

DESARROLLO DE UN CATALIZADOR FOTOPLASMÓNICO UTILIZANDO
LA PEROVSKITA SrZrO_3 DECORADA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

2024

Oscar Eduardo Ortiz
Contreras



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



" DESARROLLO DE UN CATALIZADOR
FOTOPLASMÓNICO UTILIZANDO LA PEROVSKITA SrZrO_3
DECORADA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO PARA LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO "

Tesis Individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Oscar Eduardo Ortiz Contreras

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-Director:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Querétaro, Qro. A 16 de Abril de 2024

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 Ingeniería
Maestría en Ciencias (Nanotecnología)

" DESARROLLO DE UN CATALIZADOR FOTOPLASMÓNICO UTILIZANDO
LA PEROVSKITA SrZrO_3 DECORADA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO PARA
LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO "

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Oscar Eduardo Ortiz Contreras

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Codirigido por:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Secretario

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Vocal

Dra. María Guadalupe Ferreira García

Suplente

MC. Ireri Graciela Segura Gutiérrez

Suplente

Centro Universitario
Querétaro, Qro. México.
Abril 2024

*“La inteligencia no es un privilegio, es un regalo y se usa para el bien de la
humanidad.”*

- *Raimi, S. (Director). (2004).” Spider-Man 2” [Película], Estados Unidos:
Columbia Pictures; Marvel Entertainment, LCC*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Querétaro por permitirme realizar mis estudios de maestría dentro de sus instalaciones. Por otorgarme los recursos necesarios para este proyecto de investigación y por contribuir en mi formación académica y personal.

Al Laboratorio Nacional del Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) nodo Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por los recursos computacionales asignados para el proyecto 21-2023, indispensable para la obtención de los resultados de las simulaciones realizadas en Quantum ESPRESSO.

A mi director de tesis, el Dr. Rufino Nava Mendoza, por hacerme parte de su grupo de trabajo, por todo su apoyo, así como su tiempo, dedicación y conocimiento para poder llevar a cabo este proyecto de investigación, así como la confianza para permitirme dirigir diferentes proyectos a lo largo del programa de maestría.

A la Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández por su disponibilidad, apoyo y asesoría en la parte de modelado y simulación en este y otros proyectos desarrollados a lo largo del programa de maestría.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez, Dr. Mario Ricardo Rodríguez Varela del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por su confianza, disponibilidad y conocimiento. Ya que su apoyo fue indispensable para la obtención de los resultados de la evaluación de la actividad catalítica.

A la Dra. María Guadalupe Ferreira García, por su confianza, disposición, asesoramiento, conocimiento y el apoyo brindado a lo largo de este proyecto de investigación.

Al M.C. Manuel Aguilar Franco, del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) campus

Juriquilla, ya que su apoyo fue indispensable para la obtención de los resultados HRSEM.

Al Dr. Arturo Velasco Hernández del Laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química por su apoyo para la obtención de resultados de espectroscopia micro Raman.

Al Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando, M.C. Alejandra Martínez Lázaro del Laboratorio Nacional de Micro y Nano Fluídica (LabMyN) con sede en la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) campus Aeropuerto, por su apoyo técnico, conocimiento, disponibilidad, y capacitación en el uso de equipos. Ya que su apoyo fue indispensable para la obtención de resultados electroquímicos.

A la M.C. Ileri Graciela Segura Gutiérrez, al M.C. Fernando Morelos Medina, miembros del grupo de trabajo del Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) campus Aeropuerto, por su tiempo, conocimiento y disposición para la obtención de resultados DRS, TGA, y XRD, así como otros aspectos dentro del laboratorio.

Al Ing. Adrián Ferrucio García Morales, Ing. Andrea Paulina Mendoza Camargo, Ing. Ariadna Yaneli Reséndiz Jaramillo, por su disposición, conocimiento, y aportes en aspectos dentro y fuera del laboratorio.

A la Dra. Janet Ledesma García, coordinadora del programa de Maestría en Ciencias (Nanotecnología) de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) por su tiempo, dedicación, asesoramiento, y disposición, a lo largo del programa de maestría.

Al CONAHCYT por los recursos otorgados a través del proyecto Ciencia de Frontera con clave 53395 y a la UAQ con el proyecto FONDEC-UAQ-2022.

“La idea no es ver lo que nunca antes se ha visto, sino pensar lo que nunca antes se ha pensado sobre lo que ves todos los días”

- Schrödinger, E. R. J. A.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	ANTECEDENTES	19
II.	JUSTIFICACIÓN	22
III.	DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	23
IV.	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	25
IV.I.	Hidrógeno	25
IV.II.	Producción de hidrógeno	25
IV.III.	Hidrógeno a partir de la fotólisis de la molécula de agua	27
IV.IV.	Perovskita.....	30
IV.V.	Óxidos de perovskita	31
IV.VI.	Zirconato de estroncio	32
IV.VII.	Fotocatálisis plasmónica	33
IV.VIII.	Unión Schottky	34
IV.IX.	Resonancia de plasmón superficial localizada	35
IV.X.	Nanopartículas de oro	37
V.	PLANTEAMIENTO TÉCNICO Y OBJETIVOS	38
V.I.	Planteamiento técnico.....	38
V.II.	Objetivo general	38
V.III.	Objetivos particulares.....	38
VI.	METODOLOGÍA.....	39
VI.I.	Síntesis de SrZrO_3	39
VI.II.	Síntesis de SrZrO_3 modificada	40
VI.III.	Síntesis de fotocatalizadores de Au	41
VI.IV.	Síntesis de nanopartículas de Au asistido con ultrasonido.....	42
VI.V.	Síntesis de nanopartículas de Au tipo <i>nanorod</i>	43

VI.VI.	Síntesis de fotocatalizadores con morfología mixta de Au	44
VI.VII.	Caracterización del fotocatalizador y de los catalizadores fotoplasmonicos	45
VI.VII.a.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	45
VI.VII.b.	Difracción de rayos X (XRD)	45
VI.VII.c.	Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	45
VI.VII.d.	Espectroscopia micro Raman.....	46
VI.VII.e.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	46
VI.VII.f.	Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)..	46
VI.VII.g.	Pruebas electroquímicas	47
VI.VII.h.	Evaluación de la actividad catalítica	47
VI.VIII.	Métodos computacionales.....	48
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
VII.I.	Análisis termogravimétrico (TGA)	49
VII.II.	Difracción de rayos X (XRD)	50
VII.III.	Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	54
VII.IV.	Espectroscopia micro Raman.....	59
VII.V.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	63
VII.VI.	Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM).....	65
VII.VII.	Estructura electrónica	67
VII.VIII.	Transferencia de carga	70
VII.IX.	Producción de hidrógeno.....	76
VII.X.	Modificación de la simetría	78
VIII.	CONCLUSIONES	85
IX.	REFERENCIAS	87
X.	APÉNDICES	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV-1. Categorías de métodos específicos de producción de hidrógeno y sus códigos de color acordes a Acar y Dincer. Adaptado de Acar y Dincer. ²⁹	26
Figura IV-2. Diagrama de bandas y termodinámica de fotocatalizadores semiconductores para reacciones exotérmicas a), c) y endotérmicas b), d). Adaptado de Yang et al. ³³	28
Figura IV-3. Mecanismo para la actividad fotocatalítica en la superficie de un semiconductor bajo irradiación de luz. Adaptado de Zhang et al. ³⁹	29
Figura IV-4. Ilustración esquemática de una estructura cúbica tipo perovskita ABX ₃	31
Figura IV-5. Principales efectos benéficos de la unión Schottky (•) y la resonancia de plasmón superficial localizada (•) en la fotocatálisis plasmónica. Adaptado de Zhang et al. ⁵⁸	33
Figura IV-6. Formación de la barrera de Schottky entre un metal y un semiconductor (a) antes y (b) después de estar en contacto. Adaptado de Lv et al. ⁵⁹	34
Figura IV-7. Ilustración esquemática de la dinámica de una nanopartícula plasmónica excitada. El movimiento de los portadores sigue los cambios inducidos por el campo electromagnético externo, mientras la fuerza restauradora es generada por las cargas superficiales fuera de equilibrio y la red iónica produce un proceso de amortiguación debido a las colisiones electrónicas. Adaptado de Mateo et al. ⁶³	36
Figura VI-1. Diagrama del proceso sol-gel para la síntesis de los catalizadores a base de la perovskita de zirconato de estroncio con cobre como dopante y la aplicación de ultrasonido de baja frecuencia.....	41

Figura VI-2. Diagrama del proceso de depósito por precipitación para la síntesis de catalizadores fotoplasmonicos decorados con nanopartículas de oro.	42
Figura VI-3. Diagrama del proceso de reducción química para la síntesis de nanopartículas de oro asistido con ultrasonido.	43
Figura VI-4. Diagrama del proceso asistido por semilla para el crecimiento de nanopartículas de oro tipo <i>nanorod</i>	44
Figura VII-1. Curva de análisis termogravimétrico (•) y curva termogravimétrica derivada (•) para el gel puro de Sr-Zr-O.	50
Figura VII-2. Patrón de difracción de rayos X por polvos de las perovskitas SZO (•) y SZO asistida con radiación ultrasónica (•), así como su archivo de difracción PDF (•).....	51
Figura VII-3. Gráfica de ajuste normal y ajuste lineal para calcular el tamaño de cristalito (D) y micro esfuerzo (ϵ) de las perovskitas de SZO (•) y SZO asistida con radiación ultrasónica (•) aplicando el modelo de deformación uniforme (UDM) del método de Williamson-Hall.....	52
Figura VII-4. Patrón de difracción de rayos X por polvos de las perovskitas CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•), así como el archivo de difracción PDF de Cu FCC (•).....	53
Figura VII-5. Gráfica de ajuste normal y ajuste lineal para calcular el tamaño de cristalito (D) y micro esfuerzo (ϵ) de las perovskitas de CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•) aplicando el modelo de deformación uniforme (UDM) del método de Williamson-Hall.	54
Figura VII-6. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para las perovskitas SrZrO ₃ (•) y SrZrO ₃ asistida con radiación ultrasónica (•), y la función Kubelka-Munk para transición indirecta vs. la energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.	55

Figura VII-7. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para las perovskitas CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•), y la función Kubelka-Munk para transición directa vs. La energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.	56
Figura VII-8. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para las perovskitas SZO decorada con nanopartículas de oro (•), SZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•), CuSZO decorada con nanopartículas de oro (•), y CuSZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•).	58
Figura VII-9. Espectro Raman normalizado para las perovskitas SZO (•), SZO asistida con radiación ultrasónica (•), CuSZO (•), y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•).	60
Figura VII-10. Espectro Raman normalizado para las perovskitas SZO (•), SZO asistida con radiación ultrasónica (•), SZO decorada con nanopartículas de oro (•), y SZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•).	62
Figura VII-11. Espectro Raman normalizado para las perovskitas CuSZO (•), CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•), CuSZO decorada con nanopartículas de oro (•), y CuSZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•).	63
Figura VII-12. Imagen TEM del polvo de la perovskita pura (SZO) sintetizada por el método sol-gel.	64
Figura VII-13. Imagen TEM del polvo de la perovskita dopada con cobre (CuSZO) sintetizada por el método sol-gel.	65
Figura VII-14. Imagen HRSEM del polvo de la perovskita pura (SZO) sintetizada por el método sol-gel.	66

Figura VII-15. Imagen HRSEM del polvo de perovskita dopada con cobre (CuSZO) sintetizada por el método sol-gel.....	66
Figura VII-16. Imagen HRSEM del polvo de perovskita dopada con cobre y asistida con ultrasonido (CuSZO-SQ) sintetizada por el método sol-gel.	67
Figura VII-17. Ilustración esquemática de la estructura tipo perovskita cúbica SrZrO_3	68
Figura VII-18. Gráfica de (a) convergencia de la energía de corte cinética (E_{Cut}) vs. la energía total (E_{Tot}), y (b) los puntos de mapeo en la primera zona de Brillouin vs. E_{Tot} para la perovskita cúbica de zirconato de estroncio.	68
Figura VII-19. Puntos de mapeo del espacio Q vs. el parámetro de Hubbard (U) para los átomos de Zr y O de la perovskita cúbica de zirconato de estroncio.	69
Figura VII-20. Estructura de bandas electrónica (izquierda) y densidad de estados proyectada (derecha) para la fase cúbica de la perovskita de SrZrO_3	70
Figura VII-21. Gráfico de barras con el sobrepotencial (η_{10}) correspondiente de cada catalizador (a) en ausencia y (b) presencia de nanopartículas de oro para la reacción de evolución de hidrógeno a -1 mA cm^{-2}	71
Figura VII-22. Gráficos de Nyquist para los electrodos preparados a -1.51 V vs Ag/AgCl en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4 en un rango de frecuencias de 10^6 - 10^0 Hz en oscuro.	72
Figura VII-23. Diagrama de energía y brecha energética de los materiales de tipo perovskita y los potenciales redox para la división de la molécula de H_2O vs. NHE a $\text{pH } 7$	75
Figura VII-24. Diagrama de energía y brecha energética de los materiales de tipo perovskita decorados con AuNP y los potenciales redox para la división de la molécula de H_2O vs. NHE a $\text{pH } 7$	76

Figura VII-25. Producción de hidrógeno para los distintos catalizadores de SZO a través de la fotólisis de la molécula de H_2O empleando una lámpara UV como fuente de radiación.....	77
Figura VII-26. Producción de hidrógeno para los distintos catalizadores de SZO decorados con nanopartículas de oro a través de la fotólisis de la molécula de H_2O empleando una lámpara UV como fuente de radiación.....	78
Figura VII-27. Espectro de absorción UV-VIS-NIR para los coloides de las nanopartículas de oro (•) y los nanorods (•).	79
Figura VII-28. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para la perovskita SZO-SQ decorada con nanopartículas de oro (•), nanorods de oro (•) y una combinación de nanorods-nanopartículas de oro (•).	80
Figura VII-29. Imagen HRSEM del polvo de perovskita asistida con ultrasonido decorada con una proporción 1:1 de nanopartículas y nanorods por el método de impregnación por exceso de solución.	81
Figura VII-30. Histograma del (a) largo, ancho, y (b) la relación de aspecto de los nanorods a partir de las imágenes HRSEM del polvo de perovskita asistida con ultrasonido decorada con una proporción 1:1.	82
Figura VII-31. Gráfico de barras con (a) el sobrepotencial (η_{10}) correspondiente de los catalizadores con el cambio de simetría y (b) la máxima densidad de corriente para la reacción de evolución de hidrógeno en oscuro a -1 mA cm^{-2}	83
Figura VII-32. (a) Gráficos de Nyquist para los electrodos preparados a -1.51 V vs Ag/AgCl en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4 en un rango de frecuencias de 10^6 - 10^0 Hz en oscuro y (b) gráficas de M-S derivadas de EIS (oscuro, 10 kHz) para los catalizadores con modificación en la simetría.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla VII-1. Brecha energética prohibida para transición directa e indirecta, y nivel de energía para los distintos materiales tipo perovskita a base de SrZrO_3 , mediante extrapolación propia (PE).....	59
Tabla VII-2. Parámetros EIS del ajuste usando un circuito equivalente para los gráficos de Nyquist de los electrodos basados en SrZrO_3 medidos en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4 a -1.51 V vs Ag/AgCl.....	73
Tabla VII-3. Valores estimados para los potenciales de banda plana (E_{FB}), banda de valencia (E_{BV}), banda de conducción (E_{BC}) para los fotocatalizadores.	74
Tabla VII-4. Parámetros EIS del ajuste usando un circuito equivalente para los gráficos de Nyquist de los electrodos basados en los materiales con cambio de simetría depositados sobre SZO-SQ y medidos en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4 a -1.51 V vs Ag/AgCl.	83
Tabla VII-5. Valores estimados para los potenciales de banda plana (E_{FB}) para los fotocatalizadores con cambio en la simetría depositados sobre SZO-SQ.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS

BC, banda de conducción	HER, <i>hydrogen evolution reaction</i>
BV, banda de valencia	HPP, <i>hydrogen production pathways</i>
CPE, <i>constant phase element</i>	HRSEM, <i>high-resolution scanning electron microscopy</i>
C_{SC} , <i>charge space capacitance</i>	IUPAC, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
DFT, <i>density functional theory</i>	KM, Kubelka-Munk
DP, depósito-precipitación	LFU, <i>low frequency ultrasound</i>
DRS, <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>	LSPR, <i>localized surface plasmon resonance</i>
E_{BC} , potencial de banda de conducción	LSV, <i>linear sweep voltammetry</i>
E_{BV} , potencial de banda de valencia	M-S, Mott-Schottky
E_{Cut} , <i>kinetic energy cutoff</i>	NHE, <i>normal hydrogen electrode</i>
E_{FB} , <i>flat band potential</i>	NIR, <i>near infrared</i>
E_g , <i>energy gap</i>	NP, nanopartículas
EIS, <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>	NR, <i>nanorods</i>
E_{ox} , potencial de oxidación	PDF, <i>powder diffraction file</i>
E_{red} , potencial de reducción	PE, <i>proper extrapolation</i>
ESPRESSO, <i>opEn Source Package for Research in Electronic Structure</i>	R_B , <i>bulk resistance</i>
E_{Tot} , <i>total energy</i>	R_{CT} , <i>charge-transfer resistance</i>
GEI, gases de efecto invernadero	R_S , <i>resistance of solution</i>

SCF, *self-consistent field*

SHE, *standard hydrogen electrode*

SIE, *self-interaction error*

SPR, *surface plasmon resonance*

TEM, *transmission electron microscopy*

TGA, *thermogravimetric analysis*

TOA, *top of the atmosphere*

UDM, *uniform deformation model*

USPP, *ultrasoft (Vanderbilt) pseudopotential*

UV, *ultravioleta*

UWBGs, *ultrawide band gap semiconductor*

VIS, *visible*

W-H, *Williamson-Hall*

XRD, *X-ray diffraction*

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales fotocatalizadores con base en la perovskita SrZrO_3 pura, asistida con radiación ultrasónica de baja frecuencia, dopada con cationes de cobre, y decorada con nanopartículas de oro para la producción de hidrógeno. Las perovskitas se prepararon mediante el proceso sol-gel utilizando propóxido de zirconio, nitrato de estroncio, como precursores de SrZrO_3 , y ácido cítrico como agente complejante. Se realizó la modificación a las perovskitas utilizando radiación ultrasónica de baja frecuencia (~ 26 kHz) a 50 % de amplitud con pulso continuo para asistir la síntesis, y nitrato de cobre, como fuente de iones, para obtener un dopado 3 % atómico del material. Se realizó el decorado de los materiales utilizando el método de depósito-precipitación a un pH de 11, usando NaOH como agente basificante, con una concentración 5×10^{-4} M para obtener una carga teórica de 0.5 % en peso. Las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de los materiales fueron evaluadas mediante, difracción de rayos X por polvos (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS), espectroscopia micro Raman, microscopias electrónicas de transmisión y barrido de alta resolución (TEM, HRSEM), así como cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT + U). La información acerca de la transferencia de carga y potenciales de banda de los materiales se evaluó mediante curvas de polarización (LSV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) bajo condiciones de reducción en oscuro. El análisis de la actividad catalítica se determinó a través de la producción de hidrógeno, mediante la fotólisis de una mezcla metanol-agua con una lámpara de alta energía ($\lambda = 254$ nm). Los resultados de la actividad fotocatalítica indicaron que el mejor material para la fotólisis de la molécula de H_2O es Au/SZO-SQ con una producción superior a los 90 μmol bajo luz UV. En general, las nanopartículas de oro mostraron aumentar la vida útil de los portadores de carga, mientras que la aplicación de ultrasonido generó un cambio en la morfología del material, mientras que el cobre no mostro tener un

impacto significativo, lo que se vio reflejado en la producción final de H_2 . Asimismo, se sintetizaron *nanorods* mediante el método asistido por semilla y se depositaron sobre el soporte del material con la producción más alta (SZO-SQ) utilizando el proceso de impregnación por exceso de solución. Dichos materiales mostraron un cambio significativo en el comportamiento del transporte de cargas entre la unión metal-semiconductor.

(Palabras clave: perovskita, plasmón, hidrógeno, fotólisis, zirconato de estroncio)

ABSTRACT

This work was focused on the synthesis of photocatalytic materials consisting of SrZrO_3 perovskites, assisted with low-frequency ultrasound, doped with copper cations, and decorated with gold nanoparticles for hydrogen production. All the perovskites were prepared by a sol-gel process using zirconium propoxide, strontium nitrate, as SrZrO_3 precursors, and citric acid as a complexing agent. The modification of the perovskites was accomplished by employing low-frequency ultrasonic radiation (~ 26 kHz) at 50 % amplitude with a continuous pulse, to assist the synthesis, and copper nitrates, as an ion source, in order to obtain a 3 % atomic doping of the material. The materials were decorated using a deposition-precipitation method at a pH of 11, using NaOH as a basifying agent, with a concentration of 5×10^{-4} M to achieve a theoretical load of 0.5 % of weight. The structural, morphological, and electronic properties of the catalysts were evaluated via X-ray powder diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy in the UV-vis range (DRS), micro Raman spectroscopy, transmission and high-resolution electron microscopy (TEM, HRSEM), as well as density functional theory calculations (DFT + U). Information about charge transfer and band potentials of all the materials were evaluated through polarization curves (LVS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at dark and under reduction potentials. The catalytic activity was determined by the production of hydrogen, through the photolysis of a methanol-water mixture with a high-energy lamp ($\lambda = 254$ nm). The results of the photocatalytic activity indicated that the most effective material for the hydrogen evolution reaction is Au/SZO-SQ, with a production exceeding 90 μmol under UV light. Gold nanoparticles showed to increase the effective life of the charge carriers, while the application of ultrasound generated a change in the morphology of the material. Copper did not show to have a significant impact, which was reflected in the final H_2 production. Moreover, nanorods were synthesized by the seed-assisted technique and deposited on the support of the material with the highest yield (SZO-SQ) by means of the excess solution impregnation process. These materials demonstrated a significant

difference in the behavior of charge transport between the metal-semiconductor junction.

(**Keywords:** perovskite, plasmon, hydrogen, photolysis, strontium zirconate)

I. ANTECEDENTES

Durante los últimos dos siglos, el aumento rápido y constante del consumo energético ha generado una crisis energética y climática global. En las últimas décadas, aproximadamente el 75 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases de efecto invernadero, son ocasionadas por el hombre mediante la quema de combustibles fósiles. ¹

No obstante, hasta la actualidad su participación representa más del 80 % de la matriz energética, ² lo que conlleva a que uno de los desafíos más apremiantes de la sociedad actual es la sustitución de estos combustibles fósiles convencionales que se sustentan en carbono por fuentes de energías alternativas que no contribuyan al cambio climático. ²⁻⁴

La energía solar es el recurso de energía renovable más abundante y uno de los aspirantes más prestigiosos en el futuro abastecimiento de energía sustentable, dado que la energía suministrada a la superficie total de la Tierra ($\sim 173\,000\text{ TW}$) es, casi, 9600 veces mayor que el consumo total de energía del mundo actual ($\sim 17.91\text{ TW}$). ⁵ Es evidente que esta fuente de energía es más que suficiente para satisfacer las exigencias energéticas durante la vida del sistema solar. El desafío se encuentra en el desarrollo de tecnologías económicamente viables para su aprovechamiento, almacenamiento y utilización. ⁶

El empleo de energía solar mediante fotocatalizadores para iniciar reacciones químicas, el llamado proceso de fotocatálisis, es una tendencia emergente y se considera una táctica eficaz para disminuir la creciente demanda global de energía y solventar los problemas medioambientales. ⁷ Dentro de los procesos de fotocatálisis más relevantes de la última década se encuentran la división de la molécula de agua y la reducción de CO_2 para la producción de compuestos químicos, que se conocen como combustibles solares. ^{1,4}

El dióxido de titanio (TiO_2) fue el primer material que se utilizó para la división fotoelectroquímica del agua.⁸ No obstante, el TiO_2 solo no es capaz de producir hidrógeno de forma fotocatalítica sin una modificación, como el decorado con metales nobles o la formación de heterouniones. Sin embargo, este material constituyó una base para corroborar la viabilidad de los fotocatalizadores.

En las décadas de 1980 y 1990, se descubrieron y se reportaron una gran cantidad de nuevos óxidos metálicos fotoactivos para la división de la molécula de agua, entre ellos la perovskita de titanato de estroncio (SrTiO_3).⁴ A partir de entonces, se han llevado a cabo estudios en los materiales de tipo perovskita con el fin de extender la absorción de luz a la región visible, disminuir el tiempo de recombinación de los portadores de carga y mejorar la eficiencia de conversión a combustibles solares.^{1,4}

Con el propósito de determinar si la combinación de una perovskita con un material plasmónico puede ser aplicado a la fotólisis de H_2O mediante la utilización de luz visible, Wan et al. elaboraron nanocubos de SrTiO_3 con y sin nanopartículas de plata (AgNP).⁹ Tras la iluminación con una lámpara de xenón, observaron que los nanocubos de SrTiO_3 no podían producir hidrógeno, mientras que el compuesto con AgNP era capaz de catalizar la producción H_2 y alcanzar una producción de $264 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

En otro estudio Cai et al. no solo fueron capaces de absorber energía en el rango visible, sino que extendieron el rango utilizable al infrarrojo.¹⁰ Esto se logró a través de un sistema híbrido que consiste en *nanorods* de oro sobre un óxido de titanio y lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Esto mostró como la estructura y geometría de las partículas plasmónicas permite ajustar la absorción de luz en todo el espectro solar. Aunque ni los *nanorods* de oro ni el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pudieron producir H_2 de manera individual, el sistema híbrido lo hizo.

El efecto sinérgico surge debido a que los fotones de baja energía no pueden foto excitar el sistema sin los *nanorods* de oro debido a la gran brecha energética del

semiconductor. Por otro lado, los electrones calientes generados por las nanoestructuras de oro bajo iluminación resonante solo podían extraerse a través de la interfaz con el material semiconductor.

Otro efecto que no debe ignorarse cuando se analizan los sistemas híbridos plasmónicos es el efecto que tiene el metal en el sistema incluso cuando este no está excitado. Al excitar un semiconductor con la energía suficiente, el metal puede actuar como una trampa de portadores de carga, lo cual se traduce en un incremento de la vida útil de estos portadores.¹

Xu et al. probaron esto con un sistema ATaO_3 ($A = \text{K}, \text{Na}$) decorado con AgNP, con el propósito de lograr una absorción VIS-NIR y UV-VIS-NIR.¹¹ En ambas situaciones, la incorporación de AgNP incrementó la capacidad de producción de H_2 . A pesar de ello, la producción bajo radiación UV-VIS-NIR se incrementó significativamente en comparación con la producción bajo radiación VIS-NIR. En consecuencia, esta mejora en la producción se describe como una combinación de AgNP actuando como co-catalizadores e incrementando la separación de pares hueco-electrón y la transferencia de electrones calientes de AgNP al fotocatalizador.

Chen et al. elaboraron una metodología para la síntesis de nanoestructuras huecas de zirconato de bario (BaZrO_3) con vacancias de oxígeno para la fotólisis de H_2O , sin la adición de un agente de sacrificio o co-catalizador bajo luz UV.¹² Al comparar su material con el BaZrO_3 comercial, se observó un rendimiento 14.8 veces mayor en cuanto a producción de H_2 . La razón de esta situación radica en que la gran área de superficie específica proporciona mayores sitios activos, y una mayor cantidad de vacantes de oxígeno desempeña un papel esencial en la separación de portadores de carga fotogenerados. Por consiguiente, el efecto sinérgico de estos dos factores produce una mejora en el rendimiento catalítico.

Huerta-Flores et al. sintetizaron un nuevo tipo de estructura a base de pentóxido de tantalio y zirconato de estroncio ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SrZrO}_3$) con dióxido de rutenio (RuO_2) y óxido de cobre (Cu_xO) utilizando métodos químicos de estado sólido para lograr una

producción de $5164 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bajo luz solar simulada.¹³ La presencia de Ta_2O_5 en la superficie y los límites de grano del SrZrO_3 mejoró la actividad catalítica del SrZrO_3 puro. No obstante, la actividad fotocatalítica de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SrZrO}_3$ aumentó utilizando RuO_2 y Cu_xO como co-catalizadores y $\text{RuO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$ como un catalizador binario. Se determinó que un catalizador binario tiene un impacto en el transporte de los portadores de carga, el desplazamiento de la brecha energética, así como una alta absorción óptica en la región visible, lo que mejora la conversión eficiente hacia hidrógeno. Esto último resultando en una actividad óptima con una estructura $0.1 \% \text{ RuO}_2/1 \% \text{ Cu}_x\text{O}/3 \% \text{ Ta}_2\text{O}_5/\text{SrZrO}_3$, incluso superando la actividad del platino.

En resumen, estos efectos sinérgicos de la combinación de las propiedades de captación de luz de las partículas plasmónicas con las propiedades optoelectrónicas y catalíticas de los materiales de tipo perovskita, observados en las investigaciones realizadas hasta el momento, muestran que los híbridos plasmón-perovskita tienen la capacidad de aprovechar de manera eficiente la energía solar y, con ello, iniciar la era de producción de combustibles solares.¹

II. JUSTIFICACIÓN

El balance energético de la Tierra comprende los principales flujos de energía relevantes para un sistema climático. En esencia, toda la energía que ingresa o escapa lo hace en forma de radiación en lo alto de la atmósfera (TOA, por sus siglas en inglés). En un sistema estacionario, la cantidad de radiación saliente y entrante están esencialmente en equilibrio. No obstante, el forzamiento antropogénico ha generado un desequilibrio en el balance de radiación TOA de la atmósfera (ver Figura A1), lo cual constituye una métrica significativa en la tasa de cambio climático global.^{14,15}

Este forzamiento antropogénico es resultado, principalmente, de un aumento en la demanda energética desde 1950, de 28 564 a 178 899 TWh (ver Figura A2),⁵ debido al rápido crecimiento de la población y la economía mundial, junto con la

rápida urbanización y el constante deseo de los seres humanos para mejorar su calidad de vida. ^{3,16}

En gran medida, las economías más importantes del mundo se sustentan en los combustibles fósiles, tales como petróleo, carbón, y gas natural, cuyos recursos no solo son limitados y con un precio fluctuante, sino que también generan efectos negativos en el medio ambiente, tales como el aumento masivo de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales son los principales responsables del cambio climático. ^{3,16,17}

Dado que más del 80 % de nuestras necesidades energéticas diarias requieren de combustibles fósiles, no resulta una tarea sencilla prescindir de ellos. ² No obstante resulta imperativo disminuir y eliminar la dependencia de estos combustibles, lo que implica la descarbonización del suministro energético a través de la optimización de la eficiencia de los procesos actuales y la aplicación de energía alternativas, limpias, sostenibles y renovables. ³

La humanidad está llegando a una era en la que, de no adoptarse medidas para resolver los actuales retos energéticos, la vida en el planeta Tierra sería insostenible desde un punto de vista económico, sanitario, y social.

III. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El hidrógeno (H_2) es considerado el vector energético del futuro. Este se presenta como una alternativa limpia óptima para abordar el triple problema del agotamiento, la contaminación, y el cambio climático. ¹⁸ No obstante, su sostenibilidad se encuentra supedita tanto a la ruta como a la energía empleada durante el proceso de producción. ^{19–21}

En este contexto, una de las tecnologías más atractivas para la producción de H_2 es la fotólisis de la molécula de agua (H_2O), dado que solo se requiere de energía solar, la fuente más abundante y virtualmente inagotable de energía. ^{18–22}

La propuesta para lograr la división fotocatalítica de la molécula de agua se originó del trabajo pionero de Fujishima y Honda en 1972.⁸ A pesar de que este avance propició una nueva vía para la producción de combustibles solares, la división de la molécula de H₂O en hidrógeno y oxígeno molecular ha presentado un desafío difícil de alcanzar.

Uno de los principales inconvenientes se debe a las propiedades intrínsecas derivadas de los materiales semiconductores que se utilizan para dividir la molécula de H₂O, ya que la mayoría de estos materiales se activan bajo la radiación UV, la cual representa el 5 % de la luz solar total incidente que se encuentra en la superficie de la tierra.^{18,23}

La falta de foto-respuesta a la luz visible y el amplio porcentaje de recombinación no deseada entre electrones y huecos son las principales causas de la disminución de la eficacia de este tipo de materiales.^{23,24} Por consiguiente, la búsqueda de materiales fotocatalíticos alternativos con una brecha energética adecuada, abundancia, estabilidad química, baja toxicidad, bajo costo, y excelente actividad catalítica se convierte en una tarea compleja.

Por consiguiente, es preciso examinar la extensa variedad de posibilidades que ofrece la combinación de semiconductores de brecha energética ultra ancha (UWBGs, por sus siglas en inglés) tipo perovskita, tales como el SrZrO₃, con metales nobles como co-catalizadores (Au, Ag, Cu, Pd, Pt). No solo por sus atractivas propiedades catalíticas y optoelectrónicas, sino también por su capacidad de variar la longitud de onda de la energía absorbida y, de esta forma, aumentar el porcentaje de conversión de estos materiales.

IV. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

IV.I. Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante en el universo, se encuentra como gas interestelar y como el componente principal de las estrellas. Se trata del elemento más simple debido a que está compuesto por un protón y un electrón. Se encuentra presente en nuestro planeta principalmente en el agua y en compuestos orgánicos.^{3,25} Este se distingue por ser un elemento incoloro, inodoro, altamente inflamable y capaz de interactuar con diversos elementos, produciendo una amplia variedad de compuestos.^{26,27}

El hidrógeno posee la capacidad de ser un excelente vector energético debido a su capacidad para ser empleado en motores de combustión interna, máquinas de vapor y celdas de combustibles, además de su capacidad para convertirse en energía mecánica, térmica y eléctrica.²⁶ Asimismo, la combustión de hidrógeno genera una de las mayores cantidades de energía por peso de combustible, 120 MJ (~ 33.33 kWh), superando dos o tres veces la capacidad energética de los combustibles convencionales.^{1,3,26-28}

IV.II. Producción de hidrógeno

A pesar de que el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, el gas de hidrógeno molecular (H_2) no es un recurso abundante en la Tierra, por lo tanto, este debe ser obtenido a partir de la reacción y descomposición de otros productos químicos.²⁵ Existen diversos métodos para la producción de hidrógeno, no obstante, no todos los procedimientos pueden ser considerados como «métodos verdes».²⁷

En la actualidad, el 96 % de todo el hidrógeno que se genera es a través de procesos de reformado de combustibles fósiles, ya sea gas natural, petróleo, nafta o carbón.

