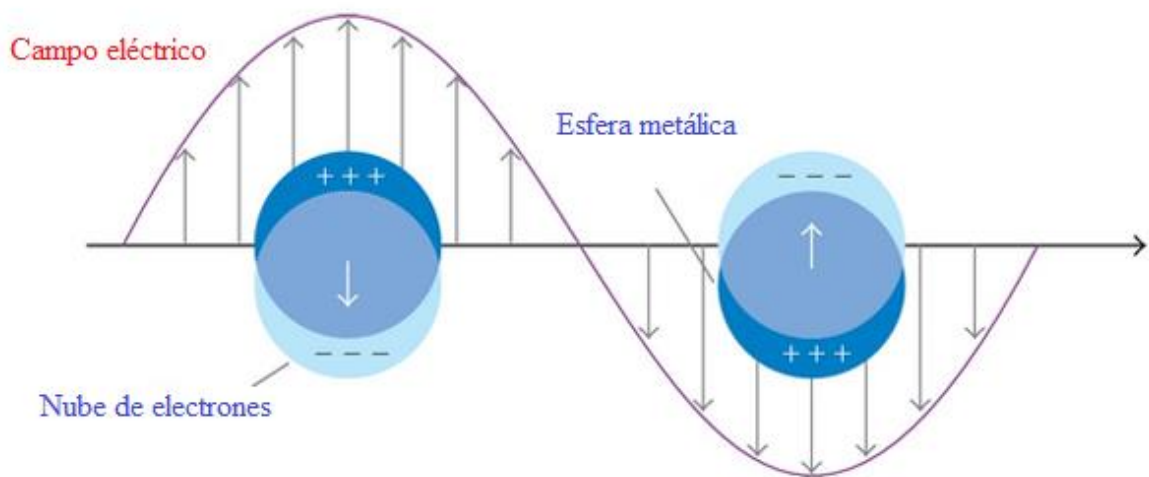


Figura 7. Esquema representativo de la oscilación de las NPs metálicas (Sánchez, 2017)

En particular, LSPR suele considerarse una oscilación colectiva de los electrones de conducción en resonar a la frecuencia de la luz incidente (Cheng & Sun, 2021). La excitación de LSPR ocurre cuando la luz incide sobre una nanopartícula de metal como Ag, Au, Cu o Al y puede influir en la reactividad catalítica de la nanopartícula debido al número de electrones y moléculas reactivas de la superficie.(Chou et al., 2012).

### **11. Nanopartículas de oro (El efecto plasmón de superficie)**

El fenómeno óptico conocido como LSPR juega un papel fundamental con las nanopartículas de oro plasmónicas (AuNPs), donde los electrones libres (electrones superficiales) excitados en el metal ocurre debido a la interacción con los componentes eléctricos de las radiaciones electromagnéticas (radiación electromagnética se refiere a las ondas generadas por la liberación de energía que resulta de la vibración o aceleración de las cargas eléctricas.) (Sarfraz & Khan, 2021).

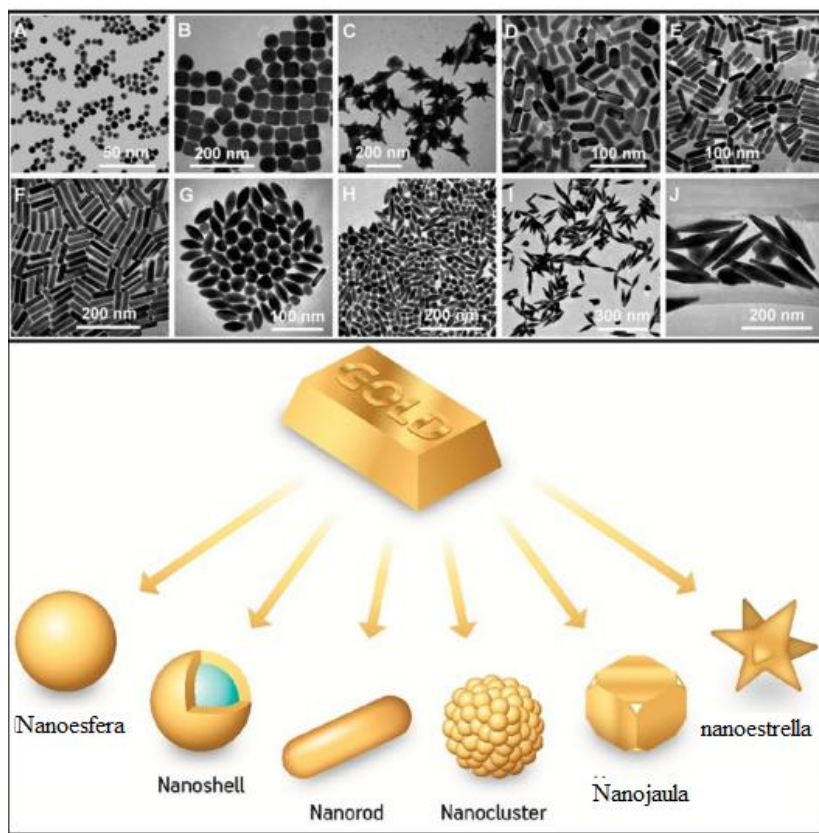


Figura 8. Las AuNPs. (A) Nanoesferas. (B) Nanocubos. (C) Nanobranquios. (D) Nanorods, (E) Nanorods, (F) Nanorods, (G-J) de tamaño diferente Nanobipirámides (cuadro superior) (Sarfraz & Khan, 2021).

Las nanopartículas de oro (AuNPs) pueden tener diferentes formas desde nanoesferas, nanorods, nanocubos, etc. (Figura 8), absorbiendo fuertemente la luz incidente debido al fenómeno SPR/LSPR, que se detecta con la ayuda del espectrómetro de absorción UV-Vis, mostrando una señal característica en la zona visible, alrededor de 520 nm. El fenómeno LSPR resulta en un aumento del campo electromagnético localizado. El tamaño de las partículas influye significativamente en las propiedades; por ejemplo, al aumentar el tamaño a 80 nm, tanto la absorción y la dispersión de la luz se incrementan de manera proporcional (Sarfraz & Khan, 2021).

De acuerdo a la información recabada en este proyecto, se exploró el potencial de los materiales basados en perovskitas, específicamente el  $\text{SrTiO}_3$ , para aplicaciones fotocatalíticas. Mediante la modificación de sus propiedades fisicoquímicas y electrónicas a través de la incorporación de iones de  $\text{Ce}^{4+}$  y la decoración con nanopartículas de oro (AuNPs), se investigó su eficacia como catalizador en la reacción de la fotólisis del agua. Esta innovadora aproximación ayudara en la producción de hidrógeno, aprovechando las ventajas que ofrece la estructura de las perovskitas modificadas, y contribuir significativamente al desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

## V. HIPÓTESIS

La incorporación de iones de  $\text{Ce}^{4+}$  en la estructura cristalina del fotocatalizador (la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ ) por medio de la sustitución de iones de  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3$ ), y su decorado con nanopartículas de oro, generará fotocatalizadores plasmónicos ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x$  y  $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3/\text{Au}_x$ ) que facilitará la descomposición de la molécula de agua mediante fotólisis para la generación eficiente de hidrógeno empleando el espectro visible, al ajustar la brecha energética del fotocatalizador en relación con los plasmones superficiales inducidos por nanopartículas de oro.

## VI. OBJETIVOS

### 1. Objetivo general

Desarrollar fotocatalizadores plasmónicos constituidos de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , dopado con iones de  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3$ ) y decorados con nanopartículas de oro ( $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3$ ), con alta foto-actividad y estabilidad para la división de la molécula de agua en la producción de hidrógeno, utilizando el espectro visible.



## 2. Objetivos específicos

- 1) Preparar la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  pura en forma de polvo y dopado con iones de Ce (IV), para obtener la composición  $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3$ .
- 2) Modificar la metodología experimental para decorar con nanopartículas de oro en la estructura de perovskita  $\text{SrTiO}_3$  nativa y dopada (1, 1.5, 2 mM), para la conformación de los fotocatalizadores plasmónicos ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x$  y  $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3/\text{Au}_x$ ).
- 3) Evaluar las características relativas a la estructura, morfología, propiedades electrónicas y composición superficial de los materiales
- 4) Determinar las propiedades fotocatalíticas plasmónicas (fotoactividad y fotoestabilidad) en la reacción de fotólisis del agua para la producción de hidrógeno.
- 5) Realizar una correlación de las propiedades texturales, estructurales, morfológicas, electrónicas, y composición superficial, con su eficiencia fotocatalítica plasmónica (fotoactividad y fotoestabilidad) en la producción de hidrógeno.

## VII. METODOLOGÍA

### *I-Materiales y métodos*

Las actividades experimentales Las actividades relacionadas con la síntesis de materiales fotocatalizadores plasmónicos, así como sus caracterizaciones y las reacciones fotocatalíticas para la  $\text{PH}_2$ , se llevarán a cabo en el Campus Aeropuerto (UAQ), específicamente en el Edificio Centro Académico Multidisciplinario), Laboratorio de la F.Q de la U.A.Q (localizado en cerro de las campanas, Centro Universitario), Laboratorios de Caracterización de Materiales del CFATA-UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro y Laboratorio de Catálisis del ICAT-UNAM, Ciudad Universitaria, Ciudad de México.

### **1. Preparación de la perovskita titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ).**

Para realizar la preparación de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , se utilizó el método sol-gel asistido con citratos metálicos (Danks et al., 2016) y modificado por nuestro Grupo de Investigación (García, 2024) (Hernández, 2023). Este procedimiento de síntesis emplea sales u óxidos metálicos que, en combinación con ácido cítrico, establecen una estructura polimérica. Este enfoque resulta en una dispersión uniforme de los iones reactivos. Tras la formación del gel, se procede a calentar el material para obtener la perovskita.

Primero, se preparó una solución de isopropóxido de titanio (IPOTi, 99.99%, Aldrich) disolviendo 2 mmol en 80 mmoles de etilenglicol (EG, 99.8%, Aldrich) bajo agitación continua a temperatura ambiente. Luego, se añadió 2 mmoles de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99%, Aldrich) a la solución, manteniéndola en agitación constante hasta que se volvió transparente. A continuación, se incorporaron 20 mmoles de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (AC, 99.5%, Aldrich) y se continuó agitando a  $50^\circ\text{C}$  hasta lograr la transparencia completa. El gel resultante se calcinó en una mufla siguiendo el siguiente programa: primero a  $130^\circ\text{C}$  durante 24 horas; luego a  $450^\circ\text{C}$  por 8 horas; y finalmente a  $610^\circ\text{C}$  por 8 horas para tener la perovskita  $\text{SrTiO}_3$  en la fase cristalina deseada. El procedimiento se describe a detalle en la Figura 9.

### **2. Procedimiento para dopar el $\text{SrTiO}_3$ con iones de Ce (IV).**

La introducción de iones de Ce (IV) en la Pvski de  $\text{SrTiO}_3$  se realizó utilizando el mismo método empleado para la síntesis de  $\text{SrTiO}_3$  (García, 2024) (Hernández, 2023). Para alcanzar una concentración molar del 6 % de cerio, se añadió durante la preparación la cantidad correspondiente de precursores de estroncio (nitrato de estroncio,  $\text{SrNO}_3$ , 99% Aldrich) y cerio (nitrato de amonio y cerio (6, 99%, Aldrich)). Las condiciones de secado y calcinado empleadas fueron similares en la preparación de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ . El diagrama del proceso de preparación del fotocatalizador dopado ( $\text{Ce}_{0.06}\text{Sr}_{0.94}\text{TiO}_3$ ) se describe en la Figura 9.

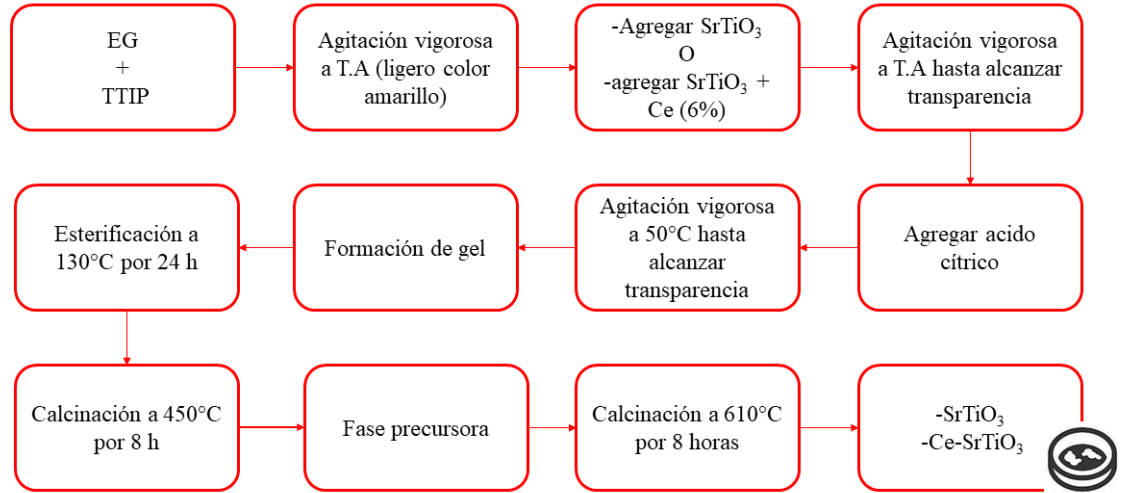


Figura 9 Diagrama para obtener SrTiO<sub>3</sub> y Ce-SrTiO<sub>3</sub>. (T.A: Temperatura ambiente)

### 3. Decorado de NPs de oro en los fotocatalizadores plasmónicos (Au-SrTiO<sub>3</sub> y Au-Ce<sub>0.06</sub>Sr<sub>0.94</sub>TiO<sub>3</sub>).

El decorado de las NPs de Au en la superficie de los fotocatalizadores (SrTiO<sub>3</sub> y Ce<sub>0.04</sub>Sr<sub>0.96</sub>TiO<sub>3</sub>) se hizo por el método químico de DP (Escamilla-Perea et al., 2010). Se utilizaron soluciones acuosas del HAuCl<sub>4</sub> (como precursor de las NPs de Au<sub>x</sub>), con diferentes concentraciones (1.0, 1.5 y 2.0 mM), para estudiar el efecto de las NPs de Au<sub>x</sub> en la actividad fotocatalítica. Basado y modificado por el grupo de trabajo (Galván, 2023)

El proceso de deposición por precipitación de nanopartículas de oro (Au) se inició con un pH 3 a un pH final de 11, que fue ajustado previamente utilizando una solución de NaOH 0.1 M. La cantidad necesaria de cada fotocatalizador se dispersó en 50 mL de una solución de HAuCl<sub>4</sub> con concentraciones de 1.0, 1.5 y 2.0 mM. Se mantuvo en agitación magnética intensa a 70°C/1 hora.

