

Producción de hidrógeno mediante termo-fotocatálisis plasmónica  
utilizando la perovskita SrZrO<sub>3</sub> dopada con Fe (III) y decorada con  
nanopartículas de oro

2024

Martín Adrián Cortés Cuán



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Química



“Producción de hidrógeno mediante termo-fotocatálisis  
plasmónica utilizando la perovskita SrZrO<sub>3</sub> dopada con Fe  
(III) y decorada con nanopartículas de oro”

### **Tesis**

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

#### **Presenta:**

Martín Adrián Cortés Cuán

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-Director:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Querétaro, Qro. A 31 de octubre del 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 Química

Maestría en ciencias de la energía

“Producción de hidrógeno mediante termo-fotocatálisis plasmónica utilizando la perovskita  $\text{SrZrO}_3$  dopada con Fe (III) y decorada con nanopartículas de oro”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestro en ciencias

Presenta

Martín Adrián Cortés Cuán

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-Director:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Secretario

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández

Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Carmen Peza Ledesma

Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

## Dedicatorias

A mis padres por su apoyo constante y por enseñarme que con el ejemplo lo que es la fortaleza y la perseverancia cuando se trata de cumplir los objetivos que uno se propone en la vida.

A mis hermanos que siempre han sido mis mejores amigos y mis compañeros de vida. Gracias por siempre estar a mi lado en las buenas y en las malas.

A mi novia que siempre ha sido mi mayor motivación para alcanzar todos mis objetivos, siempre querer alcanzar más en la vida e impulsarme a ser la mejor versión de mí mismo. Tu apoyo que me hace creer en mí mismo y darme la fuerza necesaria para superar todos los desafíos en este camino.

## Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Autónoma de Querétaro por otorgarme la oportunidad y los recursos necesarios para realizar el proyecto de investigación además de contribuir en mi formación académica al permitirme realizar mis estudios de maestría en sus instalaciones.

A mi director de tesis, el Dr. Rufino Nava Mendoza por apoyarme y guiarme en mi trabajo. Por toda su dedicación, tiempo y recursos invertidos para poder llevar a cabo el proyecto propuesto de investigación. Por todas sus observaciones y enseñanzas que no solo enriquecieron la investigación, sino que al mismo tiempo mi formación como profesional.

Quiero agradecer al Dr. Juan Carlos Álvarez del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) localizado en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por su disponibilidad y conocimiento. Cabe destacar que sin su apoyo no se hubieran logrado los objetivos finales del proyecto dado que nos brindó las herramientas y recursos para poder concluir el presente proyecto de investigación.

Al Dr. Rodrigo Velázquez por ser una fuente de inspiración. Sus clases no solo me proporcionaron conocimientos que son de mucho valor, sino que despertaron una pasión por la termodinámica. Aprecio su apoyo en momentos de duda y su compromiso con la enseñanza.

A la Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández por su apoyo invaluable en la corrección de mi trabajo. Su paciencia, atención al detalle le da el nivel que aspiraba a alcanzar. Gracias a sus clases logré comprender temas complejos de manera clara y desarrollar un interés genuino.

Quiero agradecer a la Dra. Carmen Peza Ledezma del Centro de Física aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por su generosidad al permitirme utilizar los equipos de su laboratorio. Por compartirme sus conocimientos y orientarme en la interpretación de los resultados para el desarrollo de mi tesis.

Al M.C. Manuel Aguilar Franco, del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales 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 y STEM.

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.

**“Producción de hidrógeno mediante termo-fotocatálisis plasmónica  
utilizando la perovskita SrZrO<sub>3</sub> dopada con Fe (III) y decorada con  
nanopartículas de oro”**

Universidad Autónoma de Querétaro - Campus aeropuerto

Maestría en Ciencias de la Energía

Dr. Rufino Nava Mendoza

Martín Adrián Cortés Cuán

Expediente: 261890

## Índice de contenido

I.	Introducción	1
II.	Antecedentes	3
	V.I Hidrógeno	4
	II.II Materiales tipo perovskita	4
	II.III Nanopartículas de oro	6
	II.IV Fotocatálisis	7
	II.V Potenciales de reducción	8
	II.VI Unión Schottky	9
	II.VII Reacciones involucradas en el proceso fotocatalítico	11
	1) Generación del par electrón-hueco	11
	2) Transporte de carga	11
	3) Reacciones redox para la división del agua	11
	a) Reacción de reducción en las nanopartículas metálicas ( $e^-$ )	11
	b) Reacción de oxidación en el semiconductor ( $h^+$ )	11
	4) Reacciones globales	12
III.	Hipótesis	12
IV.	Objetivos	12
	Objetivo general	12
	Objetivos específicos	12
V.	Metodología	13
	V.I Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio	13
	V.II Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio dopado con hierro (III)	14
	V.III Decorado con nanopartículas de oro de las perovskitas de zirconato de estroncio puro y dopadas con hierro (III)	15
VI.	Caracterización de los materiales	16
	VI.I Determinación de las propiedades estructurales y de tamaño de cristalito	16

VI.II	Determinación de absorbancia del material y se su ancho de banda	16
VI.III	Determinación de propiedades ópticas y morfológicas	17
VI.IV	Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno	17
VII.	Resultados y discusión	17
VII.I	Resultados de difracción de rayos X (XRD)	17
VII.II	Resultados de espectroscopia micro Raman	23
VII.III	Resultados de absorbancia por espectroscopia UV-Vis	27
VII.IV	Resultados de microscopia electrónica de barrido	36
VII.V	Microscopia electrónica de transmisión	38
VII.VI	Resultados de producción de hidrógeno	40
VIII.	Conclusiones	43
IX.	Bibliografía	44

### Índice de tablas

Tabla 1.	Tamaños de cristalito de las Figuras 10-11	22
Tabla 2.	Parámetros de red	22
Tabla 3.	Posiciones de los modos vibracionales	27
Tabla 4.	Anchos de banda	35
Tabla 5.	Producción de hidrógeno	42

### Índice de figuras

Figura 1	Estructura geométrica de las perovskitas $ABO_3$ dibujada estableciendo los cationes A como vértices de la celda de Bravais, mostrando el octaedro $BO_6$ ubicado en el cubo del catión A. Adaptación de Wang, Z.L., Kang, Z.C. (1998).	5
Figura 2	Diagrama ilustrando la resonancia del plasmón superficial localizada. Adaptación de Willets (2007).	7

Figura 3 Diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción conocido como el ancho de banda para un material semiconductor. Adaptación de Ameta, 2018.	8
Figura 4 Diagrama de bandas para el zirconato de estroncio. Imagen adaptada de [Schanze, 2020]	9
Figura 5 Representación esquemática de la barrera de Schottky en una interfaz metal-semiconductor tipo-n. Se muestra la relación entre $\phi_M, X_s$ y $\phi_B$ . El nivel de fermi $E_f$ , esta alineado en toda la interfaz en equilibrio térmico <sup>21</sup> .	10
Figura 6 Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio.	14
Figura 7 Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio dopado con Fe (III).	14
Figura 8 Metodología para la decoración de las perovskitas con nanopartículas de oro	
Figura 9 Difractograma obtenido de la base de datos de Materials Project.	15
Figura 10 Difractogramas de los materiales sin decorado de oro con las difracciones características	19
Figura 11 Difractogramas de los materiales con decorado de oro con las difracciones características	20
Figura 12 Desplazamiento comparativo de la perovskita de zirconato de estroncio pura contra dopajes con hierro de 0.03, 0.125, 0.25 % en peso (imagen a la izquierda) además de este mismo con la decoración de oro (imagen a la derecha).	21
Figura 13 Gráfica comparativa de los modos vibracionales para los materiales sin decoración de oro obtenidos por espectroscopía micro raman con láser color azul (455 nm).	24

Figura 14 Gráfica comparativa de los modos vibracionales para los materiales con decoración de oro obtenidos por espectroscopía micro raman con láser color azul (455 nm). 25

Figura 15 Gráfica comparativa de absorbancia para el zirconato de estroncio puro ( $\text{SrZrO}_3$ ) contra el zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro ( $\text{Au/SrZrO}_3$ ). 28

Figura 16 Gráfica comparativa de absorbancia del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% ( $\text{SrZr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$ ) contra el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% y decorado con nanopartículas de oro ( $\text{Au/SrZr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$ ). 29

Figura 17 Gráfica comparativa de absorbancia del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% ( $\text{SrZr}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ ) contra el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% decorado con nanopartículas de oro ( $\text{Au/SrZr}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ ). 30

Figura 18 Gráfica comparativa de absorbancia del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% ( $\text{SrZr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ ) con zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% y decorado con nanopartículas de oro ( $\text{Au/SrZr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ ). 30

Figura 19 Ancho de banda para el zirconato de estroncio (A) y el zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa. 32

Figura 20 Ancho de banda para el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% (A) y el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% decorado con nanopartículas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa. 33

Figura 21 Ancho de banda para el zirconato de estroncio dopado con hiero al 0.125% (A) y el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% decorado con

nanopartículas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa. 34

Figura 22 Ancho de banda para el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% (A) y el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% decorado con nanopartículas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa. 35

Figura 23 Imagen SEM a 50,000 y 100,000 aumentos de zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro. 36

Figura 24 Imagen SEM a 25,000 y 100,000 aumentos de zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% y decorado con nanopartículas de oro. 37

Figura 25 Imagen SEM a 10,000 y 30,000 aumentos de zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% y decorado con nanopartículas de oro. 38

Figura 26 Imagen SEM a 10,000 y 25,000 aumentos de zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% y decorado con nanopartículas de oro. 38

Figura 27 Microscopía electrónica de transmisión de  $SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$  (A y B) y  $SrZr_{0.0.875}Fe_{0.125}O_3$  (C y D) 39

Figura 28 Gráfica comparativa de zirconato de estroncio y zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro contra la fotólisis de la molécula del agua 40.