25–29 Los métodos de producción de hidrógeno determinan la limpieza, la rentabilidad, la eficacia y, por ende, la viabilidad de cualquier ruta de producción.³

Los métodos de producción de hidrógeno (HPP, por sus siglas en inglés) pueden clasificarse en función de su fuente de energía primaria, los recursos materiales a partir de los cuales se produce la obtención y el tipo de subproductos generados (ver Figura IV-1).^{3,25,29}



Figura IV-1. Categorías de métodos específicos de producción de hidrógeno y sus códigos de color acordes a Acar y Dincer. Adaptado de Acar y Dincer.²⁹

El hidrógeno verde se genera a través de procesos, tales como la electrólisis del agua, mediante la utilización de fuentes de energía renovables, se denomina verde debido a que no se produce CO₂ durante el proceso de producción. El hidrógeno azul se obtiene a partir de combustibles fósiles, no obstante, el CO₂ se captura y almacena (captura y secuestro de carbono). El hidrógeno gris se produce a partir de gas natural, y se emplea habitualmente el método de reformado de metano con vapor; a lo largo de este proceso, se produce CO₂ y luego se libera a la atmósfera.^{29–31} El hidrógeno marrón se consigue a partir de la gasificación del carbón, lo cual resulta sumamente contaminante, dado que se produce CO₂ y CO como subproductos que se liberan a la atmósfera. La gasificación de la biomasa se clasifica como naranja porque, aunque se produce y libera CO₂, la biomasa no es

un combustible fósil.²⁹ Por último, los métodos de producción que dependen de la energía térmica se definen como hidrógeno turquesa.^{29,31,32}

Como se puede apreciar, todos estos HPP emplean energía eléctrica, fotónica, química, bioquímica, térmica, o cualquier combinación de estas. Sin embargo, para aprovechar de manera completa las ventajas medioambientales que otorga el H₂ como vector energético, es imperativo que este sea generado a través de fuentes energéticas sustentables.^{26,32}

IV.III. Hidrógeno a partir de la fotólisis de la molécula de agua

La fotocátalisis se fundamenta en el proceso de fotosíntesis de la naturaleza con el fin de transformar y almacenar la energía solar en forma de productos químicos y combustibles.³³ A pesar de que el concepto de fotocátalisis se remonta a Edmon Becquerel en 1839, la investigación exhaustiva sobre este tema no atrajo la atención hasta finales de la década de 1960, gracias a los esfuerzos de pioneros en este campo, como Boddy³⁴, Honda y Fujishima.⁸ Recientemente, el interés por la investigación en la fotocátalisis se beneficia de la creciente conciencia sobre la sostenibilidad, cuyo objetivo primario es el almacenamiento directo de la energía solar en productos químicos y, de ahí el nombre de combustibles solares y fotosíntesis artificial.^{35,36}

En esencia, cuando un material emplea energía luminosa para estimular las reacciones exotérmicas ($\Delta G < 0$, Figura IV-2a y Figura IV-2c), dado que el material no altera la termodinámica de la reacción, sino que solo modifica la cinética al establecer nuevas rutas de reacción mediante la absorción de energía óptica, el material se ajusta estrictamente a la definición de fotocatalizador. Por el contrario, cuando un material utiliza luz para impulsar reacciones endotérmicas ($\Delta G > 0$, Figura IV-2b y Figura IV-2d), el proceso puede considerarse como fotosíntesis. El material utilizado en esta situación puede considerarse un «fotocatalizador» solo si el fotón se considera un reactivo.^{33,35,37}

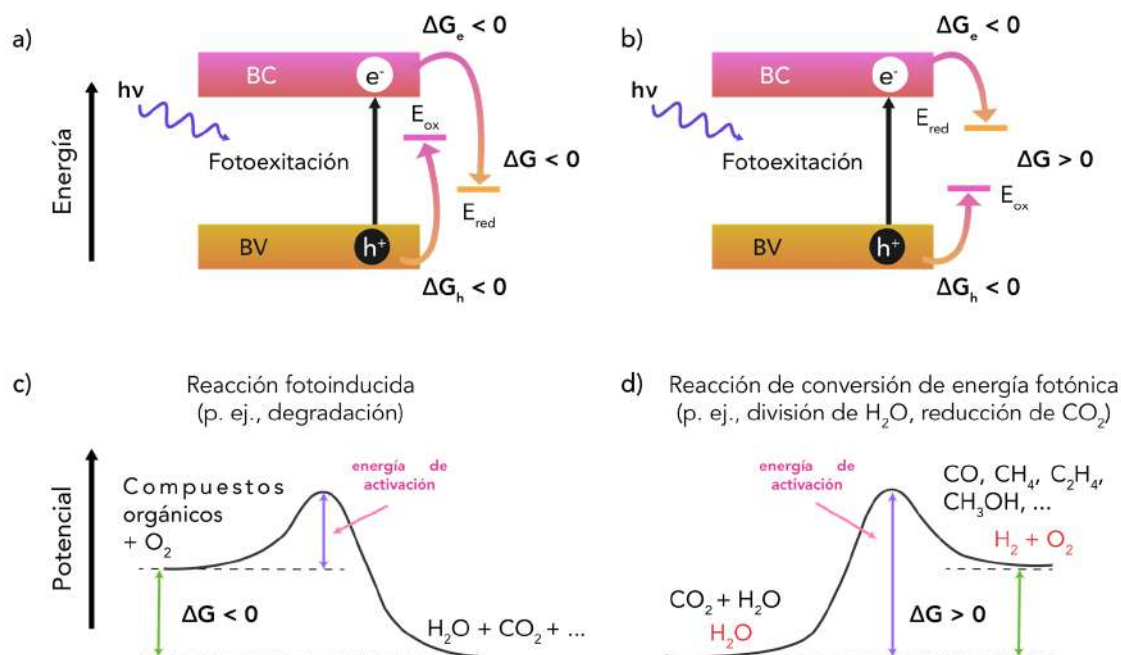


Figura IV-2. Diagrama de bandas y termodinámica de fotocatalizadores semiconductores para reacciones exotérmicas a), c) y endotérmicas b), d). Adaptado de Yang et al.³³

A pesar de las claras distinciones desde una perspectiva termodinámica, desde el punto de vista de los materiales, las consideraciones de las propiedades del fotocatalizador, tales como la absorción de luz, la separación y la transferencia de carga, se comparten para ambos tipos de reacciones.³⁵

En términos generales, se considera un material fotocatalizador, tal como lo establece la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), como un catalizador capaz de producir, tras la absorción de luz, transformaciones químicas de los participantes de la reacción. Asimismo, el estado excitado del fotocatalizador interactúa de manera repetida con los participantes de la reacción, formando intermediarios de reacción y se regenera después de cada ciclo de dichas interacciones.³⁸

Aunque la fotocatálisis puede variar en detalles en términos de reacciones y mecanismos, puede explicarse mediante cuatro pasos fundamentales (ver Figura IV-3): (I) absorción de luz para generar pares hueco-electrón; (II) separación de

cargas excitadas; (III) transferencia de electrones y huecos hacia la superficie del fotocatalizador, y (IV) utilización de cargas en la superficie para reacciones redox.

37,39,40

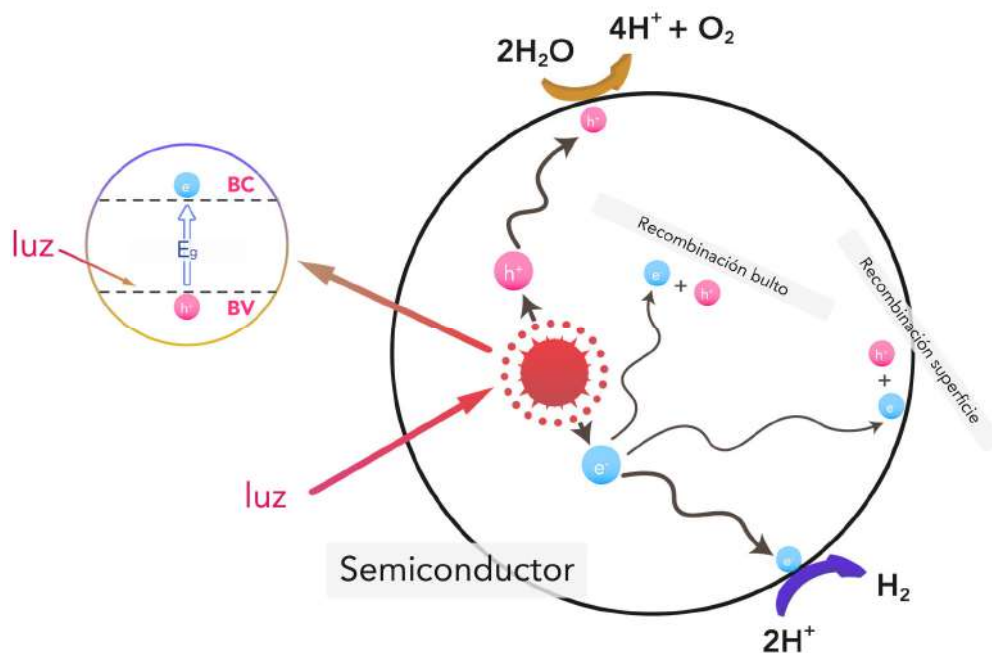


Figura IV-3. Mecanismo para la actividad fotocatalítica en la superficie de un semiconductor bajo irradiación de luz. Adaptado de Zhang et al.³⁹

De este modo, la reacción de fotólisis de la molécula de agua, puede explicarse mediante estos cuatro pasos fundamentales. El proceso comienza cuando se absorbe un fotón por parte del material fotocatalizador, lo que produce un par hueco-electrón ($h^+ - e^-$) o excitón, es decir, la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).^{4,33,41,42}

El requisito necesario para que este paso ocurra es que la energía de activación de la radiación electromagnética incidente debe ser igual o mayor que la suma de la brecha óptica (E_g) y el sobrepotencial del material fotoactivo. Además, debido a que las posiciones de las bandas de los materiales fotoactivos determinan los potenciales redox de los pares hueco-electrón generados, los niveles de energía de

la BV y BC deben estar ubicados adecuadamente en relación con los potenciales redox de la reacción. ^{33,43}

En otras palabras, el nivel de la BV debe ser más positivo que el potencial de oxidación (E_{ox}) de agua (H_2O/O_2 , 1.23 V vs SHE), mientras que la posición de la BC debe ser más negativa que el potencial de reducción (E_{red}) del agua (H^+/H_2 , 0 V vs SHE). ^{41,42} La diferencia entre E_{ox} y E_{red} resulta en el cambio general de la energía libre de Gibbs (ΔG). En particular, el ΔG parcial en cada paso de oxidación y reducción por h^+ y e^- debe ser negativo para impulsar una reacción química, lo cual es el factor determinante para desencadenar un proceso fotoredox en lugar del ΔG general. ³³

Posterior a la separación de las cargas, los portadores fotogenerados se desplazan a través del material fotocatalítico hacia la superficie para realizar las respectivas reacciones de oxidación y reducción con las especies químicas disponibles en la superficie del material. ^{4,41} Los protones en el agua pueden ser reducidos por los electrones fotoexcitados para formar H_2 , y como contra oxidación, el agua puede oxidarse a oxígeno, lo que resulta en la reacción general de fotólisis de la molécula de H_2O (ver reacción A).⁴



IV.IV. Perovskita

La estructura mineral de titanato de calcio ($CaTiO_3$) fue descubierta por un científico alemán, Gustav Rose, en los Montes Urales en el año 1839, y fue denominada «perovskita» en homenaje al prestigioso mineralogista ruso, el conde Lev Aleksevich von Perovski. ⁴⁴ A partir de entonces, la denominación perovskita se usa para representar a la familia de materiales que tienen la misma estructura cristalina que el $CaTiO_3$. ^{45,46} En general, la composición química de los materiales tipo perovskita se puede describir mediante la fórmula ABX_3 , en la cual A y B

representan dos cationes con diferentes tamaños, mientras que X es un anión (O^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) que forma enlaces con estos cationes (ver Figura IV-4). ^{45,46}

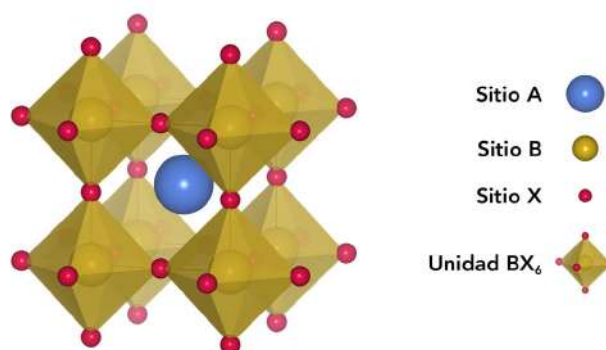


Figura IV-4. Ilustración esquemática de una estructura cúbica tipo perovskita ABX_3 .

La estructura ideal tipo perovskita es una simetría cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$, en la que el catión de menor tamaño B y el anión pueden conformar una estructura octaédrica BX_6 , donde B está ubicado en el centro y rodeado por el anión X que se encuentra en las esquinas de los octaedros. En esta estructura, el catión A suele tener una coordinación cuboctaédrica (duodécupla), mientras que el catión B una coordinación séxtuple con los aniones X circundantes. ^{44,45}

La flexibilidad que ofrecen estos materiales en cuanto las múltiples composiciones y sus elementos constitutivos, permiten el diseño de materiales multifuncionales y de alto rendimiento, con una amplia gama de propiedades físicas y químicas (superconductividad, magneto resistencia, movilidad de iones, actividad catalítica, etc.) incluida la oxidación de moléculas como CO, la reducción de CO_2 y la fotólisis de la molécula de H_2O . ⁴⁵

IV.V. Óxidos de perovskita

Los materiales de óxido de perovskita se refieren a óxidos con estructura ABO_3 o A_2BO_4 (donde A es un alcalinotérreo o tierra rara y B es un metal de transición). En la estructura ABO_3 , los cationes de los sitios A y B se coordinan 6 y 12 veces con los aniones de oxígeno ^{44,45}, como se describió previamente. Los óxidos A_2BO_4 son

compuestos por capas alternadas de ABO_3 y AO , y en ocasiones se les denominan óxidos tipo perovskita.⁴⁷ Este tipo de materiales poseen una elevada estabilidad estructural, lo que posibilita la sustitución de los cationes en los sitios A y B por «átomos extraños» con diferente radio atómico o estado de oxidación sin destruir la estructura matriz.^{47,48} A causa de su estructura y flexibilidad en su composición, los óxidos de perovskita han sido explorados como una clase de materiales idóneos para electro- y fotocátalisis. Este tipo de materiales posee dos ventajas primordiales: (1) bajo costo, con procesos fáciles de síntesis, que posibilitan el control estequiométrico y reproducibilidad; (2) una excepcional capacidad para incorporar una amplia variedad de elementos y dopantes.⁴⁹ Debido a que los óxidos de perovskita exhiben una amplia gama de propiedades ferro- piezo-, piroeléctricas, efectos ópticos, conductividad iónica, movilidad electrónica y comportamiento redox, se han empleado como materiales electrónicos, estructurales, magnéticos y refractarios en diversas aplicaciones tecnológicas.^{49,50}

IV.VI. Zirconato de estroncio

Los zirconatos alcalinotérreos pertenecen a la familia de los óxidos con fórmula general $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ (donde A = Ca, Pb, Sr, Ba, Zn, Ni, Fe; B = Ti, Zr, Si, Hf) con estructura tipo perovskita. Estos materiales son conocidos por sus excelentes propiedades como estabilidad térmica, alto índice de refracción, y una amplia brecha energética.⁵¹ El zirconato de estroncio (SrZrO_3) es un óxido inorgánico de tipo perovskita que se encuentra de forma sólida por debajo de los 3000 °C.⁵² Es un semiconductor de banda indirecta con un E_g de 5.6 eV, y presenta polimorfismo con fases cúbica, tetragonal y ortorrómbica con diferentes simetrías. Presenta tres transiciones de fase: de ortorrómbica Pnma (Pbnm) a ortorrómbica Cmcm a 970-1040 K, posteriormente a tetragonal I4/mcm de 1020-1100 K, y finalmente a cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ entre 1360-1440 K.^{53,54} El SrZrO_3 es una material en estudio debido a su alta constante dieléctrica, baja pérdida dieléctrica, alta resistencia al voltaje, baja densidad de corriente de fuga,⁵⁵ baja conductividad térmica, así como un gran potencial como material luminiscente, dieléctrico, refractario, catalítico,

fotocatalítico, y conductor protónico a alta temperatura.^{56,57} Dichas características atractivas han llevado al SrZrO₃ ha a ser ampliamente estudiado, lo que ha permitido la existencia de múltiples aplicaciones tecnológicas de este compuesto, tales como pilas de combustible de óxido sólido, sensores de hidrógeno, electrólisis, capacitores de alto voltaje, recubrimientos térmicos, catálisis heterogénea y dispositivos ópticos.⁵⁴

IV.VII. Fotocatálisis plasmónica

La fotocatálisis plasmónica se ha convertido recientemente en una tecnología muy prometedora para la fotocatálisis de alto rendimiento. Implica la dispersión de nanopartículas de metales nobles, principalmente oro y plata, sobre materiales semiconductores cristalinos, resultando en una mejora drástica de la foto reactividad bajo radiación ultravioleta y en algunos casos bajo un amplio rango de luz visible.

En comparación con la fotocatálisis de semiconductores común, la fotocatálisis plasmónica posee dos características distintivas: una unión Schottky y la resonancia de plasmón superficial localizada, las cuales son las responsables de los principales efectos benéficos de este tipo de fotocatálisis (ver Figura IV-5).⁵⁸

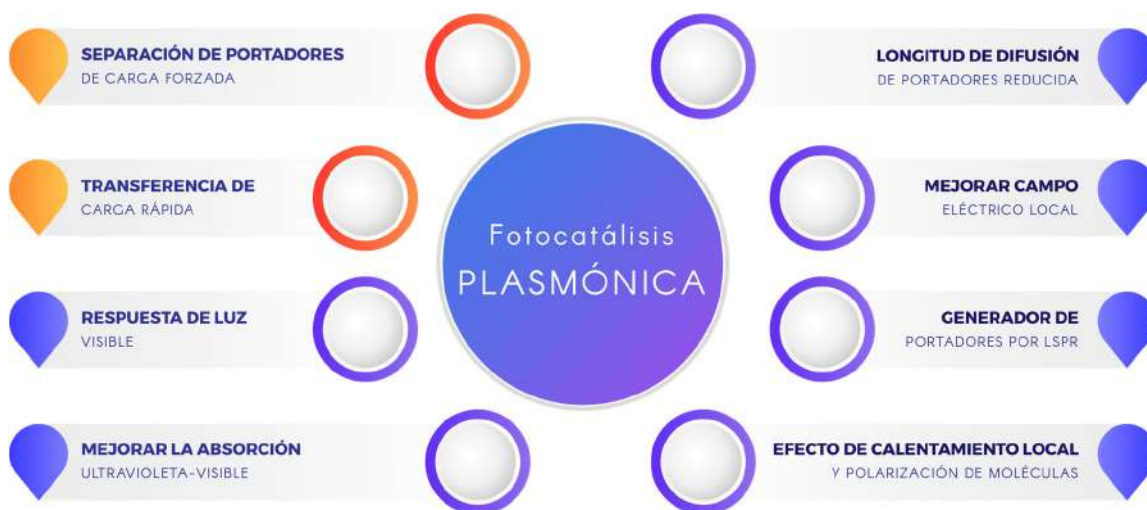


Figura IV-5. Principales efectos benéficos de la unión Schottky (•) y la resonancia de plasmón superficial localizada (•) en la fotocatálisis plasmónica. Adaptado de Zhang et al.⁵⁸

IV.VIII. Unión Schottky

La unión de Schottky existe de manera ubicua en contactos con una diferencia de función de trabajo y aparece en casi todos los dispositivos semiconductores como un contacto eléctrico (ver Figura IV-6).⁵⁹ Cuando se genera esta unión entre un metal y un semiconductor los electrones forman una barrera de energía potencial, conocida como barrera de Schottky (Φ_B).^{59,60}

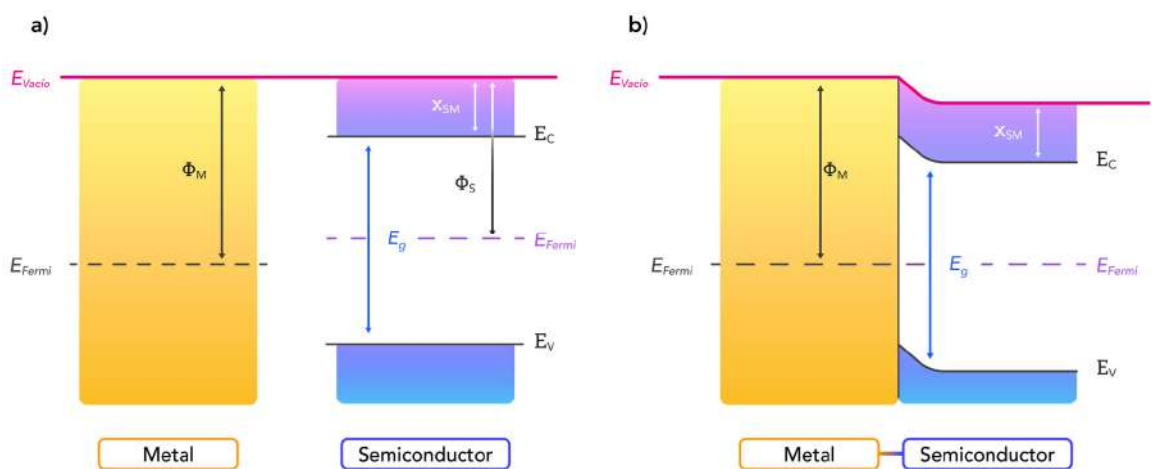


Figura IV-6. Formación de la barrera de Schottky entre un metal y un semiconductor (a) antes y (b) después de estar en contacto. Adaptado de Lv et al.⁵⁹

Esto sucede porque la corriente eléctrica que fluye a través de la interfaz entre un metal y un semiconductor suele ser no lineal, resultado de una discontinuidad en la escala de energía de los estados electrónicos responsables de la conducción en los dos materiales.

Los estados deslocalizados alrededor del nivel de Fermi son responsables de la conducción eléctrica del metal, pero estos estados no se encuentran acoplados a ningún estado electrónico deslocalizado en el semiconductor. Debido a la presencia de la brecha energética, los estados electrónicos de los semiconductores pueden comunicarse con los electrones en el metal.

De tal manera, que el transporte electrónico a través de esta interfaz metal-semiconductor, conocida como altura de barrera de Schottky, se manifiesta como

una barrera de energía potencial que conduce a un comportamiento de rectificación entre el metal y el semiconductor, esto es, el flujo de electrones del semiconductor al metal o del metal hacia el semiconductor será más fácil que el flujo de estos en dirección contraria.⁶⁰

En consecuencia, la barrera de Schottky en una unión Schottky determina esencialmente el comportamiento que gobierna el transporte de electrones y huecos. Por lo que la altura y el ancho de esta barrera son factores importantes, ya que estos determinan el mecanismo de transferencia de cargas, el cual puede efectuarse por excitación termoiónica o por un fenómeno de tunelamiento cuántico.

59

IV.IX. Resonancia de plasmón superficial localizada

La resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) tanto en metales como en semiconductores es un fenómeno asociado a la oscilación coherente de portadores de carga libres acoplados a un campo electromagnético incidente.^{1,7,61,62} La resonancia de plasmón superficial (SPR) es una propiedad óptica común de las nanopartículas metálicas (NP), que se puede visualizar como la oscilación colectiva de los electrones de conducción establecidos cuando la frecuencia de los fotones coincide con la frecuencia natural de los electrones superficiales que oscilan contra la fuerza de restauración positiva del núcleo (ver Figura IV-7)^{1,7,61} Debido a que los plasmones excitados se encuentran localizados y no se pueden propagar dentro de la nanoestructura, este proceso se conoce como LSPR.⁶¹

La física detrás de este fenómeno ha sido tradicionalmente explicado por dos teorías: el modelo Drude-Lorentz a partir de las ecuaciones de Maxwell en 1900 y la teoría desarrollada por Gustav Mie en 1908.^{62,63} Según estas teorías, las NP metálicas que conducen electrones libres pueden moverse cuando se guían por irradiación incidente externa. Este movimiento se amortigua por colisiones

inelásticas de electrones y la fuerza de restauración en la nube electrónica creada por la acumulación de cargas en la superficie.⁶³

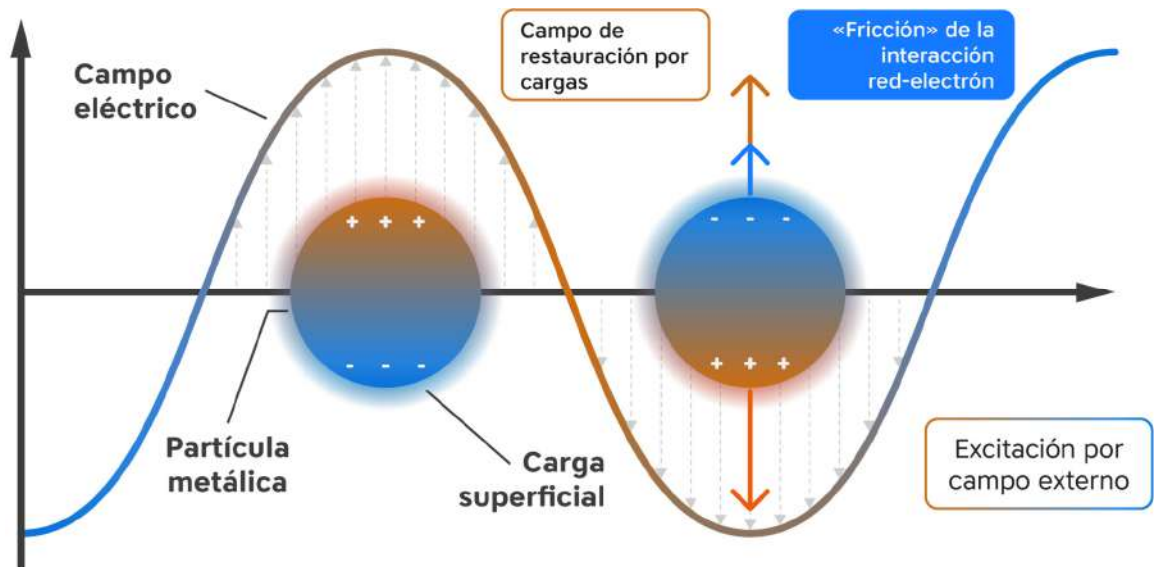


Figura IV-7. Ilustración esquemática de la dinámica de una nanopartícula plasmónica excitada. El movimiento de los portadores sigue los cambios inducidos por el campo electromagnético externo, mientras la fuerza restauradora es generada por las cargas superficiales fuera de equilibrio y la red iónica produce un proceso de amortiguación debido a las colisiones electrónicas. Adaptado de Mateo et al.⁶³

En condiciones resonantes, tanto la radiación electromagnética incidente como la frecuencia resonante de los electrones de conducción están en fase, maximizando así el campo eléctrico en los llamados «hot-spots» en la superficie de las NP plasmónicas. Después de las excitaciones «inter» (entre la banda d y la banda de conducción s-p) o «intra» (entre el nivel de fermi y la banda de conducción s-p) de las bandas de nanometales plasmónicos, la energía almacenada en los plasmones puede descomponerse a través de varias vías, ya sea radiativa (fotones reemitidos) o no radiativa (excitaciones hueco-electrón y colisiones electrón-electrón).^{7,63}

Aunque para algunos propósitos específicos las vías de relajación no radiativas se consideran un inconveniente para el rendimiento plasmónico, en realidad pueden mostrar posibles aplicaciones científicas y tecnológicas.⁶³ Esta disipación de energía no radiativa se produce del desfase de la oscilación de electrones libres,

generada por las colisiones electrónicas con la superficie del material plasmónico produciendo portadores calientes (amortiguación de Landau).

Estos portadores calientes con suficiente energía pueden inyectarse en los estados que aceptan electrones de adsorbatos cercanos o materiales semiconductores, ya sea induciendo una transformación química superficial, o disipando su energía en calor a través del intercambio entre portadores calientes y fonones para promover la transferencia de masa y la velocidad de reacción.⁷

IV.X. Nanopartículas de oro

Junto con otras nanopartículas basadas en metales nobles, las nanopartículas plasmónicas de oro (AuNP) dependen en gran medida de la estructura, tamaño, morfología y comportamiento optoelectrónico del material, por lo que se convierten en un área amplia que requiere una gran atención de investigación debido a su reactividad modificable, tamaño variable y elevada área superficial.^{61,62}

Por lo general, AuNP se emplean en aplicaciones optoelectrónicas, ya que se pueden utilizar de forma eficaz las regiones visibles e infrarrojo cercano del espectro electromagnético. En concreto, cuando se hace uso del fenómeno LSPR, las intensidades de absorción y dispersión pueden ser hasta 40 veces más altas que las partículas no plasmónicas del mismo tamaño.

Uno de los factores importantes de control de LSPR en AuNP es la morfología. La teoría de Gan muestra que cuando ocurre una transición en la forma de las NP de oro de esferas a *rods*, se produce una división de la banda de resonancia plasmónica, generando una banda débil y una fuerte. La banda fuerte aparece en la región cercana al infrarrojo (NIR) y se asocia con oscilaciones longitudinales, mientras que la banda débil se encuentra en la región visible y se relaciona con oscilaciones transversales.

Además de esto, existen algunos otros factores que contribuyen al comportamiento de las NP resultando en propiedades mejoradas, como puntos de fusión más bajos, áreas de superficie específicas elevadas, comportamiento óxido-reductor, propiedades ópticas específicas, resistencia mecánica, etc. ⁶⁴ Estas capacidades hacen que los materiales decorados con AuNP se vuelvan populares en campos como fotocátalisis y en la generación de energías renovables.

V. PLANTEAMIENTO TÉCNICO Y OBJETIVOS

V.I. Planteamiento técnico

El decorado de la perovskita SrZrO_3 con nanopartículas de oro, generará catalizadores plasmónicos (Au/SrZrO_3) que facilitará la fotólisis de la molécula de agua para una producción eficiente de hidrógeno, como respuesta de un efecto sinérgico entre los portadores de carga del fotocatalizador y el plasmón superficial generado por las nanopartículas de oro.

V.II. Objetivo general

Desarrollar catalizadores plasmónicos de SrZrO_3 decorados con nanopartículas de oro con alta foto-actividad y estabilidad para la fotólisis de la molécula de agua enfocados a la reacción de evolución de hidrógeno, utilizando luz en el espectro UV-VIS-NIR.

V.III. Objetivos particulares

- 1) Modificar la metodología experimental para la síntesis y dopado con cobre de SrZrO_3 asistido con ultrasonido de baja frecuencia (LFU) para la modificación de la morfología y tamaño de partícula.
- 2) Aplicar la metodología experimental para el depósito de nanopartículas de oro sobre la perovskita de SrZrO_3 mediante el método de depósito-precipitación (DP); para la conformación de los catalizadores plasmónicos.

- 3) Aplicar la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas de oro mediante la aplicación de LFU.
- 4) Aplicar la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas de oro tipo *nanorod*.
- 5) Aplicar la metodología experimental para inmovilizar las nanopartículas de oro asistidas con LFU y las nanopartículas de oro tipo *nanorod* sobre la perovskita con mayor actividad fotocatalítica.
- 6) Determinar las propiedades texturales, estructurales, morfológicas, y electrónicas de los catalizadores fotoplasmonicos.
- 7) Evaluar las propiedades fotoplasmonicas de los distintos materiales en la reacción de evolución de hidrógeno para la fotólisis del agua.
- 8) Establecer una relación funcional entre las propiedades texturales, estructurales, morfológicas, y electrónicas de los distintos catalizadores con su eficiencia fotoplasmonica en la producción de hidrógeno.

VI. METODOLOGÍA

VI.I. Síntesis de SrZrO_3

La obtención de la perovskita de zirconato de estroncio (SZO) se realizó por medio de un proceso sol-gel, primero se colocan 67.5 mL de etilenglicol (99.8 %, Merck) en un vaso de precipitado al cual se le adicionan 4.5 mL de una solución de propóxido de zirconio (70 % en peso en 1-propanol) a temperatura ambiente y bajo agitación vigorosa durante 60 minutos.

Posteriormente, se agregan 2.11 g de nitrato de estroncio (99 % $\text{Sr}[\text{NO}_3]_2$, Merck), se deja reaccionar 60 minutos para homogeneizar los cationes Sr^{2+} , se adicionan 19.21 g de ácido cítrico (99 %, Merck), y se mantiene en agitación a 120 °C por 24 horas.

Una vez cumplido el tiempo de reacción, la solución obtenida es esterificada a 130 °C y se deja polimerizar durante 24 horas. Después de la formación del gel de Sr-

Zr-O se lleva a una primera etapa de calcinado a 450 °C por 8 horas, y finalmente se traslada a una segunda etapa a 650 °C por 8 horas (ver Figura VI-1).

VI.II. Síntesis de SrZrO₃ modificada

La obtención de la perovskita de SrZrO₃ dopada con cobre se realizó utilizando el método sol-gel descrito anteriormente, en el cual se incorporan 56.8 mg de Cu(NO₃)₂ · xH₂O (99 %, Merck) junto con la adición de Sr(NO₃)₂, para obtener catalizadores con un dopado teórico estequiométrico del 3 % de Cu (CuSZO).