El sólido fue recuperado mediante filtración a temperatura ambiente y, posteriormente, se sometió a múltiples lavados con agua desionizada. Luego, se

secó a T.A y finalmente, a 110°C durante 18 horas. La Figura 10 ilustra el esquema para el decorado de nanopartículas de Au<sub>x</sub> en los fotocatalizadores.

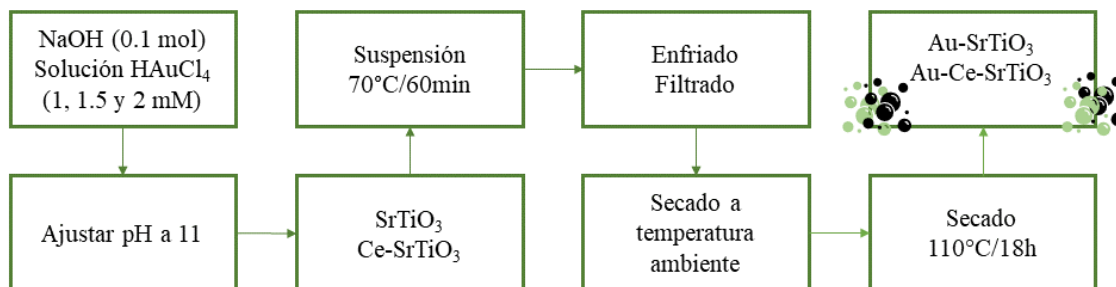


Figura 10 Diagrama de incorporación de AuNPs por el método de depósito-precipitación

## **II- Caracterización de los materiales**

### **1. Difracción de rayos X (DRX)**

La DRX se empleó para asemejar las estructuras cristalinas y determinar el tamaño de los cristales. El equipo utilizado es un difractor de rayos X modelo D8 Advance de la marca Bruker, con radiación Cu K $\alpha$ . Para calcular el tamaño promedio de los cristales, se aplicó Williamson-Hall.

### **2. Espectroscopia micro Raman**

Para caracterizar los modos vibrónicos en las muestras (SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub> y Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>), se ocupó un microespectrómetro (modelo Dilor Labram) con un láser He-Ne de 20 mW y una longitud de onda de 632.8 nm, y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch-Plus).

### **3. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis RD)**

En los catalizadores fotoplasmónicos, se utilizaron espectroscopías UV-vis. El equipo funciona en un rango de 200-700 nm, empleando un espectrómetro CARY

5000 de la marca VARIAN con una esfera de integración. El ancho de banda de las muestras se calculó usando el método de Kubelka-Munk. (Abdullahi et al., 2016).

#### **4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El reconocimiento morfológico y la medición del tamaño de las partículas se llevaron a cabo mediante SEM. Las imágenes SEM se consiguieron utilizando un microscopio HITACHI SU8200. Las muestras, preparadas se colocaron en rejillas.

#### **III- Evaluación de las propiedades catalíticas fotoplasmónicas**

La evaluación de la DFA se efectuaron en un fotoreactor discontinuo de vidrio, con válvula para vacío, equipado con una lámpara UV (mercurio). La muestra del catalizador fotoplasmónico (100 mg) se adicionaron a una solución de 100 ml de agua desionizada y como agente sacrificante metanol (en una relación H<sub>2</sub>O a metanol de 50:50) sumergiendo una lámpara. La cuantificación de H<sub>2</sub> se determinará con un equipo de cromatografía de gases, con columna de zeolita NaX, nitrógeno como gas de arrastre. Las reacciones se realizarán en un periodo de 5 h, a una temperatura de 25°C/presión atmosférica.

Para la evaluación de los catalizadores fotoplasmónicos, se realizarán varios ciclos de reacción para el material que haya presentado la mejor actividad fotocatalítica.

### **VIII. RESULTADOS**

#### **1. Difracción de Rayos-X**

En las Figuras 11 y 12 se presentan los difractogramas correspondientes a la perovskita SrTiO<sub>3</sub> en sus formas pura, dopada y decorada con nanopartículas de

oro. Estos resultados fueron contrastados con JCPDS 35-0734, que se refiere al  $\text{SrTiO}_3$ , permitiendo así identificar los planos de difracción distintivos de la celda cúbica en el grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  para el  $\text{SrTiO}_3$ , además, no se presentan reflexiones de otros compuestos que se estuviesen formando en la perovskita. El patrón de difracción en  $2\theta = 22.53^\circ, 33.08^\circ, 39.56^\circ, 46.01^\circ, 51.81^\circ, 57.19^\circ, 67.10^\circ, 71.78^\circ, 76.33^\circ, 80.79^\circ$  y  $85.20^\circ$  corresponde a los planos (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), (311) y (222) respectivamente (Vento-Lujano & González, 2021)

A partir de estos resultados se puede afirmar que al dopar el material con iones de Ce (IV) no está afectando la estructura de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , manteniendo su estructura y difractogramas característicos. Asimismo, al incorporar AuNPs en los catalizadores fotoplasmónicos ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ,  $\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ) conservan el grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ , lo que indica que las  $\text{Au}_x\text{NPs}$  no se están interfiriendo dentro de la estructura del material, sino que están reteniendo en la superficie del  $\text{SrTiO}_3$ . Cabe resaltar que las difracciones del oro (JCPDS # 01-1174) (Zhu et al., 2023) se observan en los catalizadores fotoplasmónicos con una concentración de 1.5 mM, indicando un probable crecimiento mayor de las nanopartículas de Au o aglomeramientos, no obstante, estas reflexiones no parecen afectar la estructura cristalina del material. Al observar las imágenes de SEM (que se presentan más adelante) se corrobora una mayor dispersión de las AuNPs y mantienen la morfología del  $\text{SrTiO}_3$ .

En la Figura 13 se realizó una ampliación de algunas muestras, en la difracción más intensa que pertenece al plano (110) para identificar si los fotocatalizadores tienen un desplazamiento respecto al  $\text{SrTiO}_3$  al dopar y decorar con  $\text{Au}_x\text{NPs}$ . Efectivamente, los materiales dopados y decorados con  $\text{Au}_x\text{NPs}$  presentan un desplazamiento hacia la izquierda respecto al  $\text{SrTiO}_3$ , con un desplazamiento mayor en los materiales dopados, indicando que el Ce (IV) entra en la estructura cristalina con la probabilidad de estar sustituyendo al Sr.

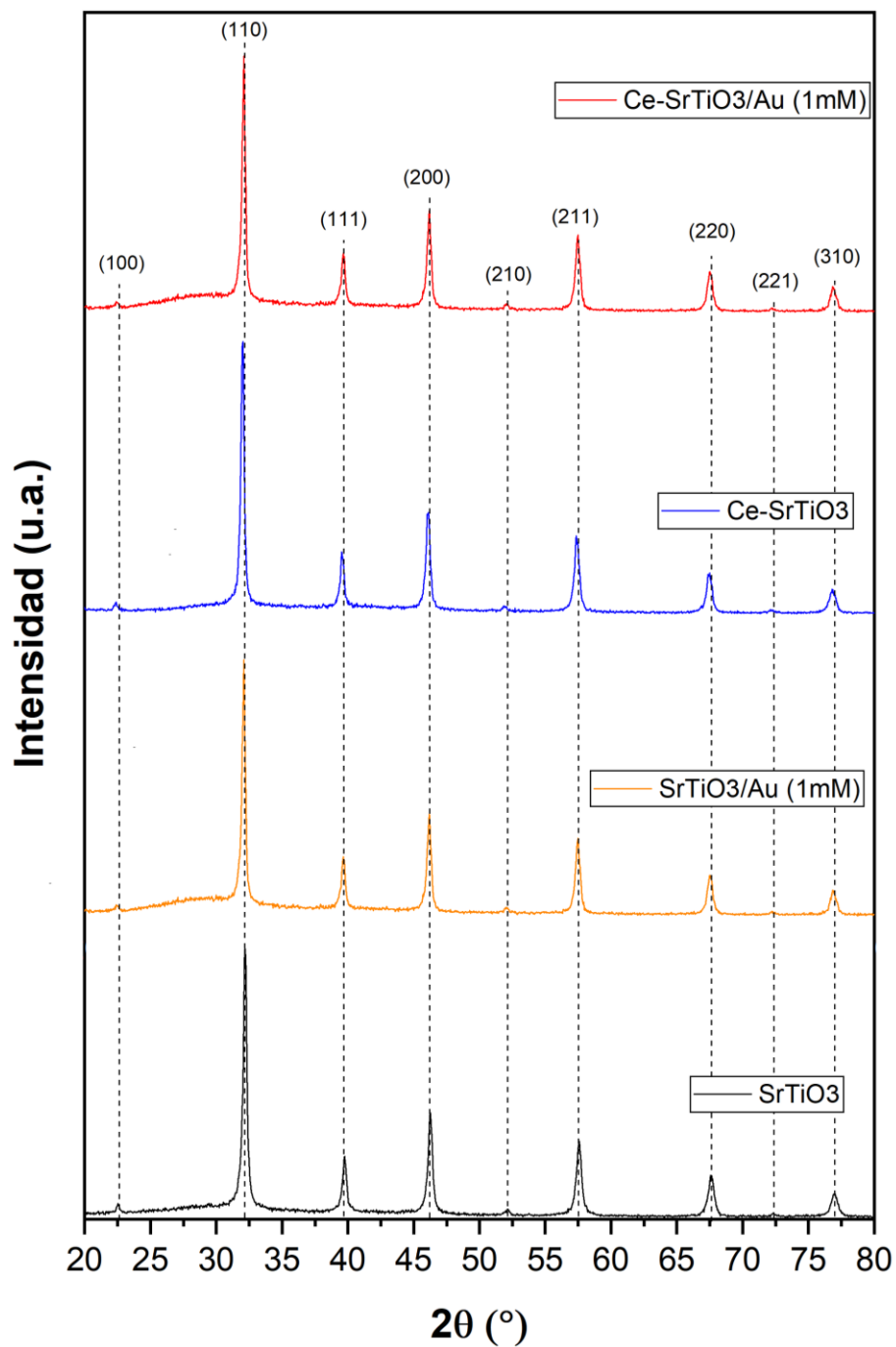


Figura 11. Difracción de Rayos-X de la Pvsit SrTiO<sub>3</sub> pura, dopada y decorada con NPs de oro

\* Au:JCPDS 01-1174  
JCPDS 35-0734

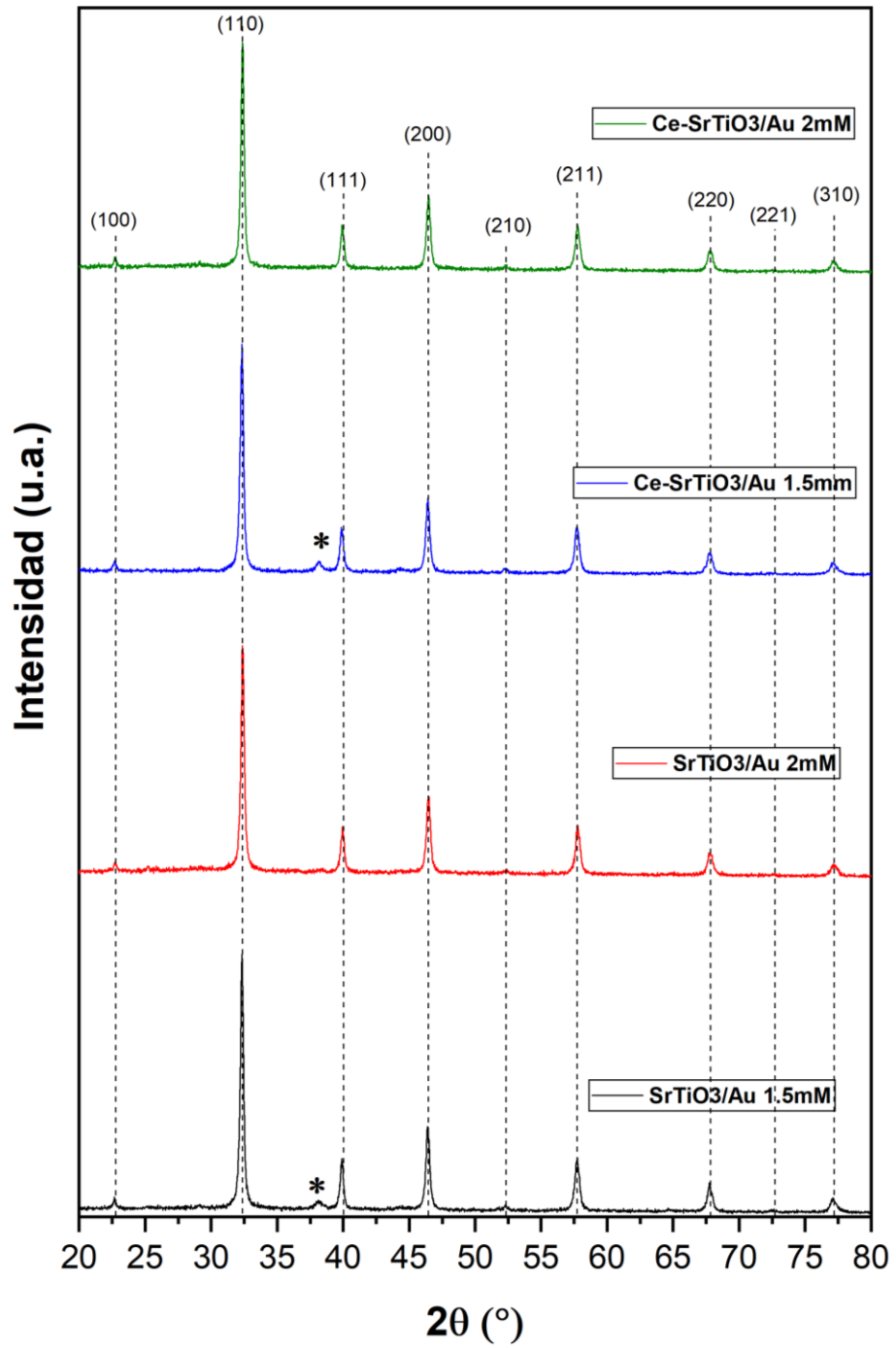


Figura 12. Difracción de Rayos-X de la Pvski SrTiO<sub>3</sub> pura, dopada y decorada con NPs de oro de 1.5 y 2 mM