Figura 29 Gráfica comparativa de zirconato de estroncio dopada con hierro al 3% y zirconato de estroncio dopado con hierro al 3% decorado con nanopartículas de oro contra la fotólisis de la molécula del agua. 41

Figura 30 Gráfica comparativa de zirconato de estroncio dopada con hierro al 0.125% y zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% decorado con nanopartículas de oro contra la fotólisis de la molécula del agua. 41

## Abreviaturas y siglas

UV, Ultravioleta

LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance

SPR, Surface Plasmon Resonance

NPsAu, Nanopartículas de oro

SEM, Microscopia electrónica de barrido

TEM, Microscopia electrónica de transmisión

XRD, Difracción de rayos X

### DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



Martín Adrián Cortés Cuán

Firma del estudiante

### Resumen

El hidrógeno es una alternativa prometedora a los combustibles fósiles debido a su alta densidad energética y la ausencia de contaminantes durante su combustión. Este trabajo explora la síntesis de fotocatalizadores semiconductores tipo perovskita para una producción eficiente de hidrógeno, sin que el proceso consuma más energía de la que genera. En particular, se sintetizó la perovskita de zirconato de estroncio ( $\text{SrZrO}_3$ ) dopada con diferentes concentraciones de iones de hierro (III) y decorada con nanopartículas de oro, caracterizando sus propiedades estructurales y electrónicas mediante diversas técnicas. Los análisis de difracción de Rayos-X

confirmaron una estructura ortorrómbica y una reducción en el tamaño de cristalito con el incremento de iones de Fe (III). El dopado de Fe y el decorado con Au disminuyeron la barrera de energía prohibida de la perovskita, favoreciendo su capacidad de absorción de luz en el espectro UV-visible. Las imágenes de SEM y TEM mostraron partículas casi esféricas de 500 nm formando aglomerados de hasta 5  $\mu\text{m}$ . Al evaluar la actividad fotocatalítica en la fotólisis del agua, el  $\text{Au/SrZr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$  decorado con nanopartículas de oro fue el que mostró la mayor eficiencia en la producción de hidrógeno. Este desempeño se atribuye a la reducción de la barrera de energía prohibida y la formación de una barrera tipo Schottky, que mejora la separación de cargas en la interfaz. Estos resultados destacan el efecto sinérgico entre el dopado con Fe (III) y la decoración con Au, posicionando este sistema como un candidato prometedor para la fotocatalisis en la generación de hidrógeno.

Palabras clave: Perovskita, Hidrógeno, Fotólisis, Zirconato de estroncio.

### **Abstract**

Hydrogen is a promising alternative to fossil fuels due to its high energy density and the absence of pollutants during combustion. This work explores the synthesis of perovskite-type semiconductor photocatalysts for efficient hydrogen production without consuming more energy than it generates. Specifically, strontium zirconate ( $\text{SrZrO}_3$ ) perovskite doped with different concentrations of iron (III) ions and decorated with gold nanoparticles was synthesized, with its structural and electronic properties characterized using various techniques. X-ray diffraction analyses confirmed an orthorhombic structure and a reduction in crystallite size with increasing Fe (III) ion concentration. Fe doping and Au decoration decreased the bandgap energy of the perovskite, enhancing its light absorption in the UV-visible spectrum. SEM and TEM images revealed nearly spherical particles of approximately 500 nm forming agglomerates up to 5  $\mu\text{m}$ . When evaluating photocatalytic activity in water photolysis, the  $\text{Au/SrZr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$  system decorated with gold nanoparticles exhibited the highest efficiency in hydrogen production. This

performance is attributed to the reduced bandgap energy and the formation of a Schottky barrier, which improves charge separation at the interface. These results highlight the synergistic effect of Fe (III) doping and Au decoration, positioning this system as a promising candidate for photocatalysis in hydrogen generation.

Keywords: Perovskite, Hydrogen, Photolysis, Strontium Zirconate

## I. Introducción

La contaminación global es uno de los mayores retos ambientales actuales, en gran parte es ocasionada por el uso intensivo de los combustibles fósiles como el petróleo, gas natural y el carbón. Aunque estas fuentes de energía son abundantes, su uso no es sostenible y se continuaran usando hasta su agotamiento. Una solución al problema sería sustituirlos por otro tipo de energía como las renovables. Sin embargo, las energías renovables actuales enfrentan desafíos significativos, altos costos de implementación y una capacidad de generación de energía que aun no alcanza la eficiencia de los combustibles fósiles. Por ello, es crucial encontrar formas que incrementen la eficiencia en la producción de energía limpia, a un menor costo y que produzca una cantidad de energía igual o superior de lo que actualmente se utiliza globalmente. Con esto se busca producir de una manera eficiente las energías verdes que en un futuro van a sustituir los combustibles fósiles. De éstas, la energía solar es la más atractiva porque el sol proporciona energía gratuita, renovable, abundante y sostenible a razón de  $1\text{kW}/\text{m}^2$  [13],[19]. Una forma atractiva de almacenar energía solar es a través de la división fotocatalítica del agua, produciendo hidrógeno como combustible químico limpio a partir del agua por la luz solar [9],[37],[41],[40],[16].

En este complicado panorama energético, la producción de portadores de energía limpia como el hidrógeno verde es imprescindible. Entre las técnicas de producción de hidrógeno verde, la producción fotocatalítica de hidrógeno se considera el enfoque más rentable. Por lo que la producción de hidrógeno directamente a partir de  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando energía solar se considera una opción viable para una solución energética neutra en carbono. Sin embargo, la producción fotocatalítica de hidrógeno adolece de una baja eficiencia de la conversión de energía solar a hidrógeno. Por lo tanto, el desarrollo de fotocatalizadores altamente eficientes es el principal desafío.

En este sentido, consideramos que es de suma importancia proponer y encontrar materiales fotocatalíticos que puedan utilizarse en este tipo de aplicaciones como

es la generación de hidrógeno, considerado como verde; que presentan mejoras en su rendimiento como fotocatalizadores (es decir, centrándose en la utilización de la luz visible, disminuyendo la recombinación no deseada, el uso de metales más abundantes y metodologías de síntesis flexibles, etc.).

Lo que nos motivó a sintetizar una perovskita de zirconato de estroncio (como fotocatalizador) la cual fue dopada con iones de Fe (III) obtenidos a partir de nitrato de hierro. Estos materiales al ser dopados disminuyen el ancho de banda prohibida del material lo que nos permite trabajar en la región visible para hacer posible la activación por luz solar. Además, los materiales fueron decorados con NPs Au para aprovechar la resonancia de plasmones superficiales para mejorar la activación fotocatalítica. Este diseño permitió estudiar el efecto de la concentración del dopaje en la eficiencia de producción de hidrógeno mediante la fotólisis del agua.

## II. Antecedentes

El consumo mundial de energía hacia el año del 2020 tenía al petróleo como su fuente principal de energía además del carbón, gas natural y en algunas partes del mundo la energía nuclear. Lo que se ha observado es que este consumo dado por el aumento de la población mundial, la economía y la rápida urbanización ha ido incrementando a lo largo del tiempo y se ha presentado como una problemática actual<sup>34</sup>. A través de la quema de combustibles fósiles que es una de las mayores fuentes de contaminación que contribuyen al cambio climático con los billones de toneladas de emisiones de dióxido de carbono además de otros gases invernadero, esto tiene un impacto en la superficie de la Tierra haciendo que haya un aumento global de temperatura <sup>[28]</sup>.

Una de las soluciones a este problema es que se debe limitar el calentamiento global ya que esto podría tener consecuencias catastróficas. Para limitar este problema se ha tenido la iniciativa de sustituir estos combustibles fósiles por otros recursos generados por las energías renovables que son limpias, el problema de estos recursos es que son muy intermitentes, por ejemplo, la energía eólica necesita de aire para producir energía, la energía solar requiere de la radiación solar pero no recibe la misma cantidad de energía cuando el día esta nublado y la energía geotérmica aunque se considera renovable, tarda años en regenerarse además de que hay muy pocos lugares donde se puede conseguir.

Algunos de estos recursos tampoco son obtenidos por métodos limpios. La necesidad de introducir un proceso que sea cien por ciento basado en energías renovables necesita de un sistema de almacenamiento a una mayor escala además de un balance entre la demanda y el suministro. Para esto se contempló el átomo de hidrógeno, el cual es uno de los elementos más abundantes y ligeros que se encuentra principalmente en el agua y los compuestos orgánicos. La importancia de su obtención radica en que el hidrógeno es un producto con un valor alto dado que contiene una mayor densidad energética comparado con otros combustibles fósiles. Se sabe que el 95% del hidrógeno producido es aprovechado por el sector industrial,

de ahí el 48% proviene de gas natural, el 30% viene del petróleo y el 18% del carbón [12].

## **II.I Hidrógeno**

El hidrógeno es un elemento que se encuentra de manera abundante y en diferentes sustancias de la naturaleza. Existen diversos métodos para producirlo de una manera que tenga nulo o casi nulo impacto ambiental. Las fuentes de energía con las que se puede generar hidrógeno son usando métodos térmicos, eléctricos, fotónicos y bioquímicos [11].

El hidrógeno está presente de forma natural en compuestos como el agua y los hidrocarburos además de ser producido por combustibles fósiles, energías renovables, electrólisis del agua, reformado de gas natural, gasificación del carbón y por biomasa. Este elemento ofrece varios beneficios como portador de energía limpia y ofrece soluciones efectivas como la de reducir emisiones y garantizar la seguridad del suministro energético. El hidrógeno no solo es una fuente de energía sino un portador, similar a la electricidad por lo que lo convierte en un elemento clave para el desarrollo de tecnologías de almacenamiento energético [6].