La modificación de los materiales con ultrasonido de baja frecuencia (26 kHz) se realiza después de dejar la solución a 120 °C por 24 horas, una vez cumplido este tiempo se utiliza un sonotrodo modelo *UP200Ht* de la marca Hielscher a 50 % de amplitud, con un pulso 1:0 (100 %) durante 30 minutos, y se continúa con el proceso descrito en la sección anterior. En el diagrama siguiente (ver Figura VI-1) se muestran los pasos y las modificaciones descritas previamente.

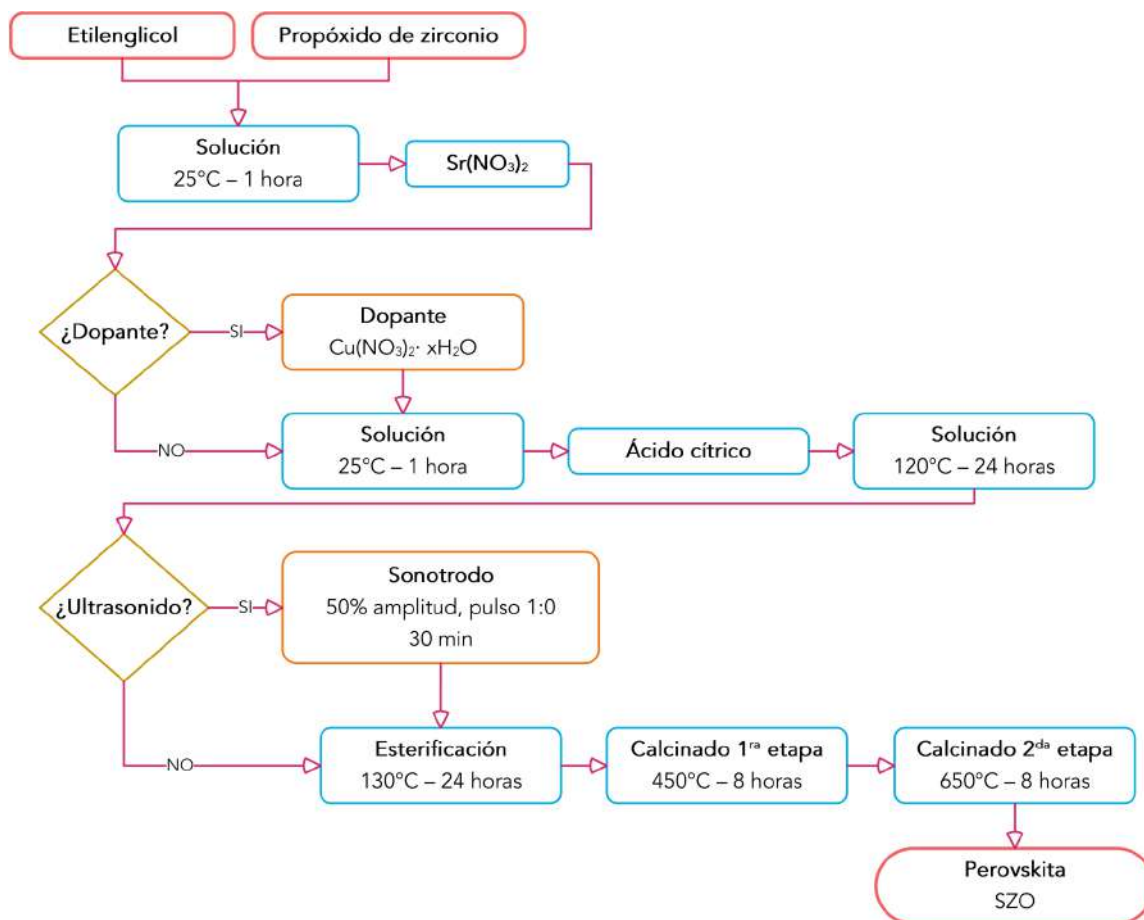


Figura VI-1. Diagrama del proceso sol-gel para la síntesis de los catalizadores a base de la perovskita de zirconato de estroncio con cobre como dopante y la aplicación de ultrasonido de baja frecuencia.

VI.III. Síntesis de fotocatalizadores de Au

El decorado de los fotocatalizadores con nanopartículas de oro para la conformación de los catalizadores fotoplasmonicos, se obtienen mediante un proceso de depósito por precipitación (DP). Primero, se prepara una solución acuosa de ácido tetracloroáurico (49 % $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) a un pH inicial de 11, previamente ajustado utilizando una solución 0.1 M de hidróxido de sodio (98 % NaOH , Merck), y con una concentración 5×10^{-4} M, para obtener catalizadores con una carga teórica del 0,5 % en peso de Au.

Posteriormente, 1 g de soporte (SZO, CuSZO) es dispersado en 50 mL de la solución 5×10^{-4} M de HAuCl_4 , la suspensión se mantiene a 70°C por 1 hora con agitación. Una vez cumplido el tiempo de reacción, el sólido es recuperado por filtración, es lavado varias veces con agua desionizada, se deja secar a temperatura ambiente, y, por último, es secado a 110°C por 18 horas.⁶⁵ En el diagrama siguiente (ver Figura VI-2) se muestran los pasos descritos previamente.

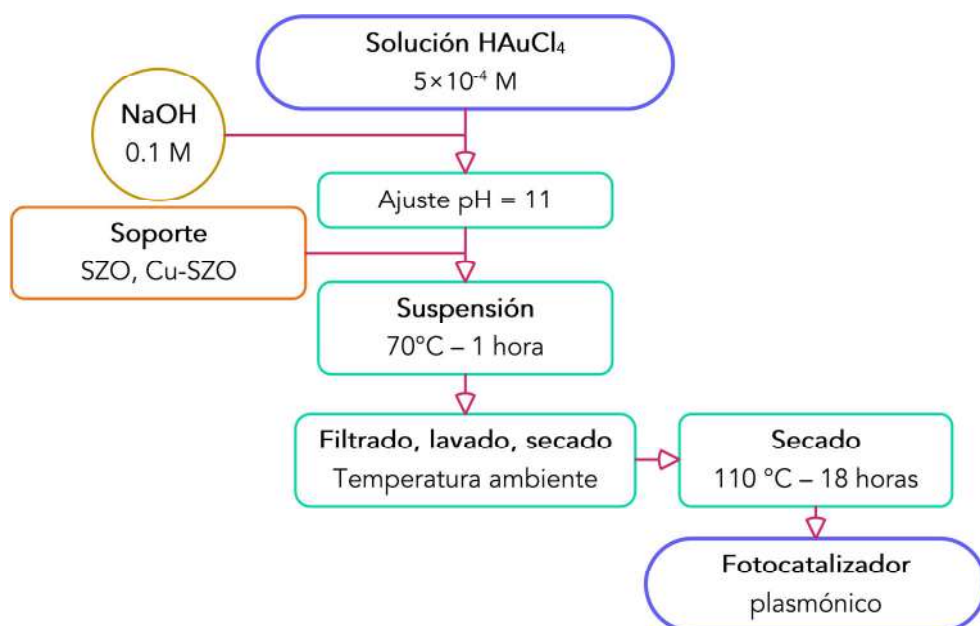


Figura VI-2. Diagrama del proceso de depósito por precipitación para la síntesis de catalizadores fotoplasmónicos decorados con nanopartículas de oro.

VI.IV. Síntesis de nanopartículas de Au asistido con ultrasonido

La síntesis de nanopartículas de oro asistido con ultrasonido (AuNP) se obtiene mediante un método de reducción química, usando quercetina como agente reductor. Primero, se preparan tres soluciones: una solución acuosa de ácido tetracloroáurico (49 % $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) con una concentración 5×10^{-4} M; una solución de polietilenglicol 1.0 M (PEG, Merck); y una solución 1×10^{-3} M de quercetina (95 %, Merck) 50-50 %v/v de etanol-agua.

Una vez preparadas las disoluciones, se prepara una nueva solución con 7.0 mL de PEG 1.0 M y 1.2 mL de la solución de quercetina 1×10^{-3} M. La disolución anterior se agrega por goteo a 11.7 mL de la solución 5×10^{-4} M de HAuCl_4 , una vez se agrega la mitad del volumen de la primera solución (PEG/Quercetina), se aplica radiación ultrasónica (50 % de amplitud, pulso 1:0) durante 5 minutos, haciendo uso de un recirculador de agua para evitar el aumento drástico de temperatura. En el diagrama siguiente (ver Figura VI-3) se muestran los pasos descritos previamente.

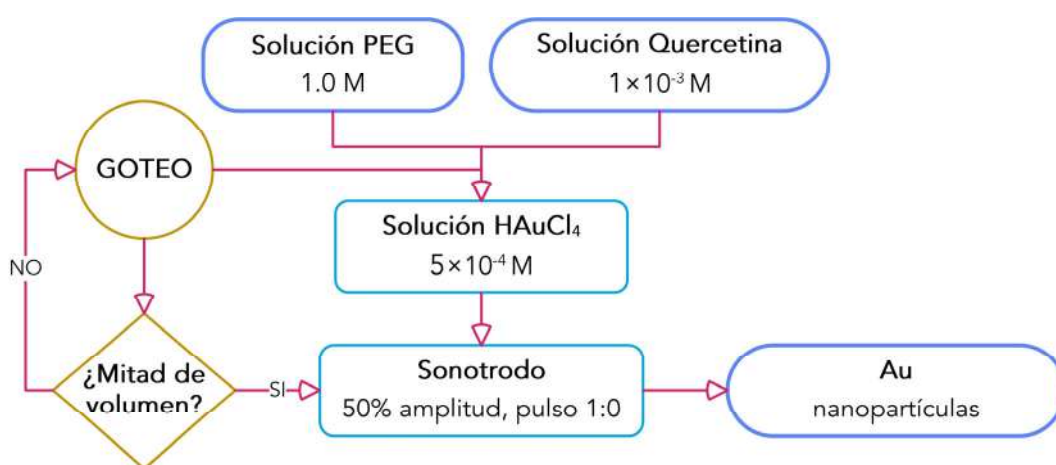


Figura VI-3. Diagrama del proceso de reducción química para la síntesis de nanopartículas de oro asistido con ultrasonido.

VI.V. Síntesis de nanopartículas de Au tipo *nanorod*

Las nanopartículas de oro tipo *nanorod* (AuNR) se crecen mediante un proceso asistido por semilla (*seed-mediated growth*). Primero, se prepara la solución semilla agregando 25 μL de una solución acuosa 50×10^{-3} M de ácido tetracloroáurico (49 % $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) a 4.7 mL de una solución 0.1 M de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (99 % CTAB, Merck) y se agita lentamente durante 5 minutos. Posteriormente, 300 μL de una solución de borohidruro de sodio 10×10^{-3} M (99 % NaBH_4 , Merck) se adiciona rápidamente bajo agitación vigorosa.

Una vez preparada la solución semilla, se procede a la preparación de la solución de crecimiento, para la cual se vierten 190 μL de una solución 1 M de ácido

clorhídrico (HCl) y 100 μL de una solución $50 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido tetracloroáurico a 10 mL de una solución 0.1 M de CTAB, bajo agitación vigorosa durante 5 minutos. A continuación, se agregan 120 μL de una solución $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ de nitrato de plata (99% AgNO_3 , Merck) y 100 μL de una solución $100 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido L-ascórbico (99% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Merck). Finalmente, se agregan 24 μL de la solución semilla y se deja en agitación durante 2 horas a 30 °C. ⁶⁶ En el diagrama siguiente (ver Figura VI-4) se muestran los pasos descritos previamente.

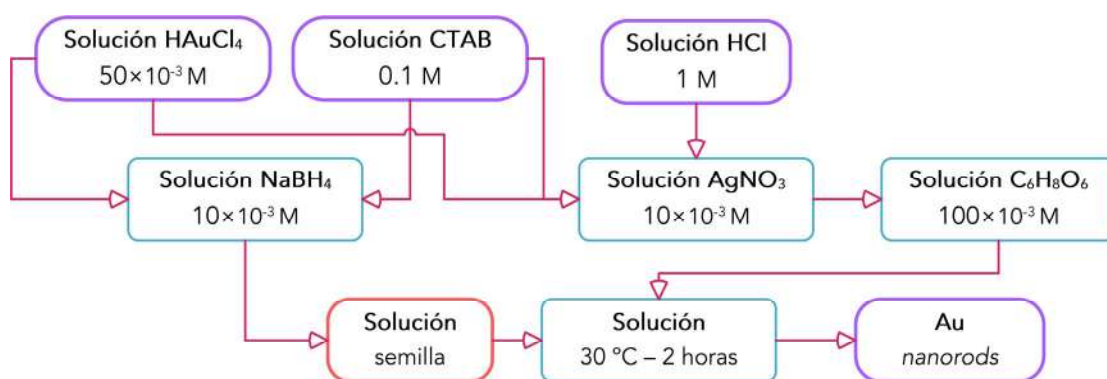


Figura VI-4. Diagrama del proceso asistido por semilla para el crecimiento de nanopartículas de oro tipo *nanorod*.

VI.VI. Síntesis de fotocatalizadores con morfología mixta de Au

La incorporación de nanopartículas de oro asistidas con ultrasonido (AuNP) y tipo *nanorod* (AuNR) se lleva a cabo mediante el método de impregnación en exceso de solución. Con el fin de alcanzar una relación 1:1, se dispersa 1 g del material con la mayor actividad fotocatalítica en 42.7 mL de solución de AuNP y 25.0 mL de solución de AuNR, para obtener catalizadores con una carga teórica del 0,5 % en peso de Au.

Posteriormente, la suspensión se mantiene a 50 °C por 1 hora con agitación. Una vez cumplido el tiempo de reacción, el sólido es recuperado por filtración, es lavado varias veces con agua desionizada, se deja secar a temperatura ambiente, y, finalmente, es secado a 110 °C por 18 horas.

VI.VII. Caracterización del fotocatalizador y de los catalizadores fotoplasmónicos

VI.VII.a. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se realizó para obtener el número de etapas, tasas de descomposición, evaporación y carbonización del gel de Zr-Sr-O.

El termograma de la perovskita de SrZrO_3 pura fue obtenido con un analizador térmico modelo *TGAQ500* de la marca TA Instruments en el rango de 30 a 900 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de N₂.

VI.VII.b. Difracción de rayos X (XRD)

Los análisis de difracción de rayos X por polvos (XRD, por sus siglas en inglés) se realizaron para identificar la estructura cristalina de la perovskita de SrZrO_3 , así como la posibilidad de identificar cambios estructurales debido a las modificaciones con ultrasonido, cobre, y la posible presencia de las reflexiones correspondientes a los átomos de Cu.

Los patrones de difracción de la perovskita SrZrO_3 pura, modificada con ultrasonido, y dopada con cobre fueron obtenidos con un difractómetro *D8 Advance* de la marca Bruker, empleando un voltaje de 20 kV con una radiación Cu K α = 1.5406 Å.

VI.VII.c. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los análisis de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) se realizaron para obtener información acerca de las propiedades electrónicas de los materiales, el tipo de semiconductor, ancho de brecha energética, y la resonancia de plasmón superficial localizada.

Los espectros de reflectancia para los materiales catalizadores fueron obtenidos con un espectrómetro *Cary 5000* de la marca VARIAN en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.

VI.VII.d. Espectroscopia micro Raman

Los análisis de espectroscopia micro Raman se realizaron para obtener información de la respuesta vibracional de los enlaces moleculares en los materiales de perovskita SrZrO_3 , pura, asistida con ultrasonido, dopada con cobre, y decorada con nanopartículas de oro.

Los espectros micro Raman para los distintos materiales semiconductores fueron obtenidos con un micro espectrómetro Raman modelo *DXR2* de la marca Thermo Scientific, utilizando radiación monocromática de 455 nm a temperatura ambiente, en un intervalo de número de onda de 50 - 1500 cm^{-1} .

VI.VII.e. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se realizaron para obtener información estructural, así como la identificación de cambios debido a la incorporación de cobre. Las micrografías TEM para los distintos materiales analizados fueron obtenidas con un microscopio *JEM-1010* de la marca JEOL a 80 kV.

VI.VII.f. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inglés) se realizaron para obtener información estructural y morfológica, así como la identificación de cambios debido a la aplicación de radiación ultrasónica de baja frecuencia.

Las micrografías de HRSEM para los distintos materiales analizados fueron obtenidas con un microscopio *SU8230* de la marca Hitachi a 1.0 kV soportado en una cinta de cobre conductora y a 30 kV soportado en rejilla.

VI.VII.g. Pruebas electroquímicas

La obtención de información acerca de la transferencia de carga de todos los fotocatalizadores se llevó a cabo mediante voltamperometrías de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés), así como de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Las mediciones se realizaron en una celda de cuarzo de tres electrodos conectada a un potenciostato *VSP* de la marca Biologic, con el uso de Pt como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia, y una solución 0.5 M de Na₂SO₄ como electrolito.

El electrodo de trabajo se fabricó depositando 20 µL de una tinta del catalizador sobre un electrodo de carbono vítreo de 0.071 cm² y se dejó secar a temperatura ambiente durante un lapso de 10 minutos. Se suspendió una cantidad del catalizador en un 8 % volumen de una solución de Nafión 117 (5 %, Merck) e isopropanol (99.5 %, Merck) para la preparación de la tinta.

Las mediciones LVS con el fin de obtener los sobrepotenciales de reducción se realizaron con una velocidad de polarización de 10 mV s⁻¹. Las pruebas EIS para obtener las gráficas de Mott-Schottky (M-S) se llevaron a cabo en oscuro, en una ventana de potencial de -1.7 a 0.2 V vs. Ag/AgCl, en un rango de frecuencias de 1 Hz a 1 MHz con una perturbación AC de 10 mV.

VI.VII.h. Evaluación de la actividad catalítica

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en un reactor fotocatalítico adicionando 20 mg del catalizador en 250 mL de una mezcla 50-50 %v/v metanol-agua. Se empleó una lámpara *Pen-Ray*® de Hg de rayos UV ($\lambda = 254$ nm), para

valorar la respuesta de los fotocatalizadores en presencia de una fuente de radiación de alta energía.

La detección de hidrógeno se efectuó empleando un cromatógrafo de gases modelo 7820A de la marca Agilent. Para ello, se inyectaron 25 μL de muestra mediante una válvula de inyección automática a una temperatura de 200 °C. La separación cromatográfica se hizo utilizando N_2 como gas acarreador en una columna capilar Molsieve 5Å de 10 m, con un diámetro interno de 0.53 mm y un espesor de película de 30 μm operada isotérmicamente a una temperatura de 35 °C. Finalmente, la identificación de hidrógeno se llevó a cabo con un detector de conductividad térmica empleando una polaridad positiva operado a 200 °C.

VI.VIII. Métodos computacionales

Para obtener información confiable acerca de la estructura electrónica de la perovskita SrZrO_3 se realizaron cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) con corrección de Hubbard (DFT + U) utilizando *Quantum opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization* (Quantum ESPRESSO). La descripción del intercambio y la correlación electrónica se trataron mediante el funcional revisado de Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos (PBEsol). Se realizaron estudios de convergencia de la energía cinética de corte para la función de onda, los puntos K para la integración espacial recíproca sobre la zona de Brillouin, y los puntos Q para corregir las variaciones topológicas fuertemente localizadas.

Se emplearon pseudopotenciales USPP para describir la interacción entre los electrones de valencia y los electrones de las capas internas. El criterio de convergencia para el problema del campo eléctrico autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés) se configuró en 10^{-8} Ry para todas las optimizaciones.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.I. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura VII-1 muestra el comportamiento de la descomposición térmica del gel precursor para la perovskita de zirconato de estroncio. Durante este proceso, se observaron tres etapas de pérdida de peso. La primera etapa, de 30 a 215 °C, presenta una pérdida de peso aproximadamente un 10.38 %, que corresponde con la descomposición estructural de agua e hidroxilos en los materiales precursores.⁵² La segunda pérdida de peso de ~48.48 % entre 215 y 290 °C se atribuye a la descomposición de etilenglicol y al complejo de ácido cítrico. El complejo de ácido cítrico en el precursor ocurre en una reacción de descomposición y carbonización de 330 a 550 °C junto con la liberación de calor.^{52,67} Asimismo, el nitrato del precursor se libera en forma de gas a través de reacciones de oxidación y descomposición en este rango de temperatura, donde se produce una pérdida significativa en la masa de aproximadamente un 23.13 %, junto con los compuestos orgánicos que no se descompusieron en las primeras dos etapas. Finalmente, no se observa una disminución significativa en la masa del material a partir de 600 °C, lo que sugiere la formación estable de un óxido de perovskita con una estabilidad elevada a temperaturas altas.

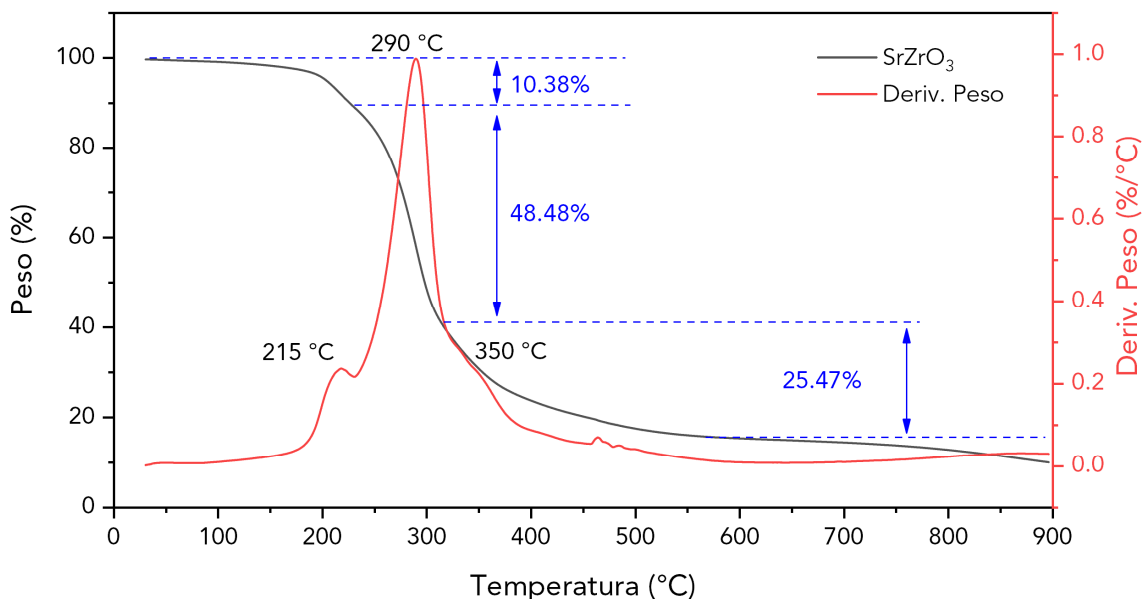


Figura VII-1. Curva de análisis termogravimétrico (•) y curva termogravimétrica derivada (•) para el gel puro de Sr-Zr-O.

VII.II. Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción obtenidos de las perovskitas de SrZrO_3 (SZO) y SrZrO_3 asistida con LFU (SZO-SQ) (ver Figura VII-2) evidencian la obtención de una perovskita de alta calidad cristalina y una única fase cristalina, ortorrómbica, con parámetros de red experimentales $a = 5.82, 5.81 \text{ \AA}$, $b = 8.22, 8.21 \text{ \AA}$, y $c = 5.79, 5.78 \text{ \AA}$ para SZO y SZO-SQ respectivamente.

Los patrones de difracción muestran las reflexiones características en 2θ para el grupo espacial Pnma de la perovskita en 21.26° , 30.79° , 44.07° , 54.78° , 64.12° , y 72.76° , según su carta cristalográfica (PDF-044-0161) que corresponde a los planos (101), (200), (202), (042), (242), y (323) respectivamente. Asimismo, se observó una reflexión en 2θ en 25.09° que se atribuye a una posible presencia de carbonato de estroncio (SrCO_3), resultado del proceso de carbonización del material.

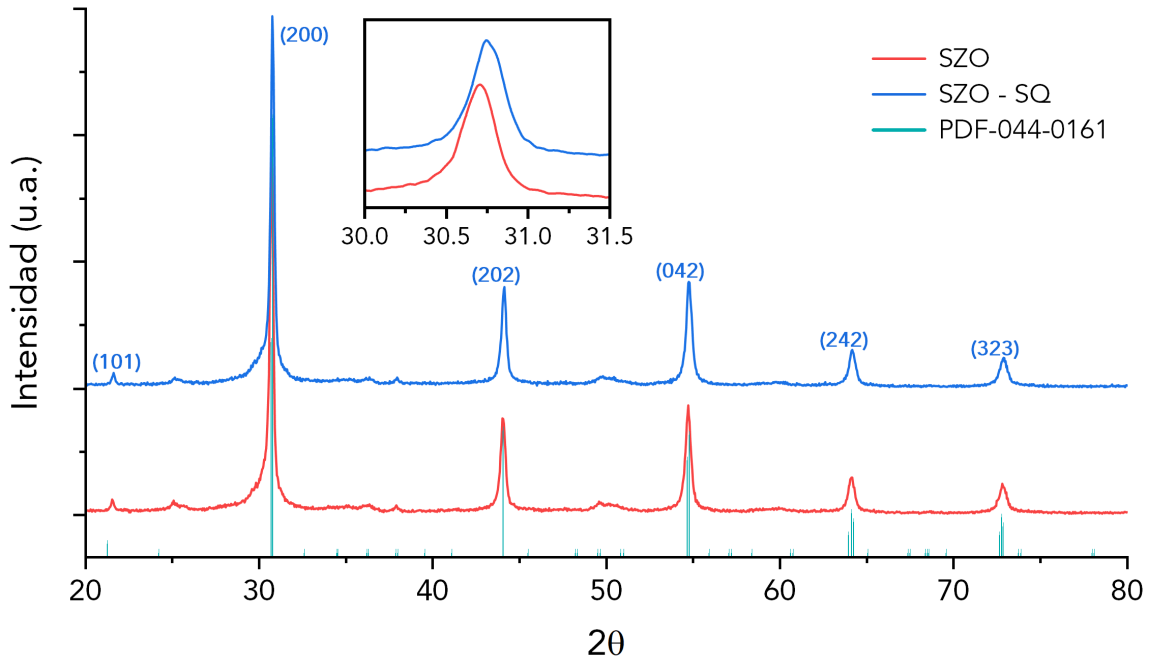


Figura VII-2. Patrón de difracción de rayos X por polvos de las perovskitas SZO (•) y SZO asistida con radiación ultrasónica (•), así como su archivo de difracción PDF (•).

En cuanto al tamaño de cristalito (ver Figura VII-3), este fue calculado usando el modelo de deformación uniforme (UDM) del método de Williamson-Hall (W-H) ⁶⁸ representado en la ecuación siguiente:

$$\beta_{(hkl)} \cdot \cos(\theta) = 4\varepsilon \sin(\theta) + \frac{k\lambda}{D} \quad (1)$$

Usando el modelo anterior se obtuvo un tamaño de cristalito de 39.43 y 41.32 nm, con un microesfuerzo de 0.80×10^{-3} y 0.94×10^{-3} , y un ángulo promedio de inclinación de 7.78° y 7.24° , entre los átomos de oxígeno de la fase ortorrómbica principal, para SZO y SZO-SQ respectivamente. Como se observa en la Figura VII-2 existe un ligero desplazamiento hacia la derecha cuando se aplica radiación ultrasónica, así como un aumento en el microesfuerzo de compresión.

No obstante, estas variaciones en los parámetros de red, volumen de celda, tamaño de cristalito, y ángulo de inclinación son no significativas (ver Figura A3Figura A5).

El ángulo de inclinación de los poliedros se calculó a través de los parámetros de la celda a, b y c, acorde a la relación siguiente: ^{69,70}

$$\arccos(\phi) = \frac{\sqrt{2}c^2}{ab} \quad (2)$$

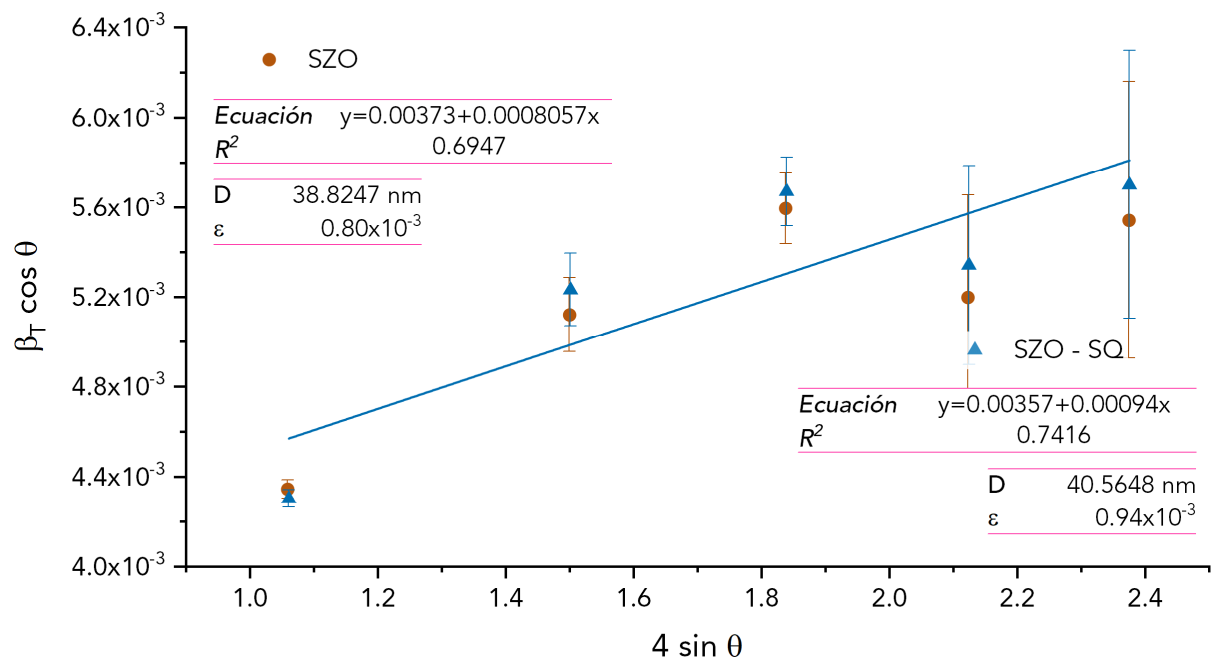


Figura VII-3. Gráfica de ajuste normal y ajuste lineal para calcular el tamaño de cristalito (D) y micro esfuerzo (ϵ) de las perovskitas de SZO (•) y SZO asistida con radiación ultrasónica (•) aplicando el modelo de deformación uniforme (UDM) del método de Williamson-Hall.

Los patrones de difracción de las perovskitas modificadas con cobre (CuSZO) y con asistencia de ultrasonido (CuSZO-SQ) (ver Figura VII-4) conservan la calidad cristalina y la fase ortorrómbica de la perovskita SZO, con parámetros de red experimentales $a = 5.84, 5.81 \text{ \AA}$, $b = 8.23, 8.20 \text{ \AA}$, y $c = 5.82, 5.79 \text{ \AA}$ para CuSZO y CuSZO-SQ respectivamente.

Estos materiales no presentan las reflexiones de Bragg características en 2θ en 43.29° , 50.43° o 74.13° (PDF-004-0386) correspondiente con los planos (111), (200) y (220) de la estructura FCC del cobre. Esta falta de reflexiones se atribuye a la baja

concentración teórica de dopado de cobre (3 %). Adicionalmente se calculó el tamaño de cristalito con el método W-H (Figura VII-5) y se obtuvo un valor de 49.76 y 55.06 nm para SZO y SZO con un microesfuerzo de tensión de 1.11×10^{-3} y uno de compresión de 1.33×10^{-3} , así como un ángulo promedio de inclinación de 5.82 y 4.27°.

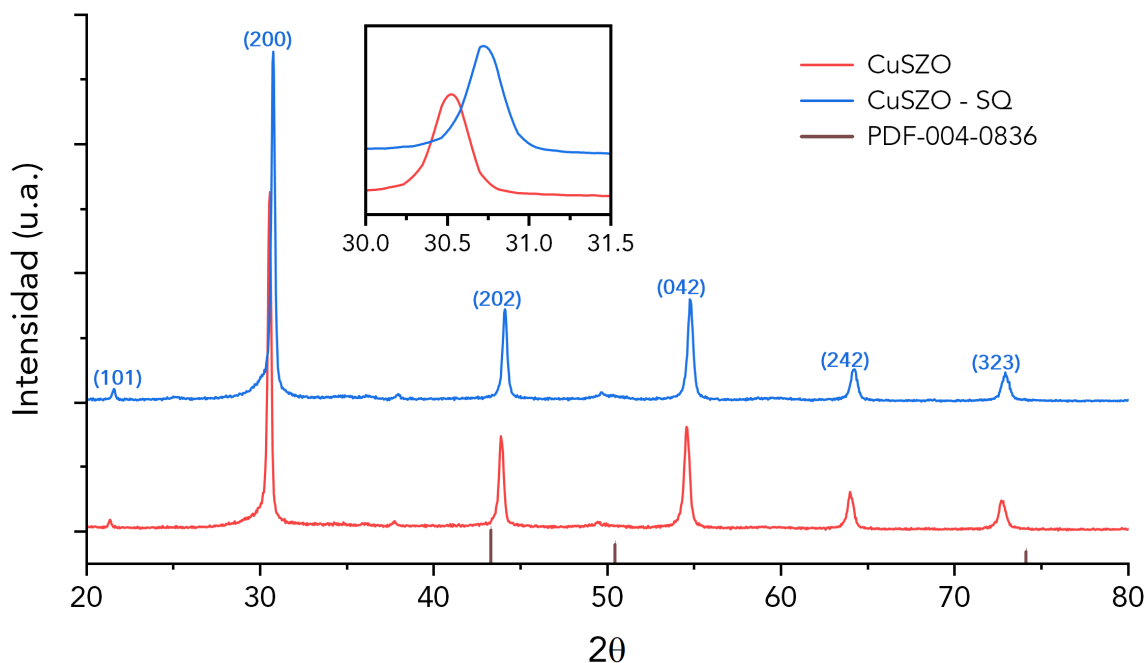


Figura VII-4. Patrón de difracción de rayos X por polvos de las perovskitas CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•), así como el archivo de difracción PDF de Cu FCC (•).