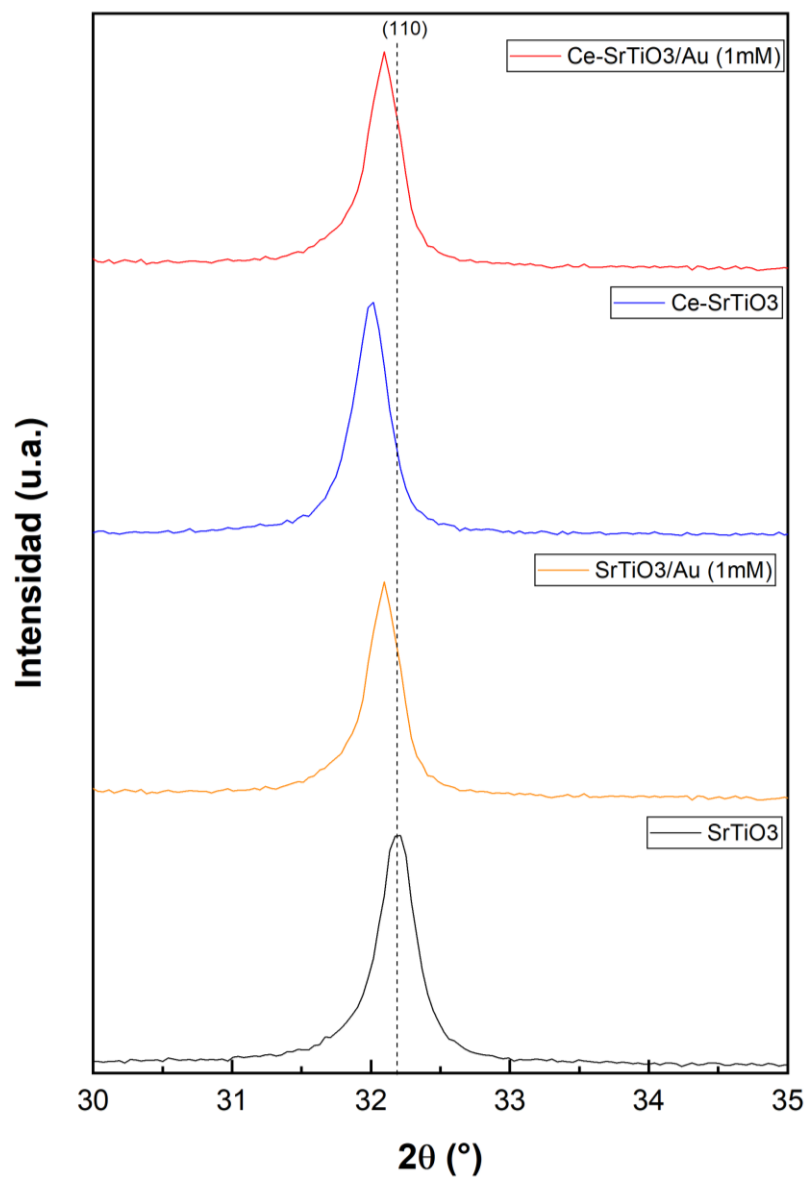


Figura 13. Difractograma ampliado de 4 muestras en el plano (110)

En la Tabla 2 se enlistan los tamaños de cristalito calculados. El procedimiento matemático utilizado se detalla en el Anexo A. Para el SrTiO<sub>3</sub>, se ha determinado que el tamaño de cristalito es aproximadamente de 52 nm; para los materiales dopados con Ce (IV) el tamaño disminuyó, esto puede ser debido a la sustitución de los iones Sr por Ce<sup>4+</sup>, considerando la diferencia de radios iónicos para cada

elemento: 114 pm y 144 pm (Vento-Lujano & González, 2021), respectivamente. Esta diferencia de tamaño produce la contracción de la celda unitaria por el movimiento de los iones de oxígeno. Asimismo, se elaboró el cálculo del parámetro de red (Tabla 2) para verificar los defectos en la red cristalina y ver cuanta diferencia tienen entre muestras (Anexo B). Como resultado, los fotocatalizadores presentan muy pocos defectos en la red, indicando que el dopaje con  $\text{Ce}^{4+}$  y la incorporación de las  $\text{Au}_x\text{NPs}$  no interfieren o distorsionan significativamente la red cristalina del material, esto debido a que el  $\text{SrTiO}_3$  es un material químicamente muy estable. Además, las  $\text{Au}_x\text{NPs}$  se quedan en la superficie del material y el  $\text{Ce}^{4+}$  probablemente se esta incorporando de manera moderada en la celda.

*Tabla 2. Tamaño de cristalito obtenido por Williamson-Hall y parámetros de red*

<b>Perovskita</b>	<b>Tamaño de cristalito (nm)</b>	<b>Parámetro de red (Å) <math>a = b = c</math></b>
$\text{SrTiO}_3$	52	2.785
$\text{Ce-SrTiO}_3$	42	2.780
$\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ (1mM)	50	2.795
$\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}$ (1mM)	46	2.795
$\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ (1.5mM)	51	2.769
$\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}$ (1.5mM)	45	2.764
$\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ (2mM)	50	2.763
$\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}$ (2mM)	45	2.762

## 2. Espectroscopía micro-Raman

En la Tabla 3 se presentan los modos de vibración del  $\text{SrTiO}_3$ . Los modos  $\text{TO}_1$  y  $\text{LO}_1$  están relacionados con el movimiento de los iones B en contraste con las oscilaciones del oxígeno. Los modos  $\text{TO}_2$  y  $\text{LO}_2$  están vinculados a las vibraciones de los iones A, mientras que los modos  $\text{TO}_4$  y  $\text{LO}_4$  corresponden a las vibraciones

del oxígeno dentro del octaedro  $\text{BO}_6$  (Porkodi & Arokiamary, 2007). Estos modos vibracionales son característicos del material titanato de estroncio, tanto en su forma pura como dopada con Ce.

*Tabla 3. Modos vibracionales del Ce-SrTiO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> (Vento-Lujano & González, 2021)*

<b>Modos vibracionales</b>	<b>Corrimiento Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>
TO <sub>1</sub>	109
E <sub>g</sub>	145
TO <sub>2</sub>	178
TO <sub>3</sub>	279
TO <sub>4</sub>	546
LO <sub>4</sub>	801

En la Figura 14 se los micro-Raman del fotocatalizador y los catalizadores fotoplasmónicos (con concentraciones de 1, 1.5 y 2 mM de Au) del SrTiO<sub>3</sub>. Se observan bandas bien definidas en 109, 145, 178, 279, 546, y 801 cm<sup>-1</sup> característicos de la perovskita SrTiO<sub>3</sub> (Vento-Lujano & González, 2021), aunque las intensidades de los modos vibracionales disminuyen significativamente conforme se aumenta la concentración de Au. Asimismo, los modos característicos del Au no se observan en los espectros Raman a pesar de que en Rayos-X se logró ver difracciones características del Au en los materiales a 1.5 mM, probablemente debido a una alta dispersión de las Au<sub>x</sub>NPs sobre el material. Estos resultados se pueden confirmar con las imágenes de SEM.

Los espectros micro-Raman del fotocatalizador y catalizadores fotoplasmónicos (con concentraciones de 1, 1.5 y 2 mM) del Ce-SrTiO<sub>3</sub> se muestran en la Figura 15. Continúa detectándose los modos vibracionales distintivos de la Pvski, sin indicios que aparezcan nuevos modos que alteren su estructura, como se muestra en la

Tabla 3. La intensidad de los modos es muy similar a lo que se muestran en la Figura 14. No obstante, los modos vibracionales de los materiales dopados tienden a definirse mejor, probablemente porque al incorporar Ce (IV) en el SrTiO<sub>3</sub> se produce una mayor vibración en comparación del SrTiO<sub>3</sub> que no tiene dopaje de especies catiónicas.

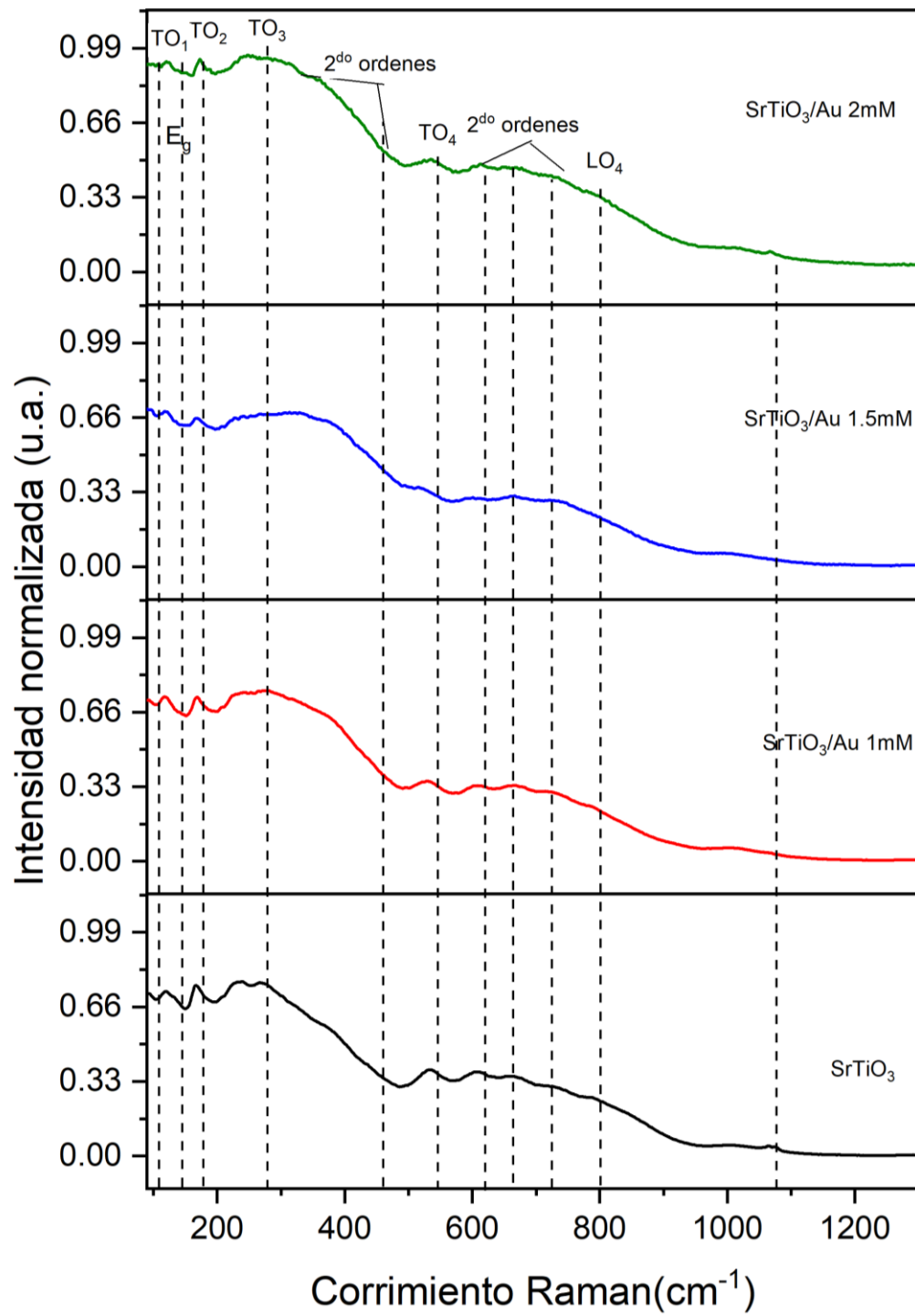


Figura 14. Espectros micro-Raman de fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos del SrTiO<sub>3</sub>

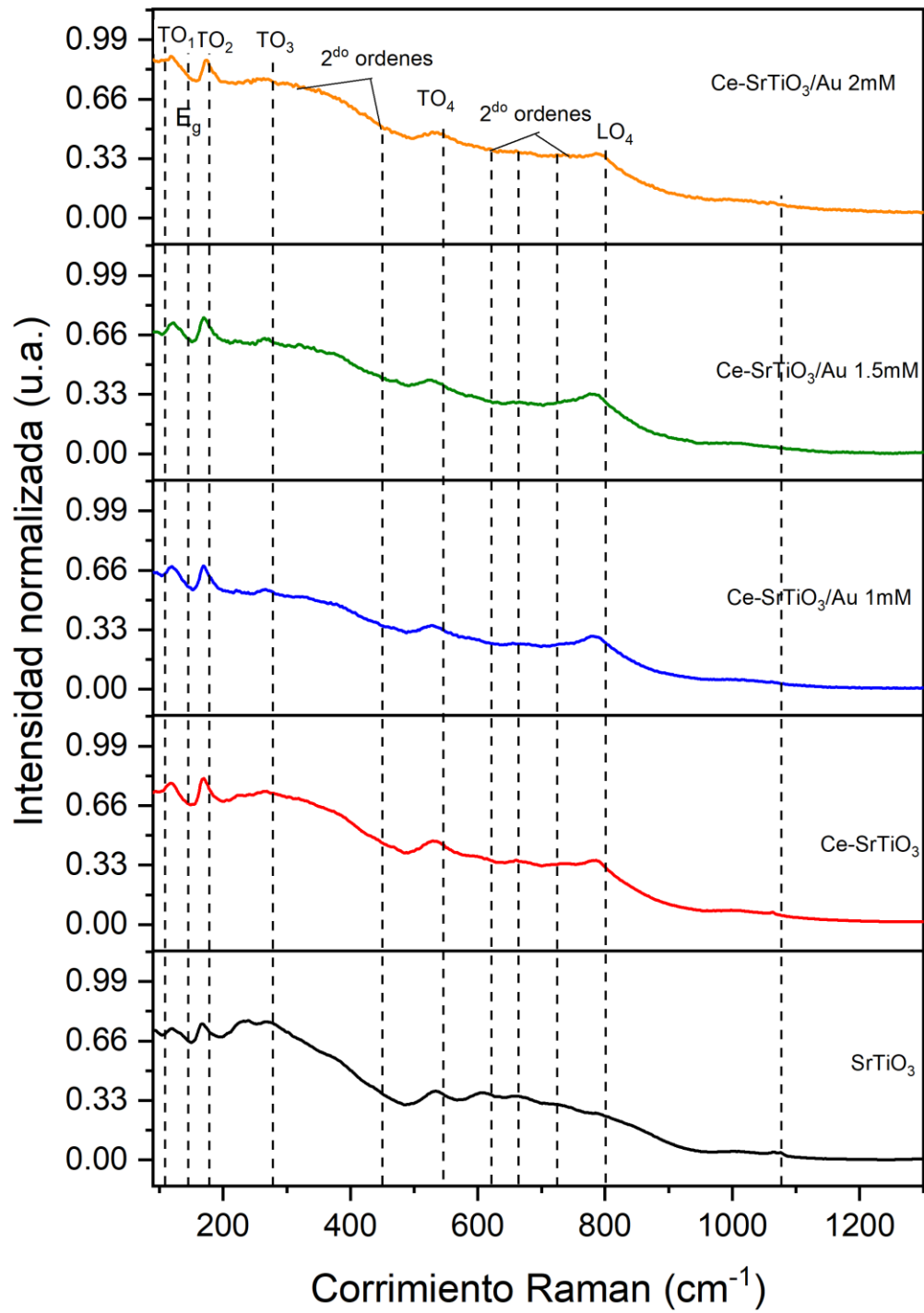


Figura 15. Espectros micro-Raman de fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos del Ce-SrTiO<sub>3</sub>

### 3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el intervalo UV-Vis

En la Figura 16 se tienen los gráficos de UV-Vis (puros y dopados) y de los catalizadores fotoplasmónicos ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ,  $\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ) a diferentes concentraciones de  $\text{Au}_x\text{NPs}$ .