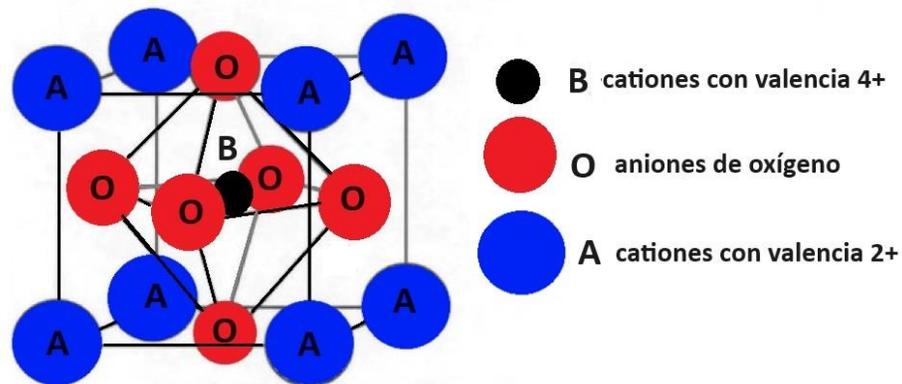
Los sistemas de almacenamiento de energía basados en hidrógenos (HydESS) se están considerando una solución rentable para el almacenamiento de energías renovables a una mayor escala. Estos sistemas destacan por su capacidad para almacenar grandes cantidades de hidrógeno, de él cual puede ser transportado por largas distancias y extraído mediante energía eléctrica, fotónica, bioenergética y distintas combinaciones de estas. Sin embargo, las distintas formas de obtener hidrógeno son reacciones de alto costo, por lo que el uso de catalizadores resulta esencial, ya que estos facilitan el proceso y aumentan la eficiencia en su producción [10].

## **II.II Materiales tipo perovskita**

Existen diversos procesos donde se utilizan catalizadores, como los basados en metales nobles, sin embargo, su alto costo y limitada disponibilidad dificultan su uso

a gran escala. Otro tipo de catalizadores son aquellos donde se usa níquel ya que es más barato, muestra una buena actividad catalítica y, en general, es un buen candidato. No obstante, su principal desventaja de estos es su susceptibilidad a una rápida desactivación catalítica por la formación de depósitos de carbono. Por todas estas razones, los materiales basados en perovskitas han cobrado interés, ya que su estructura única ha demostrado aplicaciones prometedoras en distintas áreas como catalizadores o precursores a los catalizadores [8].

Las perovskitas son materiales semiconductores que tienen propiedades fisicoquímicas específicas desde un punto de vista electrónico, donde su estructura es  $ABO_3$  (Figura 1), A y B pudiendo ser un amplio rango de elementos metálicos que pueden producir efectos sinérgicos como vacancias de oxígeno y distintas propiedades redox [7].



*Figura 1 Estructura geométrica de las perovskitas  $ABO_3$  dibujada estableciendo los cationes A como vértices de la celda de Bravais, mostrando el octaedro  $BO_6$  ubicado en el cubo del catión A. Adaptación de [43].*

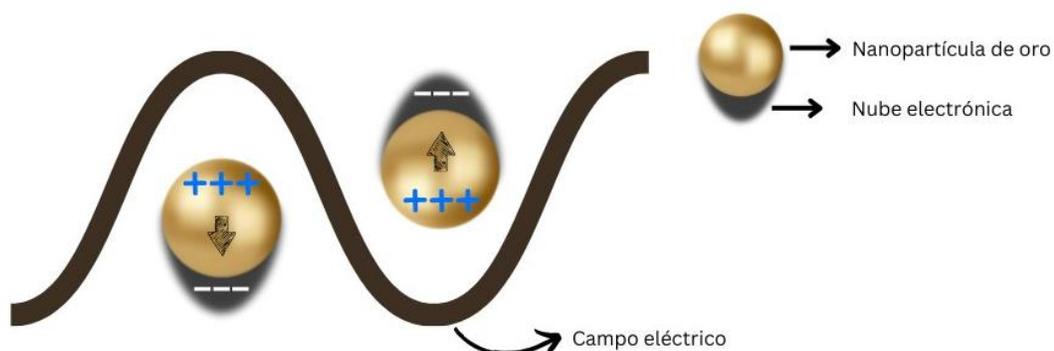
La posición del ancho de banda en los materiales tipo perovskita, relacionada con los potenciales de oxidación y reducción, puede variar dependiendo de los elementos A y B que conforman su estructura. Así mismo, se ha reportado que el dopaje de estos materiales tipo perovskita puede disminuir el coeficiente de expansión térmica, lo cual es útil en aplicaciones que manejan temperaturas altas. Por otro lado, el dopaje en este tipo de materiales permite personalizar sus

propiedades para diversas aplicaciones y también puede mostrar efectos favorables en aplicaciones a temperaturas bajas como la reacción de separación de agua, mejorando tanto actividad catalítica como la estabilidad del material [22].

### **II.III Nanopartículas de oro**

Otro enfoque para mejorar la eficiencia de los materiales tipo perovskita es la incorporación de nanoestructuras plasmónicas. Estas nanoestructuras metálicas, al reaccionar a la excitación fotónica, intensifican el campo electromagnético cerca de la superficie, lo que aumenta la absorción óptica de la capa fotoactiva. En particular, la incorporación de nanopartículas de oro se utiliza para accionar un efecto llamado la resonancia del plasmón superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés), mostrado en la figura 2. Este efecto mejora significativamente el rendimiento del material al ser irradiada con luz solar [24].

Dos parámetros clave que se deben tomar en cuenta son el tamaño y la forma de las partículas, ya que estos controlan la mayoría de las características fisicoquímicas del material. Cuando se emplean nanopartículas de tamaño nanométrico, se obtiene una gran área superficial, lo que mejora diversas propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, los cuales son responsables de inducir la actividad catalítica. Razón por la cual, el uso de nanopartículas de oro ha atraído una amplia atención. Las propiedades de superficie plasmónicas (SPR) dependen del tamaño de partícula, su estructura y su comportamiento optoelectrónico [24].



*Figura 2 Diagrama ilustrando la resonancia del plasmón superficial localizada. Adaptación de [45].*

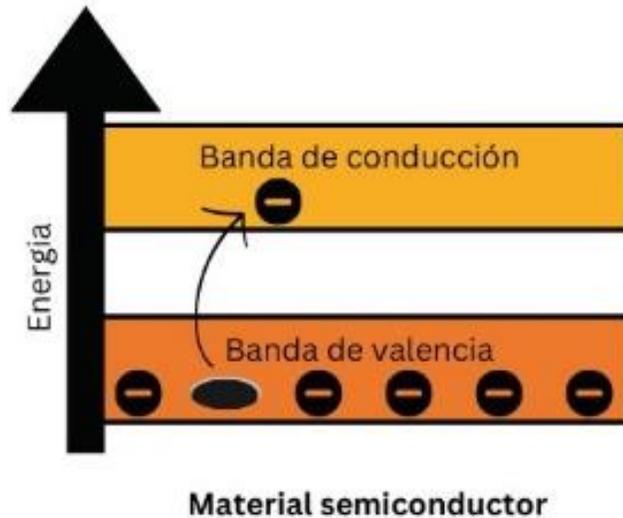
En el caso de LSPR, el patrón de oscilación se distribuye por todo el volumen de la partícula metálica. Solo luz cuya frecuencia coincide con la resonancia de dicha oscilación puede excitar el plasmon superficial localizado. Como resultado, el campo electromagnético cerca de la superficie de la partícula aumenta. Esto supera el límite de resolución de la óptica de campo lejano, lo que permite la localización de la luz en escala nanométrico [2].

#### **II.IV Fotocatálisis**

Este término se refiere a la activación de un material catalítico por efecto de exposición a radiación lumínica. Este proceso promueve la reacción química de interés al cubrir su requisito energético de la misma con un abatimiento promovido por el catalizador y la energía luminosa.

Los semiconductores tienen la capacidad de conducir electricidad a temperatura ambiente. Cuando un fotocatalizador es irradiado con una longitud de onda específica, ya sea en el rango ultravioleta (UV) o visible, la energía de los fotones es absorbida por un electrón de la banda de valencia, el cual es excitado a la banda de conducción generando un par electrón-hueco (figura 3). La generación del par electrón-hueco es el elemento central del proceso fotocatalítico, ya que transforma

la energía luminosa en energía química utilizable, permitiendo reacciones que de otro modo serían difíciles o imposibles bajo condiciones normales <sup>[4]</sup>.



*Figura 3 Diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción conocido como el ancho de banda para un material semiconductor. Adaptación de <sup>[4]</sup>*

## **II.V Potenciales de reducción**

Los óxidos semiconductores han mostrado un buen desempeño en procesos fotocatalíticos, a través de la modificación de sus propiedades moldeando su diseño cristalino y con ello su estructura de bandas. Estas modificaciones permiten alcanzar el potencial requerido para poder llevar a cabo realizar la reacción de la separación del agua <sup>[33]</sup>.

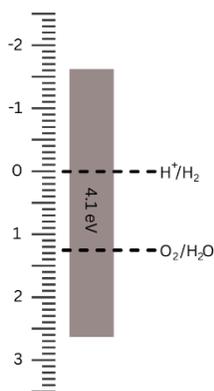


Figura 4 Diagrama de bandas para el zirconato de estroncio. Imagen adaptada de [33]

Usualmente en el caso de la perovskita de zirconato de estroncio y otros óxidos metálicos presentan anchos de banda muy grandes, por lo que solo pueden ser activados bajo la luz ultravioleta. Actualmente, la investigación se centra en desarrollar fotocatalizadores que puedan utilizar la luz visible, y que tengan la estructura de banda adecuada para llevar a cabo la reacción de la separación del agua<sup>42</sup>. En otros términos, esto implica que el material debe ser capaz de absorber luz con una energía igual o superior al ancho de banda, lo que permite la generación de pares electrón-hueco [33].