A diferencia de las perovskitas puras, la incorporación de cobre en la red cristalina produce un cambio significativo en los parámetros de red, lo que aumenta el volumen de la celda (ver Figura A3Figura A5). Esto nos indica una exitosa incorporación de los iones de Cu^{2+} en la red cristalina, con una posible incorporación sustitucional en los sitios A de la perovskita, reemplazando a los iones de Sr^{2+} .

En este contexto, en el que algunos iones de Sr son sustituidos por iones Cu, cuya electronegatividad es menor, estos modifican la fuerza de interacción Sr-O, lo cual genera una estructura más estable, reduciendo el ángulo de inclinación de los octaedros ZrO_6 y aumentando el tamaño de cristalito del material. Al proporcionar

asistencia LFU se relaja la estructura cuando los cationes de Cu se incorporan en los sitios A de la perovskita, lo cual se ve reflejado en una disminución de los parámetros de red y el volumen de la celda, en comparación con CuSZO, regresando a valores comparables con SZO y SZO-SQ, sin embargo al tener un menor radio iónico que el Sr^{2+} se tiene una estructura más estable, lo que se observa con un esfuerzo de compresión, un aumento en el tamaño de cristalito y una disminución en el ángulo de inclinación del octaedro ZrO_6 del material (ver Figura A3-Figura A5). Esto último es consecuencia de un dopaje sustitucional en los sitios A del catalizador, ya que un desplazamiento de los cationes en los sitios B no tendría un efecto significativo en la distorsión rotacional del material ⁷¹ (ver Figura A6).

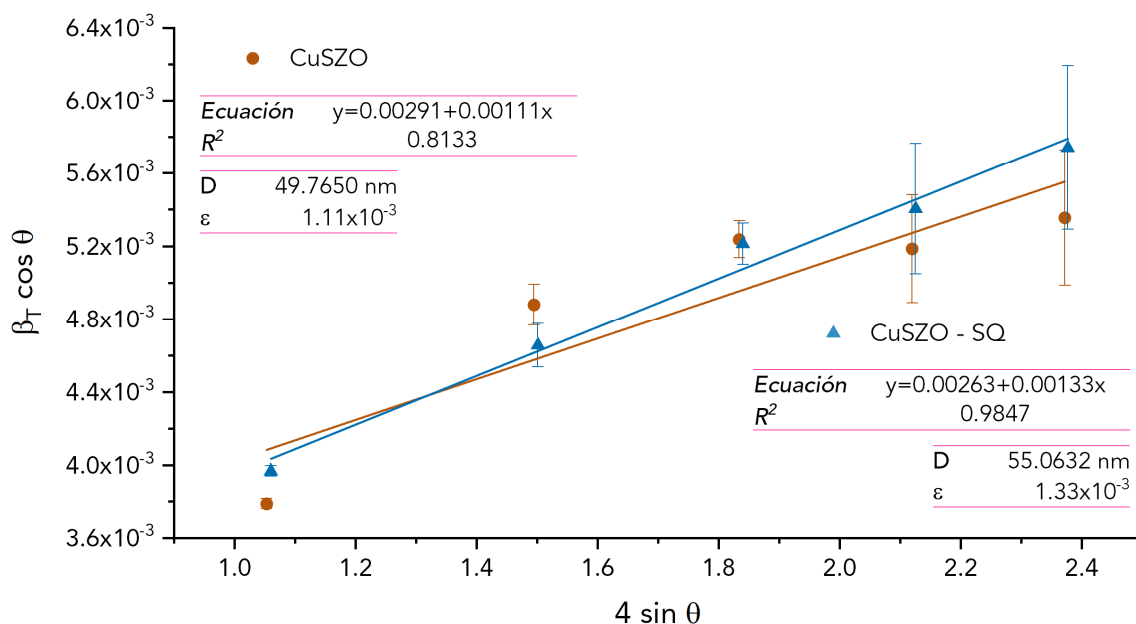


Figura VII-5. Gráfica de ajuste normal y ajuste lineal para calcular el tamaño de cristalito (D) y micro esfuerzo (ϵ) de las perovskitas de CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•) aplicando el modelo de deformación uniforme (UDM) del método de Williamson-Hall.

VII.III. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los fotocatalizadores puros en polvo se presentan en la Figura VII-6. Estos materiales exhiben dos bandas de reflectancia en el rango UV ($\lambda < 400$ nm) que se atribuyen principalmente a los

orbitales d del zirconio y estroncio, así como su amplia brecha energética. Asimismo, se muestra la función de Kubelka-Munk (KM) para SZO y SZO-SQ en función de la energía del fotón ($h\nu$), ⁷² calculada utilizando la ecuación a continuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\propto}{S} \quad (3)$$

La brecha energética promedio de todos los materiales se obtuvo por medio de una extrapolación propia (PE, por sus siglas en inglés), como lo sugiere Jubu et al., ⁷³ considerando ambos tipos de transiciones directa e indirecta, con el fin de no subestimar los valores que puede causar en E_g una extrapolación directa de los gráficos de Tauc en la función KM.

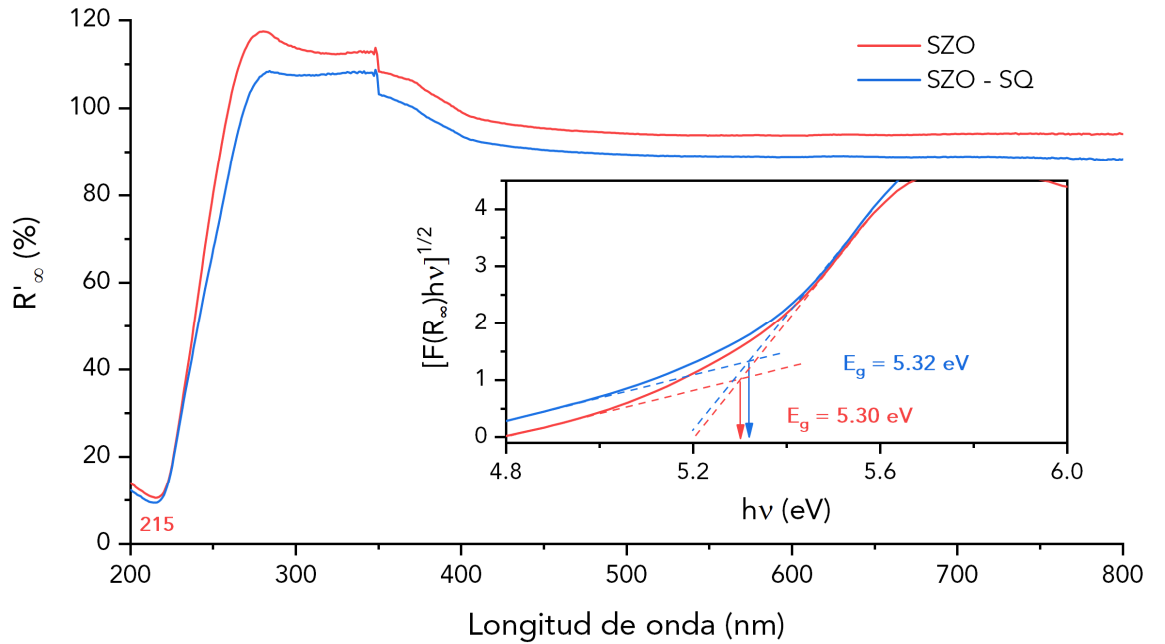


Figura VII-6. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para las perovskitas SrZrO_3 (•) y SrZrO_3 asistida con radiación ultrasónica (•), y la función Kubelka-Munk para transición indirecta vs. la energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.

Como se puede apreciar en la figura anterior, se encontró una E_g indirecta de 5.30 y 5.32 eV, y una E_g directa de 5.45 y 5.49 eV para SZO y SZO-SQ (ver Figura A7),

lo cual sugiere un semiconductor con transición óptica indirecta. La extrapolación propia de estos materiales muestra que no existe diferencia significativa en E_g indirecta (ver Figura A11), únicamente tomando en cuenta el efecto de la asistencia con radiación ultrasónica. No obstante, la aplicación de LFU redujo ligeramente la reflectancia del material, lo cual se debe a una posible modificación en el E_g óptico, ya que este se ve modificado, cuando se aplica LFU.

En la Figura VII-7 se presentan las perovskitas dopadas con cobre (CuSZO y CuSZO-SQ) donde se aprecian 3 bandas de reflectancia, a 215, 400, y 295 nm, que corresponden con los orbitales d del zirconio y del cobre. De igual modo, se aprecia una menor reflectancia en los materiales en comparación con las perovskitas puras, por lo que, a partir de una baja concentración de dopado, se produce una mejor absorción tanto en la parte visible como en la parte UV del espectro electromagnético.

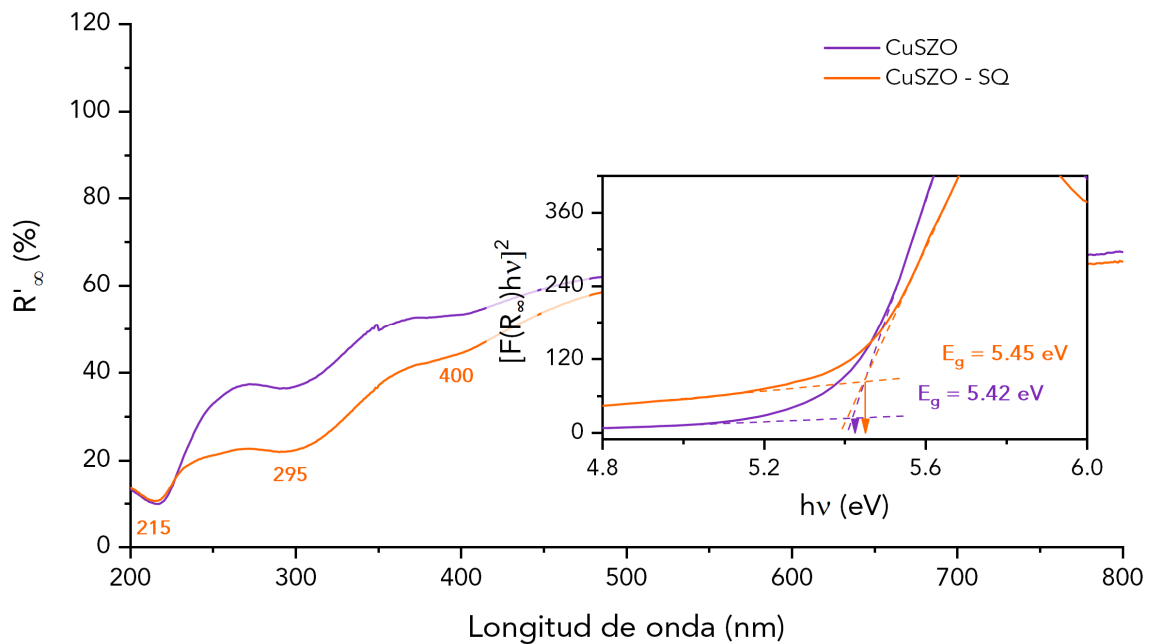


Figura VII-7. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para las perovskitas CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•), y la función Kubelka-Munk para transición directa vs. La energía de la luz absorbida para la determinación de la banda prohibida mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.

Al igual que con los zirconatos puros, se aplicó la función KM para obtener las brechas energéticas de estos materiales modificados con cobre y LFU, donde se obtuvo una E_g indirecta de 5.19 y 5.27 eV, y una E_g directa de 5.42 y 5.45 eV para CuSZO y CuSZO-SQ (ver Figura A8). Sin embargo, a pesar de que E_g indirecta < E_g directa, al aplicar la función KM, se obtiene un buen ajuste considerando una transición óptica directa por lo que un bajo porcentaje de cobre podría ser suficiente para pasar de tener un semiconductor de banda indirecta a uno de banda directa. A pesar de esto, para poder confirmar esta suposición, es necesario realizar pruebas de fotoluminiscencia. Adicionalmente, también se aprecia una segunda banda E_{Cu} = 3.66 y 3.68 eV para CuSZO y CuSZO-SQ, que está relacionado justamente con los estados electrónicos que el cobre incorpora en la estructura tipo perovskita de zirconato de estroncio.

La incorporación de cobre en la estructura, así como la aplicación de LFU resulta en una disminución significativa de E_g directa e indirecta con respecto a los catalizadores puros. Al igual que con SZO y SZO-SQ, la asistencia con ultrasonido disminuye notablemente la reflectancia del material.

Posteriormente, se analizaron los materiales decorados con nanopartículas de oro (ver Figura VII-8), los cuales presentan una banda alrededor de los 534 nm, dicha banda corresponde al plasmón superficial generado por las oscilaciones de las NP de oro.⁷⁴ Además de esto, la reflectancia de todos los materiales se ve disminuida a lo largo del espectro visible, donde, Au/CuSZO-SQ < Au/CuSZO < Au/SZO-SQ < Au/SZO. Con lo cual se espera un mayor número de portadores de carga fotogenerados en los materiales decorados.

De la misma manera que con los materiales anteriores, se utilizó la función KM para evaluar las variaciones en E_g y en el comportamiento utilizando PE (ver Figura A9Figura A10). En general, al incorporar las nanopartículas en los materiales se observa un incremento en la E_g óptica, tanto directa como indirecta.

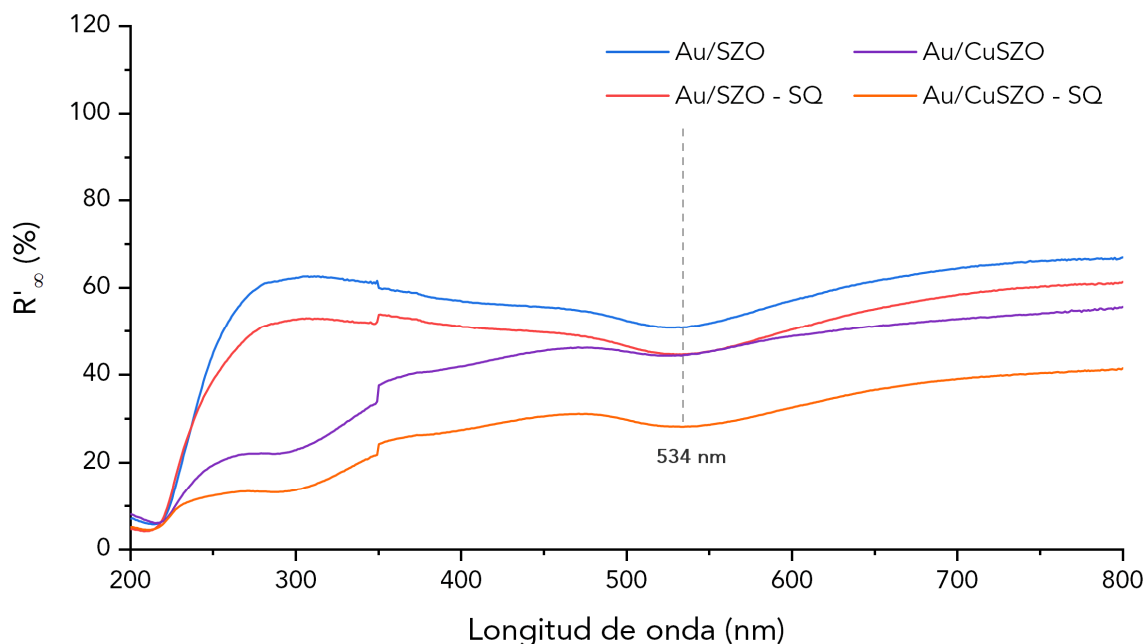


Figura VII-8. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para las perovskitas SZO decorada con nanopartículas de oro (•), SZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•), CuSZO decorada con nanopartículas de oro (•), y CuSZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•).

No obstante, debido a la forma de incorporación de las AuNP se sabe que las nanopartículas no se incorporan dentro de la red del material, únicamente se depositan sobre la superficie de este, lo que ocasiona que al generar la unión metal-semiconductor, los portadores (e^-) del Au llenen los estados energéticos inferiores ^{75,76} del Zr en la banda de conducción, desplazando el nivel de Fermi, por lo que los portadores requieren mayor energía para pasar de la BV a la BC, resultando en un desplazamiento hacia el azul de la brecha energética óptica (ver Figura A11Figura A12).

Al igual que con los materiales con Cu, los materiales con AuNP también presentan una curva en la función KM alrededor de 1.82 eV, la cual se atribuye a los estados electrónicos que el Au proporciona al fotocatalizador plasmónico. En la Tabla VII-1 se muestran los valores promedio para la E_g directa e indirecta de los distintos materiales, así como los niveles energéticos de los metales que modifican al material de soporte.

Tabla VII-1. Brecha energética prohibida para transición directa e indirecta, y nivel de energía para los distintos materiales tipo perovskita a base de SrZrO₃, mediante extrapolación propia (PE).

Material	E _g , dir (eV)	E _g , ind (eV)	E _{Cu} , dir (eV)	E _{Cu} , ind (eV)	E _{Au} , dir (eV)	E _{Au} , ind (eV)
SZO	5.45	5.30	-	-	-	-
SZO-SQ	5.49	5.32	-	-	-	-
CuSZO	5.42	5.19	3.68	3.61	-	-
CuSZO-SQ	5.45	5.27	3.66	3.52	-	-
Au/SZO	5.49	5.30	-	-	2.00	1.82
Au/SZO-SQ	5.57	5.38	-	-	1.98	1.85
Au/CuSZO	5.40	5.22	3.66	3.37	2.07	2.05
Au/CuSZO-SQ	5.49	5.36	3.64	3.46	1.94	1.85

SZO = SrZrO₃.

-SQ = Síntesis del material asistida con ultrasonido.

Cu- = Material dopado con cobre 3 % atómico.

Au/ = Material decorado con nanopartículas de oro.

-, No aplica.

VII.IV. Espectroscopia micro Raman

La Figura VII-9 muestra los modos Raman cerca de la temperatura ambiente para SZO, SZO-SQ, CuSZO y CuSZO-SQ. Las señales características en 50-200 cm⁻¹ observadas en todos los espectros confirman la simetría Pnma ortorrómbica de los catalizadores de SZO, y que corresponde con las frecuencias de torsión Sr-ZrO₃. Asimismo, se observa un modo vibracional en 1065 cm⁻¹ que corresponde a la formación de SrCO₃, resultado del tratamiento térmico aplicado para la remoción del agente complejante.

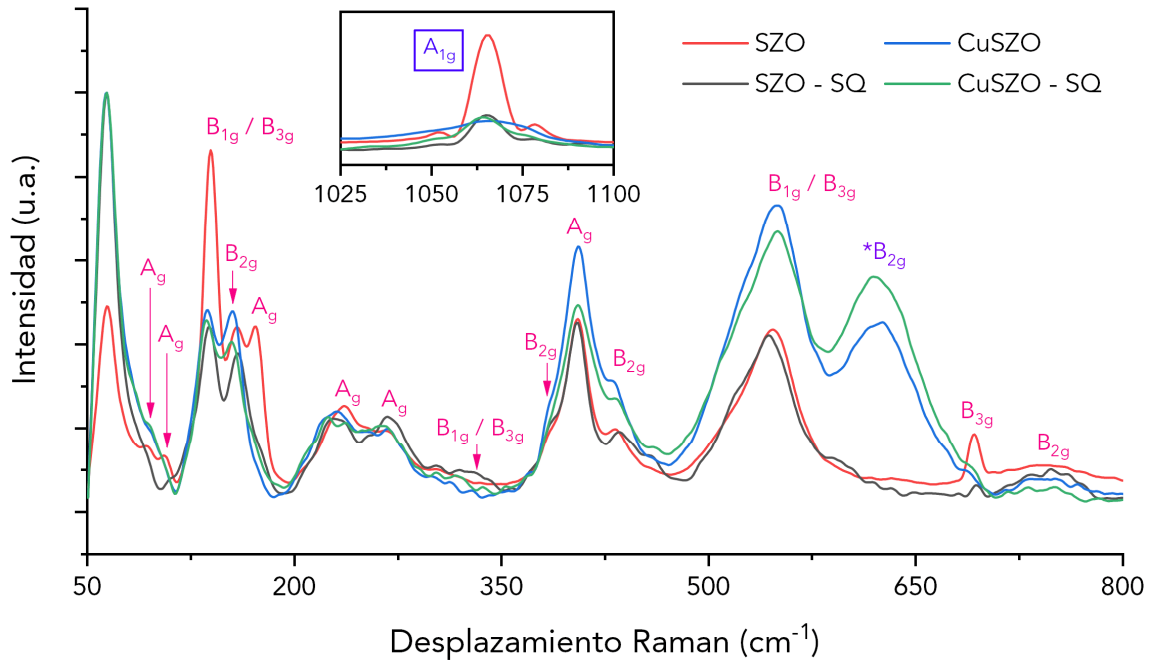


Figura VII-9. Espectro Raman normalizado para las perovskitas SZO (•), SZO asistida con radiación ultrasónica (•), CuSZO (•), y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•).

La representación irreducible del cristal de SrZrO_3 puede construirse de la siguiente manera:

$$\Gamma_{\text{SrZrO}_3}^{\text{vib}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 10B_{1u} + 8B_{2u} + 10B_{3u} \quad (4)$$

Se sabe que solo los modos que tienen tensores de polarizabilidad Raman participan en la dispersión Raman. Como se puede apreciar en la ecuación anterior, existen 24 vibraciones fundamentales de la red activas en Raman: ^{77,78}

$$7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$$

En este caso, solo 14 bandas de las posibles 24 se perciben en la región espectral de 50-800 cm^{-1} debido a las bajas polarizabilidades de algunos modos y pequeñas distorsiones en el cristal de SrZrO_3 , lo que reducen la resolución espectral. ⁷⁸ En consecuencia, una asignación de los modos vibracionales inequívoca resulta sumamente compleja.

Entre los 200-500 cm^{-1} se encuentran los modos vibracionales correspondientes al movimiento provocado por el estiramiento en los enlaces Zr-O, seguidos de vibraciones de flexión que se relacionan con la alteración del ángulo de enlace O-Zr-O, el cual se encuentra desde 500-600 cm^{-1} .⁷⁸

En cuanto a los materiales con cobre, estos presentan un modo vibracional aproximadamente en 620 cm^{-1} , lo cual se sugiere es debido a las vibraciones Cu-O⁷⁹ al realizar la sustitución de los iones Sr^{2+} con iones Cu^{2+} en el sitio A del material, lo cual corrobora el sitio en el que se incorpora el metal dopante. Además, la incorporación de cobre disminuye la cantidad producida de SrCO_3 , lo cual se aprecia en la intensidad Raman, esto debido a una mejor incorporación de los iones de Sr en la red cristalina, como se observó en XRD, así como una disminución de las especies de estroncio.

En cuanto a los materiales asistidos con ultrasonido estos también presentan una menor cantidad de SrCO_3 , y un menor efecto de torsión en las direcciones a y c, esto se atribuye a que la energía de las ondas mecánicas mejora la difusión de los iones y relaja la red polimérica, permitiendo una mejor incorporación de los cationes metálicos.

Los espectros Raman para los materiales decorados con oro (ver Figura VII-10 y Figura VII-11) no exhiben bandas específicas para el oro, ya que la actividad Raman se basa en la polarizabilidad de un enlace, como se mencionó previamente. Debido a que los metales no sufren un cambio en la polarizabilidad, no muestran modos vibracionales.

Una observación importante es que no existen cambios notables en los modos entre 600-900 cm^{-1} , la región en la que normalmente se perciben las distorsiones en la red provocadas por impurezas o defectos en este tipo de materiales, como sucede con las perovskitas de cobre. Lo anterior nos indica que las NP presentes en el material se encuentran acopladas únicamente por medio de interacciones

electrostáticas, lo cual también produce un leve desplazamiento hacia la izquierda de los espectros.

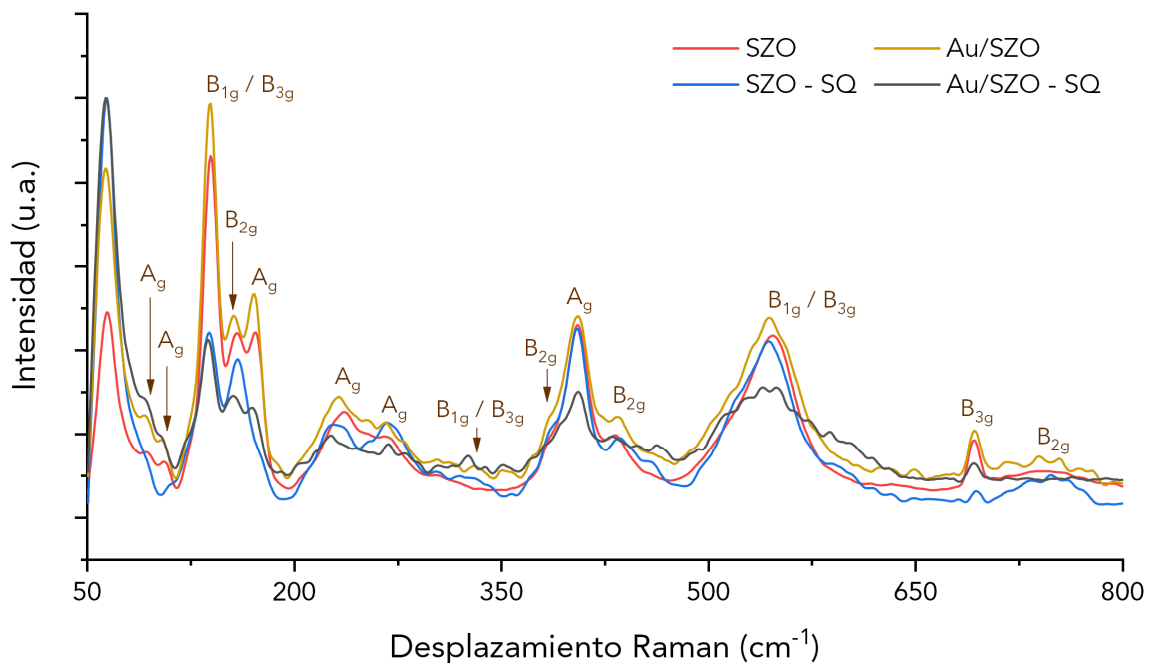


Figura VII-10. Espectro Raman normalizado para las perovskitas SZO (•), SZO asistida con radiación ultrasónica (•), SZO decorada con nanopartículas de oro (•), y SZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•).

Finalmente, las ligeras disparidades en las intensidades de las bandas se atribuyen a un buen acoplamiento entre las nanopartículas y el material de soporte, dado que estas suelen tener un impacto en la respuesta vibrónica del material, ya sea mediante la mejora en la intensidad de las señales, debido a la dispersión de la luz de las NP, o, la disminución de la intensidad debido a los cambios en la concentración relativa de los catalizadores.

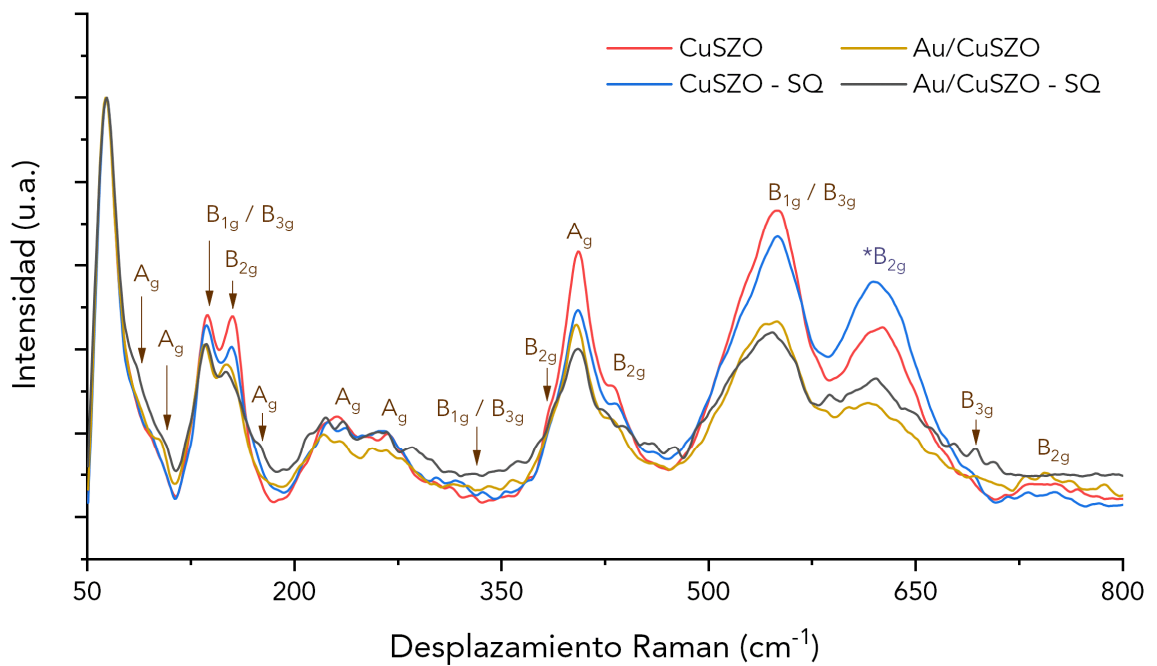


Figura VII-11. Espectro Raman normalizado para las perovskitas CuSZO (•), CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•), CuSZO decorada con nanopartículas de oro (•), y CuSZO decorada con nanopartículas de oro y asistida con radiación ultrasónica (•).

VII.V. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Figura VII-12 muestra cuatro zonas diferentes (a-d) en las que se puede apreciar tanto el tamaño como la morfología de la perovskita de zirconato pura. Estas presentan partículas polimorfas como esferas, poliedros, algunos polígonos, estructuras elipsoides, y barras. De las estructuras previas, las esféricas y poliedras se presentan en una mayor proporción con un tamaño promedio entre 50 y 60 nm (ver Figura A13a). Por otro lado, las partículas poligonales presentan diferentes relaciones de aspecto largo-ancho que van desde 1 hasta 2.5 veces (ver Figura A13b), lo cual representa partículas ligeramente alargadas.

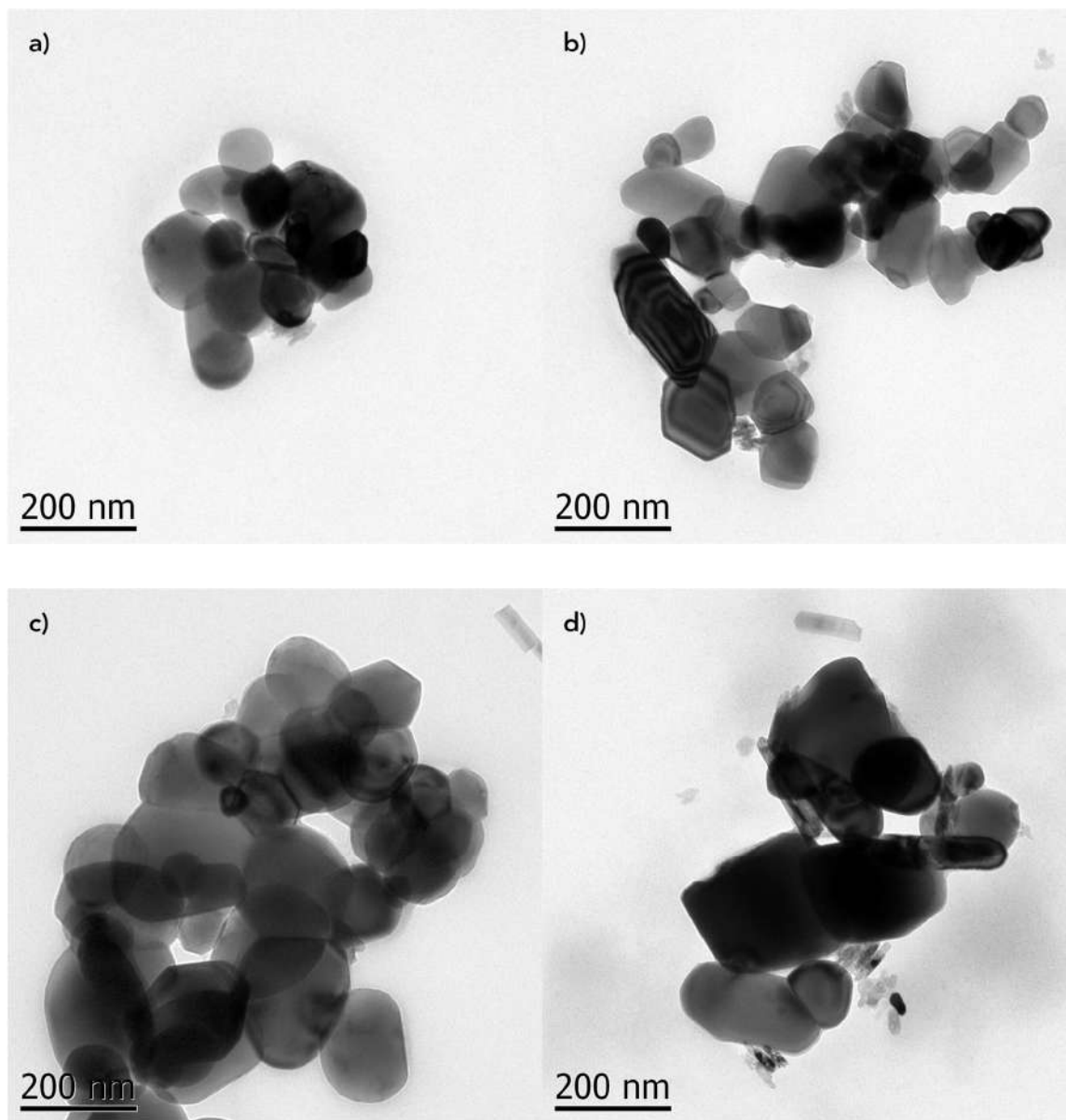


Figura VII-12. Imagen TEM del polvo de la perovskita pura (SZO) sintetizada por el método sol-gel.

Asimismo, se obtuvieron micrografías para la perovskita dopada con cobre (ver Figura VII-13), a diferencia de la perovskita pura no es posible distinguir con nitidez el tipo de morfología que presenta este material. No obstante, se puede observar un par de estructuras esféricas, con una estructura densa, y una aparente interconectividad en el material.