El  $\text{SrTiO}_3$  tiene una primera e intensa banda de absorción en 256 nm aproximadamente, pero al llegar a los 400 nm aproximadamente el fotocatalizador decae su borde de absorción, manteniéndose así en toda el área visible que es de 400 a 800 nm aproximadamente. Los catalizadores fotoplasmónicos  $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x$  mantienen las mismas bandas de absorción en el ultravioleta, además presentan una banda de absorción en 550 nm (Sarfraz & Khan, 2021), indicando que absorbe en el área visible debido a las  $\text{Au}_x\text{NPs}$ . Conforme la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  va aumentando de 1, 1.5 y 2 mM, el espectro de absorción va aumentando.

Los catalizadores fotoplasmónicos dopados ( $\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ) presentan un desplazamiento hacia la derecha en su borde de absorción, manteniendo la absorción en el espectro UV-Vis de 256 a 650 nm aproximadamente. De igual forma, los materiales decorados con  $\text{Au}_x\text{NPs}$  conservan los bordes de absorción en 550 nm, asimismo en la región UV-Visible de 256 nm a 650 nm aproximadamente.

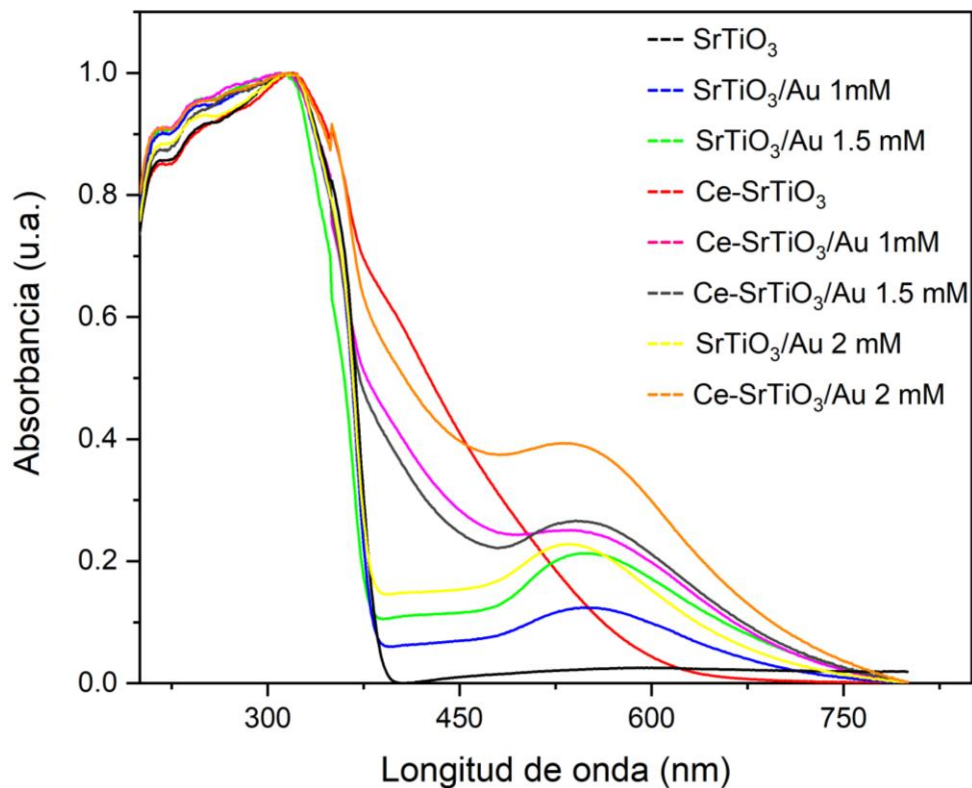


Figura 16. Espectros de absorción de los fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos

La Figura 17 presenta los cálculos de los anchos de banda prohibida ( $E_g$ ) calculados de forma individual para cada uno de los catalizadores fotoplasmónicos (Anexo C se muestra un ejemplo del cálculo). La Pvski  $SrTiO_3$  mostró un  $E_g$  de 3.17 eV, ubicándose en la zona ultravioleta. Al incorporar las  $Au_xNPs$ , no se observan cambios en el  $E_g$ , debido a que las  $Au_xNPs$  se están manteniendo en la superficie del material. Los valores calculados del  $E_g$  se indican en la Tabla 4.



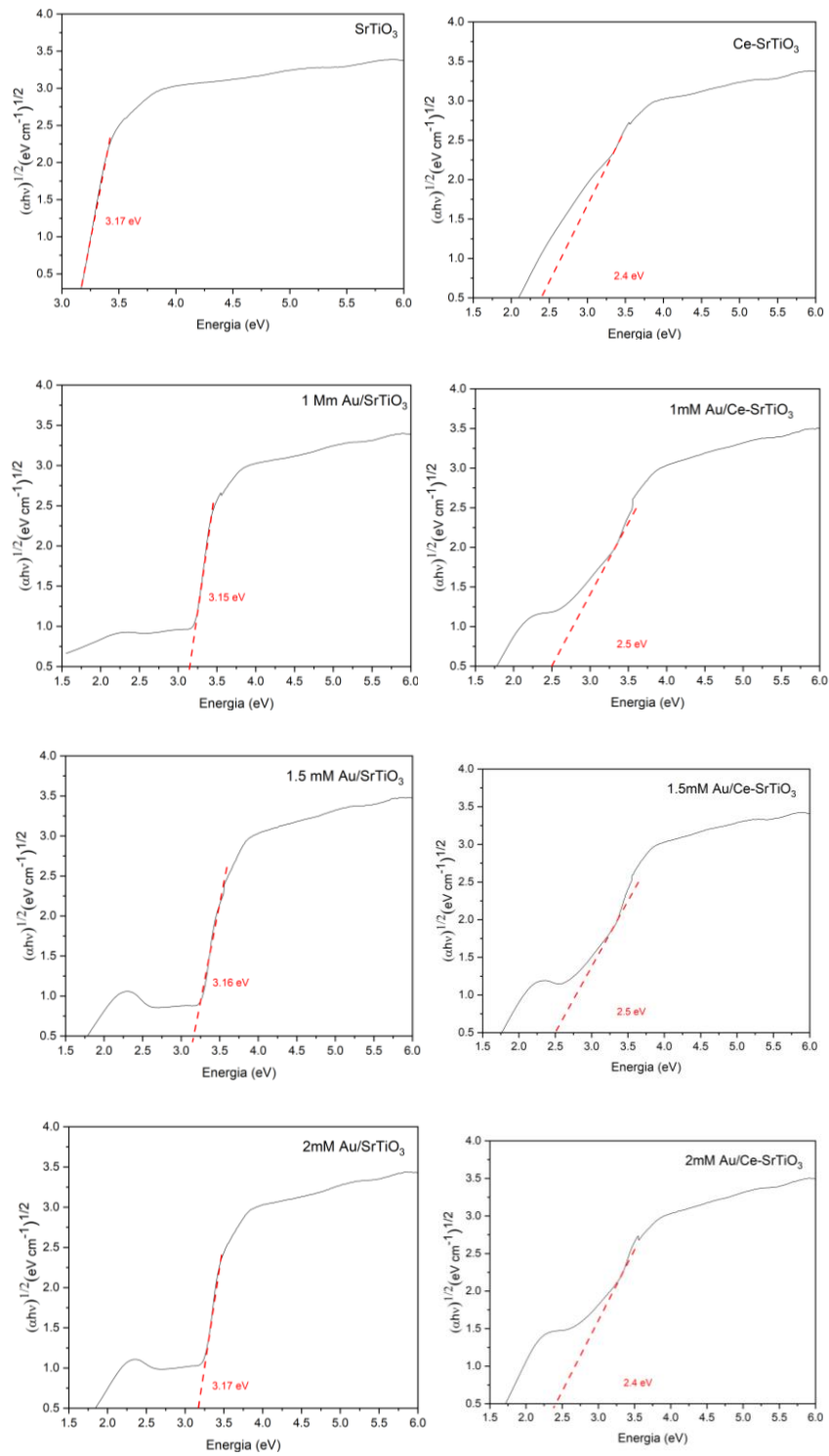


Figura 17. Determinación del  $E_g$  para cada muestra.

Tabla 4. Cálculo de ancho de banda prohibida de los materiales por el método de kubelka munk

Perovskita	Ancho de banda prohibido (eV)
SrTiO <sub>3</sub>	3.17
Ce-SrTiO <sub>3</sub>	2.40
SrTiO <sub>3</sub> /Au (1mM)	3.15
Ce-SrTiO <sub>3</sub> /Au (1mM)	2.50
SrTiO <sub>3</sub> /Au (1.5mM)	3.16
Ce-SrTiO <sub>3</sub> /Au (1.5mM)	2.50
SrTiO <sub>3</sub> /Au (2mM)	3.17
Ce-SrTiO <sub>3</sub> /Au (2mM)	2.40

Para los materiales dopados con Ce (IV) al 6% (Figura 16) se tiene una disminución del ancho de banda prohibido, el cual pasa de 3.17 a 2.50 eV aproximadamente, como se visualiza en la Tabla 4. La incorporación de Au<sub>x</sub>NPs tampoco afecta el ancho de banda prohibida, manteniendo los mismos valores; ejemplo el SrTiO<sub>3</sub> con 3.17 eV y el SrTiO<sub>3</sub>/Au 1.5 mM con 3.16 eV. seguirá partir de lo cual se corrobora que las NPs se mantienen en la superficie del material. De acuerdo con los valores obtenidos para los materiales dopados con Ce<sup>4+</sup>, queda claro que los materiales estarán activos entre el espectro visible, beneficiando la actividad fotocatalítica de los materiales, logrando aprovechar el espectro visible y ultravioleta.

#### 4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 18 se muestra la micrografía de la perovskita SrTiO<sub>3</sub> sin modificar. En la morfología de la superficie del material se aprecian granos bien formados y una superficie rugosa. Al compararlo con los materiales que se decoraron con NPs de oro, no se ve un cambio significativo. Sin embargo, al incorporar los iones de Ce<sup>4+</sup> con Au<sub>x</sub>NPs se tiene un ligero cambio en su morfología; esto debido a que el Ce

probablemente esté agregando defectos en la red, por eso se observa que pierden poca cristalinidad y una disminución en su tamaño.

Se analizaron los catalizadores fotoplasmaónicos de los materiales que tienen  $Au_xNPs$ , Figura 19. A una concentración de 1 mM tienden a no presentar muchas  $Au_xNPs$ , probablemente porque las NPs son más pequeñas de lo esperadas y tiene una alta dispersión. Se logra apreciar que tanto en la Figura 19 A)  $SrTiO_3/Au$  1mM y B)  $Ce-SrTiO_3/Au$  1mM tienen tamaños de cristalitos similares a los calculados en Rayos X. Además, el material B) se aprecia visualmente que pierden muy poca cristalinidad debido al dopaje de Ce (IV), logrando apreciarse cambios en la morfología.