## II.VI Unión Schottky

La barrera de Schottky es una barrera de energía que se forma en la interfaz entre un metal y un semiconductor, cuando estos se ponen en contacto. La barrera de Schottky se forma debido a la diferencia en sus funciones de trabajo y a la alineación de sus niveles de energía al alcanzar el equilibrio térmico. Esta barrera, cuyo tamaño depende de la diferencia entre la función de trabajo del metal ( $\Phi_M$ ) y la afinidad electrónica del semiconductor ( $X_S$ ), regula el flujo de electrones entre ambos materiales. En el semiconductor, se crea una región de depleción cerca de la interfaz, donde los portadores de carga móviles (electrones en un tipo n o huecos en un tipo p) han sido desplazados hacia el metal. Esto deja una zona cargada con iones inmóviles, lo que genera un campo eléctrico interno que ayuda a separar

cargas (pares electrón-hueco) y estabiliza el sistema, lo cual lo hace de vital para una operación exitosa de un dispositivo semiconductor.

A continuación, se presenta un esquema en la Figura 5, en donde La barrera de Schottky en una interfaz metal-semiconductor tipo n surge debido a la diferencia en las funciones de trabajo del metal ( $\Phi_M$ ) y la afinidad electrónica del semiconductor ( $X_S$ ), lo que genera una región de depleción en el semiconductor. Esta región se forma cuando los electrones fluyen del semiconductor hacia el metal para alinear los niveles de Fermi ( $E_f$ ), dejando una zona cargada positivamente por iones donadores fijos. La altura de la barrera ( $\Phi_B$ ) está dada por  $(\Phi_M - X_S)$  y actúa como un obstáculo para el flujo de electrones del semiconductor al metal. En la región de depleción, las bandas de conducción ( $E_C$ ) y de valencia ( $E_V$ ) se curvan debido al campo eléctrico interno, que estabiliza el equilibrio eléctrico [21]. Cabe mencionar que en nuestro caso la perovskita SrZrO<sub>3</sub> es un semiconductor tipo n.

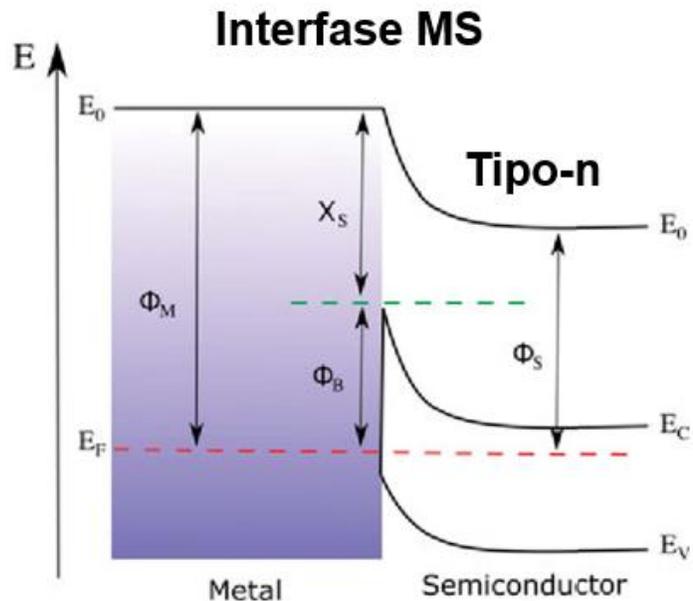
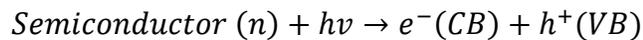


Figura 5 Representación esquemática de la barrera de Schottky en una interfaz metal-semiconductor tipo-n. Se muestra la relación entre  $\Phi_M$ ,  $X_S$  y  $\Phi_B$ . El nivel de fermi  $E_f$ , esta alineado en toda la interfaz en equilibrio térmico<sup>21</sup>.

## II.VII Reacciones involucradas en el proceso fotocatalítico

### 1) Generación del par electrón-hueco

Cuando el semiconductor absorbe luz con energía igual o mayor al ancho de banda prohibido ( $E_g$ ), se general pares electrón-hueco:



Donde:

$e^-$ : Son los electrones en la banda de conducción (CB)

$h^+$ : Son los huecos en la banda de valencia (VB)

### 2) Transporte de carga

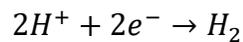
La presencia de nanopartículas metálicas en la superficie del semiconductor mejora la separación del par electrón-hueco:

- Electrones ( $e^-$ ) : Migran hacia las nanopartículas metálicas, que actúan como trampas para reducir la recombinación.
- Huecos ( $h^+$ ) : Permanecen en la banda de valencia del semiconductor y participan en reacciones de oxidación.

### 3) Reacciones Redox para la división del agua

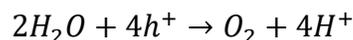
#### a) Reacción de reducción en las nanopartículas metálicas ( $e^-$ )

En la superficie metálica, los electrones en la banda de conducción del semiconductor reducen protones para generar hidrógeno molecular ( $H_2$ ):



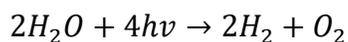
#### b) Reacción de oxidación en el semiconductor ( $h^+$ )

Los huecos en la banda de valencia oxidan agua para generar oxígeno molecular ( $O_2$ ) y protones ( $H^+$ ):



#### 4) Reacciones globales

El proceso de total de división de agua combina estas reacciones de reducción y oxidación lo que nos da la reacción global:



En esta parte ( $hv$ ) representa los fotones que hacen que se generen los pares electrón-hueco en el semiconductor.

De acuerdo con toda la información recabada en esta investigación se planteo un estudio de semiconductores tipo perovskita, en este caso del zirconato de estroncio el cual fue dopado con iones de hierro (III) en tres diferentes porcentajes en masa, 0.03, 0.125 y 0.25%. A continuación, se presenta el planteamiento de este estudio, así como los resultados obtenidos.

### III. Hipótesis

La decoración de la superficie de los fotocatalizadores (las perovskitas  $SrZrO_3$  y  $SrFe_xZr_{x-1}O_3$ ) con nanopartículas de oro facilitará la división fotocatalítica del agua bajo radiación solar para la producción de hidrógeno, como respuesta de un efecto sinérgico entre la disminución de la brecha energética del fotocatalizador y el plasmón superficial generado por las nanopartículas de oro.

### IV. Objetivos

#### Objetivo general

Desarrollar fotocatalizadores plasmónicos con alta actividad y estabilidad para la producción de hidrógeno mediante la fotólisis de la molécula del agua en presencia de radiación ultravioleta y visible.

#### Objetivos específicos

1. Desarrollar la metodología experimental para la preparación de la perovskita de zirconato de estroncio ( $SrZrO_3$ , fotocatalizador) y el dopado con iones de hierro (III) ( $SrFe_xZr_{x-1}O_3$ ).

2. Aplicar la metodología experimental para el decorado de los fotocatalizadores de  $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{SrFe}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_3$  con nanopartículas de oro.
3. Determinar las propiedades ópticas, electrónicas, estructurales, morfológicas y de tamaño de partícula de los fotocatalizadores ( $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrFe}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_3$ ) y de los fotocatalizadores plasmónicos ( $\text{SrZrO}_3\text{-NPsAu}$  y  $\text{SrFe}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_3\text{-NPsAu}$ ).
4. Evaluar la producción de hidrógeno de los sistemas fotocatalíticos mediante la fotólisis de la molécula del agua utilizando radiación ultravioleta y visible.
5. Establecer una relación entre las propiedades fotoelectrónicas de los fotocatalizadores (en cuanto a sus relaciones estequiométricas) y su comportamiento fotocatalítico.

## **V. Metodología**

### ***V.1 Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio***

La perovskita fue obtenida por el método de sol-gel por citratos metálicos, para lo cual, se preparó una solución en un vaso de precipitado donde se adicionaron 80 Milimoles (mmol) de etilenglicol (EG) (99.8%, Aldrich), se añadieron 2 mmol de Isopropoxido de Zirconio (99.99%, Aldrich), esto se dejó en agitación constante y a temperatura ambiente. Entonces, se adicionaron 2 mmol de nitrato de estroncio (99%, Aldrich), obteniendo una solución de color amarilla y se dejó agitando constantemente por una hora. Posteriormente se adicionaron 20 mmol de ácido cítrico (99.5%, Aldrich) bajo agitación constante aumentando la temperatura a 50°C por una hora, al término de la hora se elevó la temperatura a 120°C por 24 horas. Para finalizar se calcinó en una mufla usando los parámetros de 450°C por 8 horas para que se pudiera obtener la fase precursora y finalmente se calcinó a 610°C por otras 8 horas para la obtención de la fase cristalina.

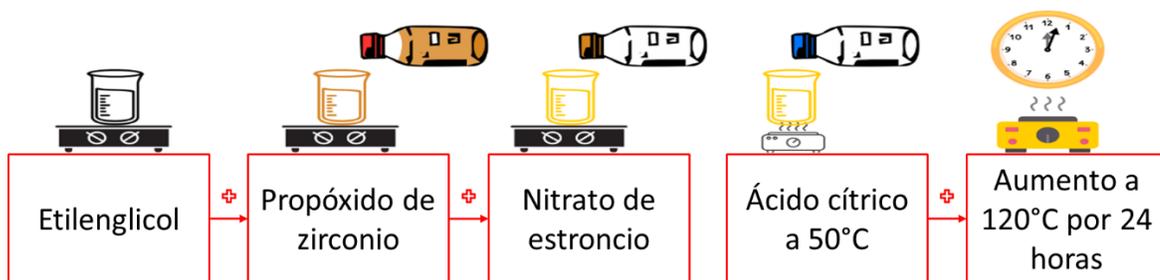


Figura 6 Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio.

### V.II Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio dopado con hierro (III)

Se incorporaron los iones de hierro (III) de la misma manera que la síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio anterior, la única diferencia es que al momento de añadir los 2 mmol de nitrato de estroncio (99%, Aldrich) también se agregaron las relaciones molares de nitrato de hierro noahidratado (99%, Aldrich) para realizar el dopado al 0.03, 0.125 y 0.25% en masa. El secado y calcinado se realizó igual que la primera parte de 450°C por 8 horas para que se pudiera obtener la fase precursora y se llevó a 610°C por otras 8 horas para la obtención de la fase cristalina.