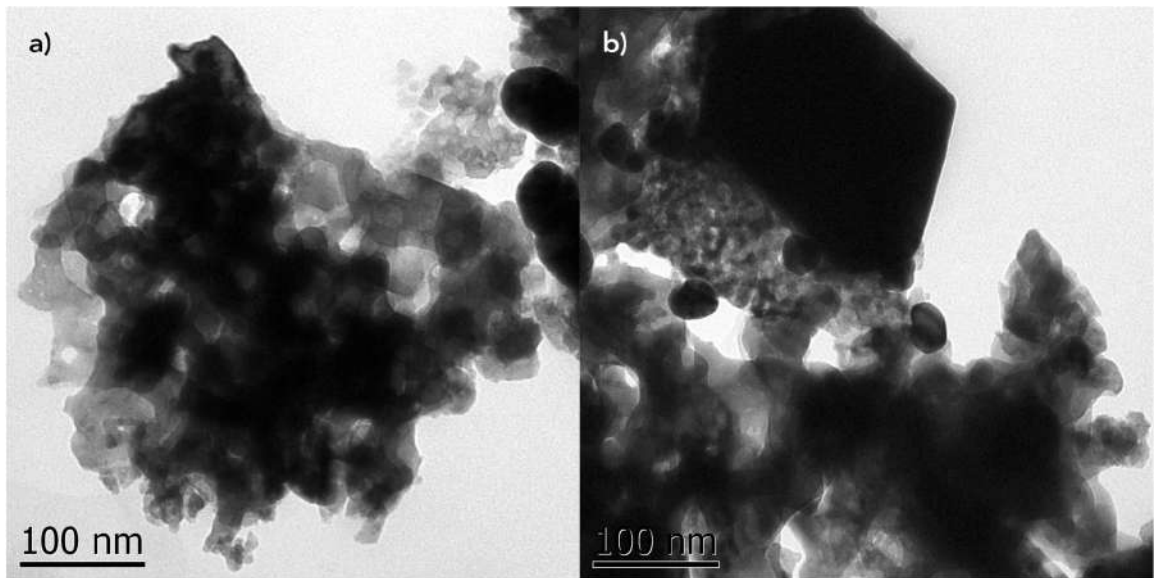


Figura VII-13. Imagen TEM del polvo de la perovskita dopada con cobre (CuSZO) sintetizada por el método sol-gel.

VII.VI. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

Con el objetivo de obtener información adicional acerca de la morfología de los materiales de soporte, se obtuvieron micrografías de alta resolución. En la Figura VII-14 se observa una morfología esférica y poliédrica en el caso de la perovskita de zirconato pura, al igual que se aprecia en las imágenes TEM. Asimismo, se puede distinguir la unión de varias partículas esféricas formando conglomerados con un mayor tamaño, lo que genera un material denso y con poca porosidad. Además, se detectó el crecimiento de partículas de tipo prisma piramidal, lo que nos sugiere una posible orientación de la morfología mediante el control de los parámetros de síntesis.

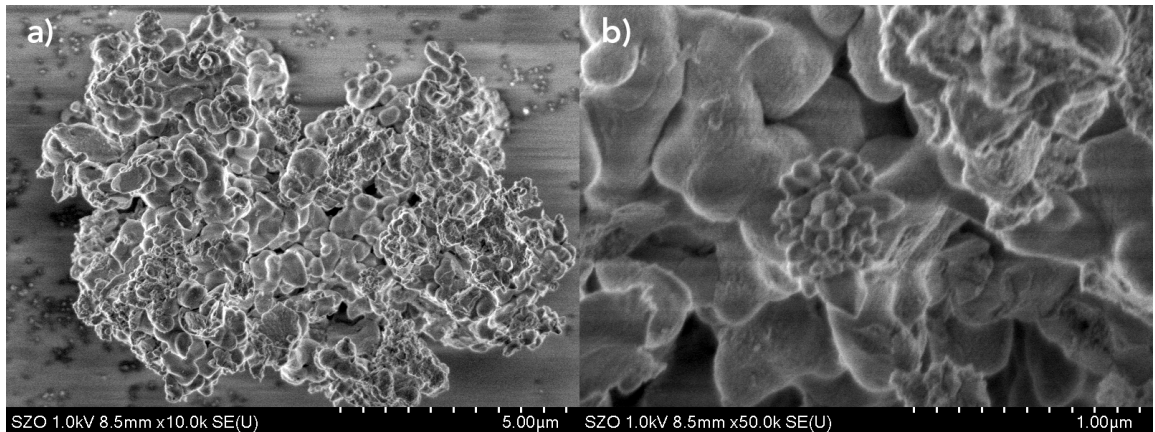


Figura VII-14. Imagen HRSEM del polvo de la perovskita pura (SZO) sintetizada por el método sol-gel.

La morfología de la perovskita dopada con cobre se mantuvo (esferas y poliedros), con un aparente aumento en el tamaño de partícula (ver Figura VII-15) y una menor dispersión de estas. En este caso, no se detectó la formación de estructuras tipo prisma piramidal, sino que se observaron estructuras de tipo plaqueta. Esto sugiere que, el dopado con una baja concentración de cobre es capaz de alterar la distribución de la morfología del semiconductor.

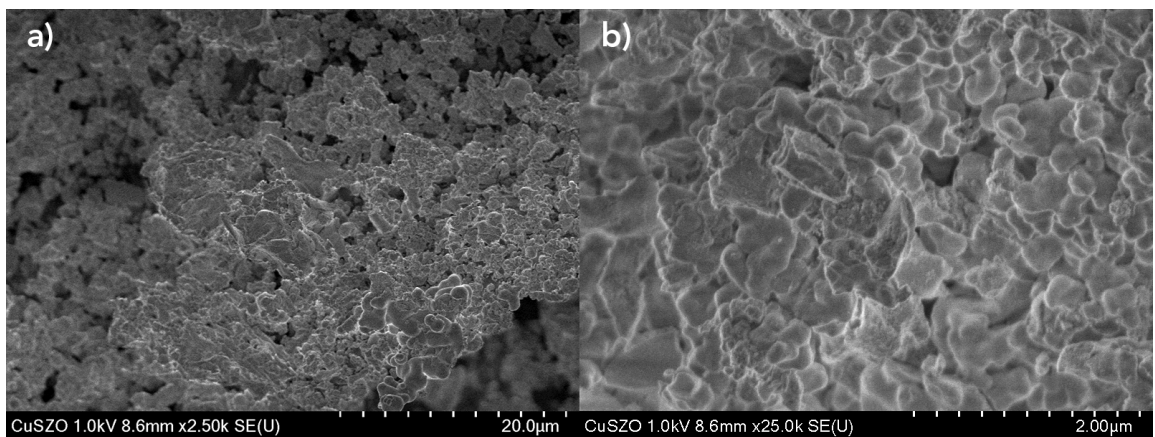


Figura VII-15. Imagen HRSEM del polvo de perovskita dopada con cobre (CuSZO) sintetizada por el método sol-gel.

Al incorporar la asistencia con ultrasonido en la síntesis de la perovskita dopada con cobre se generan numerosas partículas de menor tamaño (ver Figura VII-16) altamente dispersas sobre el mismo material de CuSZO-SQ. Se observa la

formación de partículas tipo placa, regiones rugosas y con cierta porosidad en el material. En consecuencia, la radiación ultrasónica es un parámetro significativo que produce cambios parciales en la morfología, la superficie y, posiblemente, la porosidad del material.

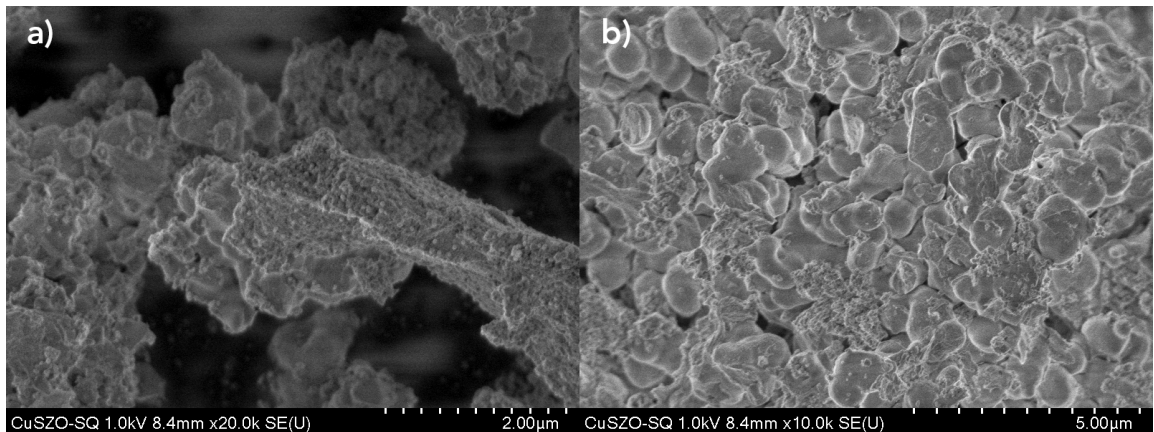


Figura VII-16. Imagen HRSEM del polvo de perovskita dopada con cobre y asistida con ultrasonido (CuSZO-SQ) sintetizada por el método sol-gel.

VII.VII. Estructura electrónica

Para obtener un indicio sobre la estructura del material, se modeló inicialmente la perovskita de SZO considerando una estructura cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ debido al esfuerzo computacional requerido al modelar estructuras anisotrópicas, como una estructura ortorrómbica. Con el propósito de lograr tal fin, se construyó la celda unitaria (ver Figura VII-17) con parámetros de red $a = b = c = 4.20 \text{ \AA}$, y se establecieron las siguientes posiciones atómicas: Sr (0, 0, 0) Zr ($1/2$, $1/2$, $1/2$) O ($1/2$, 0, $1/2$).

A causa del tipo de sistema multielectrónico empleado y con el fin de asegurar una correcta descripción del sistema mediante DFT, se realizaron cálculos de campo autoconsistentes (SCF) para optimizar la energía cinética de corte (E_{Cut}) de las ondas planas empleadas y, al mismo tiempo, mantener la eficiencia computacional de todo el sistema (ver Figura VII-18a).

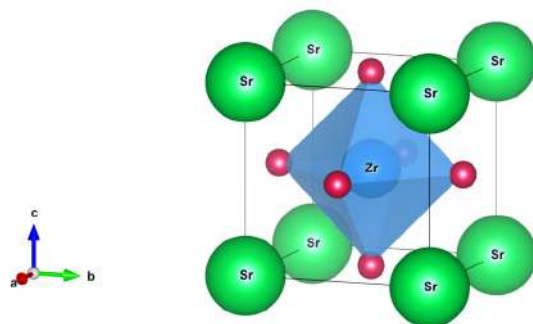


Figura VII-17. Ilustración esquemática de la estructura cúbica tipo perovskita SrZrO_3 .

Una vez que se realizó la convergencia para E_{Cut} , se seleccionó una energía de 80 Ry para el resto de los cálculos. A partir de ahí se llevó a cabo un muestreo de la malla de Monkhorst-Pack (K Points) para describir con precisión la primera zona de Brillouin del material (ver Figura VII-18b), de la cual se seleccionó una red uniforme de $8 \times 8 \times 8$.

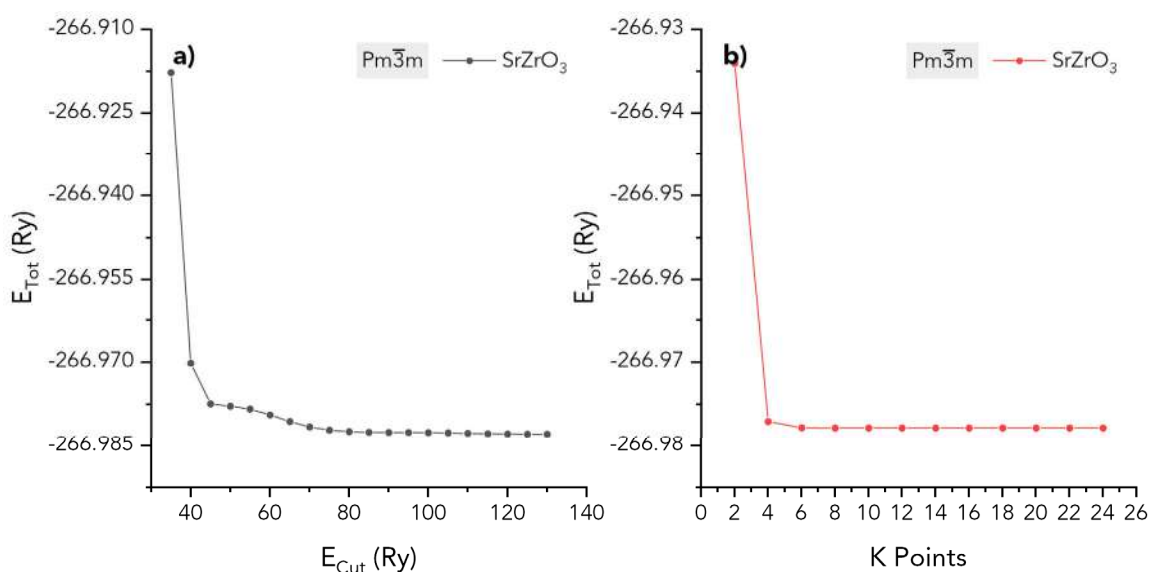


Figura VII-18. Gráfica de (a) convergencia de la energía de corte cinética (E_{Cut}) vs. la energía total (E_{Tot}), y (b) los puntos de mapeo en la primera zona de Brillouin vs. E_{Tot} para la perovskita cúbica de zirconato de estroncio.

Dado que DFT presenta errores de autointeracción (SIE, por sus siglas en inglés) y una sobredeslocalización, que obstaculizan la correcta descripción de sistemas con

electrones fuertemente localizados en orbitales d y f, se utilizan parámetros de Hubbard para aproximar la energía de los funcionales. La razón de esto es que dichas correcciones establecen una linealidad por partes en la energía del funcional como una función de las ocupaciones atómicas, eliminando la SIE.⁸⁰

Al igual que se realiza con la malla de *K Points*, se realiza un mapeo en un espacio Q (*Q Points*) para que la corrección de Hubbard (DFT + U) actúe selectivamente en las variaciones fuertemente localizadas a través de proyectores. De esta forma, se obtuvieron valores U de 3.071 y 8.866 eV para Zr y O respectivamente (ver Figura VII-19).

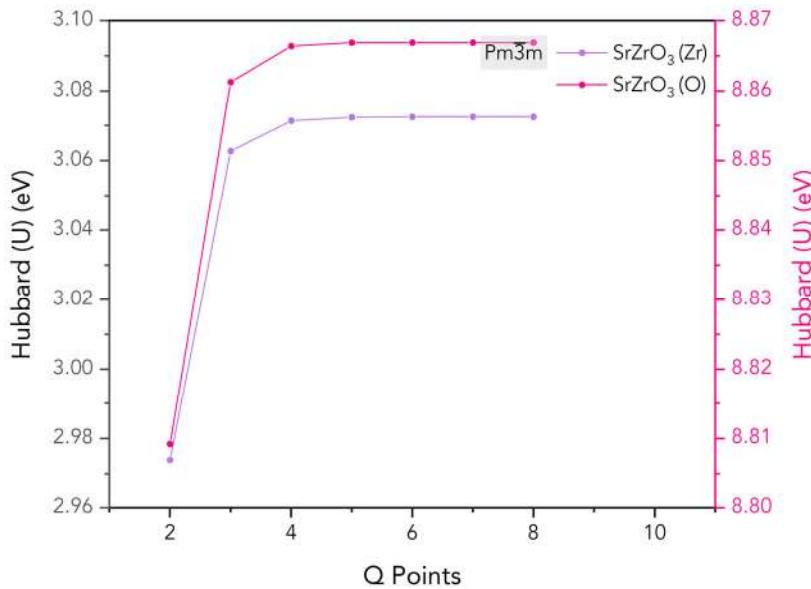


Figura VII-19. Puntos de mapeo del espacio Q vs. el parámetro de Hubbard (U) para los átomos de Zr y O de la perovskita cúbica de zirconato de estroncio.

Tras efectuar las modificaciones necesarias para las interacciones efectivas en el material, se obtuvo la estructura de bandas electrónica a través del camino de alta simetría Γ -X-M- Γ -R-X|M (ver Figura VII-20). Se puede apreciar, que la perovskita pura es un semiconductor de banda indirecta con un E_g de 5.52 eV con transición entre los puntos M y Γ , y una transición directa en el punto Γ con un E_g de 5.72 eV. El diagrama de bandas y la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés)

indican que la BV del material está en su mayoría formada por los orbitales p del oxígeno, mientras que la BC está formada por orbitales d del Sr y el Zr. A pesar de ser un modelo para una fase cristalina distinta, tanto el valor de E_g como los orbitales presentes en las transiciones electrónicas obtenidas mediante los cálculos computacionales, se asemejan a los datos experimentales obtenidos mediante de DRS.

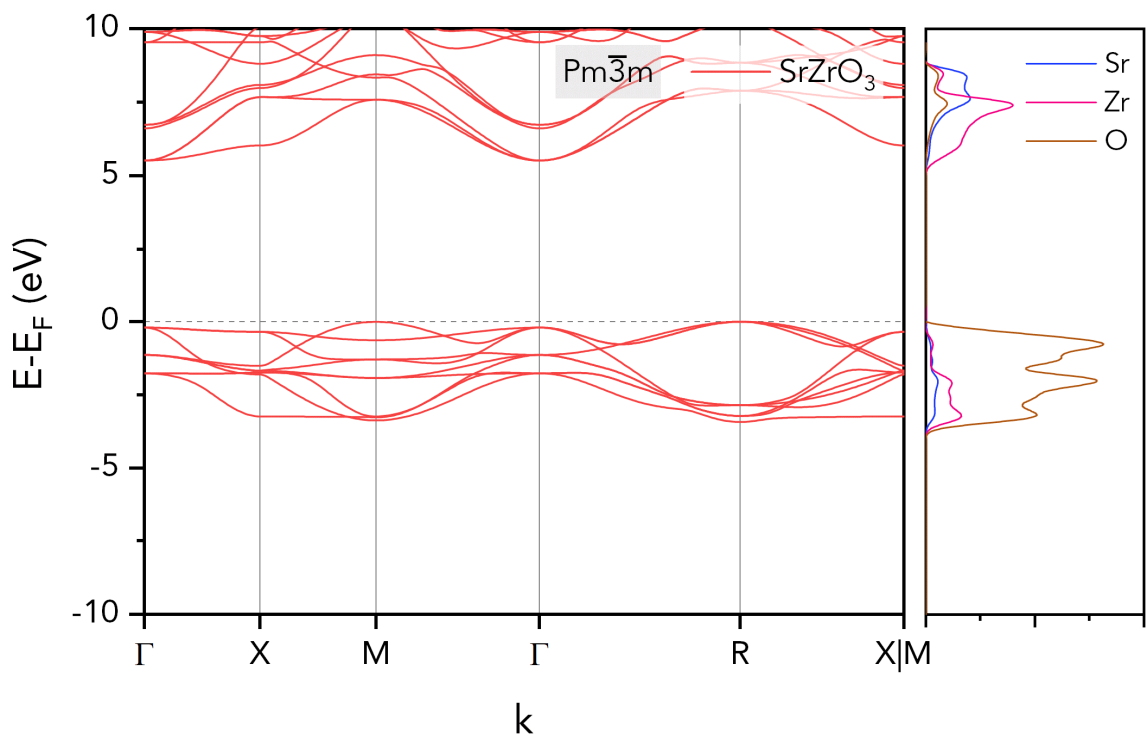


Figura VII-20. Estructura de bandas electrónica (izquierda) y densidad de estados proyectada (derecha) para la fase cúbica de la perovskita de SrZrO₃.

VII.VIII. Transferencia de carga

Se evaluó el rendimiento de los materiales para la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) antes de aplicar radiación electromagnética, con el objetivo de obtener información sobre las propiedades de los materiales sintetizados. La Figura VII-21 muestra los sobrepotenciales de cada material obtenido a partir de curvas de polarización a 10 mV s^{-1} con una densidad

de corriente de -1 mA cm^{-2} para HER, lo cual representa una conversión aproximada del 1 % hacia H_2 .

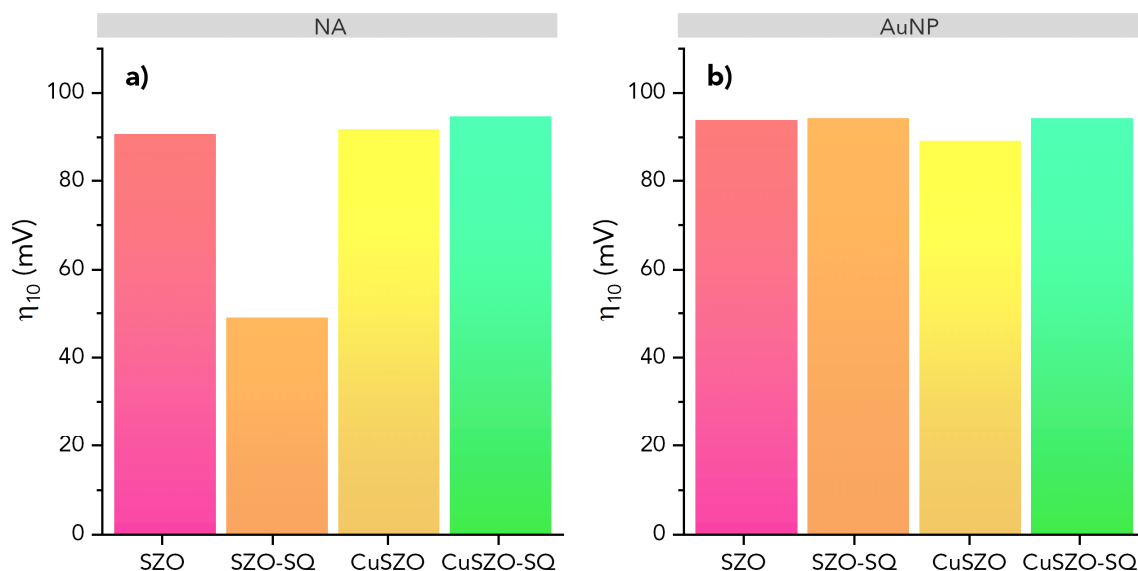


Figura VII-21. Gráfico de barras con el sobrepotencial (η_{10}) correspondiente de cada catalizador (a) en ausencia y (b) presencia de nanopartículas de oro para la reacción de evolución de hidrógeno a -1 mA cm^{-2} .

Como se puede apreciar en la figura anterior, antes de proceder con el depósito de las AuNP sobre los óxidos de perovskita, el SZO-SQ es el que presenta el menor sobrepotencial con 49 mV, en contraste con los demás materiales que presentan un η_{10} entre 90-95 mV. Lo que se observa, es que al decorar con AuNP, todos los materiales presentan prácticamente el mismo sobrepotencial, lo cual implica que, al incorporar las NP, se modifica la transferencia de carga en el material derivado de la unión metal-semiconductor, posiblemente modificando la vida de los portadores de carga generados.

Para conocer un poco acerca de la transferencia electrónica de estos materiales en la interface electrodo-electrolito bajo condiciones de reducción se empleó EIS. Los arcos y semicírculos en los gráficos de Nyquist (ver Figura VII-22) muestran la resistencia a la transferencia de carga. El diámetro o la altura de estos arcos se

relaciona con la cinética de reacción; un menor diámetro implica una cinética de reacción más rápida.^{13,81}

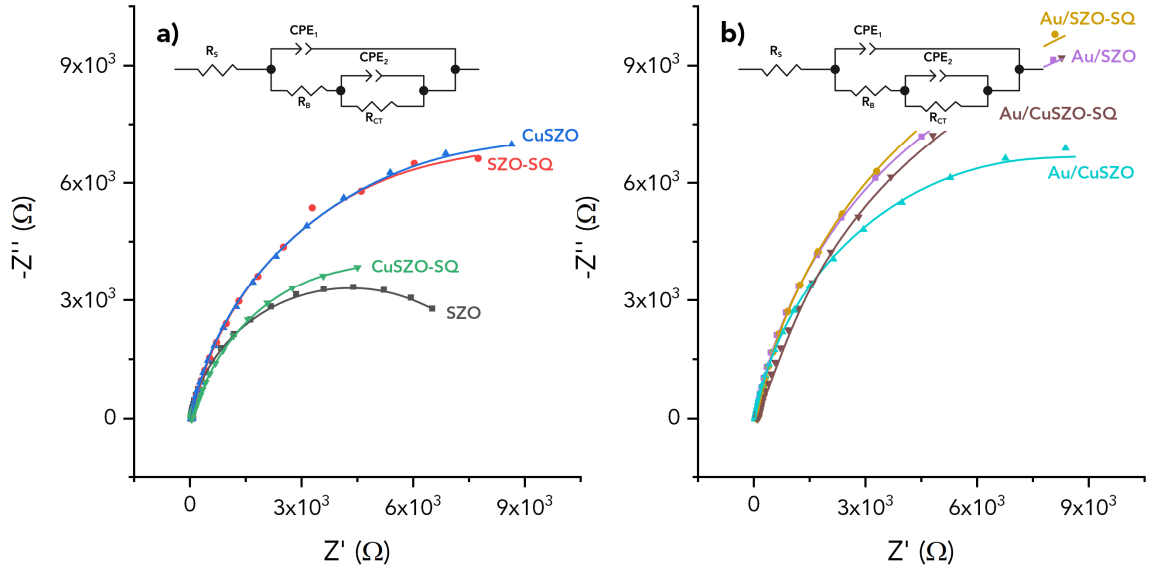


Figura VII-22. Gráficos de Nyquist para los electrodos preparados a -1.51 V vs Ag/AgCl en un electrolito 0.5 M de Na₂SO₄ en un rango de frecuencias de 10⁶-10⁰ Hz en oscuro.

Como se muestra en la figura anterior, también se presenta el circuito equivalente correspondiente, donde R_s es la resistencia asociada al electrolito, conexión eléctrica y sustrato; R_b es la resistencia del semiconductor en bulto; R_{CT} la resistencia de transferencia de carga; CPE_1 es el elemento de fase constante relacionado con la región de agotamiento, y CPE_2 está relacionado con la capacitancia o inductancia superficial.⁸² Se utilizó la fórmula siguiente para convertir los valores de CPE_1 a capacitancia:^{83,84}

$$C = \frac{Y_0(\omega)^{n-1}}{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \quad (5)$$

En la Tabla VII-2 se muestran los valores correspondientes al circuito equivalente. Se puede apreciar que la incorporación de cobre parece aumentar la resistencia del material, mientras que la aplicación de LFU y la incorporación de nanopartículas reduce la resistencia del material en condiciones de reducción.

Tabla VII-2. Parámetros EIS del ajuste usando un circuito equivalente para los gráficos de Nyquist de los electrodos basados en SrZrO₃ medidos en un electrolito 0.5 M de Na₂SO₄ a -1.51 V vs Ag/AgCl.

Material	R _s (Ω)	R _B (kΩ)	R _{CT} (kΩ)	CPE ₁ (μF)
SZO	29.34	6.67	1.96	3.06
SZO-SQ	43.02	0.05	16.65	2.79
CuSZO	36.57	14.40	16.50	2.86
CuSZO-SQ	41.18	1.30	8.51	4.02
Au/SZO	47.94	0.02	23.17	2.69
Au/SZO-SQ	75.33	0.01	25.56	2.72
Au/CuSZO	39.18	0.03	15.56	3.03
Au/CuSZO-SQ	97.18	0.02	28.72	1.55

Los electrodos preparados mostraron un bajo valor en la zona de agotamiento, tal como se esperaba, debido a la aplicación de potencial para evaluar HER. De todos los materiales el SZO es el que exhibe el radio y la R_{CT} más pequeños, lo cual indica un mejor transporte de carga. Al aplicar LFU o dopar con una baja concentración de cobre esta se ve incrementada, no obstante, al tener ambos efectos presentes esta se vuelve a disminuir. En el caso de los materiales con AuNP, todos presentan una transferencia de carga similar, excepto Au/CuSZO, la cual presenta un valor menor incluso que CuSZO.

Las gráficas de M-S se obtuvieron empleando la siguiente fórmula y se usaron para estimar los potenciales de banda plana (E_{FB}) de los diferentes materiales (ver Figura A14) mediante la extrapolación del eje de la gráfica lineal (C⁻² vs. E):^{13,82}

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_d} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (6)$$

Las gráficas mostraron una pendiente positiva, lo cual es evidencia de un semiconductor tipo n. Se sabe que el nivel de Fermi y la banda de portadores de carga mayoritarios (BC para semiconductor tipo n) pueden variar ± 0.1 V vs. NHE. Por consiguiente, se puede estimar los diagramas de energía de bandas mediante los valores de E_{FB} obtenidos de M-S y los valores de E_g obtenidos por DRS.

$$E_G = E_{BV} - E_{BC} \quad (7)$$

Los valores para E_{FB} , E_{BV} y E_{BC} se presentan en la Tabla VII-3. Dado que las NP en los materiales decorados no se encuentran dentro de la estructura tipo perovskita, los potenciales de banda plana se consideran parte de la barrera de Schottky (Φ_B) al formar la unión metal-semiconductor. Por ende, todos los E_{FB} de los materiales con AuNP presentan bandas con potenciales más negativos.

Tabla VII-3. Valores estimados para los potenciales de banda plana (E_{FB}), banda de valencia (E_{BV}), banda de conducción (E_{BC}) para los fotocatalizadores.

Material	E_{BV} (V vs. NHE)	E_{BC} (V vs. NHE)	E_{FB} (V vs. NHE)	ΔE (V)
SZO	3.23	-2.07	-2.07	-
SZO-SQ	3.10	-2.22	-2.22	-
CuSZO	2.91	-2.28	-2.28	-
CuSZO-SQ	3.55	-1.72	-1.72	-
Au/SZO	-	-	-2.48	0.41
Au/SZO-SQ	-	-	-2.58	0.36
Au/CuSZO	-	-	-2.79	0.51
Au/CuSZO-SQ	-	-	-2.47	0.75

ΔE , diferencia entre el potencial de banda plana con y sin AuNP

NHE, electrodo normal de hidrógeno

-, No aplica.

Para estos materiales se presenta la diferencia de energía entre el potencial de banda plana con y sin la incorporación de NP. Este aumento aparente en E_{FB} se debe a que las AuNP actúan como una trampa de los portadores de carga, ya que al formarse la unión metal-semiconductor los electrones se desplazan de la perovskita al metal. Con la creación de Φ_B , se evita la recombinación no deseada de los portadores de carga generados. Lo anterior nos indicaría que el Au/SZO-SQ es el que presenta una menor Φ_B , mientras que el Au/CuSZO-SQ es el que presenta la Φ_B más grande.

Los resultados obtenidos nos permiten elaborar los diagramas de energía que se presentan en la Figura VII-23, donde se puede observar que todos los materiales sin decorar presentan un E_{BC} más negativo que el E_{red} para la reducción de hidrógeno.

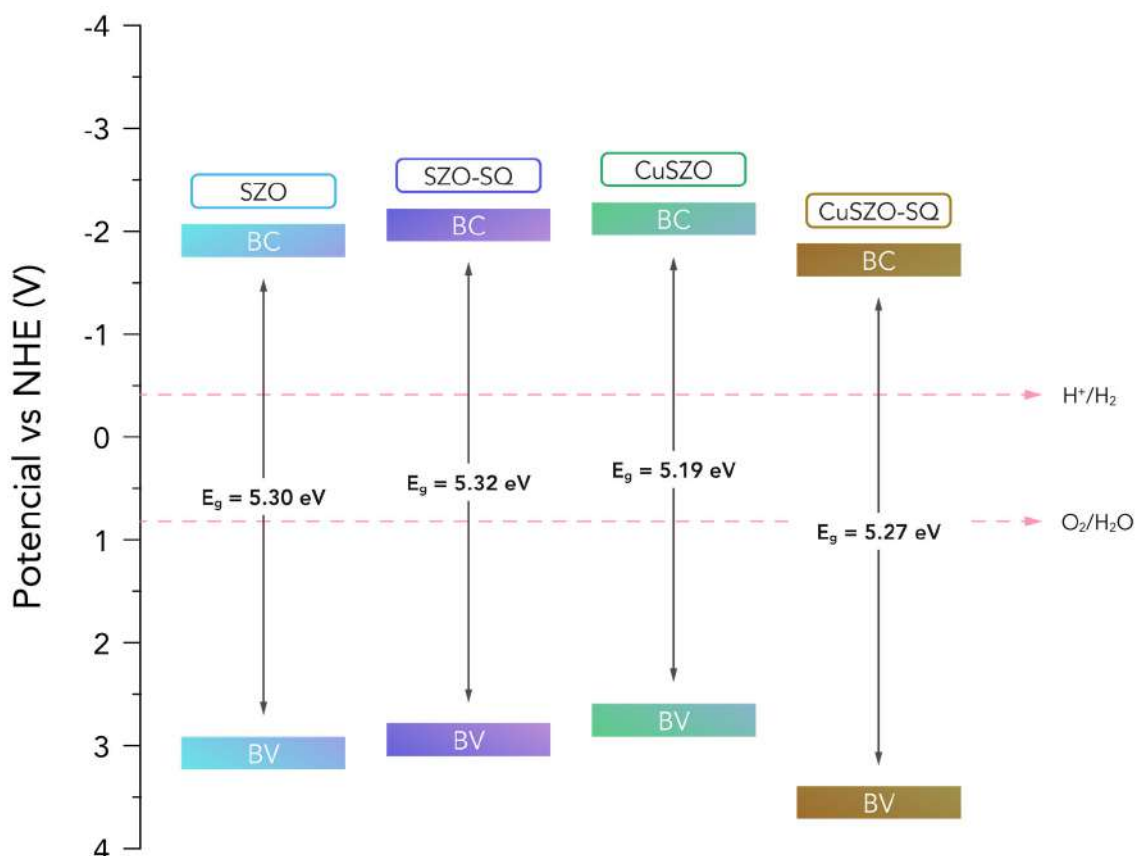


Figura VII-23. Diagrama de energía y brecha energética de los materiales de tipo perovskita y los potenciales redox para la división de la molécula de H_2O vs. NHE a pH 7.