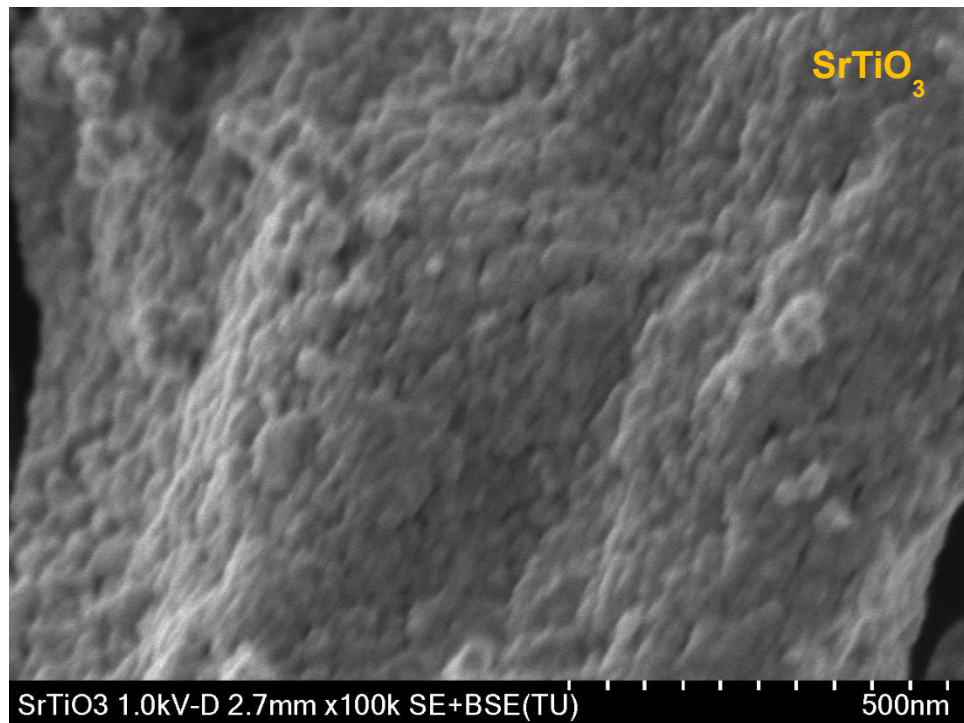


Figura 18. Perovskita  $SrTiO_3$  nativa en polvo y sintetizada por sol-gel

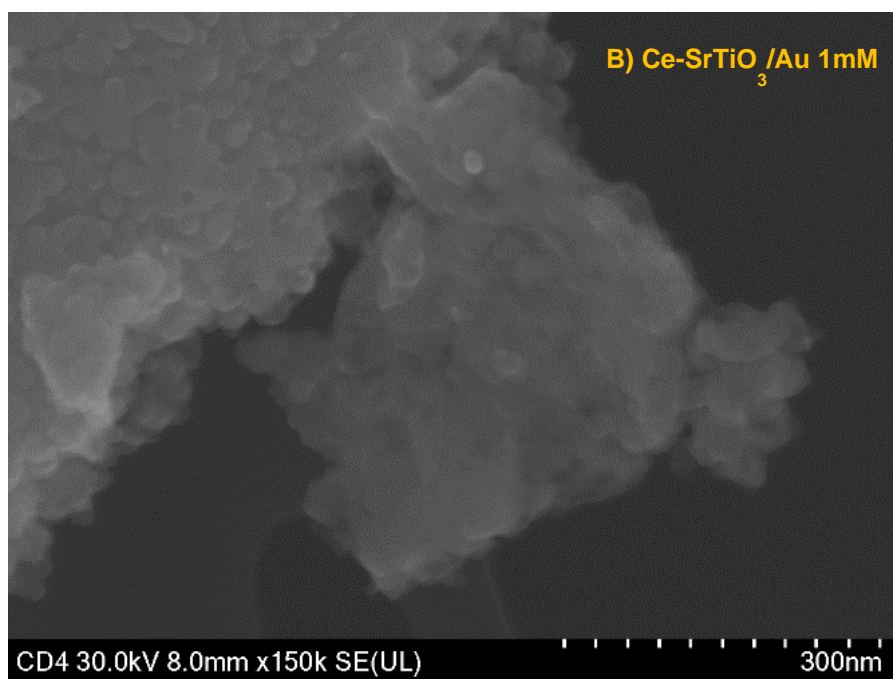
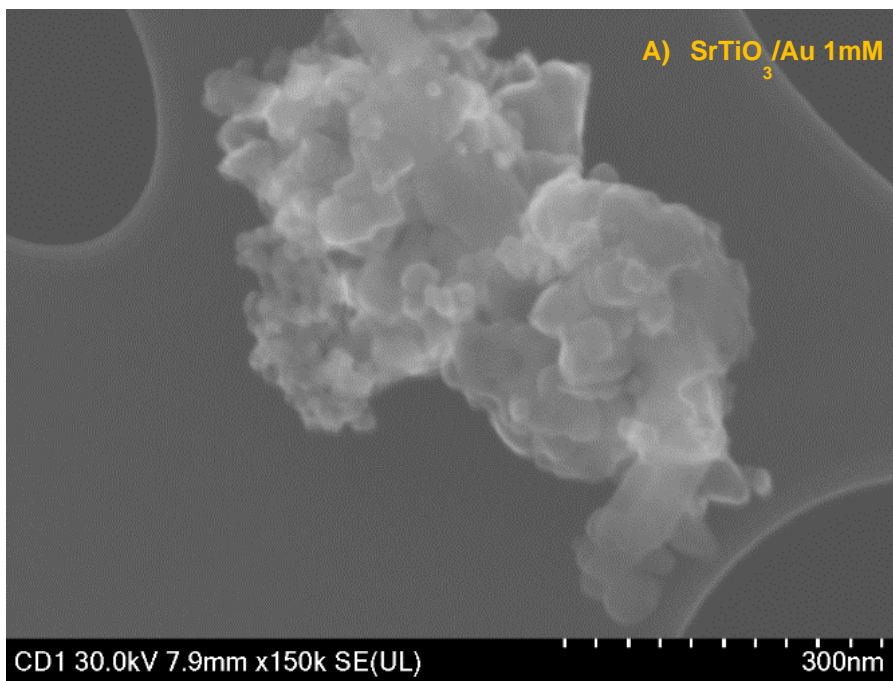


Figura 19 Catalizadores fotoplasmónicos a una concentración de AuNPs de 1mM

las micrografías tomadas a los catalizadores fotoplasmaónicos a una concentración 1.5 mM se muestran en la Figura 20. Se logra denotar en la Figura 20 A) tiene una alta dispersión de NPs; además se aprecia que el tamaño de las NPs es de 10 nm aproximadamente. De igual forma, existe la probabilidad que se tenga algunas aglomeraciones, lo que podría resultar en la observación de los planos características del oro en Rayos-X. En la Figura 20 B) el material pierde muy poca cristalinidad, manteniendo un tamaño de cristalito entre 40-50 nm aproximadamente (para ambos catalizadores fotoplasmaónicos), según lo determinado mediante difracción de rayos X. Las NPs mantienen una alta dispersión en el material además que también presentan tamaños aproximadamente de 10 nm y probablemente algunas aglomeraciones. El crecimiento de las Au<sub>x</sub>NPs se determinó cualitativamente al analizar la escala proporcionada en las imágenes de SEM.

En la Figura 21 se los catalizadores fotoplasmaónicos obtenidos al usar una concentración de 2mM. Ambos catalizadores fotoplasmaónicos presentan menos NPs comparadas con las muestras de la Figura 20. El material podría presentar una mayor concentración de nanopartículas que, al agruparse, no logran permanecer en la superficie del mismo, lo que resulta en una disminución del crecimiento y una menor dispersión de las NPs. Además, los materiales (SrTiO<sub>3</sub>/Au 2mM y Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au 2mM) tienen tamaños de cristalitos entre 50 y 40 nm, según lo concluido por difracción de rayos-X, y mantienen la morfología del SrTiO<sub>3</sub>. Sin embargo, el Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au a una concentración de 2 mM muestra una pérdida significativa de cristalinidad.

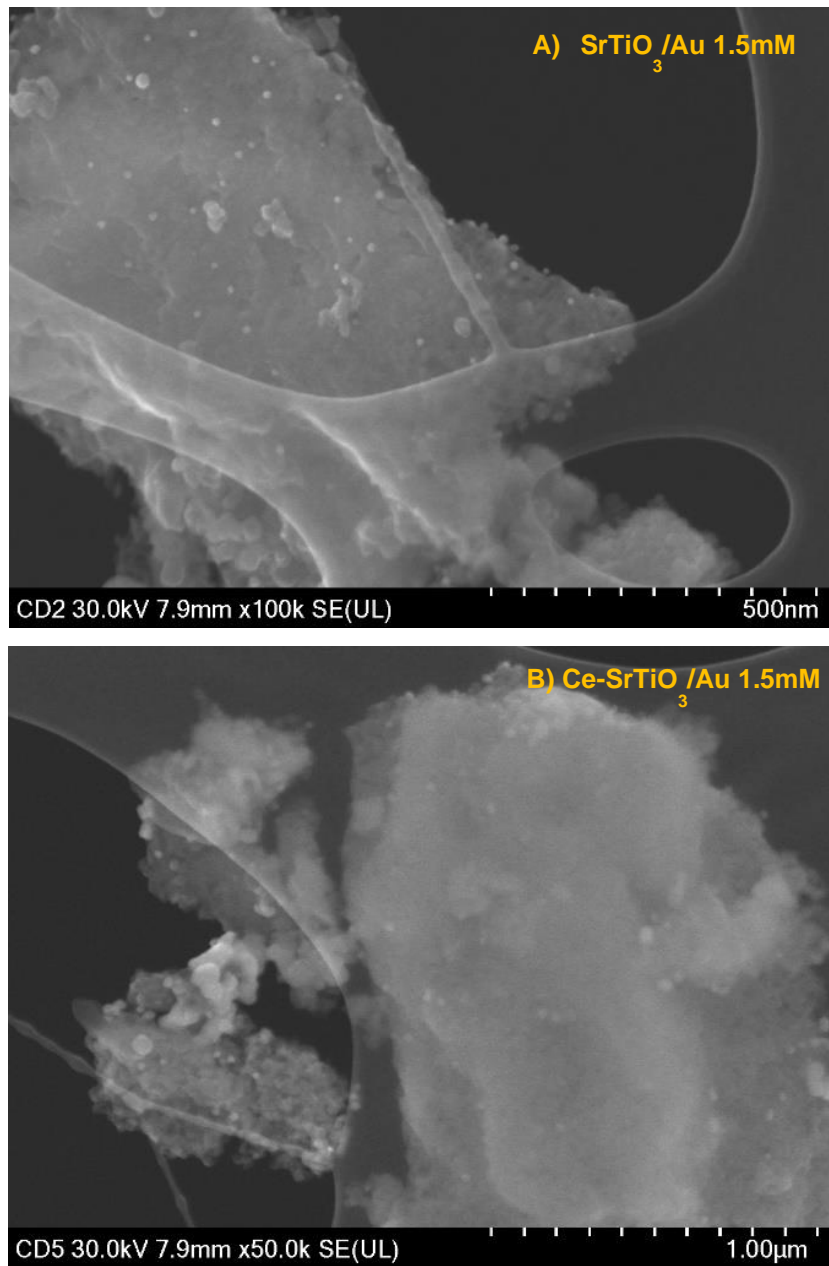


Figura 20 Catalizadores fotoplasmónicos a una concentración de AuNPs de 1.5mM

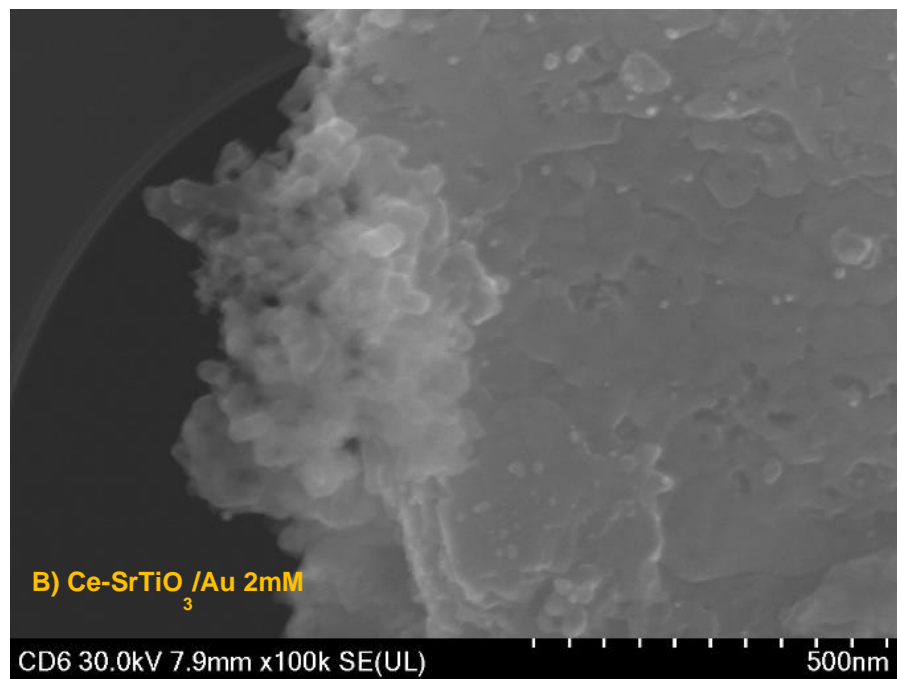
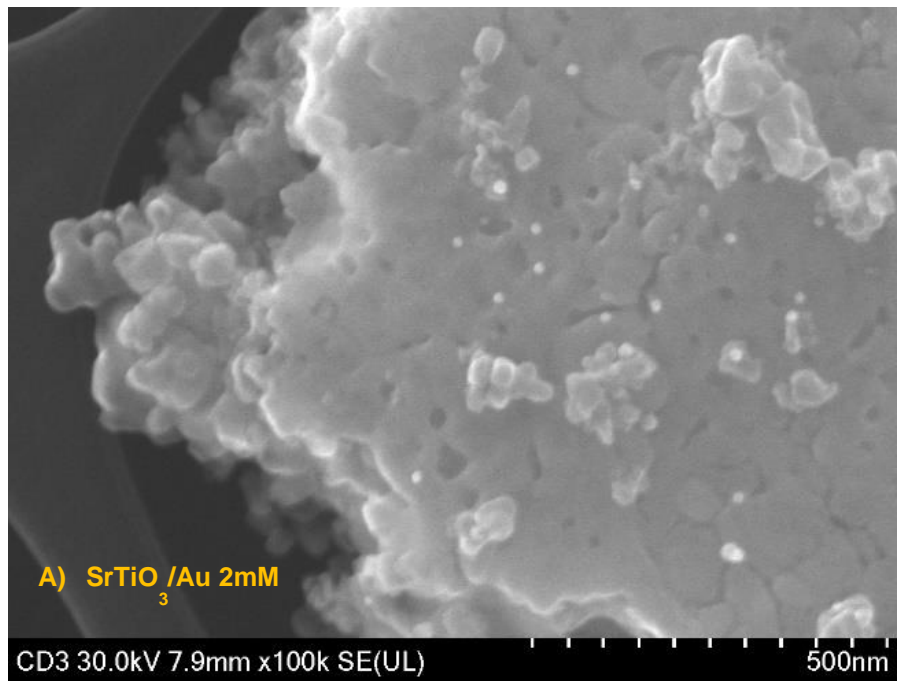


Figura 21 Catalizadores fotoplasmónicos a una concentración de AuNPs de 2mM

## 5. Producción de Hidrógeno

### 5.1 Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando un reactor fotocatalítico equipado con una lámpara para cuantificar el hidrógeno. Con el propósito de realizar una analogía, se determinó la fotólisis de la molécula de agua

La generación de hidrógeno en relación con el tiempo de exposición a la irradiación (lámpara) para el fotocatalizador SrTiO<sub>3</sub> se plasma en la Figura 22. Al cotejar la producción de hidrógeno se nota que el SrTiO<sub>3</sub> no tiene cambios significativos en comparación con la fotólisis del agua. El SrTiO<sub>3</sub> tras 5 horas de reacción produjo 54.64 μmol, mientras que la fotólisis con ausencia del fotocatalizador la tasa de producción fue de 52.30 μmol, teniendo una diferencia en rendimiento de 2% aproximadamente. Ambos presentan una tendencia a generar cantidades similares de hidrógeno; no obstante, en un periodo de tiempo específico, el SrTiO<sub>3</sub> supera a la fotólisis. Esto demuestra que la perovskita de SrTiO<sub>3</sub> exhibe una AF superior en la DFA.