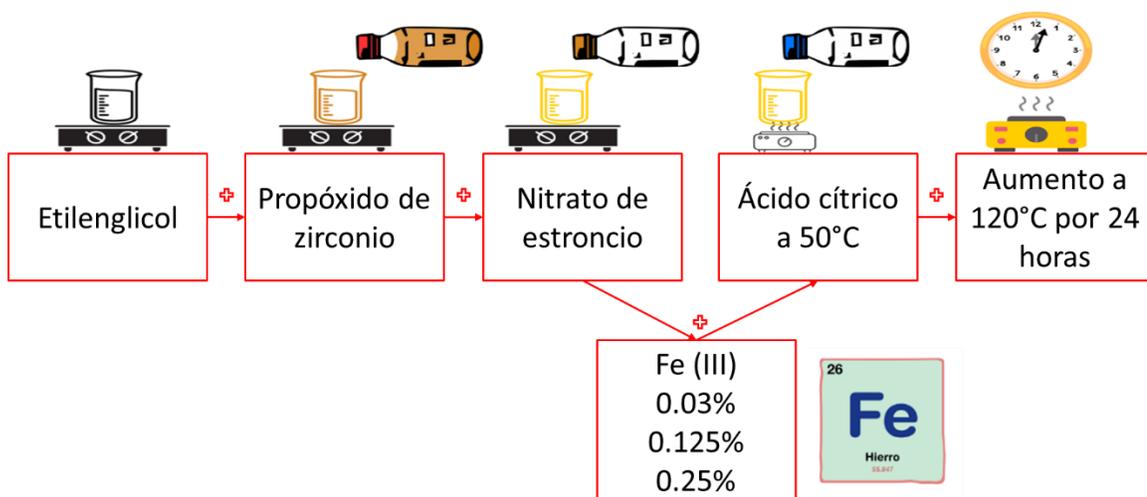


Figura 7 Síntesis de la perovskita de zirconato de estroncio dopado con Fe (III).

### V.III Decorado con nanopartículas de oro de las perovskitas de zirconato de estroncio puro y dopada con hierro (III)

El decorado se realizó por el método de depósito-precipitación, donde se utilizó  $\text{HAuCl}_4$  (98%, Aldrich) como la principal fuente de oro. El pH de la solución que inicialmente era de 2 se incrementó a un pH de 11 usando una solución de hidróxido de sodio 0.1M y de esta manera promover la interacción química entre las nanopartículas de oro y la superficie de los fotocatalizadores. Cuando ya se obtuvo la solución de oro con un pH de 11 se añadió el fotocatalizador y se mantuvo bajo agitación constante por 1 hora a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  evitando la variación de esta. Al termino de esto se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró, se dejó secar a temperatura ambiente y se secó a  $110^\circ\text{C}$  por 18 horas para eliminar cualquier rastro de humedad que haya quedado.

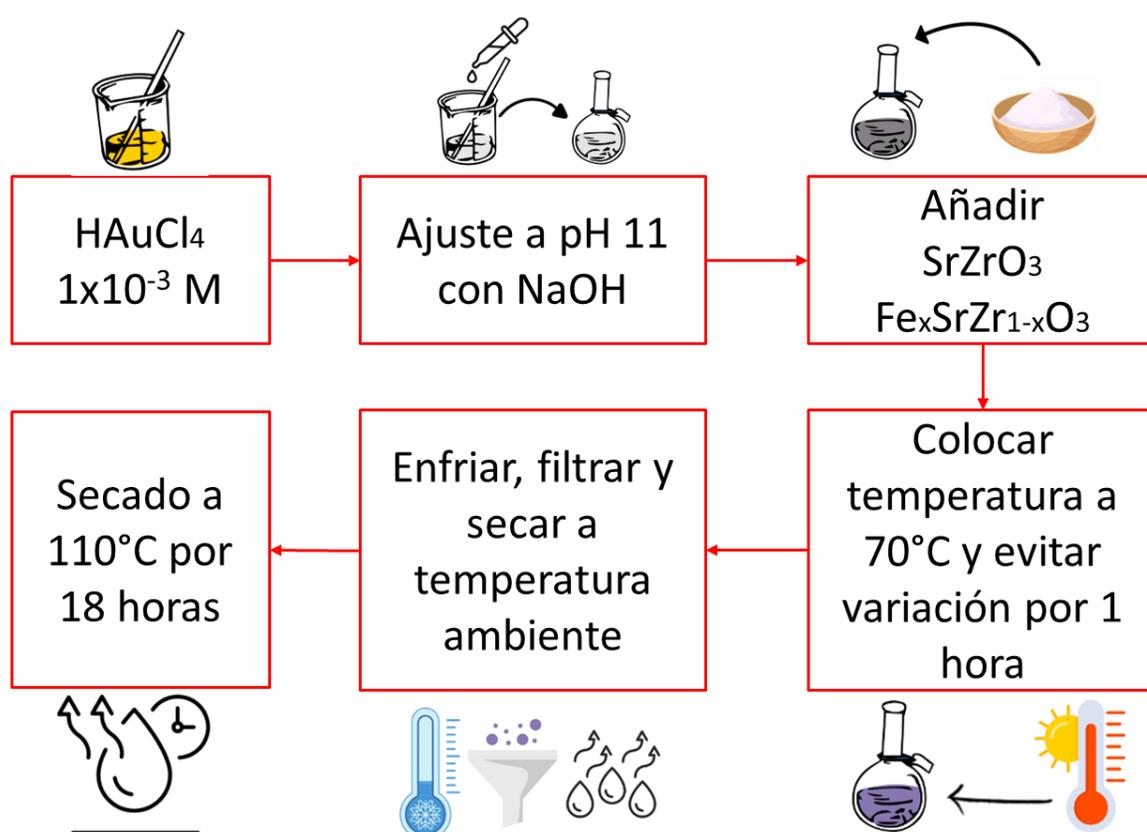


Figura 8 Metodología para la decoración de las perovskitas con nanopartículas de oro.

## **VI. Caracterización de los materiales**

### **VI.I Determinación de las propiedades estructurales y de tamaño de cristalito**

Para la caracterización de los diferentes materiales se utilizaron distintas técnicas, una de ellas para determinar si el material obtenido realmente era el que se deseaba obtener. Para esto una de las técnicas fue la de difracción de rayos x, donde se buscaba obtener las difracciones características del material de acuerdo con los índices de Miller para identificar su fase cristalina. Además, usando las difracciones características se puede determinar el tamaño de cristalito en los diferentes materiales. Para estos análisis se utilizó un difractómetro Ultima IV de Rigaku modelo D8 Advance de la marca Bruker cpm radiación de Cu  $K\alpha_1$  (0.154 nm)

Otra técnica complementaria para la caracterización de los materiales es a través de la espectroscopia micro Raman. Esta nos permite observar los modos vibracionales de las interacciones moleculares de los materiales, así como una información detallada sobre la estructura cristalina, la composición química y los defectos, complementando los resultados obtenidos mediante la difracción de rayos x, y de esta manera comprobar la presencia de un mismo tipo de material en cuanto a su composición y fase cristalina. Estos análisis se realizaron utilizando un microespectrómetro comercial modelo DILOR LABRAM con un láser He-Ne de 20nW, con un rango de emisión de 638.2 nm y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc., modelo SuperNotch-Plus.

### **VI.II Determinación de absorbancia del material y de su ancho de banda**

Esto se determina a través de la espectroscopia por reflectancia difusa en el rango de UV-Vis que nos da resultados de absorbancia para cada material. Esta técnica se utiliza también para la determinación del ancho de banda de estos materiales usando la absorbancia con ecuaciones del método de Kubelka-Munk que se usa cuando los materiales se encuentran en forma de polvos. Para estos análisis se

utilizó un espectrómetro CARY 5000 de la marca VARIAN. Los materiales sintetizados se analizaron en el rango de 200-700 nm a temperatura ambiente.

### ***VI.III Determinación de propiedades ópticas y morfológicas***

Dos técnicas que se emplean para la determinación de la morfología, tamaño y distribución de las partículas de un material son la microscopia electrónica de barrido (SEM y STEM) y la microscopia electrónica de transmisión (TEM). Para estos análisis, se utilizó el microscopio de barrido HITACHI SU8200 y para las micrográficas TEM de los diferentes materiales se utilizó un microscopio JEM-1010 de la marca JEOL, operado a un voltaje de aceleración de 80 kV. Algunas de las muestras se montaron en cilindros de cobre y algunas otras en rejillas.

### ***VI.IV Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno***

Se realizó una prueba fotocatalítica en la producción de hidrógeno, utilizando la fotólisis del agua como referencia. Se utilizó un foto-reactor continuo con seguimiento por cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica. Se utilizó luz ultravioleta en el rango de los 254 nm.