En el caso de las perovskitas decoradas, se ilustra la incorporación de las AuNP para formar la unión metal-semiconductor y la generación de Φ_B . La diferencia de energía de 2.3 eV de las nanopartículas corresponde a transiciones intrabanda $d \rightarrow sp$, y su nivel de Fermi en ~ -0.6 eV vs. NHE.

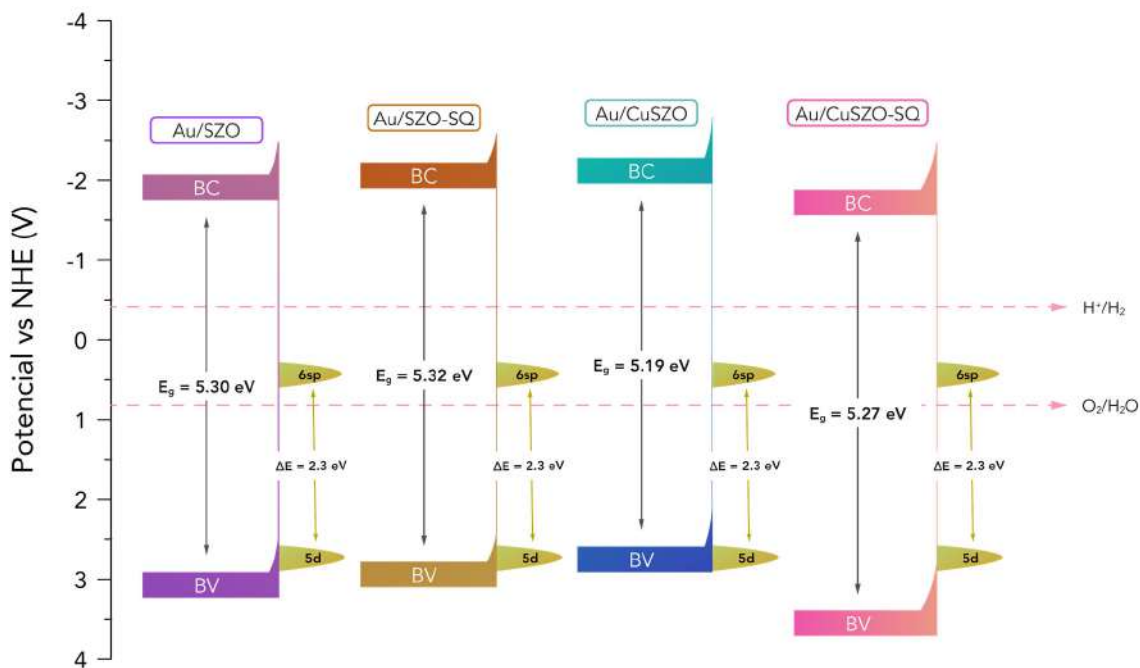


Figura VII-24. Diagrama de energía y brecha energética de los materiales de tipo perovskita decorados con AuNP y los potenciales redox para la división de la molécula de H₂O vs. NHE a pH 7.

VII.IX. Producción de hidrógeno

La evaluación fotocatalítica para los materiales de tipo perovskita (ver Figura VII-25) revela una mayor producción de H₂ en los primeros 90 minutos en comparación con la lámpara UV sola (fotólisis), no obstante, a partir de este tiempo, la producción disminuye teniendo niveles similares e incluso inferiores que para la fotólisis. Esta baja producción se debe principalmente a la brecha energética ultra amplia de los 4 materiales, la cual se encuentra por encima de los 5 eV. A pesar de las modificaciones que provoca la aplicación de ultrasonido, y el bajo porcentaje de dopado de cobre, estos no presentan una diferencia significativa en el proceso de producción fotocatalítica de H₂. Los materiales fotocatalizadores, de acuerdo a su producción, pueden ser ordenados de la siguiente manera: SZO > CuSZO-SQ > SZO-SQ > CuSZO. Se puede apreciar que estos materiales siguen el comportamiento observado en las pruebas electroquímicas en condiciones de reducción.

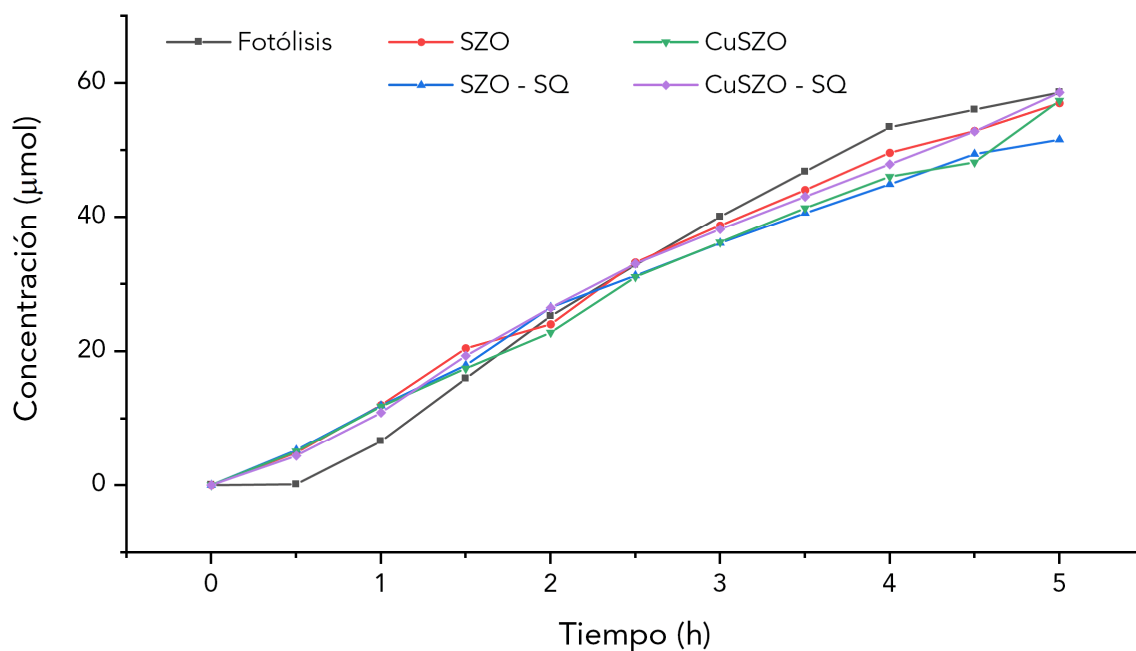


Figura VII-25. Producción de hidrógeno para los distintos catalizadores de SZO a través de la fotólisis de la molécula de H_2O empleando una lámpara UV como fuente de radiación.

Tras decorar las perovskitas con NP, estas presentaron un comportamiento más lineal y la producción se aumentó durante un mayor lapso de tiempo de 90 a 120 minutos. Al igual que los materiales sin decorar después de este tiempo, la producción era comparable o menor que la fotólisis con la lámpara ultravioleta. El Au/SZO-SQ fue el único catalizador que experimentó un aumento significativo, prácticamente lineal, en comparación con la fotólisis, alcanzando una producción de más de 90 μmol de H_2 .

Se sostiene que la modificación parcial en la morfología del material junto con el decorado de NP es la causa de este cambio en el comportamiento del material. La incorporación de cobre, a pesar de reducir la brecha energética y presentar R_{CT} inferiores al SZO-SQ, se sugiere que puede existir una competencia con las moléculas de hidrógeno por los sitios de adsorción en la superficie del catalizador, debido a la afinidad del cobre por los átomos de hidrógeno. Esta reduciría la disponibilidad de sitios activos, lo que a su vez disminuiría la producción promedio. El aumento en el tiempo de producción se debe a que las NP al estar en contacto

con la perovskita, forman una barrera que impide la recombinación de portadores fotogenerados no deseados. En consecuencia, el Au/SZO-SQ es el que presentó la menor diferencia de energía en E_{FB} , acorde a las pruebas electroquímicas, lo que permite que los electrones fluyan de forma más fácil del SZO a las NP, lo que mejora la tasa de producción.

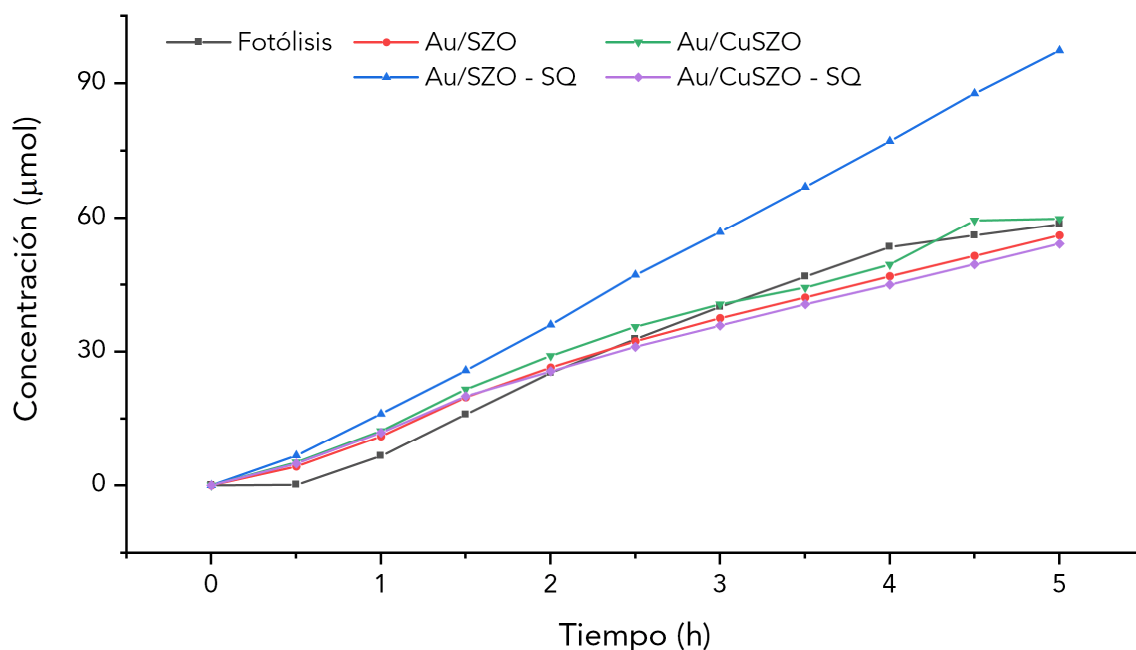


Figura VII-26. Producción de hidrógeno para los distintos catalizadores de SZO decorados con nanopartículas de oro a través de la fotólisis de la molécula de H_2O empleando una lámpara UV como fuente de radiación.

VII.X. Modificación de la simetría

La modificación en la simetría de los materiales se llevó a cabo mediante la incorporación de AuNR y AuNR:AuNP sobre la perovskita SZO-SQ. Se optó por este último, dado que fue el soporte del catalizador con la mejor actividad en la producción de H_2 (Au/SZO-SQ). En la Figura VII-27 se muestra el espectro de absorción de las soluciones con los coloides de oro. En el caso de las AuNP, se puede observar la señal característica del LSPR en 528 nm, la cual corresponde con un diámetro de partícula promedio de 16.89 nm. Este tamaño fue calculado empleando la ecuación propuesta por Haiss, et al.:⁸⁵

$$d = \left(B_1 \frac{A_{spr}}{A_{450}} - B_2 \right) \quad (8)$$

Para el caso de los AuNR se observan dos bandas, una a 514 nm que corresponde con la resonancia de plasmón superficial originada por la oscilación de los electrones de forma perpendicular al eje principal de las nanoestructuras (transversal), mientras la segunda señal en 648 nm es causada por una oscilación de electrones a lo largo del eje principal (longitudinal).⁸⁶

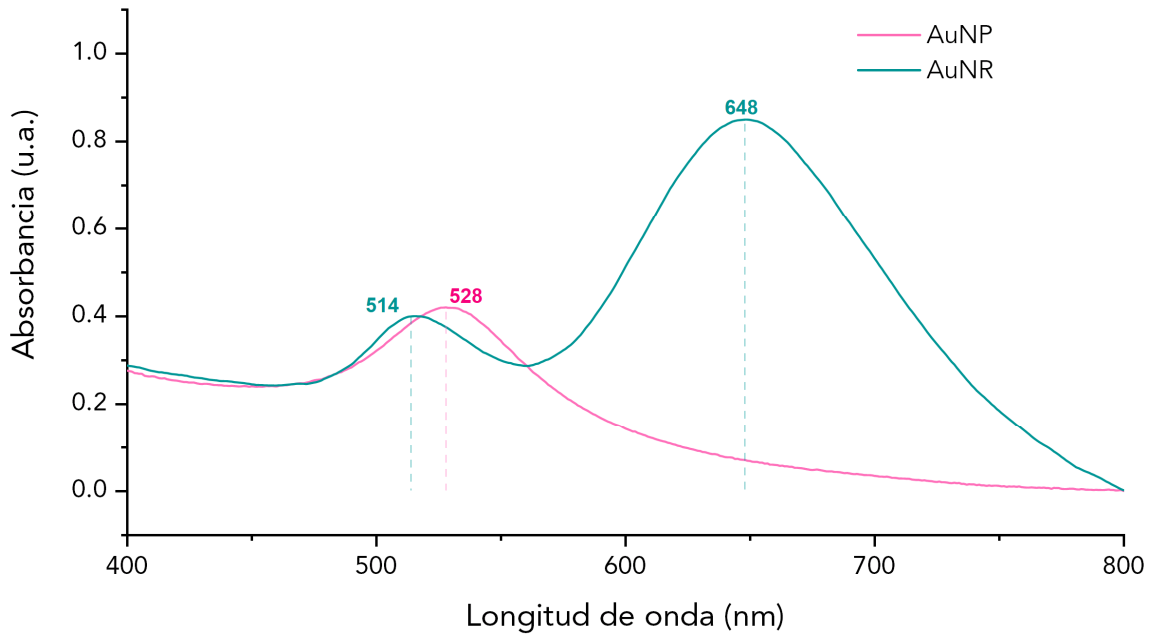


Figura VII-27. Espectro de absorción UV-VIS-NIR para los coloides de las nanopartículas de oro (•) y los nanorods (•).

Generalmente, el SPR transversal suele tener la misma longitud de onda que la de las nanoesferas, sin depender del largo o ancho de los *rods*, mientras que el SPR longitudinal depende de su tamaño promedio y de su relación de aspecto (largo/ancho).⁸⁷ Esta relación largo-ancho fue de 2.39 y se calculó a partir de la ecuación propuesta por Link et al.:⁸⁸

$$\lambda_{max} = (53.71 \cdot R) \cdot \epsilon_m + 495.14 \quad (9)$$

La Figura VII-28 muestra el espectro de reflectancia que se produce después del depósito de las nanopartículas y los *nanorods* sobre la perovskita SZO-SQ. Como se puede apreciar, estos materiales presentan las dos bandas características de los AuNR, siendo 518 y 600 nm para AuNR/SZO-SQ, mientras que en 524 y 624 nm para AuNR:AuNP/SZO-SQ. Al igual que el material con las nanopartículas, la reflectancia de los materiales se ve disminuida a lo largo del espectro visible, no obstante, se aprecia un plasmón más definido, lo que sugiere un plasmón de mejor calidad.

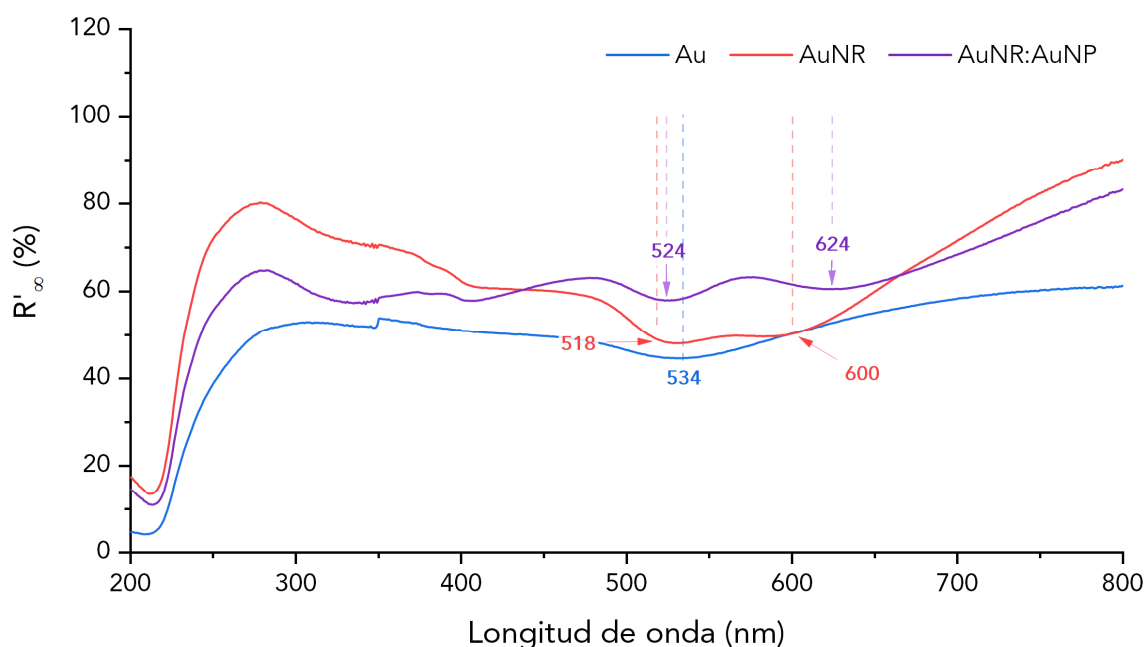


Figura VII-28. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS-NIR para la perovskita SZO-SQ decorada con nanopartículas de oro (•), nanorods de oro (•) y una combinación de nanorods-nanopartículas de oro (•).

De igual manera que con los catalizadores sin cambio en la simetría, se utilizó la función KM para examinar el comportamiento de sus propiedades ópticas (ver Figura A15). El comportamiento es sumamente similar, dado que se observa un incremento en E_g a causa de la unión metal-semiconductor. Sin embargo, debido al cambio de simetría, observamos dos señales en torno a los 1.82 y 1.98 eV. La primera se asocia a transiciones intrabanda $sp \rightarrow sp$, mientras que la segunda se asocia a transiciones intra- e interbanda $sp \rightarrow sp$ y $sp \rightarrow d$.⁸⁶

Con el fin de adquirir información acerca de la morfología del material, se obtuvieron micrografías de alta resolución. La Figura VII-29 muestra una morfología tipo placa para el material de soporte, principalmente, en contraste con una morfología esférica, como en el caso de la perovskita pura sin asistencia de ultrasonido. Asimismo, es posible apreciar una buena dispersión de los nanorods en el material, lo cual nos confirma la unión de estos a nuestro catalizador.

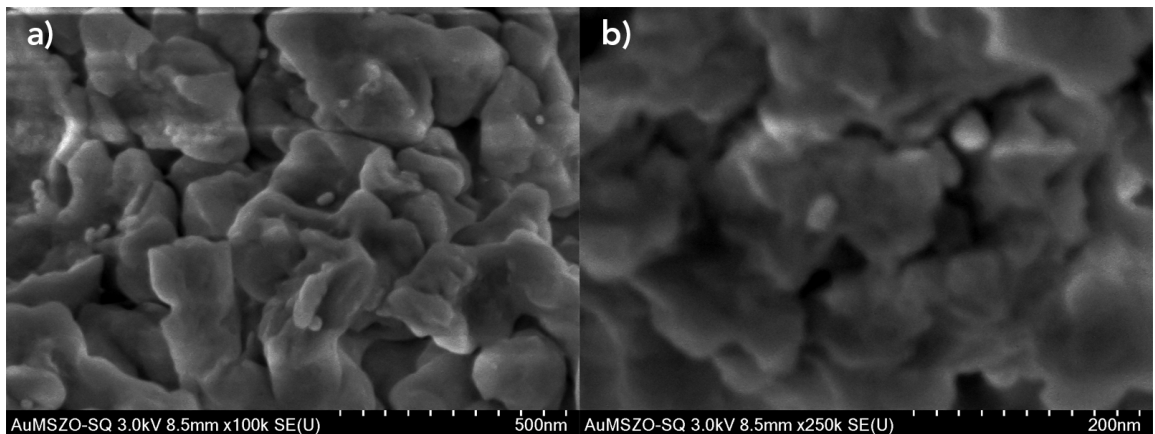


Figura VII-29. Imagen HRSEM del polvo de perovskita asistida con ultrasonido decorada con una proporción 1:1 de nanopartículas y nanorods por el método de impregnación por exceso de solución.

Según las imágenes HRSEM, se midieron las dimensiones (ancho y largo) de los nanorods en la superficie (ver Figura VII-30), donde se puede notar que estos presentan un ancho alrededor de los 20 nm y un largo hacia los 40 nm. Esto sugiere una relación de aspecto cercana a 2.0, lo cual se asemeja a la relación de aspecto de 2.3 calculada mediante espectroscopia UV-VIS-NIR.

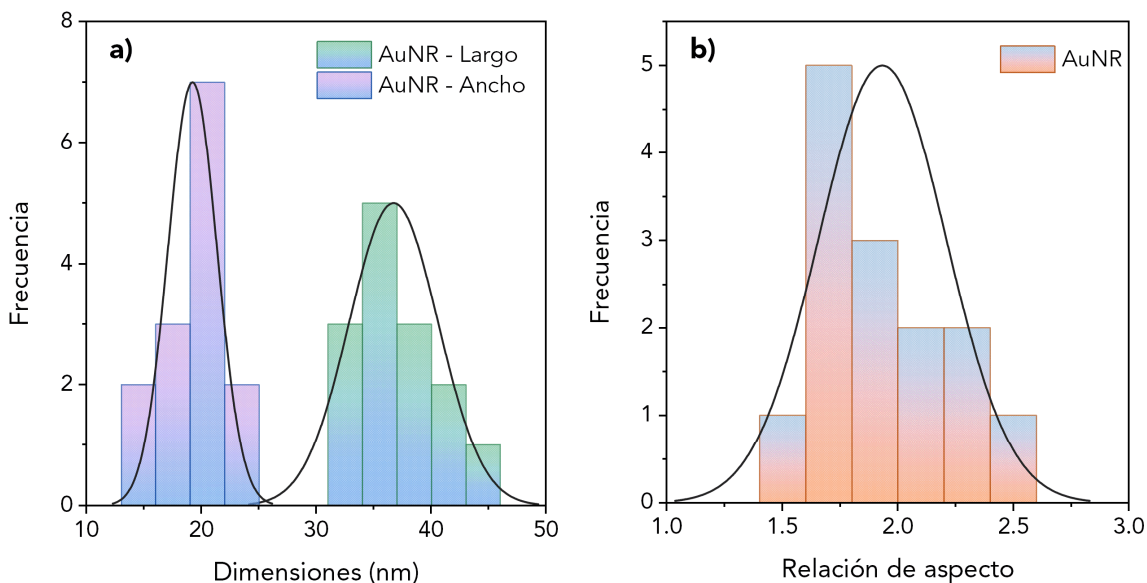


Figura VII-30. Histograma del (a) largo, ancho, y (b) la relación de aspecto de los nanorods a partir de las imágenes HRSEM del polvo de perovskita asistida con ultrasonido decorada con una proporción 1:1.

Posteriormente, se llevó a cabo una evaluación del rendimiento de estos materiales en la reacción de evolución de hidrógeno. La Figura VII-31 muestra los sobrepotenciales y la densidad de corriente máxima de estos materiales, ambos parámetros obtenidos mediante curvas de polarización a 10 mV s^{-1} . El sobrepotencial obtenido a -1 mA cm^{-2} para los catalizadores asimétricos presentan un valor cercano a los 90 mV, el cual se asemeja a los materiales no modificados. Por consiguiente, a pesar del cambio en la simetría, este también modifica el comportamiento en la transferencia de carga en el material y modifica la vida de los portadores de carga generados. En cuanto a la densidad de corriente máxima que presentaron estos materiales, se observó un valor de 2 a 3 mA cm^{-2} , similar al Au/SZO-SQ. Lo anterior se atribuye a que todos los materiales presentan el mismo porcentaje teórico de depósito (0.5% wt.) y a la ausencia de radiación visible. La presente afirmación indica que la concentración de oro es consistente en los catalizadores plasmónicos, ya sea usando DP o el método de impregnación por exceso de solución y que la movilidad de los portadores de carga no se verá comprometida. No obstante, una vez se active el efecto del plasmón en las NP, se espera que estos valores cambien.

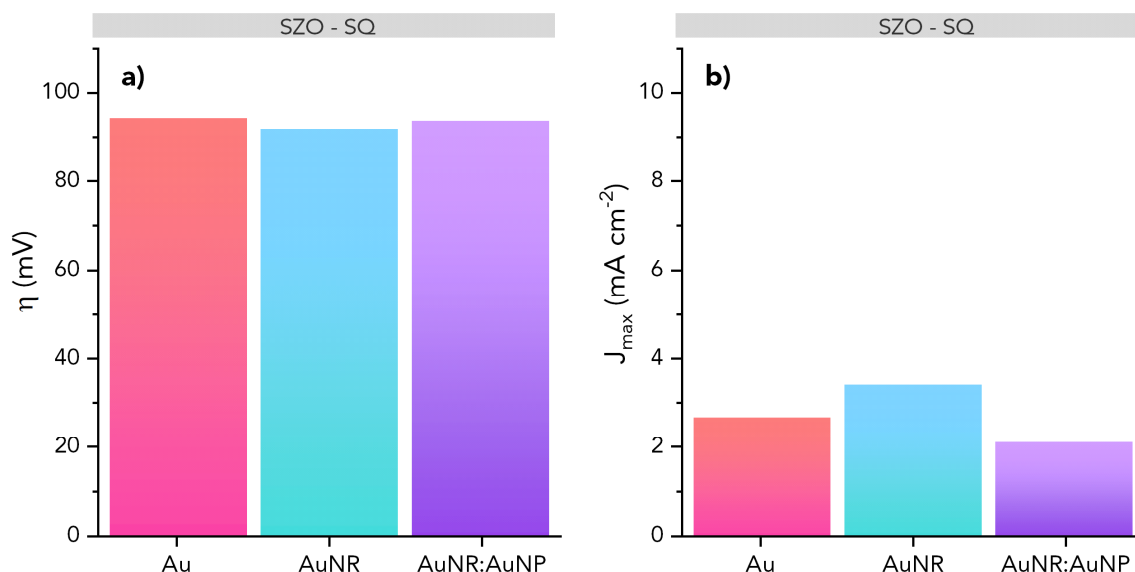


Figura VII-31. Gráfico de barras con (a) el sobrepotencial (η_{10}) correspondiente de los catalizadores con el cambio de simetría y (b) la máxima densidad de corriente para la reacción de evolución de hidrógeno en oscuro a -1 mA cm^{-2} .

La evaluación de la transferencia electrónica de estos materiales en la interface electrodo-electrolito se analizó empleando EIS en condiciones de reducción. Los semicírculos en los gráficos de Nyquist (ver Figura VII-32) muestran una disminución en la resistencia en la transferencia de carga y una cinética de reacción más rápida. Se presentan en la Tabla VII-4 los valores correspondientes al circuito equivalente.

Tabla VII-4. Parámetros EIS del ajuste usando un circuito equivalente para los gráficos de Nyquist de los electrodos basados en los materiales con cambio de simetría depositados sobre SZO-SQ y medidos en un electrolito 0.5 M de Na_2SO_4 a $-1.51 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Material	$R_s (\Omega)$	$R_b (\text{k}\Omega)$	$R_{CT} (\text{k}\Omega)$	$\text{CPE}_1 (\mu\text{F})$
Au	75.33	0.01	25.56	2.72
AuNR	460.19	2.96	4.19	2.17
AuNR:AuNP	104.93	0.31	5.93	3.74

Se puede apreciar cómo, al romper la simetría, R_{CT} disminuye hasta un 80%, lo cual es congruente con la disminución en el arco del gráfico de Nyquist. Esto se atribuye a una mayor superficie de contacto entre la perovskita y los *nanorods*, lo cual

permite un flujo más eficiente de los portadores de carga sobre el material y sobre la interface. A continuación, se obtuvieron las gráficas M-S para observar el efecto sobre E_{FB} .

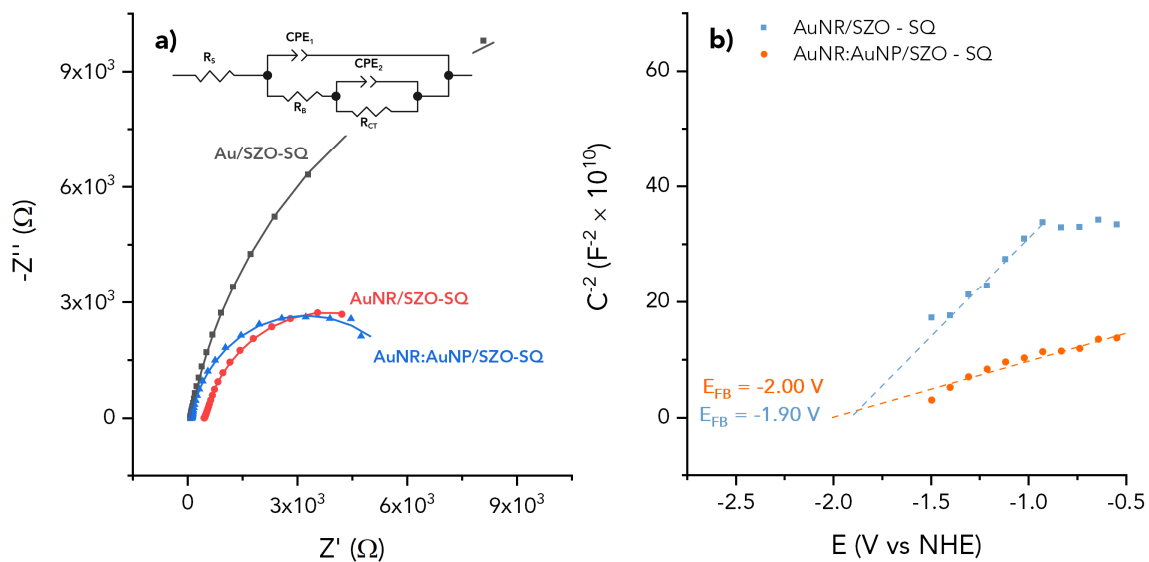


Figura VII-32. (a) Gráficos de Nyquist para los electrodos preparados a -1.51 V vs Ag/AgCl en un electrolito 0.5 M de Na₂SO₄ en un rango de frecuencias de 10⁶-10⁰ Hz en oscuro y (b) gráficas de M-S derivadas de EIS (oscuro, 10 kHz) para los catalizadores con modificación en la simetría.

A diferencia de los catalizadores plasmónicos previamente analizados, estos materiales presentaron un menor E_{FB} , lo que significa bandas con potenciales más positivos. Para analizar esto de manera más precisa, se presenta la diferencia de energía entre el potencial de banda plana con y sin la incorporación de nanoestructuras de oro (ver Tabla VII-5).

Tabla VII-5. Valores estimados para los potenciales de banda plana (E_{FB}) para los fotocatalizadores con cambio en la simetría depositados sobre SZO-SQ.

Material	E_{BV} (V vs. NHE)	E_{BC} (V vs. NHE)	E_{FB} (V vs. NHE)	ΔE (V)
Au	-	-	-2.58	0.36
AuNR	-	-	-1.90	-0.32
AuNR:AuNP	-	-	-2.00	-0.22

ΔE , diferencia entre el potencial de banda plana con y sin nanoestructuras de oro
NHE, electrodo normal de hidrógeno
-, No aplica

La disminución aparente en E_{FB} se debe a un cambio en la función de trabajo derivado del cambio en la simetría de la nanoestructura. Esto, junto con el hecho de que el SZO-SQ contiene una energía de Fermi similar a la del oro permite que las cargas migren hacia la interface metal-semiconductor para equilibrar el nivel de Fermi, lo cual resulta en un cambio en la función de trabajo y permite que se forme una Φ_B negativa. Lo anterior implica que la transferencia de carga del semiconductor al metal será más eficaz, tal como se observa en EIS y los valores de R_{CT} .

VIII. CONCLUSIONES

Se sintetizó de manera exitosa perovskitas de zirconato de estroncio mediante el método sol-gel con una única fase cristalina ortorrómbica Pnma acorde a las reflexiones en XRD y los modos vibracionales observados en micro Raman. Se incorporó Cu de forma adecuada en los sitios A de la perovskita de acuerdo con los modos vibracionales Cu-O observados en micro Raman, y el ángulo de torsión en XRD conservando la fase y calidad cristalina. La incorporación de Cu y la aplicación de ultrasonido generaron materiales con una menor distorsión, como se pudo apreciar con el ángulo de inclinación obtenido de los parámetros de red.

La perovskita pura (SZO) presentó múltiples morfologías, desde polígonos hasta barras, siendo la más abundante una morfología esférica-poliédrica con un diámetro promedio de 50 nm según las micrografías TEM. No obstante, las micrografías HRSEM revelan una mayor distribución de tamaños, con un aumento en el tipo de morfología observada por TEM como prismas piramidales. La incorporación de cobre y la asistencia con ultrasonido modificaron parcialmente la morfología del material y el tamaño observado de partícula.

Se incorporaron de manera exitosa nanopartículas de oro con una carga teórica del 0.5 % en peso utilizando el proceso de depósito-precipitación. Como se ha podido apreciar en los espectros UV-VIS, los semiconductores puros presentan un E_g superior a los 5 eV. El dopado con cobre redujo la brecha energética, mientras que la aplicación de LFU no produjo cambios en este parámetro, pero sí lo hizo en la

reflectancia del material. Asimismo, se observó un aumento en E_g de los catalizadores con AuNP el cual se atribuye a un efecto Burstein-Moss. Se observó la banda correspondiente al efecto LSPR alrededor de los 534 nm para los catalizadores con oro.

Los cálculos DFT + U para la obtención de la estructura electrónica confirman que el SZO es un semiconductor de banda indirecta con una transición en los puntos de alta simetría M y Γ , cuyas bandas de valencia se encuentran principalmente generadas por estados p del oxígeno y la banda de conducción por estados d del estroncio y zirconio.