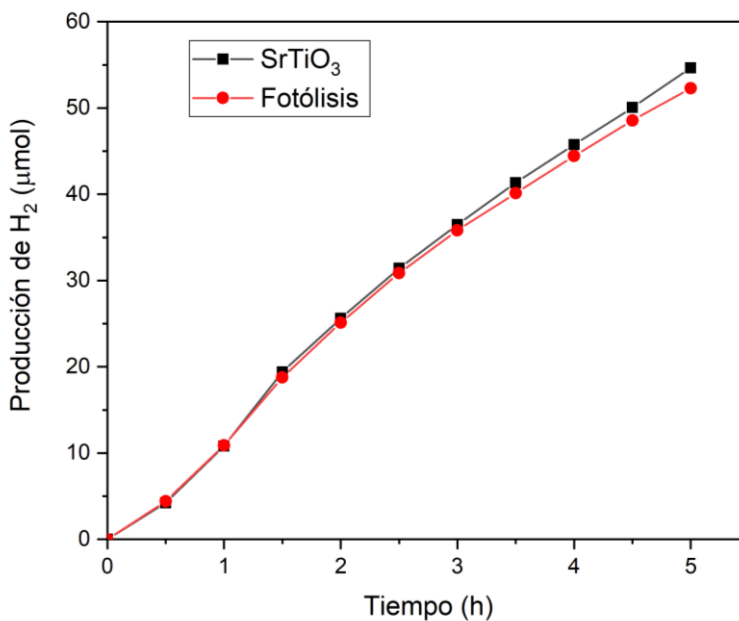


Figura 22 Comparación de la fotólisis del agua con SrTiO<sub>3</sub>



En la Figura 23 se ilustra la AF de los materiales SrTiO<sub>3</sub> modificados con Au en distintas concentraciones. La incorporación de nanopartículas de oro (AuNPs) a una concentración de 2 mM resulta en una producción de hidrógeno de 140.93 μmol, significativamente superior en comparación con el material sin modificar y los resultados de fotólisis (54.64 μmol y 52.30 μmol, respectivamente), mostrando una mejora de aproximadamente un 65% en el rendimiento. De manera similar, al utilizar una concentración de 1.5 mM de nanopartículas, se obtiene una producción de 136.34 μmol, que es comparable a la obtenida con la concentración de 2 mM del fotocatalizador.

Según los resultados obtenidos, es probable que las Au<sub>x</sub>NPs reduzcan la recombinación del par electrón-hueco. Esto permite que los electrones extraídos de la BC de la Pvski, después de su activación, se mantengan retenidos. Al facilitar la reacción en los sitios del plasmón superficial localizada durante la excitación fotoelectrónica, se logra mantener activos a los fotocatalizadores.

Es fundamental destacar que los materiales con AuNPs mostrados en la gráfica (Figura 23) presentan una pendiente ascendente después de 5 horas de reacción. Esto sugiere una actividad sostenida y, posiblemente, una mayor producción de hidrógeno a lo largo del tiempo.

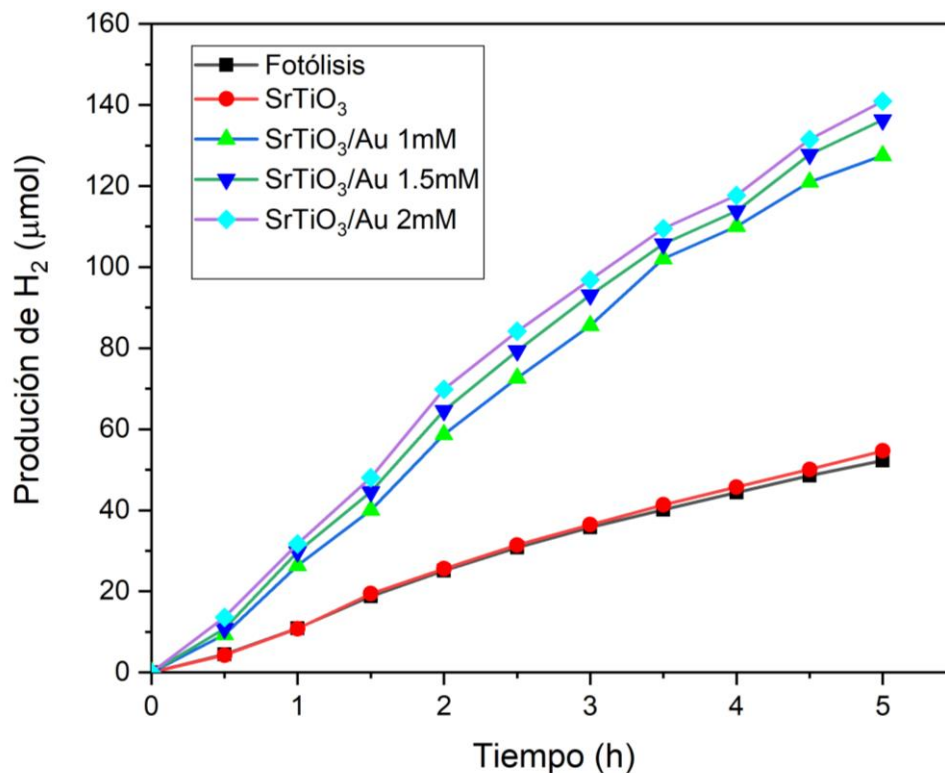


Figura 23. Grafica representando la producción de hidrógeno del SrTiO<sub>3</sub> y decorado con NPs de oro

La Figura 24 ilustra la AF de fotocatalizadores con iones de Ce al 6%. El fotocatalizador Ce-SrTiO<sub>3</sub> muestra una mayor PH<sub>2</sub> en relación con el proceso de fotólisis, con valores de 84.62 μmol frente a 52.30 μmol, respectivamente. Asimismo, el dopaje de perovskita con Ce incrementa la PH<sub>2</sub> en comparación con la perovskita sin dopar (SrTiO<sub>3</sub>). Esto indica que los iones Ce<sup>4+</sup> entran en la estructura cristalina de la perovskita mejorando la absorción en la región UV-Vis, en comparación con el fotocatalizador sin dopar. Los resultados obtenidos mediante UV-Vis sugieren que la presencia de Ce reduce la energía del E<sub>g</sub>. Además, es posible que no haya habido modificaciones significativas en las BC y BV, manteniendo así sus potenciales de reducción y oxidación adecuados para la DFA. Esta hipótesis podría ser confirmada mediante un análisis electroquímico, el cual permitiría verificar que los potenciales no han sido afectados.

Tras la evaluación del efecto de las Au<sub>x</sub>NPs depositadas sobre la perovskita dopada, se obtuvieron los datos de PH<sub>2</sub> presentados en la Figura 24. Los catalizadores fotoplasmonicos presentaron mayor actividad fotocatalítica que el SrTiO<sub>3</sub> y Ce-SrTiO<sub>3</sub>.

Los catalizadores fotoplasmonicos dopados presentaron una actividad fotocatalítica superior al SrTiO<sub>3</sub>, por la influencia del dopaje y el aumento en la concentración de AuNPs. El fotocatalizador Ce-SrTiO<sub>3</sub> alcanzó una producción en 5 horas de 84.62 μmol. En tanto que, al decorar con concentración de 1 mM de AuNPs se tuvo una producción de hidrógeno superior a la muestra Ce-SrTiO<sub>3</sub>.

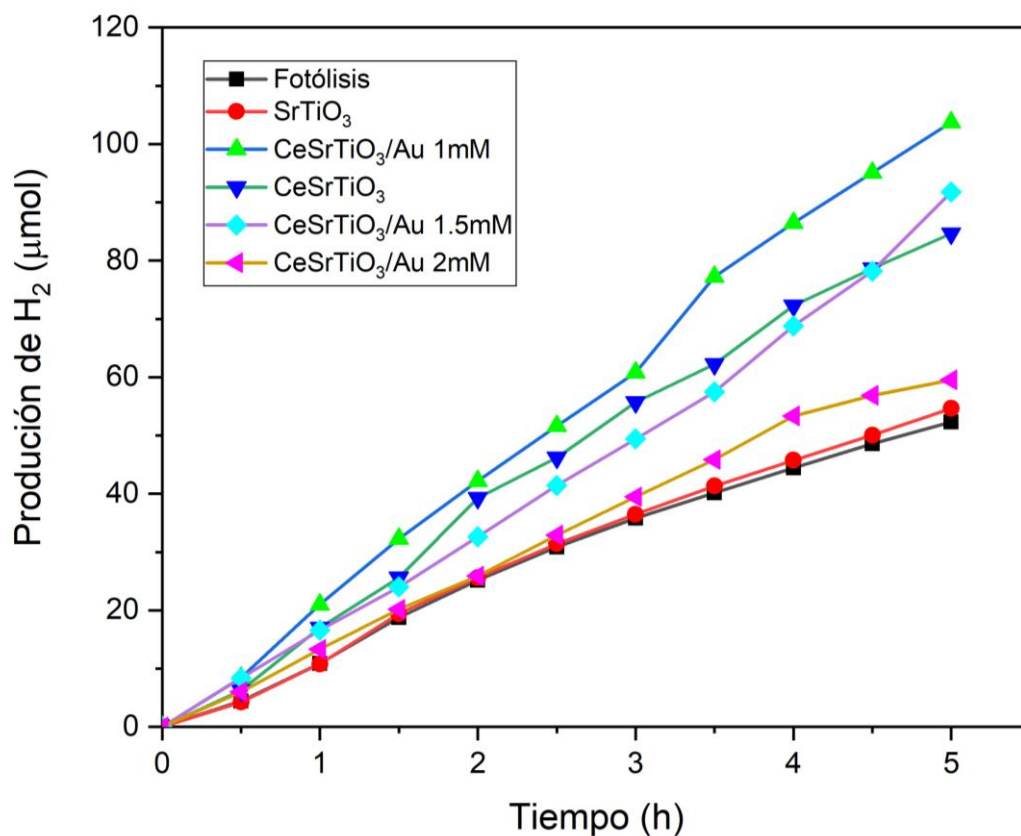


Figura 24. Representación gráfica de la producción de hidrógeno del Ce-SrTiO<sub>3</sub> y decorado con NPs de oro.

Es importante destacar que las muestras dopadas y decoradas con NPs con una concentración de 1 mM y 1.5 mM, se tiene una producción de hidrógeno superior con 1 mM de 103.74  $\mu\text{mol}$  mientras tanto, con una concentración de 1.5 mM se obtuvo 91.75  $\mu\text{mol}$ . Aunado a esto, es probable que la muestra dopada y decorada con NPs a una concentración de 1.5 mM pueda superar a la muestra de 1 mM, porque la tendencia en  $\text{PH}_2$  después de las 5 horas de reacción va en ascenso. Sería necesario extender el período de evaluación fotocatalítica para confirmar un incremento en la  $\text{PH}_2$ .

La muestra Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au con 2 mM no exhibe una mayor  $\text{PH}_2$  en comparación con las muestras Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au de 1 mM y 1.5 mM como se esperaba. Este fenómeno podría ser atribuido a una posible saturación de nanopartículas (NPs), que en lugar de potenciar la actividad fotocatalítica, podría estar limitándola, resultando en una menor producción de hidrógeno.

La importancia de las AuNPs se hace presente para los materiales puros por el incremento en su actividad fotocatalítica. Es posible que las NPs de oro estén reduciendo la recombinación de los pares e-h, lo que favorece la generación de hidrógeno en los sitios de RPS. Esto permite que los catalizadores fotoplasmónicos sean significativamente más activos en comparación con el SrTiO<sub>3</sub>.

Con respecto a los fotocatalizadores dopados (Ce-SrTiO<sub>3</sub>), al ser decorado con AuNPs, probablemente se tiene presente un efecto sinérgico con los iones de Ce<sup>4+</sup> (debido a una disminución de su  $E_g$ ) y las Au<sub>x</sub>NPs que el efecto de LSRP mantiene una relevancia en la preservación de la alta actividad y estabilidad de los catalizadores fotoplasmónicos, facilitando así la obtención de la DFA

## 5.2 Velocidad de evolución de H<sub>2</sub>

Para calcular las velocidades de reacción (VR) de los material, se analizó la pendiente de la gráfica que representa la concentración de hidrógeno en función del tiempo. Para ello, se aplicó la fórmula  $(\text{Conc}_2 - \text{Conc}_1) / (T_2 - T_1)$ , y se determinó el promedio de velocidad para cada muestra.

En la Figura 25 se muestran las VR promedio para el fotocatalizador puro/decorado con Au<sub>x</sub>NPs a diferentes concentraciones (SrTiO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>). Se ilustra como los fotocatalizadores fotoplasmonicos tienen velocidades de reacción mayores al fotocatalizador SrTiO<sub>3</sub> y a la fotólisis. La incorporación de Au<sub>x</sub>NPs fungen como catalizadores más activos, el incremento en las velocidades de reacción puede ser atribuido a la acción de las Au<sub>x</sub>NPs, que actúan como trampas de electrones. Esta función reduce la recombinación rápida del par e-h, promoviendo así las reacciones redox necesarias para la PH<sub>2</sub>.

El catalizador fotoplasmonico SrTiO<sub>3</sub>/Au 1.5mM es el que presentó una velocidad más grande de 225.88  $\mu\text{mol/g h}$ . Es posible que esta situación se deba a la distribución más dispersa de AuNPs en la superficie del SrTiO<sub>3</sub>, como se evidenció en SEM. Esta dispersión adicional parece ofrecer una mayor cantidad de superficies de contacto, lo cual podría contribuir a una mayor longevidad de los portadores de carga.

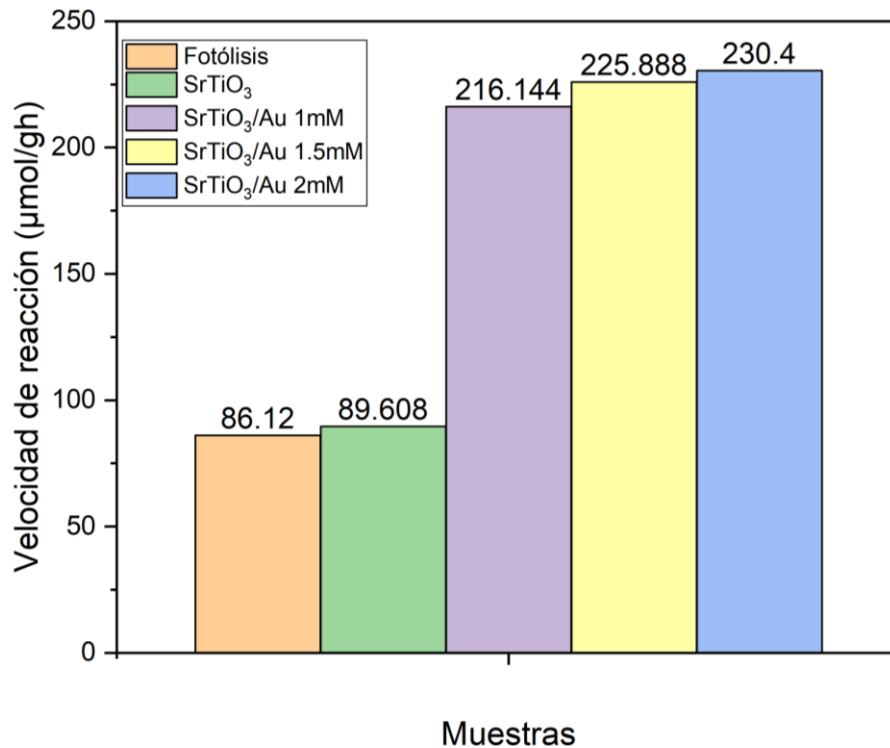


Figura 25. Promedio de velocidad de reacción de los fotocatalizadores fotoplasmónicos SrTiO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>

En la Figura 26 se enseñan los promedios de las VR de los fotocatalizadores dopados y decorados con nanopartículas (NPs) a distintas concentraciones de AuNPs (Ce-SrTiO<sub>3</sub> y Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>). Se observa que al dopar con Ce<sup>4+</sup> se incrementa la VR en contraste con el SrTiO<sub>3</sub>, lo cual sugiere que al dopar con 6% molar resulta en una buena fotoactividad de los materiales. Este hecho se le puede adjudicar debido a la presencia del Ce (IV), logrando disminuir su banda de energía prohibida sin modificar significativamente su potencial de reducción en la BC para la DFA.