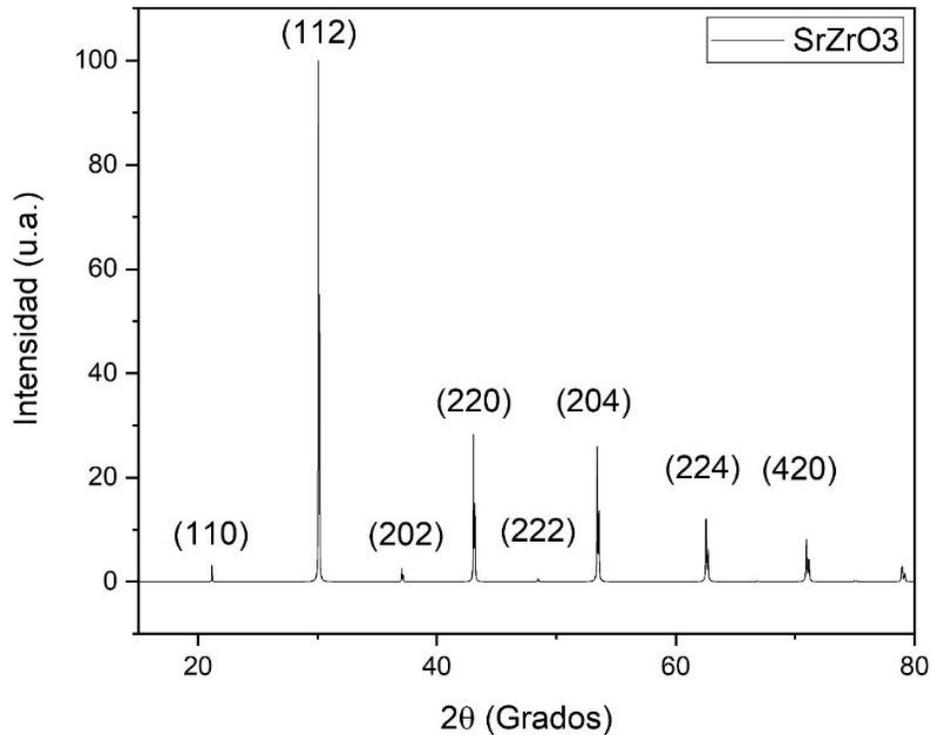
## **VII. Resultados y discusión**

### ***VII.I Resultados de difracción de rayos X (XRD)***

La difracción de rayos x nos permite determinar diferentes fases cristalinas de los materiales. En la Figura 10 se presentan los difractogramas de los fotocatalizadores ( $\text{SrZrO}_3$  pura y dopada  $\text{SrZr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ). La fase obtenida para la perovskita pura  $\text{SrZrO}_3$  concuerda con la estructura ortorrómbica que se puede tener de una base de datos Materials Project (<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1080575?formula=SrZrO3#summary>) (Figura 9). Otra forma de obtener la fase es

con el factor de tolerancia de Goldschmidt que para el zirconato de estroncio tiene un valor de 0.81 que corresponde a la estructura ortorrómbica [27],[20].

Como se puede observar en la figura 9, a medida que se aumenta el dopaje con hierro, la intensidad de las reflexiones disminuye en intensidad, lo que significa que el material pierde cristalinidad [20], sin modificar la estructura cristalina del SrZrO<sub>3</sub>.



*Figura 9 Difractograma obtenido de la base de datos de Materials Project.*

Los difractogramas de los fotocatalizadores plasmónicos (Au/SrZrO<sub>3</sub> y Au/SrZr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>) que se muestran en la Figura 11, indican que la incorporación de las NPs Au no modifica a la estructura cristalina de la perovskita pura de SrZrO<sub>3</sub> ni a las que contienen Fe (III).

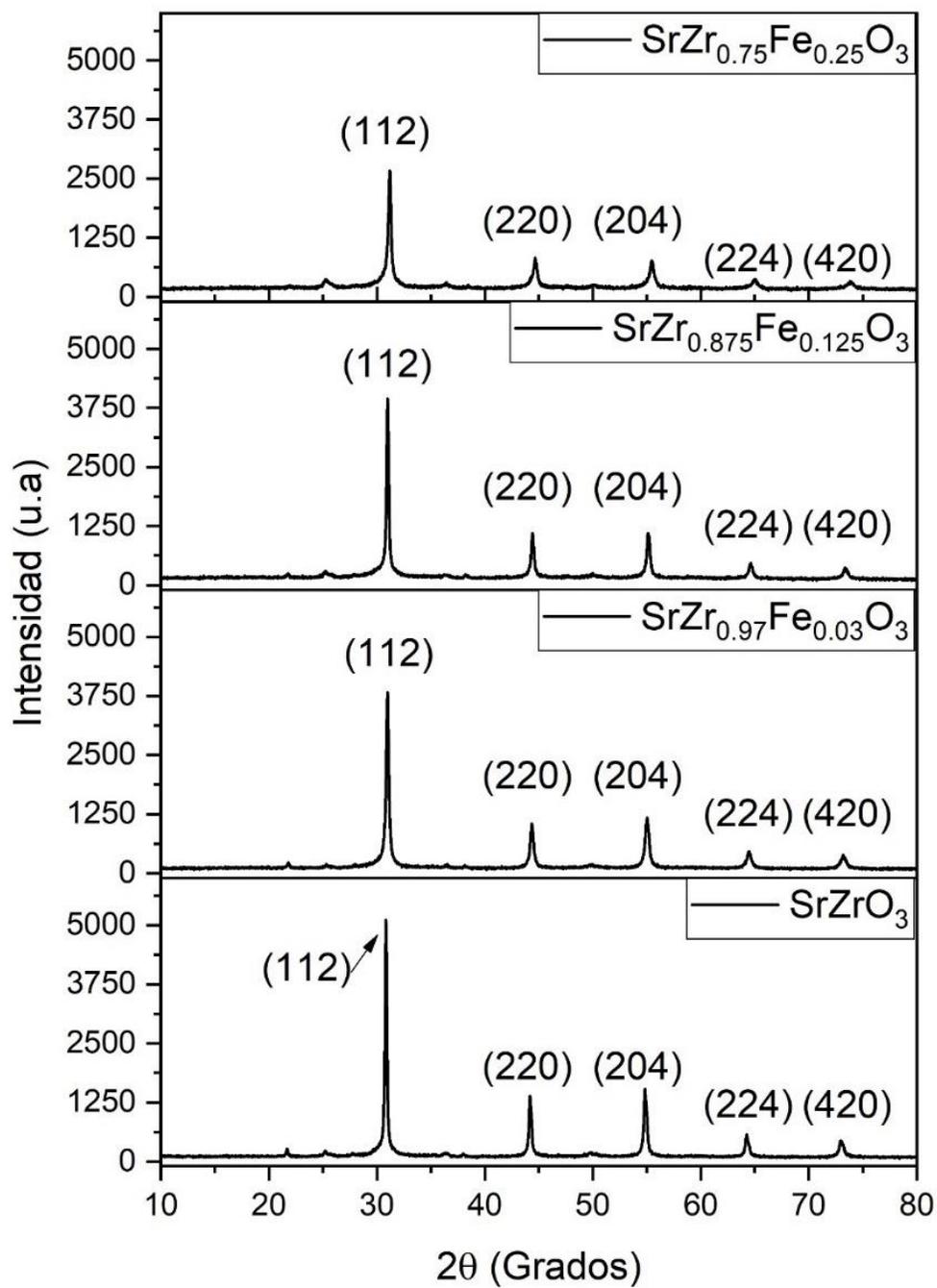
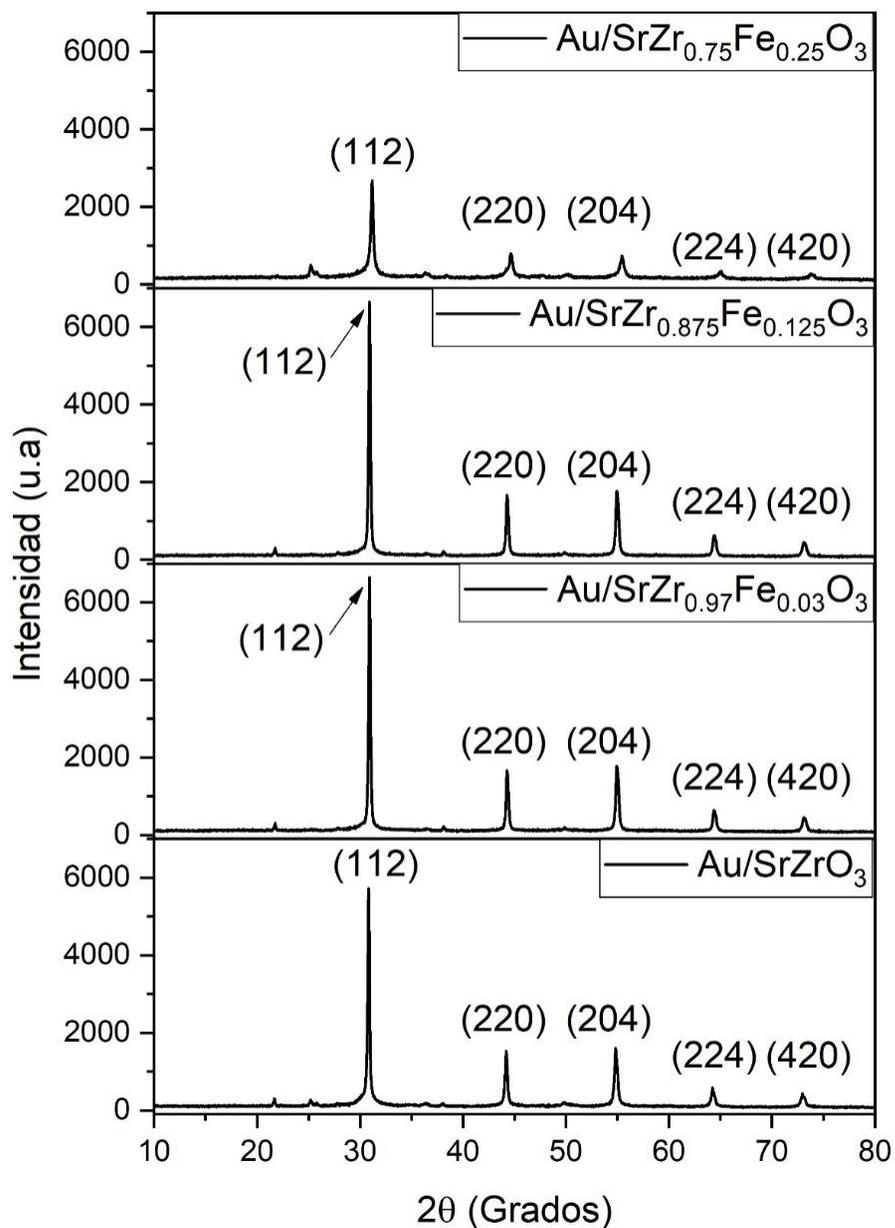