Las pruebas electroquímicas llevadas a cabo con el fin de evaluar estos materiales en condiciones de reducción evidenciaron que el SZO-SQ es el que presenta el menor sobrepotencial con 49 mV. De acuerdo con los gráficos de Nyquist, el SZO fue el que experimentó una cinética más rápida y una menor resistencia a la transferencia de carga. Todos los materiales presentaron potenciales de BV y BC para la fotólisis de la molécula de agua. Las perovskitas decoradas modificaron el E_{FB} de todos los materiales a potenciales más negativos, de donde se tomó la diferencia para estimar el efecto de las NP de oro al generar una unión metal-semiconductor, donde el Au/SZO-SQ fue el que presentó la menor barrera de potencial.

Las pruebas de la actividad fotocatalítica bajo irradiación UV mostraron que el Au/SZO-SQ posee la mayor actividad catalítica para la división de la molécula de agua, con una producción máxima superior a los 90 μmol . En cambio, todos los demás materiales experimentaron una producción similar o inferior a la utilización pura de la lámpara UV tras un lapso de 90 minutos de reacción. Las NP de oro probaron aumentar la vida útil de los portadores de carga y la aplicación de ultrasonido, modificar la morfología, lo que se vio reflejado en la producción de H_2 . El cobre, por su parte, no tuvo un impacto significativo en la producción de H_2 , lo cual se atribuyó a un efecto de competencia por la adsorción de hidrógeno sobre

las especies de cobre, lo que provocó una disminución en los sitios catalíticos y generando un efecto de envenenamiento en la perovskita.

Se sintetizaron de forma exitosa coloides de oro (AuNP y AuNR) mediante reducción química asistida con ultrasonido y el método asistido por semilla. Se incorporaron de forma exitosa sobre la perovskita SZO-SQ utilizando el proceso de impregnación por exceso de solución, mostrando dos plasmones: el primero en la región del verde (518-524 nm); el segundo en la región amarillo-naranja (600-624 nm). De acuerdo con la espectroscopia UV-VIS-NIR y las imágenes HRSEM se obtuvieron nanopartículas con un tamaño promedio de 16.89 nm para AuNP, y nanoestructuras de $\sim 20 \times 40$ nm con relación de aspecto de 2.0 para AuNR. Las pruebas electroquímicas de estos materiales mostraron una disminución en R_{CT} , y una E_{FB} más positiva, debido a una mayor superficie de contacto, resultando en una barrera de potencial negativa, con una transferencia de carga del semiconductor al metal más efectiva.

IX. REFERENCIAS

- (1) Ezendam, S.; Herran, M.; Nan, L.; Gruber, C.; Kang, Y.; Gröbmeyer, F.; Lin, R.; Gargiulo, J.; Sousa-Castillo, A.; Cortés, E. Hybrid Plasmonic Nanomaterials for Hydrogen Generation and Carbon Dioxide Reduction. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7 (2), 778–815. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c02241>.
- (2) Holechek, J. L.; Geli, H. M. E.; Sawalhah, M. N.; Valdez, R. A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability* **2022**, 14 (8), 4792. <https://doi.org/10.3390/su14084792>.
- (3) Dawood, F.; Anda, M.; Shafiullah, G. M. Hydrogen Production for Energy: An Overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45 (7), 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- (4) Marschall, R. 50 Years of Materials Research for Photocatalytic Water Splitting. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021 (25), 2435–2441. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100264>.
- (5) Ritchie, H.; Rosado, P.; Roser, M. Energy Production and Consumption. *Our World in Data* **2020**.
- (6) Kim, J. H.; Hansora, D.; Sharma, P.; Jang, J.-W.; Lee, J. S. Toward Practical Solar Hydrogen Production – an Artificial Photosynthetic Leaf-to-Farm Challenge. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48 (7), 1908–1971. <https://doi.org/10.1039/C8CS00699G>.

- (7) Luo, S.; Ren, X.; Lin, H.; Song, H.; Ye, J. Plasmonic Photothermal Catalysis for Solar-to-Fuel Conversion: Current Status and Prospects. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (16), 5701–5719. <https://doi.org/10.1039/D1SC00064K>.
- (8) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (9) Wan, S.; Chen, M.; Ou, M.; Zhong, Q. Plasmonic Ag Nanoparticles Decorated SrTiO₃ Nanocubes for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction and H₂ Evolution under Visible Light Irradiation. *Journal of CO₂ Utilization* **2019**, *33*, 357–364. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.024>.
- (10) Cai, X.; Zhu, M.; Elbanna, O. A.; Fujitsuka, M.; Kim, S.; Mao, L.; Zhang, J.; Majima, T. Au Nanorod Photosensitized La₂Ti₂O₇ Nanosteps: Successive Surface Heterojunctions Boosting Visible to Near-Infrared Photocatalytic H₂ Evolution. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 122–131. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02972>.
- (11) Xu, D.; Yang, S.; Jin, Y.; Chen, M.; Fan, W.; Luo, B.; Shi, W. Ag-Decorated ATaO₃ (A = K, Na) Nanocube Plasmonic Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Water-Splitting Properties. *Langmuir* **2015**, *31* (35), 9694–9699. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01294>.
- (12) Chen, T.; Meng, J.; Lin, Q.; Wei, X.; Li, J.; Zhang, Z. One-Step Synthesis of Hollow BaZrO₃ Nanocrystals with Oxygen Vacancies for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Pure Water. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *780*, 498–503. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.367>.
- (13) Huerta-Flores, A. M.; Ruiz-Zepeda, F.; Eyovge, C.; Winczewski, J. P.; Vandichel, M.; Gaberšček, M.; Boscher, N. D.; Gardeniers, H. J. G. E.; Torres-Martínez, L. M.; Susarrey-Arce, A. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting on Ta₂O₅/SrZrO₃ Heterostructures Decorated with Cu_xO/RuO₂ Cocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (28), 31767–31781. <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c02520>.
- (14) Loeb, N. G.; Johnson, G. C.; Thorsen, T. J.; Lyman, J. M.; Rose, F. G.; Kato, S. Satellite and Ocean Data Reveal Marked Increase in Earth's Heating Rate. *Geophysical Research Letters* **2021**, *48* (13), e2021GL093047. <https://doi.org/10.1029/2021GL093047>.
- (15) Forster, P.; T. Storelvmø, K. Armour, W. Collins, J.-L. Dufresne, D. Frame, D.J. Lunt, T. Mauritsen, M.D. Palmer, M. Watanabe, M. Wild, and H. Zhang. *The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity*; Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2021; pp 923–1054.
- (16) Tarhan, C.; Çil, M. A. A Study on Hydrogen, the Clean Energy of the Future: Hydrogen Storage Methods. *Journal of Energy Storage* **2021**, *40*, 102676. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>.
- (17) Olabi, A. G.; bahri, A. saleh; Abdelghafar, A. A.; Baroutaji, A.; Sayed, E. T.; Alami, A. H.; Rezk, H.; Abdelkareem, M. A. Large-Vscale Hydrogen Production

- and Storage Technologies: Current Status and Future Directions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (45), 23498–23528. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.110>.
- (18) Samanta, B.; Morales-García, Á.; Illas, F.; Goga, N.; Anta, J. A.; Calero, S.; Bieberle-Hütter, A.; Libisch, F.; Muñoz-García, A. B.; Pavone, M.; Caspary Toroker, M. Challenges of Modeling Nanostructured Materials for Photocatalytic Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (9), 3794–3818. <https://doi.org/10.1039/D1CS00648G>.
 - (19) Megía, P. J.; Vizcaíno, A. J.; Calles, J. A.; Carrero, A. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. *Energy Fuels* **2021**, *35* (20), 16403–16415. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02501>.
 - (20) van der Spek, M.; Banet, C.; Bauer, C.; Gabrielli, P.; Goldthorpe, W.; Mazzotti, M.; Munkejord, S. T.; Røkke, N. A.; Shah, N.; Sunny, N.; Sutter, D.; Trusler, J. M.; Gazzani, M. Perspective on the Hydrogen Economy as a Pathway to Reach Net-Zero CO₂ Emissions in Europe. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15* (3), 1034–1077. <https://doi.org/10.1039/D1EE02118D>.
 - (21) Kawawaki, T.; Mori, Y.; Wakamatsu, K.; Ozaki, S.; Kawachi, M.; Hossain, S.; Negishi, Y. Controlled Colloidal Metal Nanoparticles and Nanoclusters: Recent Applications as Cocatalysts for Improving Photocatalytic Water-Splitting Activity. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (32), 16081–16113. <https://doi.org/10.1039/D0TA04750C>.
 - (22) Moon, C. W.; Choi, M.-J.; Hyun, J. K.; Jang, H. W. Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting with Plasmonic Au Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (21), 5981–6006. <https://doi.org/10.1039/D1NA00500F>.
 - (23) Chiu, Y.-H.; Lai, T.-H.; Kuo, M.-Y.; Hsieh, P.-Y.; Hsu, Y.-J. Photoelectrochemical Cells for Solar Hydrogen Production: Challenges and Opportunities. *APL Materials* **2019**, *7* (8), 080901. <https://doi.org/10.1063/1.5109785>.
 - (24) Ahmed, M.; Dincer, I. A Review on Photoelectrochemical Hydrogen Production Systems: Challenges and Future Directions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (5), 2474–2507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>.
 - (25) Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Mérida, W.; Lipiński, W.; Khalilpour, K. R. Hydrogen as an Energy Vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *120*, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>.
 - (26) Burton, N. A.; Padilla, R. V.; Rose, A.; Habibullah, H. Increasing the Efficiency of Hydrogen Production from Solar Powered Water Electrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *135*, 110255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110255>.
 - (27) Van Hoecke, L.; Laffineur, L.; Campe, R.; Perreault, P.; Verbruggen, S. W.; Lenaerts, S. Challenges in the Use of Hydrogen for Maritime Applications. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (2), 815–843. <https://doi.org/10.1039/D0EE01545H>.

- (28) Tashie-Lewis, B. C.; Nnabuife, S. G. Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review. *Chemical Engineering Journal Advances* **2021**, *8*, 100172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100172>.
- (29) Acar, C.; Dincer, I. Selection Criteria and Ranking for Sustainable Hydrogen Production Options. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, S0360319922031883. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.137>.
- (30) Panić, I.; Cuculić, A.; Ćelić, J. Color-Coded Hydrogen: Production and Storage in Maritime Sector. *JMSE* **2022**, *10* (12), 1995. <https://doi.org/10.3390/jmse10121995>.
- (31) Kusoglu, A. (Re)Defining Clean Hydrogen: From Colors to Emissions. *Electrochem. Soc. Interface* **2022**, *31* (4), 47–52. <https://doi.org/10.1149/2.F08224IF>.
- (32) Chew, Y. E.; Cheng, X. H.; Loy, A. C. M.; How, B. S.; Andiappan, V. Beyond the Colours of Hydrogen: Opportunities for Process Systems Engineering in Hydrogen Economy. *Process Integr Optim Sustain* **2023**, *7* (4), 941–950. <https://doi.org/10.1007/s41660-023-00324-z>.
- (33) Yang, M. Q.; Gao, M.; Hong, M.; Ho, G. W. Visible-to-NIR Photon Harvesting: Progressive Engineering of Catalysts for Solar-Powered Environmental Purification and Fuel Production. *Advanced Materials* **2018**, *30* (47), 1802894. <https://doi.org/10.1002/adma.201802894>.
- (34) Boddy, P. J. Oxygen Evolution on Semiconducting TiO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115* (2), 199. <https://doi.org/10.1149/1.2411080>.
- (35) Yang, X.; Wang, D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1* (12), 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>.
- (36) Ke, J. Artificial Photosynthesis and Solar Fuels. In *Solar-to-Chemical Conversion*; Sun, H., Ed.; Wiley, 2021; pp 7–39. <https://doi.org/10.1002/9783527825073.ch2>.
- (37) Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (23), 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- (38) *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4th ed.; Gold, V., Ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (39) Zhang, J.; Tian, B.; Wang, L.; Xing, M.; Lei, J. Mechanism of Photocatalysis. In *Photocatalysis*; Lecture Notes in Chemistry; Springer Singapore: Singapore, 2018; Vol. 100, pp 1–15. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9_1.
- (40) Wang, Z.; Lin, Z.; Shen, S.; Zhong, W.; Cao, S. Advances in Designing Heterojunction Photocatalytic Materials. *Chinese Journal of Catalysis* **2021**, *42* (5), 710–730. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63698-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63698-1).
- (41) Gopinath, C. S.; Nalajala, N. A Scalable and Thin Film Approach for Solar Hydrogen Generation: A Review on Enhanced Photocatalytic Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (3), 1353–1371. <https://doi.org/10.1039/D0TA09619A>.

- (42) Zhang, J.; Hu, W.; Cao, S.; Piao, L. Recent Progress for Hydrogen Production by Photocatalytic Natural or Simulated Seawater Splitting. *Nano Res.* **2020**, *13* (9), 2313–2322. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2880-z>.
- (43) Adekoya, D.; Tahir, M.; Amin, N. A. S. Recent Trends in Photocatalytic Materials for Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *116*, 109389. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109389>.
- (44) Kumar, A.; Kumar, A.; Krishnan, V. Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10* (17), 10253–10315. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02947>.
- (45) Huang, Y.; Liu, J.; Deng, Y.; Qian, Y.; Jia, X.; Ma, M.; Yang, C.; Liu, K.; Wang, Z.; Qu, S.; Wang, Z. The Application of Perovskite Materials in Solar Water Splitting. *J. Semicond.* **2020**, *41* (1), 011701. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>.
- (46) Kim, J. Y.; Lee, J.-W.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N.-G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7867–7918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>.
- (47) Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (9), 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>.
- (48) Zhu, J.; Thomas, A. Perovskite-Type Mixed Oxides as Catalytic Material for NO Removal. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *92* (3–4), 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.08.008>.
- (49) Li, X.; Zhao, H.; Liang, J.; Luo, Y.; Chen, G.; Shi, X.; Lu, S.; Gao, S.; Hu, J.; Liu, Q.; Sun, X. A-Site Perovskite Oxides: An Emerging Functional Material for Electrocatalysis and Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (11), 6650–6670. <https://doi.org/10.1039/D0TA09756J>.
- (50) Grabowska, E. Selected Perovskite Oxides: Characterization, Preparation and Photocatalytic Properties—A Review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *186*, 97–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>.
- (51) Sheetal; Taxak, V. B.; Arora, R.; Dayawati; Khatkar, S. P. Synthesis, Structural and Optical Properties of SrZrO₃:Eu³⁺ Phosphor. *Journal of Rare Earths* **2014**, *32* (4), 293–297. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60070-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60070-3).
- (52) Li, E.; Bai, Y.; Dong, H.; Jia, R.; Zhao, X.; Wang, R.; Bao, M.; Ma, W. Infrared Radiation and Thermal Properties of Al-Doped SrZrO₃ Perovskites for Potential Infrared Stealth Coating Materials in the High-Temperature Environment. *Ceramics International* **2021**, *47* (16), 23124–23133. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.026>.
- (53) Kennedy, B. J.; Howard, C. J.; Chakoumakos, B. C. High-Temperature Phase Transitions in SrZrO₃. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (6), 4023–4027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.4023>.
- (54) Liu, Q.-J.; Liu, Z.-T.; Feng, L.-P.; Tian, H. Study of Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of Seven SrZrO₃ Phases: First-Principles Calculations.

- Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *196*, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.005>.
- (55) Muhamad, N. F.; Maulat Osman, R. A.; Idris, M. S.; Mohd Yasin, M. N. Physical and Electrical Properties of SrTiO₃ and SrZrO₃. *EPJ Web Conf.* **2017**, *162*, 01052. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201716201052>.
 - (56) Guo, Z.; Sa, B.; Pathak, B.; Zhou, J.; Ahuja, R.; Sun, Z. Band Gap Engineering in Huge-Gap Semiconductor SrZrO₃ for Visible-Light Photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (5), 2042–2048. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.055>.
 - (57) Huerta-Flores, A. M.; Torres-Martínez, L. M.; Sánchez-Martínez, D.; Zarazúa-Morín, M. E. SrZrO₃ Powders: Alternative Synthesis, Characterization and Application as Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Splitting. *Fuel* **2015**, *158*, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.014>.
 - (58) Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P. Plasmonic Photocatalysis. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76* (4), 046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.
 - (59) Lv, L.; Yu, J.; Hu, M.; Yin, S.; Zhuge, F.; Ma, Y.; Zhai, T. Design and Tailoring of Two-Dimensional Schottky, PN and Tunnelling Junctions for Electronics and Optoelectronics. *Nanoscale* **2021**, *13* (14), 6713–6751. <https://doi.org/10.1039/D1NR00318F>.
 - (60) The Physics and Chemistry of the Schottky Barrier Height. *Applied Physics Reviews* **2014**, *1* (1), 011304. <https://doi.org/10.1063/1.4858400>.
 - (61) Chen, C.; Zheng, S.; Song, H. Photon Management to Reduce Energy Loss in Perovskite Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (12), 7250–7329. <https://doi.org/10.1039/D0CS01488E>.
 - (62) Li, J.; Lou, Z.; Li, B. Engineering Plasmonic Semiconductors for Enhanced Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (35), 18818–18835. <https://doi.org/10.1039/D1TA04541E>.
 - (63) Mateo, D.; Cerrillo, J. L.; Durini, S.; Gascon, J. Fundamentals and Applications of Photo-Thermal Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (3), 2173–2210. <https://doi.org/10.1039/D0CS00357C>.
 - (64) Sarfraz, N.; Khan, I. Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis and Their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. *Chem. Asian J.* **2021**, *16* (7), 720–742. <https://doi.org/10.1002/asia.202001202>.
 - (65) Peza-Ledesma, C. L. L.; Escamilla-Perea, L.; Nava, R.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G. L. G. Supported Gold Catalysts in SBA-15 Modified with TiO₂ for Oxidation of Carbon Monoxide. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *375* (1), 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.009>.
 - (66) Scarabelli, L.; Sánchez-Iglesias, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02123>.
 - (67) Cavalcante, L. S.; Simões, A. Z.; Sczancoski, J. C.; Longo, V. M.; Erlo, R.; Escote, M. T.; Longo, E.; Varela, J. A. SrZrO₃ Powders Obtained by Chemical Method: Synthesis, Characterization and Optical Absorption Behaviour. *Solid*

- State Sciences* **2007**, *9* (11), 1020–1027. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.019>.
- (68) Himabindu, B.; Latha Devi, N. S. M. P.; Rajini Kanth, B. Microstructural Parameters from X-Ray Peak Profile Analysis by Williamson-Hall Models; A Review. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *47*, 4891–4896. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256>.
- (69) O’Keeffe, M.; Hyde, B. G. Some Structures Topologically Related to Cubic Perovskite ($E2_1$), $\text{ReO}_3(D0_9)$ and $\text{Cu}_3\text{Au}(L1_2)$. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1977**, *33* (12), 3802–3813. <https://doi.org/10.1107/S0567740877012114>.
- (70) Tarrida, M.; Larguem, H.; Madon, M. Structural Investigations of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Zr})\text{O}_3$ Perovskite Compounds. *Phys Chem Minerals* **2009**, *36* (7), 403–413. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0286-7>.
- (71) Swarnkar, A.; Mir, W. J.; Nag, A. Can B-Site Doping or Alloying Improve Thermal- and Phase-Stability of All-Inorganic CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Perovskites? *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (2), 286–289. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01197>.
- (72) Landi, S.; Segundo, I. R.; Freitas, E.; Vasilevskiy, M.; Carneiro, J.; Tavares, C. J. Use and Misuse of the Kubelka-Munk Function to Obtain the Band Gap Energy from Diffuse Reflectance Measurements. *Solid State Communications* **2022**, *341*, 114573. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.
- (73) Jubu, P. R.; Yam, F. K.; Igba, V. M.; Beh, K. P. Tauc-Plot Scale and Extrapolation Effect on Bandgap Estimation from UV–Vis–NIR Data – A Case Study of $\beta\text{-Ga}_{23}$. *Journal of Solid State Chemistry* **2020**, *290*, 121576. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>.
- (74) Neatu, tefan; Maciá-Agulló, J. A.; Concepción, P.; Garcia, H. Gold-Copper Nanoalloys Supported on TiO_2 as Photocatalysts for CO_2 Reduction by Water. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (45), 15969–15976. <https://doi.org/10.1021/ja506433k>.
- (75) Zhu, Q.; Lu, J.; Wang, Y.; Qin, F.; Shi, Z.; Xu, C. Burstein-Moss Effect Behind Au Surface Plasmon Enhanced Intrinsic Emission of ZnO Microdisks. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 36194. <https://doi.org/10.1038/srep36194>.
- (76) Liu, Y.; Li, Y.; Zeng, H. ZnO -Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/196521>.
- (77) Kamishima, O.; Hattori, T.; Ohta, K.; Chiba, Y.; Ishigame, M. Raman Scattering of Single-Crystal SrZrO_3 . *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11* (27), 5355–5365. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/27/311>.
- (78) Shkerin, S. N.; Rudakova, A. V.; Bulanin, K. M.; Khaliullina, A. S.; Meshcherskikh, A. N.; Vovkotrub, E. G.; Dunyushkina, L. A. Raman Spectroscopy of SrZrO_3 Based Proton Conducting Electrolyte: Effect of Y-Doping and Sr-Nonstoichiometry. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (32), 17007–17018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.236>.
- (79) Khan, A.; Jiménez, C.; Chaix-Pluchery, O.; Roussel, H.; Deschanvres, J. L. In-Situ Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies of the Structural Transformations Leading to the SrCu_2O_2 Phase from Strontium–Copper Oxide

Thin Films Deposited by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Thin Solid Films* **2013**, *541*, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.133>.

- (80) Timrov, I.; Marzari, N.; Cococcioni, M. HP – A Code for the Calculation of Hubbard Parameters Using Density-Functional Perturbation Theory. *Computer Physics Communications* **2022**, *279*, 108455. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108455>.
- (81) Huerta-Flores, A. M.; Torres-Martínez, L. M.; Moctezuma, E.; Carrera-Crespo, J. E. Novel SrZrO₃-Sb₂O₃ Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Activity: Band Engineering and Charge Transference Mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *356*, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.049>.
- (82) Sivula, K. Mott–Schottky Analysis of Photoelectrodes: Sanity Checks Are Needed. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (7), 2549–2551. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c01245>.
- (83) Van Westing, E. P. M.; Ferrari, G. M.; De Wit, J. H. W. The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements-I. Coating Polymer Properties. *Corrosion Science* **1993**, *34* (9), 1511–1530. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90245-C](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90245-C).
- (84) Chang, B.-Y. Conversion of a Constant Phase Element to an Equivalent Capacitor. *J. Electrochem. Sci. Technol* **2020**, *11* (3), 318–321. <https://doi.org/10.33961/jecst.2020.00815>.
- (85) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (11), 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/ac0702084>.
- (86) Olesiak-Banska, J.; Waszkielewicz, M.; Obstarczyk, P.; Samoc, M. Two-Photon Absorption and Photoluminescence of Colloidal Gold Nanoparticles and Nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (15), 4087–4117. <https://doi.org/10.1039/C8CS00849C>.
- (87) Priecel, P.; Adekunle Salami, H.; Padilla, R. H.; Zhong, Z.; Lopez-Sanchez, J. A. Anisotropic Gold Nanoparticles: Preparation and Applications in Catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, *37* (10), 1619–1650. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62475-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62475-0).
- (88) Link, S.; El-Sayed, M. A. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (20), 10531–10532. <https://doi.org/10.1021/jp058091f>.

X. APÉNDICES

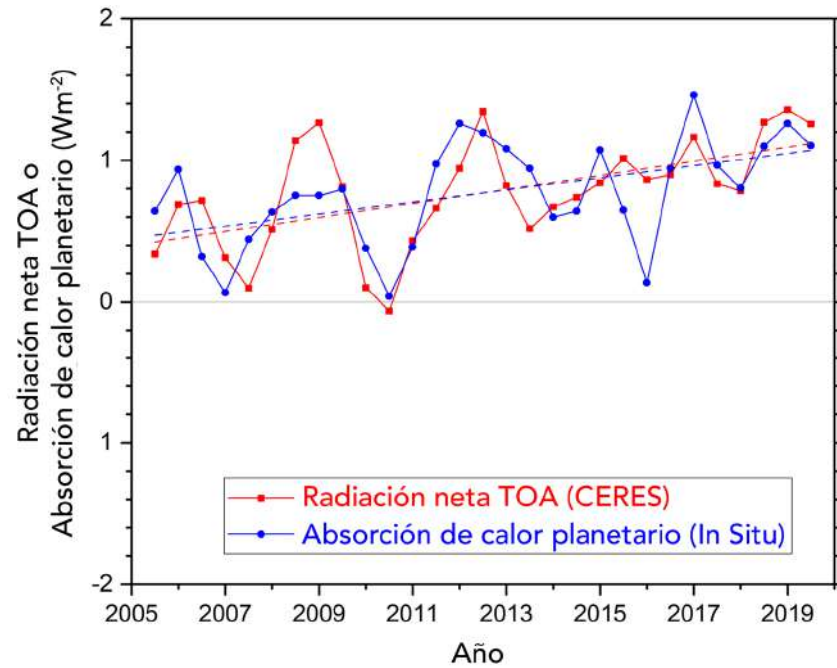


Figura A1. Comparación de estimaciones superpuestas de un año a intervalos de 6 meses de flujo neto de energía actual en la parte superior de la atmósfera procedente de las nubes y el sistema de energía radiante de la Tierra. Adaptado de Loeb et. al. ¹⁴

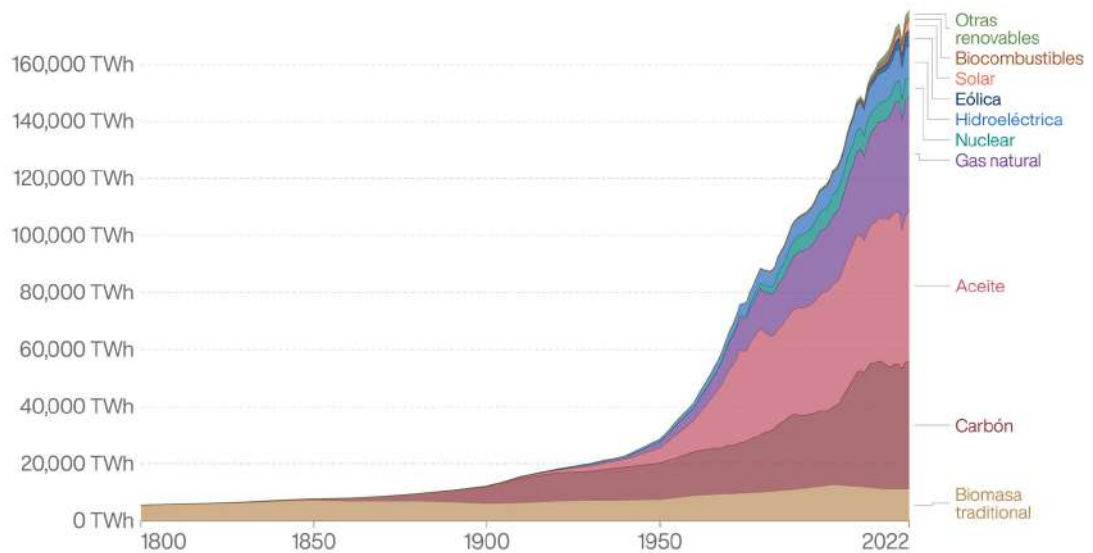


Figura A2. Consumo mundial de energía primaria por fuente. La energía primaria se calcula mediante el “método de sustitución”, el cual considera las ineficiencias en la producción de combustibles fósiles al convertir la energía no fósil en los insumos energéticos necesarios si tuvieran las mismas pérdidas de conversión que los combustibles fósiles. Adaptado de *Our World in Data*. ⁵

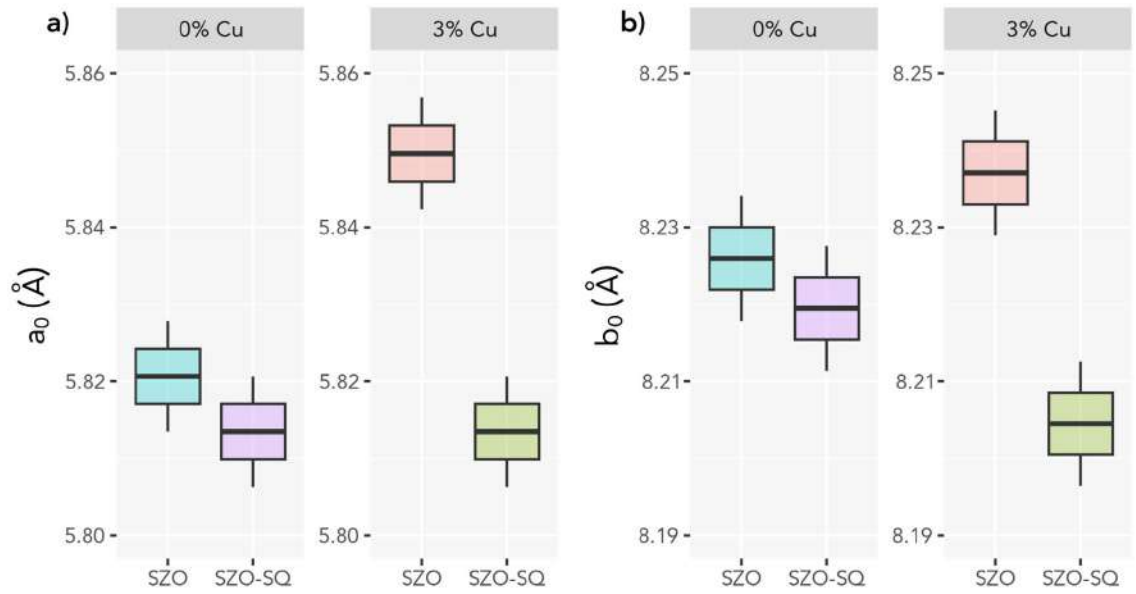


Figura A3. Diagrama de caja de los parámetros de red a) a_0 y b) b_0 de los materiales tipo perovskita a base de SZO.

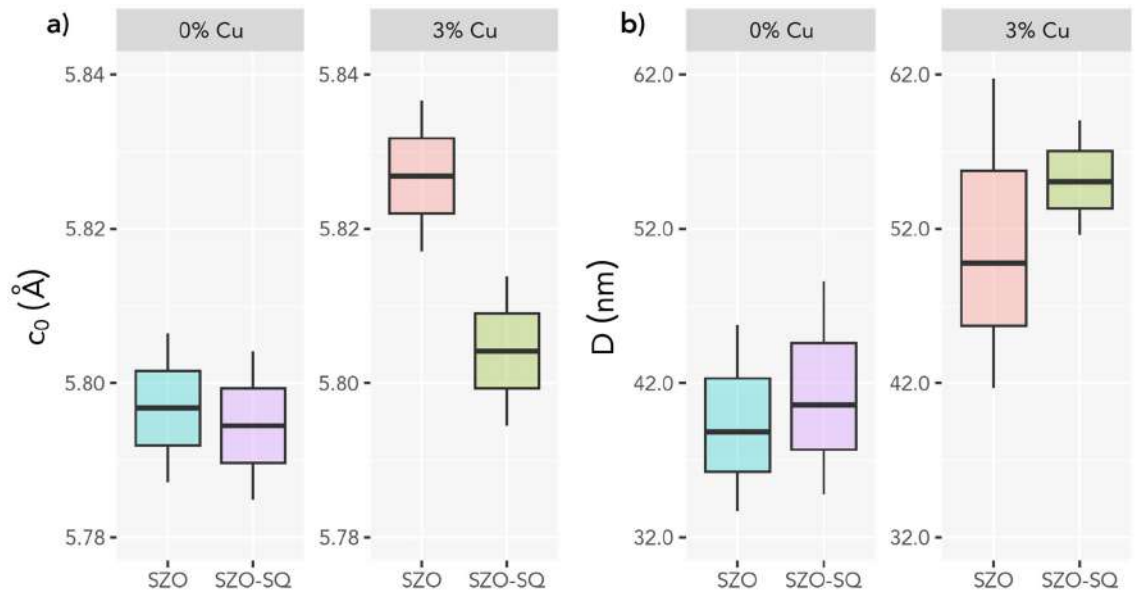


Figura A4. Diagrama de caja de los parámetros de red a) c_0 y b) tamaño de cristalito de los materiales tipo perovskita a base de SZO.

Tabla A1. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial para el parámetro de red a_0 de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles.

Factor	G _L	SC	MC	Valor F	Valor p	
SQ	1	0.00140725	0.00140725	27.098	0.0008168	***
Cu	1	0.00062829	0.00062829	12.098	0.0083407	**
SQ:Cu	1	0.00062829	0.00062829	12.098	0.0083407	**
Residuales	8	0.00041545	0.00005193			
		Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P	
Intercepto		5.824296	0.002080	2799.747	< 2e-16	***
SQ		-0.010829	0.002080	-5.206	0.000817	***
Cu		0.007236	0.002080	3.478	0.008341	**
SQ:Cu		-0.007236	0.002080	-3.478	0.008341	**

R^2 : 0.87; R^2 ajustada: 0.81; Valor p: 0.0007701

G_L, Grados de libertad.

SC, Suma de cuadrados.

MC, Media de cuadrados.

Códigos de significancia: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001.

Tabla A2. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial para el parámetro de red b_0 de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles.

Factor	G _L	SC	MC	Valor F	Valor p	
SQ	1	0.00114368	0.00114368	17.3990	0.003117	**
Cu	1	0.00001116	0.00001116	0.1697	0.691187	
SQ:Cu	1	0.00051052	0.00051052	7.7666	0.023673	*
Residuales	8	0.00052586	0.00006573			
		Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P	
Intercepto		8.2217525	0.0023404	3512.900	< 2e-16	***
SQ		-0.0097625	0.0023404	-4.171	0.00312	**
Cu		-0.0009642	0.0023404	-0.412	0.69119	
SQ:Cu		-0.0065225	0.0023404	-2.787	0.02367	*

R^2 : 0.76; R^2 ajustada: 0.67; Valor p: 0.007335

G_L, Grados de libertad.