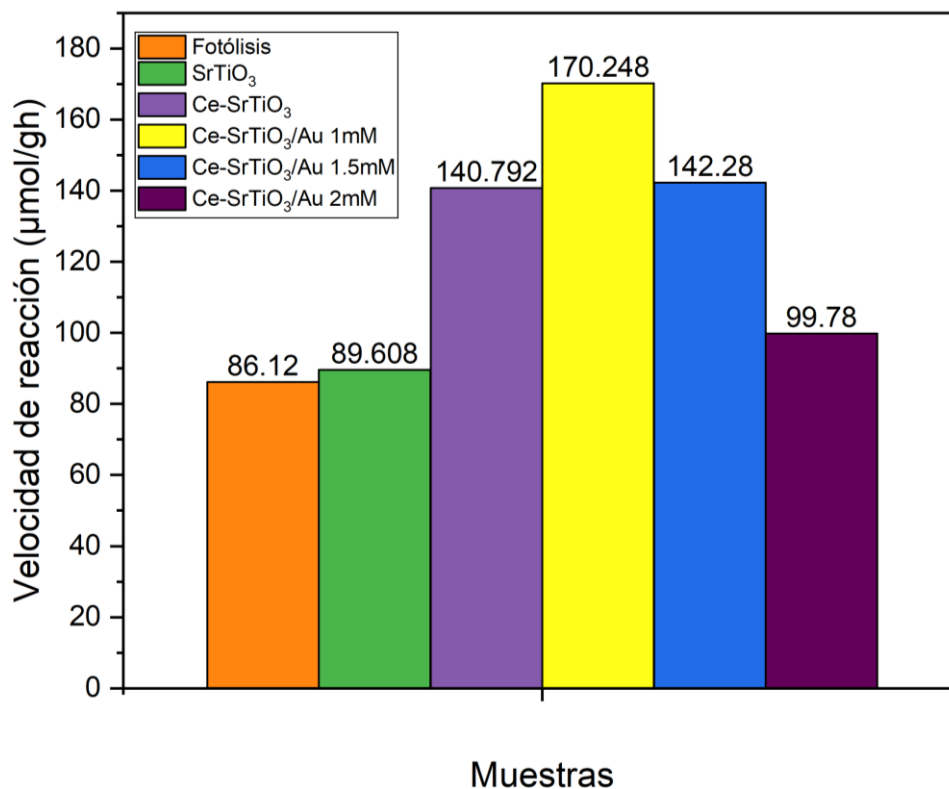


Figura 26. Promedio de velocidad de reacción de los fotocatalizadores fotoplasmónicos Ce-SrTiO<sub>3</sub> y Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au<sub>x</sub>

Los catalizadores fotoplasmónicos dopados y decorados con AuNPs (Figura 26) presentan una VR superior a la fotólisis y al SrTiO<sub>3</sub>, para este caso el catalizador Ce-SrTiO<sub>3</sub>/Au 1mM quien mantiene una velocidad de reacción superior a los demás materiales dopados. Podemos atribuir esto al efecto sinérgico de los iones Ce<sup>4+</sup> como dopantes y las Au<sub>x</sub>NPs, que favorecen el fenómeno de LSRP, funcionando como trampa de electrones, lo cual es crucial para mantener catalizadores fotoplasmónicos de alta actividad.

## IX. CONCLUSIONES

El proceso metodológico empleado para la preparación de la Pvski SrTiO<sub>3</sub> es reproducible, conservando su grupo espacial Pm $\bar{3}$ m según lo indicado en la carta cristalográfica JCPDS 35-0734. Asimismo, la metodología aplicada para obtener la perovskita dopada con Ce (IV) mostró ser reproducible, tal como se verificó en las caracterizaciones llevadas a cabo.

La introducción de iones de Ce (IV) al 6% para reemplazar el Sr en el material no mostró la formación de compuestos adicionales que pudieran comprometer la estabilidad química de la perovskita. Tampoco se observaron alteraciones en el grupo espacial Pm $\bar{3}$ m del SrTiO<sub>3</sub>. Como resultado el E<sub>g</sub> se redujo de 3.17 a 2.50 eV, resultando de notable interés.

El decorado de nanopartículas de oro (AuNPs) no alteró la cristalinidad del SrTiO<sub>3</sub>, lo cual es consistente con la estabilidad química del material. Las nanopartículas se ubicaron exclusivamente en la superficie del SrTiO<sub>3</sub>. Además, no se observaron cambios en los anchos de banda prohibida, lo que confirma que las AuNPs permanecen en la superficie sin afectar la estructura cristalina del material.

Las Au<sub>x</sub>NPs, incluso a concentraciones elevadas, no alteran la estructura interna del material. Se observa únicamente la presencia del plasmón a 550 nm aproximadamente, que corresponde al borde de absorción característico del oro. No obstante, en concentraciones de 1.5 mM se identificaron los planos de difracción característicos del oro. Esto probablemente se debe a una buena dispersión de las NPs o la formación de aglomeraciones, lo cual se refleja en los difractogramas de Rayos-X.

Respecto a la producción de hidrógeno, se demostró que el Titanato de Estroncio (SrTiO<sub>3</sub>) puede ser un fotocatalizador activo para la DFA al ser decorado con NPs de oro a diferentes concentraciones. Aunque se observó una diferencia mínima en



la  $\text{PH}_2$  entre la fotólisis y el  $\text{SrTiO}_3$ , con tasas de  $54.64 \mu\text{mol h}^{-1}$  y  $52.30 \mu\text{mol h}^{-1}$  respectivamente.

En cuanto a los fotocatalizadores dopados y decorados con NPs de oro ( $\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ), presentan menor  $\text{PH}_2$  en comparación con las muestras de titanato de estroncio y decoradas con NPs ( $\text{SrTiO}_3/\text{Au}_x$ ). Sin embargo, tienen una mayor actividad que la fotólisis y el  $\text{SrTiO}_3$  sin modificaciones.

En el presente estudio, los fotocatalizadores que demostraron mayor actividad fueron  $\text{SrTiO}_3/\text{Au}$  2mM,  $\text{SrTiO}_3/\text{Au}$  1.5mM y  $\text{Ce-SrTiO}_3/\text{Au}$  1mM. Estos fotocatalizadores se destacan por su buena actividad catalítica fotoinducida, resultando en una producción de hidrógeno más estable y eficiente. Esto confirma tanto la hipótesis planteada como el objetivo principal del proyecto de tesis.

## X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Koseoglu, Y., Musa, I. M., Adamu, B. I., & Abdulhamid, and M. I. (2016). Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, 35(August), 241–246. <https://www.researchgate.net/publication/305810656>
- Acar, Canan, Dincer, & Ibrahim. (2022). Selection criteria and ranking for sustainable hydrogen production options. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.137>
- Ahmed, F. E., Hashaikeh, R., & Hilal, N. (2019). Solar powered desalination – Technology, energy and future outlook. *Desalination*, 453(October 2018), 54–76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.12.002>
- Alam, M. A., Bishwas, R. K., Mostofa, S., & Jahan, S. A. (2024). Impact on preferred orientation and crystal strain behavior of nanocrystal anatase-TiO<sub>2</sub> by X-ray diffraction technique. *South African Journal of Chemical Engineering*, 49, 348–352. <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2024.07.002>
- An, X., Stelter, D., Keyes, T., & Reinhard, B. M. (2019). Plasmonic Photocatalysis of Urea Oxidation and Visible-Light Fuel Cells. *Chem*, 5(8), 2228–2242. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.06.014>
- Ares, J. R., Leardini, F., Sánchez, C., Fernández, J. F., & Ferrer, I. J. (2019). El hidrógeno como vector energético: Mucho hecho pero casi todo por hacer. *Encuentros Multidisciplinares*, 62, 1–10. <http://hdl.handle.net/10486/688504>
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- Bardey, S., Bonduelle-Skrzypczak, A., Fécant, A., Cui, Z., Colbeau-Justin, C., Caps, V., & Keller, V. (2019). Plasmonic photocatalysis applied to solar fuels. *Faraday Discussions*, 214, 417–439. <https://doi.org/10.1039/c8fd00144h>
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., & Servili, S. (2008). Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy*, 33(4), 554–570. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>
- Bin Zeng, Shengyang Wang, Zhendong Feng, Yejun Xiao, Mingrun Li, Feng Hong, Yue Zhao, Zhaochi Feng, Rengui Li, Can Li, (2022). Atomically unraveling the dependence of surface microstructure on plasmon-induced hydrogen evolution on Au/SrTiO<sub>3</sub>. *Nano Energy*. Volume 91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106638>.
- Brongersma, M. L., Halas, N. J., & Nordlander, P. (2015). Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*, 10(1), 25–34. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>
- Campos-Quirós, A., Paniagua-Murillo, K., Valladares-Castrillo, G., Cubero-Sesin, J. M., Cordero-Arias, L., Campos-Quirós, A., Paniagua-Murillo, K., Valladares-Castrillo, G., Cubero-Sesin, J. M., & Cordero-Arias, L. (2022). Análisis cualitativo y cuantitativo de fosfatos de calcio por difracción de rayos-X mediante los métodos de Scherrer, Williamson-Hall y refinamiento de Rietveld.

- Revista Tecnología En Marcha*, 35(4), 104–115.  
<https://doi.org/10.18845/tm.v35i4.5664>
- Canan Acar, & Ibrahim Dincer. (2014). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>
- Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. *Red CYTED VIII-G*, 79–101.
- Cao, S., Piao, L., & Chen, X. (2020). Emerging Photocatalysts for Hydrogen Evolution. *Trends in Chemistry*, 2(1), 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.06.009>
- Caps, V., Arrii, S., Morfin, F., Bergeret, G., & Rousset, J. L. (2008). Structures and associated catalytic properties of well-defined nanoparticles produced by laser vaporisation of alloy rods. *Faraday Discussions*, 138, 241–256. <https://doi.org/10.1039/b706131e>
- Chang, Y., Yu, K., Zhang, C., Yang, Z., Feng, Y., Hao, H., Jiang, Y., Lou, L. L., Zhou, W., & Liu, S. (2017). Ternary CdS/Au/3DOM-SrTiO<sub>3</sub> composites with synergistic enhancement for hydrogen production from visible-light photocatalytic water splitting. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 215). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.054>
- Cheng, Y., & Sun, M. (2021). Unified treatments for localized surface plasmon resonance and propagating surface plasmon polariton based on resonance modes in metal nanowire. *Optics Communications*, 499(May), 127277. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2021.127277>
- Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 390–394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8)
- Christopher, P., & Moskovits, M. (2017). Hot Charge Carrier Transmission from Plasmonic Nanostructures. *Annual Review of Physical Chemistry*, 68(March), 379–398. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-052516-044948>
- Chou, L. W., Shin, N., Sivaram, S. V., & Filler, M. A. (2012). Tunable mid-infrared localized surface plasmon resonances in silicon nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 134(39), 16155–16158. <https://doi.org/10.1021/ja3075902>
- Commonwealth of Australia. Australia's national hydrogen strategy. Australia: COAG Energy Council Hydrogen Working Group; 2019 [Online]. Available: <https://www.industry.gov.au/sites/default/files/2019-11/australiasnational-hydrogen-strategy.pdf>. [Accessed 20 september 2020]
- Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
- Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
- Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of*

- Hydrogen Energy*, 37(2), 1954–1971.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>
- Escamilla-Perea, L., Nava, R., Pawelec, B., Rosmaninho, M. G., Peza-Ledesma, C. L., & Fierro, J. L. G. (2010). SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO<sub>2</sub>: Structural characteristics and CO oxidation activity. *Applied Catalysis A: General*, 381(1–2), 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.038>
- Fayomi, G. U., Mini, S. E., Fayomi, O. S. I., Oyeleke, O., Omole, D. O., & Akinwumi, I. I. (2019). Overview of Industrial Pollution Activities and its Curbing Mechanisms. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 640(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/640/1/012097>
- Filimonova, I. V., Cherepanova, D. M., Provornaya, I. V., Kozhevin, V. D., & Nemo, V. Y. (2020). The dependence of sustainable economic growth on the complex of factors in hydrocarbons-exporting countries. *Energy Reports*, 6, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.10.051>
- Franco, S., Mandla, V. R., & Ram Mohan Rao, K. (2017). Urbanization, energy consumption and emissions in the Indian context A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71(January), 898–907. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.117>
- Fu, J., Yu, J., Jiang, C., & Cheng, B. (2018). g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Heterostructured Photocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 8(3), 1–31. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701503>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature New Biology*, 240, 226–229. <https://doi.org/10.1038/239137a0>
- Galván, J. H. (2023). *Producción de Hidrógeno mediante catálisis fotoplasmónica utilizando la perovskita dopada Ce-SrTiO<sub>3</sub> decorada con nanopartículas de oro*. <https://ri-ng.uaq.mx/bitstream/123456789/9004/1/IGMAC-211339.pdf>
- García, S. L. P. (2024). *Soporte de Nanopartículas de Oro en Películas de SrTiO<sub>3</sub> por el Método de Deposición Coloidal*. <https://ri-ng.uaq.mx/handle/123456789/10366>
- Gong, L., Yang, S., Han, Y., Jin, K., Lu, L., Gao, Y., & Zhang, Y. (2022). Experimental investigation on the dispersion characteristics and concentration distribution of unignited low-temperature hydrogen release. *Process Safety and Environmental Protection*, 160, 676–682. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.02.055>
- Hartland, G. V., Besteiro, L., Johns, P., & Govorov, A. O. (2017). Subscriber access provided by UNIV OF ARIZONA What's so Hot about Electrons in Metal Nanoparticles? *ACS Energy Letters*, 2(7), 1641–1653. <http://pubs.acs.org>
- Hernández, J. V. (2023). *Catálisis Fotoplasmónica para la Reducción de CO<sub>2</sub>*. International Energy Agency-Intellectual property (IEA-IP). The future of hydrogen. 2019. Paris, France. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- Jayanti, P. D., Zurnansyah, Kusumah, H. P., Mahardhika, L. J., Riswan, M., Wahyuni, S., Adrianto, N., Cuana, R., Istiqomah, N. I., Ali, H., Ali, D., Chotimah, & Suharyadi, E. (2024). Localized surface plasmon resonance properties of

- green synthesized Ag/rGO composite nanoparticles utilizing *Amaranthus viridis* extract for biosensor applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 9(3), 100747. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2024.100747>
- Juan Carlos Duran A., E. A. (2020). Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología. Revista interdisciplinaria en nanociencia y nanotecnología, DOI: 10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510.
- Kale, M. J., & Christopher, P. (2015). Plasmons at the interface. *Science*, 349(6248), 587–588. <https://doi.org/10.1126/science.aac8522>
- Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2019). Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO<sub>2</sub>: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
- Kumar, S. G., & Devi, L. G. (2011). Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(46), 13211–13241. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>
- Kupecki J, Skrzypkiewicz M, Błesznowski M. (2018). Towards Hydrogen Societies: Expert Group Meeting; Current advancements in hydrogen technology and pathways to deep decarbonisation, On the sidelines of the 24th Session of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) - COP24.
- Liu, X., & Sohlberg, K. (2014). Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis. *Complex Metals*, 1(1), 103–121. <https://doi.org/10.1080/2164232x.2014.891950>
- Lizana, I., Colmenares-Zerpa, J., Pecchi, G., Chimentão, R. J., & Delgado, E. J. (2021). Conversion of glycerol to hydroxyacetone over SrTiO<sub>3</sub> -type perovskite: A DFT study. *Journal of King Saud University - Science*, 33(8), 101597. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101597>
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, 29(20), 1–20. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
- Lyu, H., Hisatomi, T., Goto, Y., Yoshida, M., Higashi, T., Katayama, M., Takata, T., Minegishi, T., Nishiyama, H., Yamada, T., Sakata, Y., Asakura, K., & Domen, K. (2019). An Al-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination. *Chemical Science*, 10(11), 3196–3201. <https://doi.org/10.1039/c8sc05757e>
- Ma, X. C., Dai, Y., Yu, L., & Huang, B. B. (2016). Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites. *Light: Science and Applications*, 5(April 2015). <https://doi.org/10.1038/lsa.2016.17>
- Madhavi, V., Kondaiah, P., & G., M. R. (2018). Influence of silver nanoparticles on titanium oxide and nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis. *Applied Surface Science*, 436, 708–719. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.279>
- Manjavacas, A., Liu, J. G., Kulkarni, V., & Nordlander, P. (2014). Plasmon-induced

- hot carriers in metallic nanoparticles. *ACS Nano*, 8(8), 7630–7638. <https://doi.org/10.1021/nn502445f>
- Marie, J., & Juan, H. (2005). Destrucción de Contaminantes Orgánicos Por Fotocatálisis Heterogénea. *Lace*, 33, 14–17.
- Masson-delmotte, V. (2018). Global Warming of 1.5 ° C. *An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming*, 1 (5).
- Mukherjee, S., Zhou, L., Goodman, A. M., Large, N., Ayala-Orozco, C., Zhang, Y., Nordlander, P., & Halas, N. J. (2014). Hot-electron-induced dissociation of H<sub>2</sub> on gold nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 136(1), 64–67. <https://doi.org/10.1021/ja411017b>
- Nulu, A., Nulu, V., & Sohn, K. Y. (2022). Influence of transition metal doping on nano silicon anodes for Li-ion energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 911, 164976. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164976>
- Okunlola, A., Davis, M., & Kumar, A. (2022). The development of an assessment framework to determine the technical hydrogen production potential from wind and solar energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 166(June), 112610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112610>
- Porkodi, K., & Arokiamary, S. D. (2007). Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst. *Materials Characterization*, 58(6), 495–503. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2006.04.019>
- Rahimi, N., Pax, R. A., & Gray, E. M. A. (2016). Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 44(3), 86–105. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>
- Ro, I., Resasco, J., & Christopher, P. (2018). Approaches for Understanding and Controlling Interfacial Effects in Oxide-Supported Metal Catalysts. *ACS Catalysis*, 8(8), 7368–7387. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02071>
- Salkuyeh, Y. K., Saville, B. A., & MacLean, H. L. (2018). Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from different biomass gasification processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9514–9528. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.024>
- Sánchez, C. (2017). Effect of the substrate on the plasmon resonance of gold nanoparticles. *UNIVERSIDAD DE CANTABRIA*.
- Sarfraz, N., & Khan, I. (2021). Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis and their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. *Chemistry - An Asian Journal*, 16(7), 720–742. <https://doi.org/10.1002/asia.202001202>
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.*, 114(9), 9919–9986.
- Shiraishi, Y., Yasumoto, N., Imai, J., Sakamoto, H., Tanaka, S., Ichikawa, S., Ohtani, B., & Hirai, T. (2017). Quantum tunneling injection of hot electrons in Au/TiO<sub>2</sub> plasmonic photocatalysts. *Nanoscale*, 9(24), 8349–8361. <https://doi.org/10.1039/c7nr02310c>
- Siebenhofer, M., Baiutti, F., de Dios Sirvent, J., Huber, T. M., Viernstein, A.,

- Smetaczek, S., Herzig, C., Liedke, M. O., Butterling, M., Wagner, A., Hirschmann, E., Limbeck, A., Tarancon, A., Fleig, J., & Kubicek, M. (2022). Exploring point defects and trap states in undoped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. *Journal of the European Ceramic Society*, *42*(4), 1510–1521. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.010>
- Su, R., Bechstein, R., Sør, L., Vang, R. T., Sillassen, M., Esbjörnsson, B., Palmqvist, A., & Besenbacher, F. (2011). How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(49), 24287–24292. <https://doi.org/10.1021/jp2086768>
- Takata, T., & Domen, K. (2019). Particulate Photocatalysts for Water Splitting: Recent Advances and Future Prospects. *ACS Energy Letters*, *4*(2), 542–549. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b02209>
- Takanabe, K. (2017). Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design. *ACS Catalysis*, *7*(11), 8006–8022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02662>
- Teh, Y. W., Chee, M. K. T., Kong, X. Y., Yong, S. T., & Chai, S. P. (2020). An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis. *Sustainable Energy and Fuels*, *4*(3), 973–984. <https://doi.org/10.1039/c9se00526a>
- Tian, J., Leng, Y., Zhao, Z., Xia, Y., Sang, Y., Hao, P., Zhan, J., Li, M., & Liu, H. (2015). Carbon quantum dots/hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation. *Nano Energy*, *11*, 419–427. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.025>
- Tolosana Moranchel, A. (2019). Aplicación de Procesos Fotocatalíticos al Tratamiento de Aguas.
- Van de Krol, R. y Grätzel, M. (2012). *Producción fotoelectroquímica de hidrógeno* (Vol. 90). Nueva York: Springer.
- Vanasundari, K., Mahalakshmi, G., & Prakasam, A. (2024). Impact of Mg 2+ substitution on the band gap energy, Urbach energy, structure, and optical behavior of copper chromites nanoparticles. *Next Materials*, *4*, 100196. <https://doi.org/10.1016/J.NXMATE.2024.100196>
- Vento-Lujano, E., & González, L. A. (2021). Defect-induced modification of band structure by the insertion of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> in SrTiO<sub>3</sub>: A high-performance sunlight-driven photocatalyst. *Applied Surface Science*, *569*, 151044. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151044>
- Vincent, I., & Bessarabov, D. (2018). Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*(February), 1690–1704. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>
- Wang, Z., Liu, J., & Chen, W. (2012). Plasmonic Ag/AgBr nanohybrid: Synergistic effect of SPR with photographic sensitivity for enhanced photocatalytic activity and stability. *Dalton Transactions*, *41*(16), 4866–4870. <https://doi.org/10.1039/c2dt12089e>
- Warren, S. C., & Thimsen, E. (2012). Plasmonic solar water splitting. *Energy and*

- Environmental Science*, 5(1), 5133–5146. <https://doi.org/10.1039/c1ee02875h>
- Wu, K., Chen, J., McBride, J. R., & Lian, T. (2015). Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition. *3588(2003)*, 3584–3588.
- Xie, T., Wang, Y., Liu, C., & Xu, L. (2018). New insights into sensitization mechanism of the doped ce (IV) into strontium titanate. *Materials*, 11(4), 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma11040646>
- Xu, Y. F., Lee, M., Jun, Y., & Ozin, G. A. (2021). Perovskite, the Chameleon CO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Cell Reports Physical Science*, 2(1), 100300. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100300>
- Yang, G., Yang, T., Wang, Z., Wang, K., Zhang, M., Lund, P. D., & Yun, S. (2024). Targeted doping induces interfacial orientation for constructing surface-functionalized Schottky junctions to coordinate redox reactions in water electrolysis. *Advanced Powder Materials*, 100224. <https://doi.org/10.1016/J.APMATE.2024.100224>
- Yang, Q., Ma, Z., Bai, L., Yuan, Q., Gou, F., Li, Y., Du, Z., Chen, Y., Liu, X., Yu, J., Zhou, X., Qian, C., Liu, Z., Tian, Z., Zhang, A., Sun, K., Ding, L., Tang, C., Meng, T., ... Zhou, Y. (2024). Machine learning assisted prediction for hydrogen production of advanced photovoltaic technologies. *DeCarbon*, 4, 100050. <https://doi.org/10.1016/J.DECARB.2024.100050>
- Zaleska-Medynska, A. (2018). *Fotocatálisis a base de óxidos metálicos: fundamentos y perspectivas de aplicación*. Elsevier.
- Zhang, Y., He, S., Guo, W., Hu, Y., Huang, J., Mulcahy, J. R., & Wei, W. D. (2018). Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. *Chemical Reviews*, 118(6), 2927–2954. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00430>
- Zhu, Y., Blackman, C., Zhou, P., Ayyala, S. K., Covington, J. A., Shen, Y., Liang, J., Zhong, X., Knapp, C., & Zhou, Y. (2023). Facile synthesis of Ag nanoparticles-decorated WO<sub>3</sub> nanorods and their application in O<sub>2</sub> sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 936, 167930. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167930>
- Zhang, X., Chen, YL, Liu, RS y Tsai, DP (2013). Fotocatálisis plasmónica. *Informes sobre el progreso de la física*, 76 (4), 046401.



## XI. ANEXO

### A. Evaluación del tamaño de cristalitos

El método de Williamson-Hall analiza el ensanchamiento del pico ( $\beta d$ ) asociado dos partes distintas. La primera parte, que sigue una función Lorentziana, se atribuye al tamaño de los cristalitos. La segunda parte se ajusta a una función Gaussiana y se relaciona con las microdeformaciones del material. Para distinguir entre estos dos componentes, se puede emplear la siguiente ecuación: (Campos-Quirós et al., 2022)

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} * \frac{1}{\cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad \text{Ecu. 1}$$

Donde  $\beta_{hkl}$  representa el ancho del pico a mitad de altura correspondiente a la muestra,  $D$  denota el tamaño medio de los cristalitos, y  $\varepsilon$  se refiere al valor de las microdeformaciones. La ecuación (1) puede reformularse para permitir un arreglo lineal de los datos de la siguiente manera: (Campos-Quirós et al., 2022)

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad \text{Ecu.2}$$

La ecuación 2 se conoce igualmente como el modelo de deformación uniforme, ya que presupone un comportamiento isotrópico de los cristales. Al realizar un ajuste lineal de los datos, se obtiene el valor de las microdeformaciones a partir de la pendiente, y el tamaño de los cristalitos se establecer a partir del punto de intersección con el eje y (Campos-Quirós et al., 2022).

## B. Fórmulas para el cálculo de parámetros de red

La ley de Braggs (ecuación 3) se aplicó para la determinación de la distancia de los planos que producen difracción (d-spacing), para después poder obtener el parámetro de red. Donde  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ , el ángulo se obtiene a partir de  $2\theta$  en los que aparece la difracción (Alam et al., 2024).

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ecu. 3}$$

## C. Ancho de banda prohibida ( $E_g$ )

La energía de la banda prohibida se calculó utilizando la relación a través del método de Kubelka-Munk: (Vanasundari et al., 2024)

$$F(R) = \frac{(1-R)^{1/2}}{2R} \quad \text{Ecu.4}$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón ( $E_f$ ),  $R$  era el espectro de reflectancia medido y  $E_g$  es la brecha de banda. Como resultado, el eje de energía del fotón, que la extrapolación lineal completó, se representa como ejemplo unos de los cálculos en la Figura 27 junto con proporcionar el valor de  $F(R)$  a  $h\nu$  vs  $h\nu$  energía de brecha de banda (Vanasundari et al., 2024).

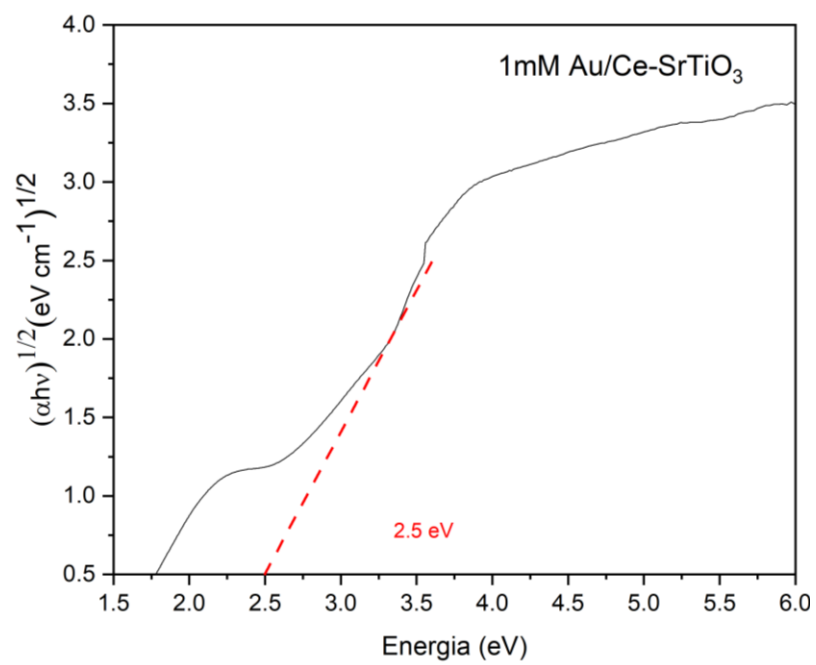


Figura 27. Cálculo del  $E_g$  por el método de Kubelka-Munk