SC, Suma de cuadrados.

MC, Media de cuadrados.

Códigos de significancia: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001

Tabla A3. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial para el parámetro de red c_0 de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles.

Factor	G _L	SC	MC	Valor F	Valor p
SQ	1	0.00046775	0.00046775	4.9737	0.056281
Cu	1	0.00118604	0.00118604	12.6115	0.007494 **
SQ:Cu	1	0.00031232	0.00031232	3.3210	0.105867
Residuales	8	0.00075235	0.00009404		
		Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P
Intercepto		5.800563	0.002799	2072.025	< 2e-16 ***
SQ		-0.006243	0.002799	-2.230	0.0563
Cu		-0.009942	0.002799	3.551	0.0075 **
SQ:Cu		-0.005102	0.002799	-1.822	0.1059

R^2 : 0.72; R^2 ajustada: 0.62; Valor p: 0.01273

G_L, Grados de libertad.

SC, Suma de cuadrados.

MC, Media de cuadrados.

Valor p: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001

Tabla A4. Análisis multivariante de la varianza (MANOVA) para los parámetros de red de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles, 3 respuestas.

Factor	G _L	Prueba de Pillai	Valor F	Valor p
SQ	1	0.99998	200831 ^a	< 2e-16 ***
Cu	1	0.99998	237157 ^a	< 2e-16 ***
SQ:Cu	1	0.99994	76720 ^a	< 2e-16 ***
Residuales	16			

^a Valor aproximado.

G_L, Grados de libertad.

Valor p: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001

Tabla A5. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial para el tamaño de cristalito de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles.

Factor	G _L	SC	MC	Valor F	Valor p
SQ	1	27.52	27.52	0.5487	0.4800
Cu	1	488.74	488.74	9.7434	0.0142 *
SQ:Cu	1	3.88	3.88	0.0774	0.7880
Residuales	8	401.29	50.16		
		Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P
Intercepto		46.7641	2.0445	22.873	1.42e-8 ***

SQ	1.5145	2.0445	0.741	0.4800
Cu	6.3819	2.0445	3.121	0.0142 *
SQ:Cu	0.5687	2.0445	0.278	0.7880

R^2 : 0.56; R^2 ajustada: 0.40; Valor p: 0.07136

GL, Grados de libertad.

SC, Suma de cuadrados.

MC, Media de cuadrados.

Valor p: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001

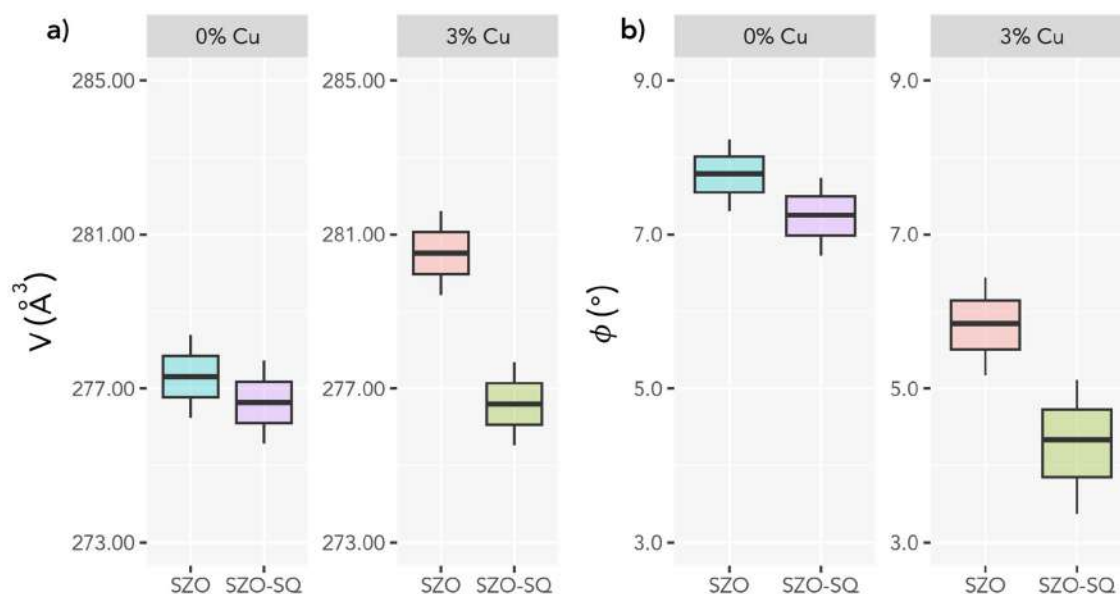


Figura A5. Diagrama de caja del volumen de celda a) y b) el ángulo de inclinación de los octaedros de los materiales tipo perovskita a base de SZO.

Tabla A6. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial para el volumen de celda de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles.

Factor	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
SQ	1	15.7797	15.7797	13.4784	0.006298 **
Cu	1	7.5035	7.5035	6.4092	0.035165 *
SQ:Cu	1	7.9098	7.9098	6.7563	0.031653 *
Residuales	8	9.3659	1.1707		
		Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P
Intercepto		277.7690	0.3123	889.293	<2e-16 ***
SQ		-1.1467	0.3123	-3.671	0.0063 **
Cu		0.7908	0.3123	2.532	0.0352 *

SQ:Cu	-0.8119	0.3123	-2.599	0.0317	*
-------	---------	--------	--------	--------	---

R^2 : 0.76; R^2 ajustada: 0.68; Valor p: 0.006317

GL, Grados de libertad.

SC, Suma de cuadrados.

MC, Media de cuadrados.

Valor p: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001

Tabla A7. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial para el ángulo de inclinación de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 2 factores, 2 niveles.

Factor	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
SQ	1	3.2613	3.2613	7.9676	0.0224005 *
Cu	1	18.1621	18.1621	4.3722	0.0001589 ***
SQ:Cu	1	0.7623	0.7623	1.8624	0.2094891
Residuales	8	3.2745	0.4093		

	Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P
Intercepto	6.2767	0.1847	33.986	6.14e-10 ***
SQ	-0.5213	0.1847	-2.823	0.022400 *
Cu	-1.2302	0.1847	-6.661	0.000159 ***
SQ:Cu	-0.2520	0.1847	-1.365	0.209489

R^2 : 0.87; R^2 ajustada: 0.82; Valor p: 0.0006377

GL, Grados de libertad.

SC, Suma de cuadrados.

MC, Media de cuadrados.

Valor p: * 0.01, ** 0.001, *** 0.0001

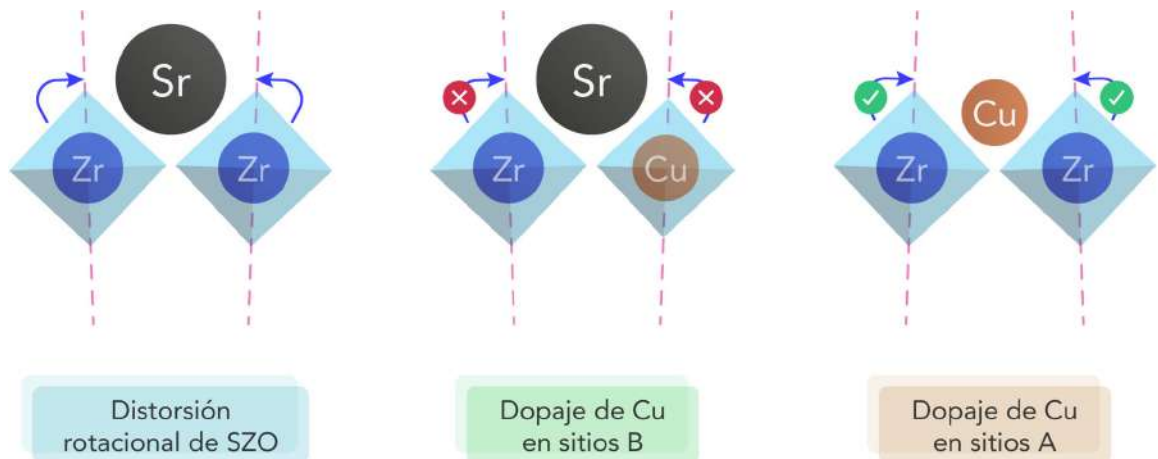


Figura A6. Representación esquemática de la distorsión rotacional del octaedro ZrO_6 para una perovskita de zirconato de estroncio y su modificación debido a la incorporación sustitucional de átomos de cobre en los sitios catiónicos.

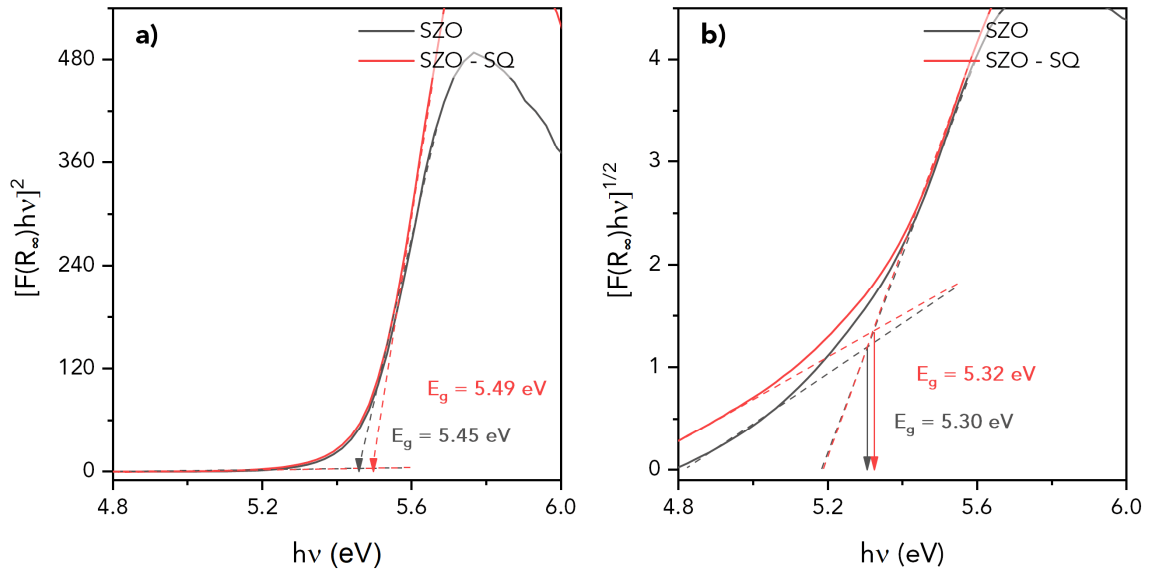


Figura A7. Función Kubelka-Munk para (a) transición directa e (b) indirecta permitida vs. la energía de luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de las perovskitas SZO (•) y SZO asistida con radiación ultrasónica (•) mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.

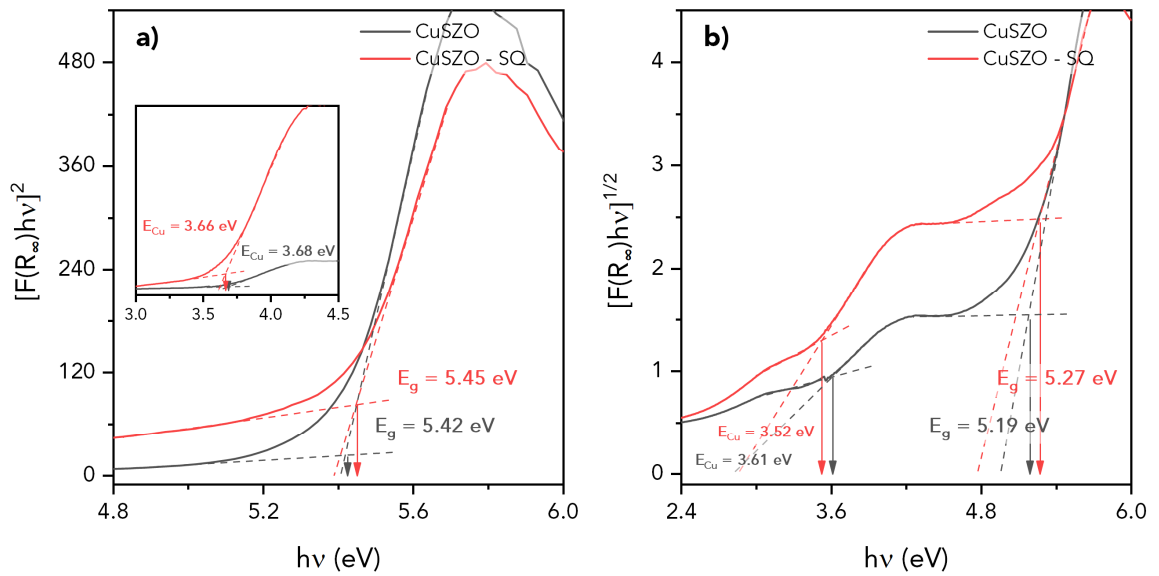


Figura A8. Función Kubelka-Munk para (a) transición directa e (b) indirecta permitida vs. La energía de luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de las perovskitas de CuSZO (•) y CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•) mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.

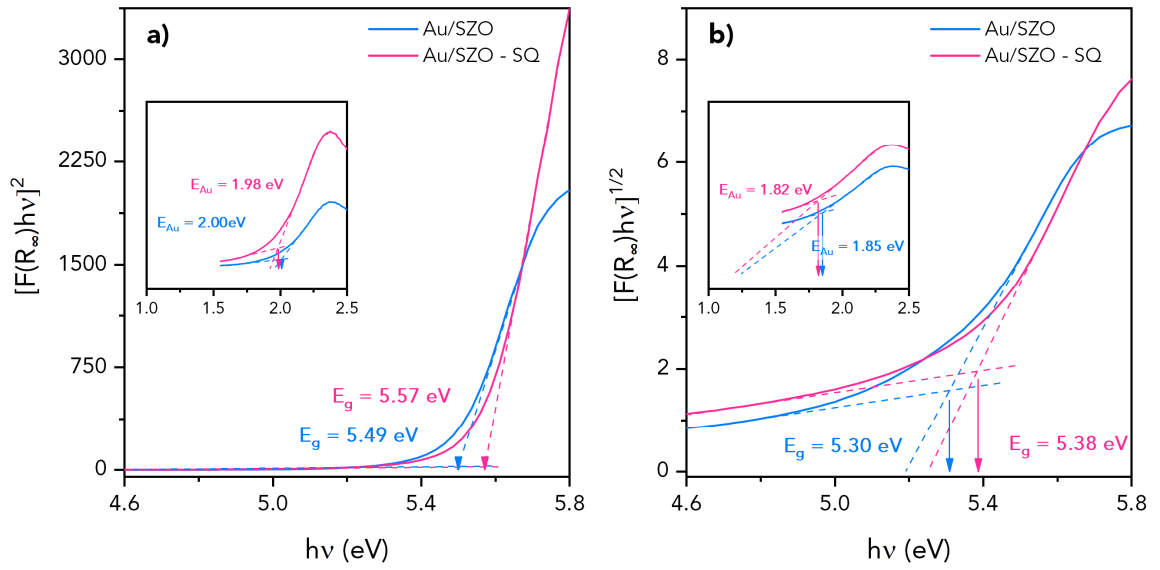


Figura A9. Función Kubelka-Munk para (a) transición directa e (b) indirecta permitida vs. la energía de luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de las perovskitas Au/SZO (•) y Au/SZO asistida con radiación ultrasónica (•) mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.

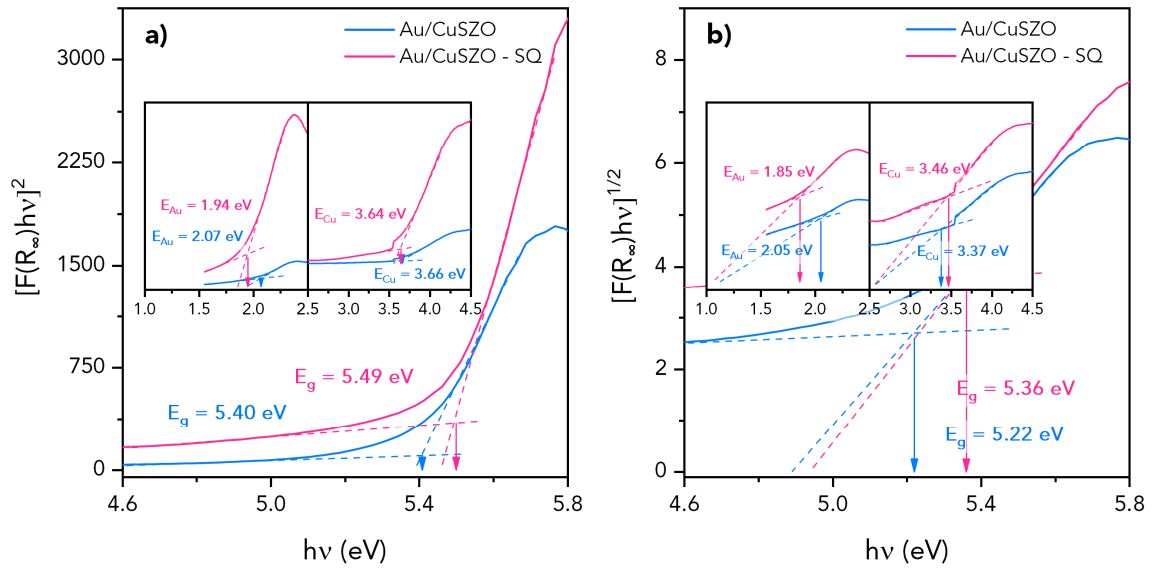


Figura A10. Función Kubelka-Munk para (a) transición directa e (b) indirecta permitida vs. la energía de luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de las perovskitas Au/CuSZO (•) y Au/CuSZO asistida con radiación ultrasónica (•) mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.

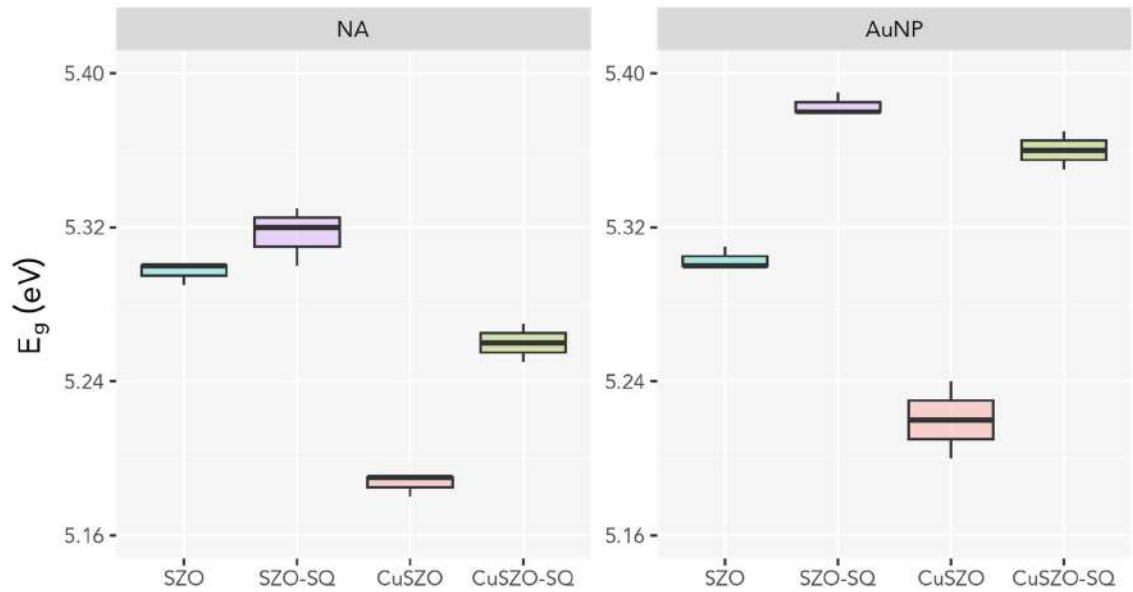


Figura A11. Diagrama de caja de la brecha energética para transición indirecta obtenida mediante extrapolación propia (PE) con (izquierda) y sin (derecha) nanopartículas de oro de los materiales tipo perovskita a base de SZO.

Tabla A8. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial de la brecha energética para transición indirecta obtenida mediante extrapolación propia (PE) de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 3 factores, 2 niveles.

Factor	GL	SC	MC	Valor F	Valor p	
SQ	1	0.036817	0.036817	320.966	1.794e-12	***
Cu	1	0.028017	0.028017	244.248	1.61e-11	***
AuNP	1	0.016017	0.016017	139.632	1.273e-9	***
SQ:Cu	1	0.004817	0.004817	41.992	5.655e-6	***
SQ:AuNP	1	0.006017	0.006017	52.453	1.37e-6	**
Cu:AuNP	1	0.001350	0.001350	11.769	0.003189	**
Residuales	17	0.001950	0.000115			
		Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P	
Intercepto		5.290833	0.002186	2420.120	< 2e-16	***
SQ		0.039167	0.002186	17.916	1.79e-12	***
Cu		-0.034167	0.002186	-15.628	1.61e-11	***
AuNP		0.025833	0.002186	11.817	1.27e-9	***
SQ:Cu		0.014167	0.002186	6.480	5.65e-6	***

SQ: AuNP	0.015833	0.002186	7.242	1.38e-6	***
Cu: AuNP	0.007500	0.002186	3.431	0.00319	**

R^2 : 0.97; R^2 ajustada: 0.97; Valor p: 2.173e-13

GL, Grados de libertad.
SC, Suma de cuadrados.
MC, Media de cuadrados.
Valor p: ** 0.001, *** 0.0001

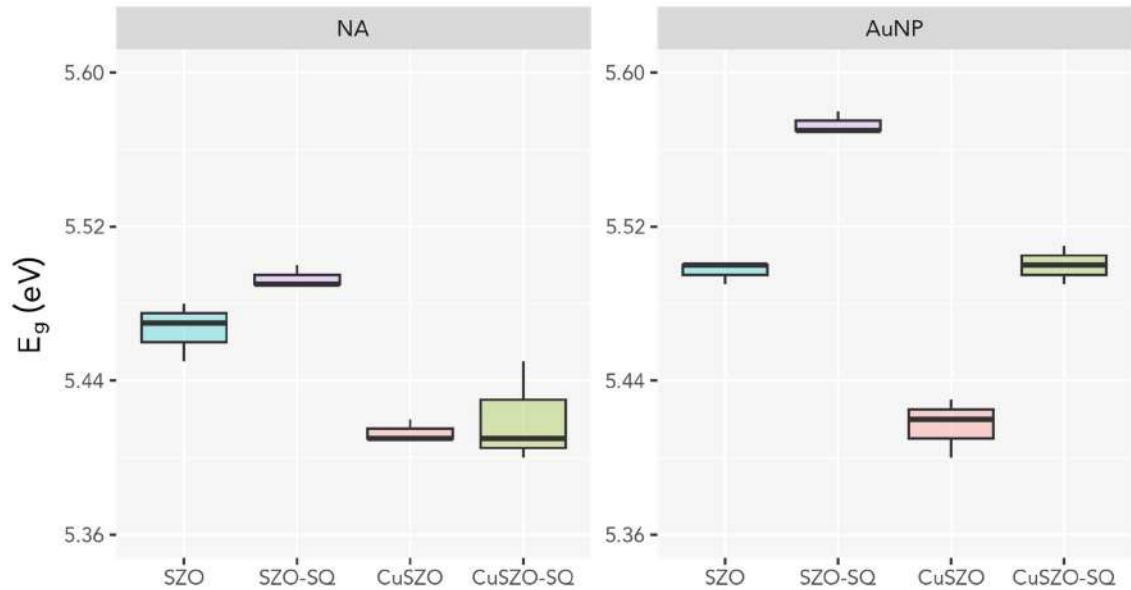


Figura A12. Diagrama de caja de la brecha energética para transición directa obtenida mediante extrapolación propia (PE) con (izquierda) y sin (derecha) nanopartículas de oro de los materiales tipo perovskita a base de SZO.

Tabla A9. Análisis de la varianza (ANOVA) y regresión lineal de un diseño de experimentos factorial de la brecha energética para transición directa obtenida mediante extrapolación propia (PE) de los materiales tipo perovskita a base de SZO: 3 factores, 2 niveles.

Factor	GL	SC	MC	Valor F	Valor p	
SQ	1	0.0140167	0.0140167	77.7011	9.511e-8	***
Cu	1	0.0294000	0.0294000	162.9783	3.881e-10	***
AuNP	1	0.0140167	0.0140167	77.7011	9.511e-8	***
SQ:Cu	1	0.0000667	0.0000667	0.3696	0.5513	
SQ:AuNP	1	0.0060167	0.0060167	33.3533	2.240e-5	***
Cu:AuNP	1	0.0002667	0.0002667	1.4783	0.2407	
Residuales	17	0.0030667	0.0001804			

	Estimado	Error estándar	Valor t	Valor P
Intercepto	5.472500	0.002742	1996.101	< 2e-16 ***
SQ	0.024167	0.002742	8.815	9.51e-8 ***
Cu	-0.035000	0.002742	-12.766	3.88e-10 ***
AuNP	0.024167	0.002742	8.815	9.51e-8 ***
SQ:Cu	-0.001667	0.002742	-0.608	0.551
SQ:AuNP	0.015833	0.002742	5.775	2.24e-5 ***
Cu:AuNP	-0.003333	0.002742	-1.216	0.241

R^2 : 0.95; R^2 ajustada: 0.94; Valor p: 1.927e-10

GL, Grados de libertad.
SC, Suma de cuadrados.
MC, Media de cuadrados.
Valor p: *** 0.0001

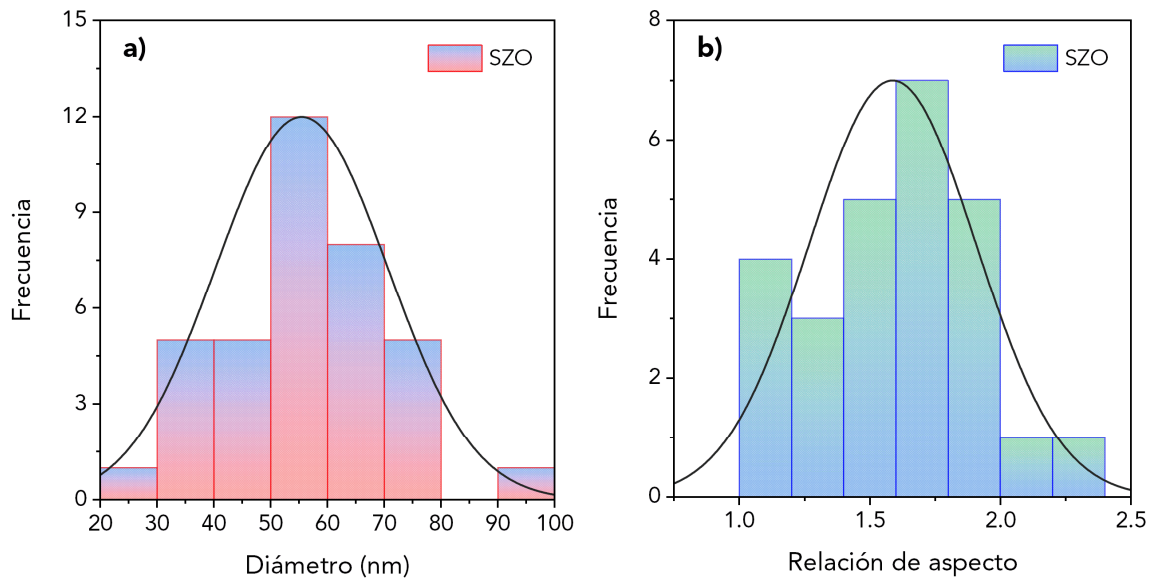


Figura A13. Histograma del (a) tamaño de partícula esférica/poliédrica, y (b) la relación de aspecto de las partículas poligonales a partir de las imágenes TEM del polvo de la perovskita pura (SZO) sintetizada por el método sol-gel.

Tabla A10. Energía cinética de corte de las ondas planas y la energía total del sistema para una perovskita cúbica de zirconato de estroncio.

E_{Cut} (Ry)	E_{Tot} (Ry)	E_{Cut} (Ry)	E_{Tot} (Ry)
35	-266.91771	85	-266.98246
40	-266.97016	90	-266.98249
45	-266.97739	95	-266.98250
50	-266.97779	100	-266.98254

55	-266.97829	105	-266.98259
60	-266.97937	110	-266.98265
65	-266.98056	115	-266.98271
70	-266.98150	120	-266.98276
75	-266.98207	125	-266.98279
80	-266.98235	130	-266.98282

Tabla A11. Malla Monkhorst-Pack para la descripción de la primera zona de Brillouin y la energía total del sistema para una perovskita cúbica de zirconato de estroncio.

Malla Monkhorst-Pack	E _{Tot} (Ry)	Malla Monkhorst-Pack	E _{Tot} (Ry)
2 × 2 × 2	-266.93404	14 × 14 × 14	-266.97779
4 × 4 × 4	-266.97703	16 × 16 × 16	-266.97779
6 × 6 × 6	-266.97777	18 × 18 × 18	-266.97779
8 × 8 × 8	-266.97779	20 × 20 × 20	-266.97779
10 × 10 × 10	-266.97779	22 × 22 × 22	-266.97779
12 × 12 × 12	-266.97779	24 × 24 × 24	-266.97779

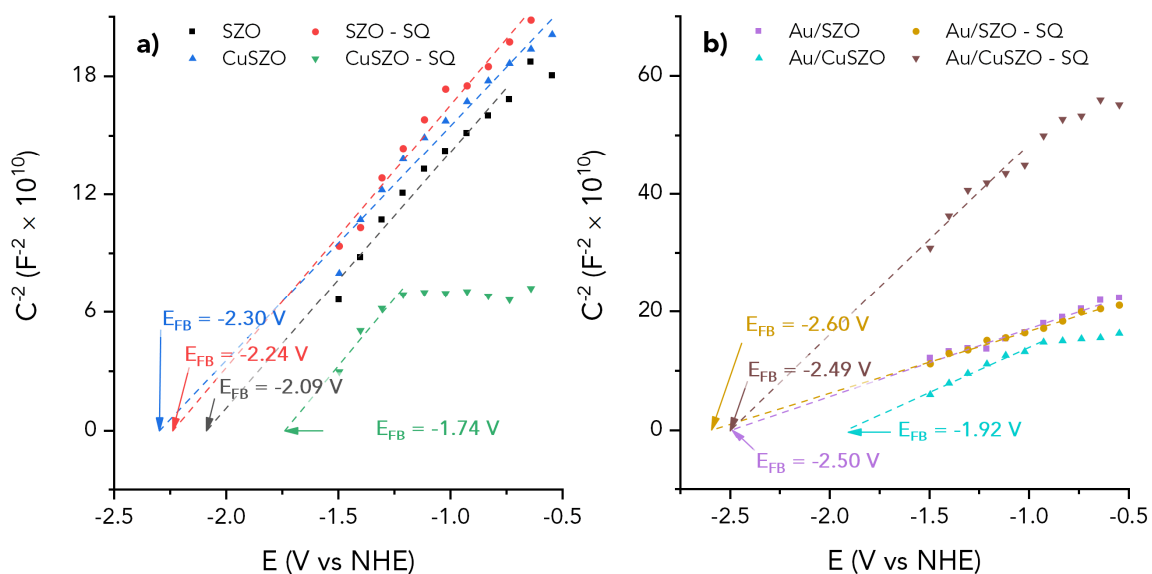


Figura A14. Gráficas de Mott-Schottky (M-S) derivadas de espectroscopia de impedancia electroquímica (oscuro, 10 kHz) para los fotocatalizadores a base de SZO (a) en ausencia y (b) presencia de nanopartículas de oro.

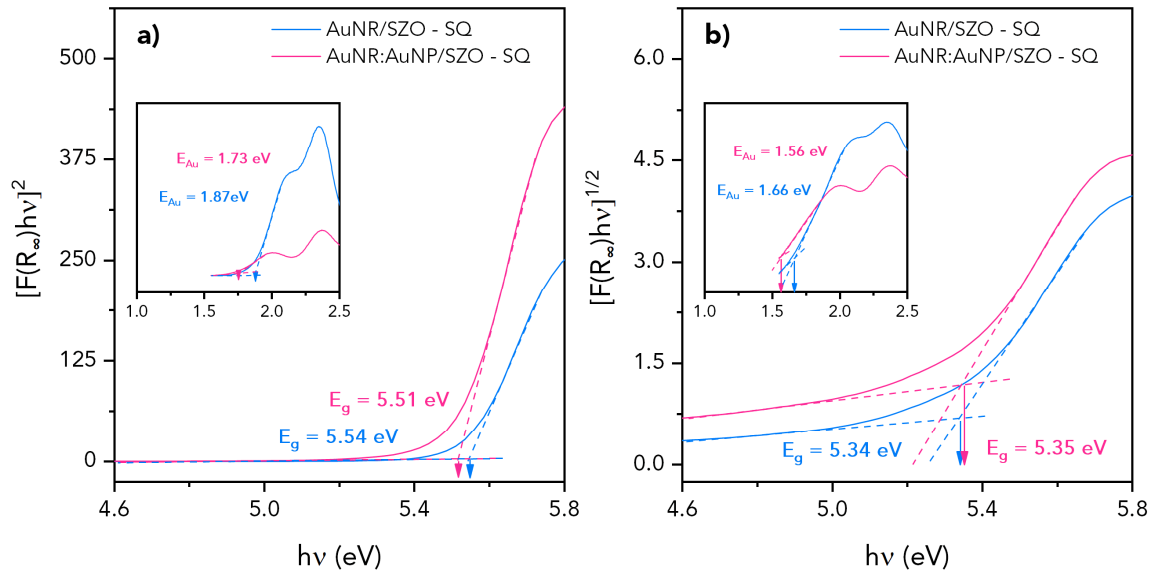


Figura A15. Función Kubelka-Munk para (a) transición directa e (b) indirecta permitida vs. la energía de luz absorbida para la determinación de la banda prohibida de las perovskitas AuNR/SZO - SQ (•) y AuNR:AuNP/SZO - SQ (•) mediante una extrapolación propia a partir del diagrama de Tauc.