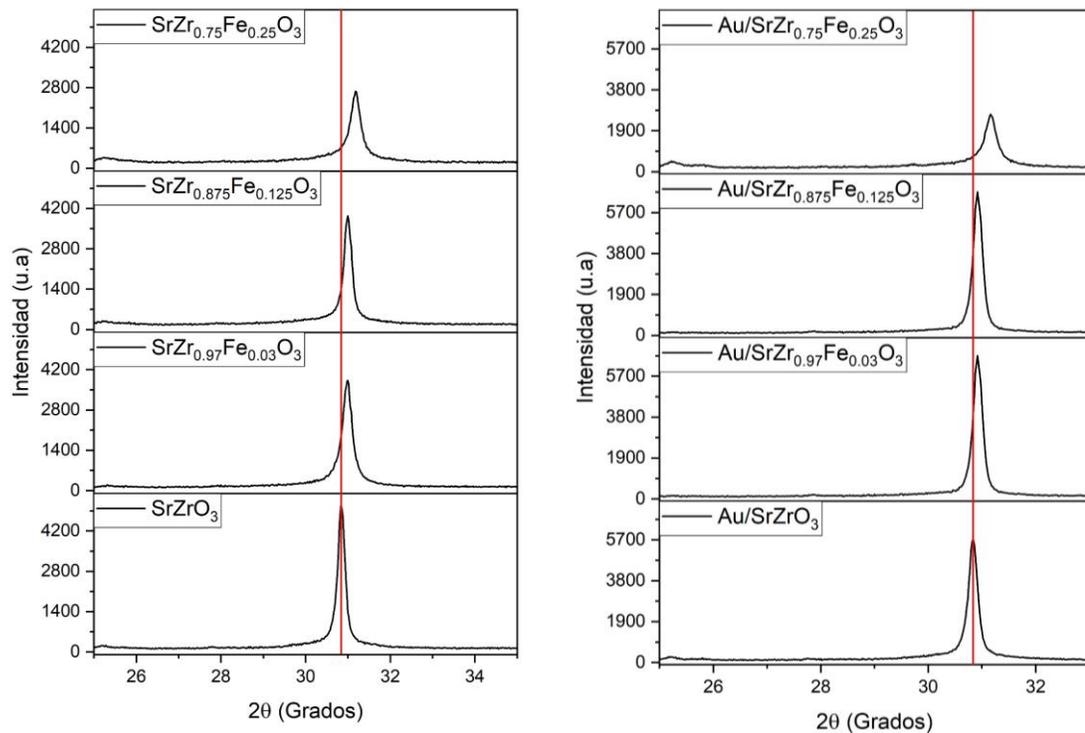
Figura 10 Difractogramas de los materiales sin decorado de oro con las difracciones características



*Figura 11 Difractogramas de los materiales con decorado de oro con las difracciones características*

Con los resultados obtenidos del análisis de XRD presentados en los difractogramas de las Figuras 9, 10 y 11, y utilizando el método de Williamson-Hall, se logró determinar el tamaño de los cristalitas en los materiales, los cuales se presentan en la **Tabla 1**. Para lo cual, se tomaron en cuenta las difracciones con mayor intensidad

en  $2\theta$  y que serían las difracciones de la Figura 7 en 30 (112), 44 (220), 54 (204), 64 (224) y 72 (420). Analizando la Tabla 1, se puede ver que el tamaño de cristalito disminuye conforme aumenta la concentración de Fe (III) en el material. Los valores obtenidos para los materiales dopados con Fe (III) disminuyen más drásticamente con respecto a los materiales que han sido decorados con nanopartículas de oro, pero la tendencia en la misma a disminuir el tamaño del cristalito cuando el Fe (III) ha sido sustituido en la red cristalina.



*Figura 12 Desplazamiento comparativo de la perovskita de zirconato de estroncio pura contra dopajes con hierro de 0.03, 0.125, 0.25 % en peso (imagen a la izquierda) además de este mismo con la decoración de oro (imagen a la derecha).*

En la Figura 12 se muestra un desplazamiento a la derecha con la incorporación de los iones de Fe (III), mostrando el mismo comportamiento para los materiales decorados con nanopartículas de oro. El desplazamiento a la derecha de las difracciones de Bragg nos indica que hay una compresión en la red cristalina del material. La figura 12 también nos permite observar una disminución de las intensidades de las difracciones en los materiales dopados con Fe (III), la cual se

puede atribuir a una pérdida de cristalinidad del material, esto se puede relacionar con la disminución del tamaño de cristalito (Figuras 10 y 11) [23].

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
$SrZrO_3$	108.4	$Au/SrZrO_3$	137.5
$SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	59.9	$Au/SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	136.3
$SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	56	$Au/SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	116.7
$SrZr_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	57.4	$Au/SrZr_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	48.2

Otro parámetro que se puede determinar por la difracción de rayos x es el volumen de celda, los cuales fueron obtenidos para cada muestra por el tratamiento de los datos y que se muestran en la **Tabla 2**. Para el análisis de datos se utilizó la difracción más alta que se puede observar en la Figura 10 en  $2\theta$  (grados) = 30 (112) y que es de  $299.3275 \text{ \AA}^3$ , cercano a los obtenidos experimentalmente de la Figura 10 con una diferencia que se podría deber al método de síntesis y al porcentaje de dopaje en el caso de los materiales con diferentes concentraciones de Fe (III) [14]. El volumen de la celda disminuye (Tabla 2) a medida que aumenta el dopaje, lo cual es causado por la sustitución de los iones de Zr (4+) por los de Fe (III) [36]. El zirconio tiene un radio iónico de  $0.72 \text{ \AA}$  y el de hierro es de  $0.64 \text{ \AA}$ , lo que significa que existe una compresión en la celda y que queda comprobado con el desplazamiento de las difracciones en  $2\theta$  hacia la derecha en la Figura 12.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
Teórico	4.6381	6.9571	9.2762	299.3275
$SrZrO_3$	4.5279	6.7919	9.0559	278.5095
$SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	4.508	6.762	9.016	274.843
$SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	4.5066	6.7599	9.0132	274.5836

$SrZr_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	4.4812	6.7218	8.9624	269.9712
$Au/SrZrO_3$	4.5308	6.7962	9.0617	279.0387
$Au/SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	4.5179	6.7769	9.0359	276.668
$Au/SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	4.5165	6.7748	9.0331	276.4063
$Au/SrZr_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	4.484	6.726	8.9681	270.4784

## VII.II **Resultados de espectroscopía micro Raman**

La microscopia Raman se utilizó para la caracterización de las diferentes muestras, ya que nos ayuda a identificar señales características de un material, las cuales se asocian con los modos vibracionales específicas de los enlaces químicos presentes en la estructura del material. En la Figura 13 y 14 se puede comprobar los modos vibracionales característicos del zirconato de estroncio [36].

Dependiendo del agente dopante con el cual se sustituye el catión B (Zr 4+) se pueden modificar sus propiedades electrónicas e iónicas. En este caso, se observa una disminución de la cristalinidad con el aumento de porcentaje de hierro en la muestra. La incorporación de Fe (4+) en la celda cambia la estructura cristalina debido a los diferentes radios iónicos [20].

También se ha reportado que la presencia del Fe (4+) en la fase cristalinas de la perovskitas induce la formación de vacancias de oxígeno<sup>25</sup>, debido al requisito de la neutralidad de carga. En este caso, se observaron cambios significativos en los modos de vibración de la perovskita pura, indicando que el dopaje con Fe altera la estructura cristalina y las propiedades vibracionales del SZO, lo que puede impactar sus propiedades físicas y químicas. A continuación, se discuten algunos aspectos observados en los diferentes materiales sintetizados.

Para el caso de la perovskita pura,  $SrZrO_3$  (SZO), se detectaron 16 modos principales de los 24 posibles modos activos de Raman dentro los cuales destacan 7Ag, 5B1g, 7B2g y 5B3g. En las Figuras 11 y 12 se muestran los espectros de los diferentes materiales sintetizados, estos fueron analizados con láser color azul (455

nm), en un rango de los 0 a los en cuenta las frecuencias menores a  $900\text{ cm}^{-1}$  dado que a frecuencias mayores posteriormente existe aparecen señales de fluorescencia, lo que significa que no hay señales distinguibles. El modelado teórico del zirconato de estroncio para los modos vibracionales no ha sido determinado [36]. En el rango de frecuencias de  $200$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , se observan los modos vibracionales asociados con el estiramiento de los enlaces Zr-O, seguidos por vibraciones de flexión que afectan el ángulo de enlace O-Zr-O, presentes entre  $500$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ .

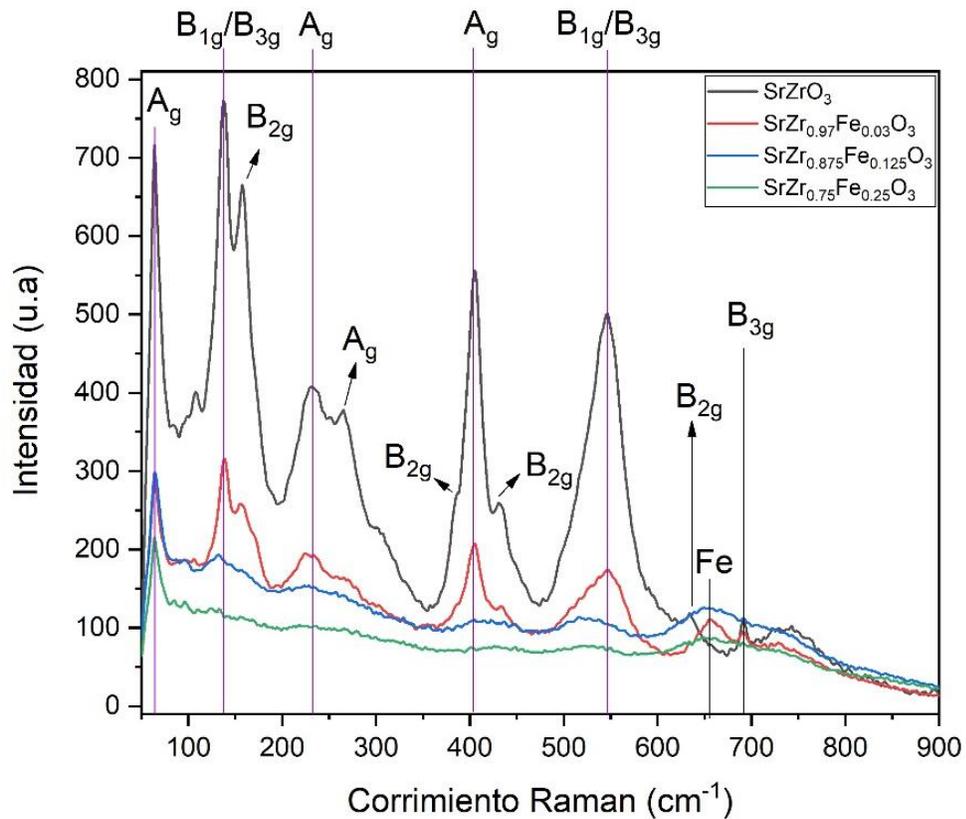


Figura 13 Gráfica comparativa de los modos vibracionales para los materiales sin decoración de oro obtenidos por espectroscopía micro raman con láser color azul (455 nm).

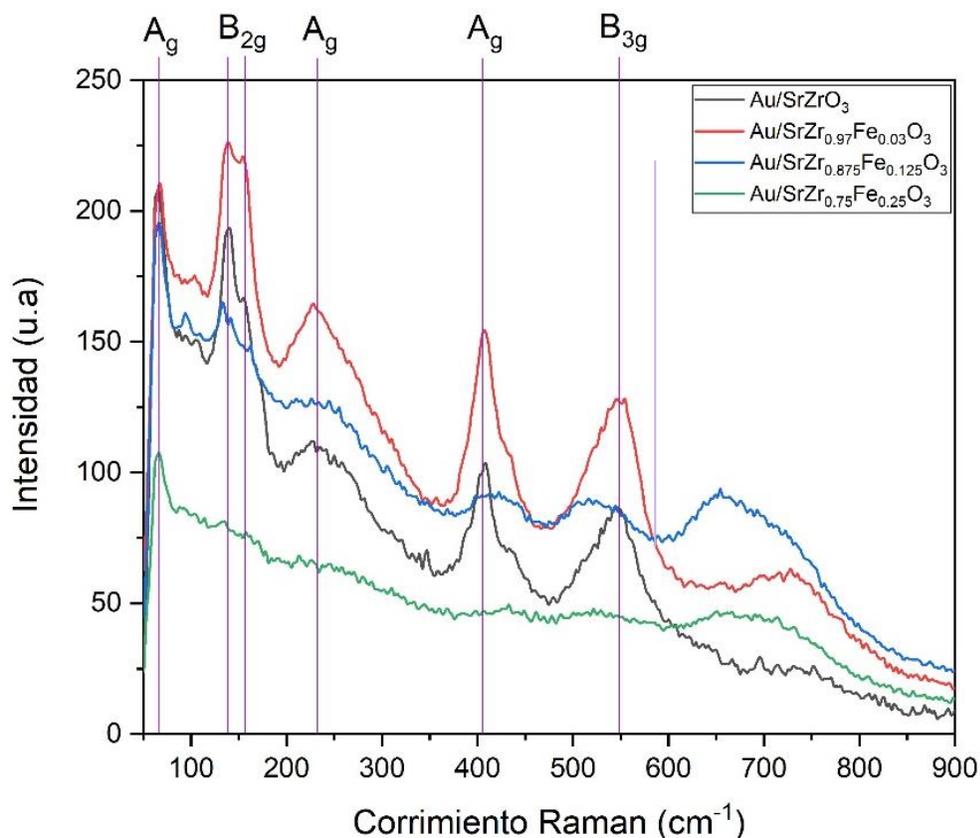


Figura 14 Gráfica comparativa de los modos vibracionales para los materiales con decoración de oro obtenidos por espectroscopía micro raman con láser color azul (455 nm)

En la tabla 3 podemos observar los modos vibracionales determinados a partir de trabajos anteriores [5],[18],[35],[36] para el caso del SZO puro. De manera general, podemos atribuir que en el rango de frecuencias de 200 a 500 cm<sup>-1</sup>, se observan los modos vibracionales asociados con el estiramiento de los enlaces Zr-O, seguidos por vibraciones de flexión que afectan el ángulo de enlace O-Zr-O, presentes entre 500 y 600 cm<sup>-1</sup>. Cabe destacar en el caso de lo reportado en la literatura, las señales características de la SZO se mantienen, aunque existen algunos corrimientos de éstas dependiendo del método de síntesis.

En el caso de los materiales dopados con hierro, aparece una nueva señal en 654.6 cm<sup>-1</sup>, la cual no ha sido identificada por otros autores; sin embargo, esa señal aparece específicamente al dopar el material con hierro. Además, en la perovskita

SZO dopada con Fe, se observa una notable disminución de los modos de vibración característicos de la perovskita pura, con la desaparición de algunas frecuencias intermedias y altas debido a la baja polarizabilidad que impide intensidades observables. Cabe hacer notar, que en el caso de la perovskita SZO dopada con Fe, se observa una disminución notable de los modos de vibración característicos de la perovskita pura, desapareciendo algunas frecuencias intermedias y altas debido a la baja polarizabilidad que impide intensidades observables, como se puede observar en la Figura 13.

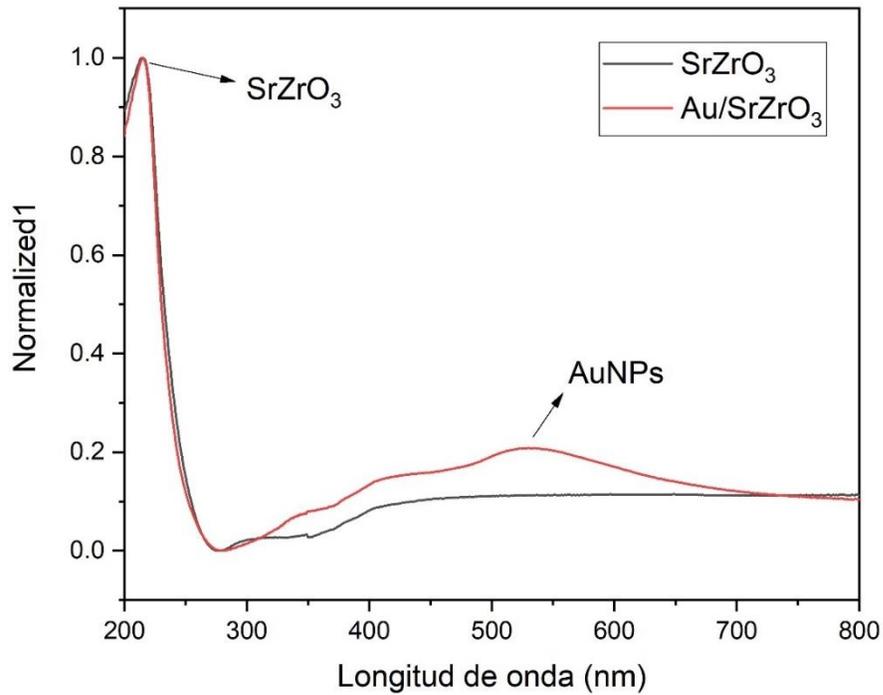
La polarizabilidad se refiere a la capacidad de la nube electrónica alrededor de un átomo o molécula para deformarse en respuesta a un campo eléctrico externo, como el campo eléctrico oscilante de la luz del láser en un experimento de espectroscopía Raman. Cuando se aplica un campo eléctrico, las cargas dentro de los átomos o moléculas (principalmente los electrones y, en menor medida, los núcleos) pueden desplazarse, creando un dipolo inducido. La facilidad con la que la nube electrónica puede deformarse (o polarizarse) determina la polarizabilidad. Si la nube electrónica no se deforma fácilmente, la interacción con el campo eléctrico del láser es menor, resultando en una menor intensidad de las señales Raman. En el caso del SZO dopado, la sustitución de átomos (como el Fe en lugar de Zr) puede alterar la distribución de electrones y, por lo tanto, la polarizabilidad.

En el caso de los materiales fotoplasmonicos que contienen nanopartículas de oro (NPsAu), como se muestra en la Figura 14, se observan algunas diferencias en comparación con el material puro  $\text{SrZrO}_3$ . En términos generales, la presencia de NPsAu en los catalizadores muestra un comportamiento similar al de los dopados sin NPsAu. Sin embargo, en la perovskita pura SZO también se observa una disminución en sus intensidades características, siendo menos drástica en aquellos que contienen hierro. Estos cambios en la posición, intensidad y ancho de las señales obtenidas indican la presencia de dopantes y defectos estructurales en la red cristalina.

Tabla 3. Posiciones de los modos vibracionales				
Corrimiento Raman ( $cm^{-1}$ )	$SrZrO_3$ <i>Au</i> / $SrZrO_3$	$SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$ <i>Au</i> / $SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	$SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$ <i>Au</i> / $SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	$SrZr_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ <i>Au</i> / $SrZr_{0.75}Fe_{0.25}O_3$
64.2	$A_g$	$A_g$	$A_g$	$A_g$
135.7	$B_{1g}$	$B_{1g}$	$B_{3g}$	$B_{3g}$
230.3	$A_g$	$A_g$	$A_g$	-
262.9	$A_g$	$A_g$	-	-
407.6	$A_g$	$A_g$	-	-
546.5	$B_{3g}$	$B_{3g}$	-	-
654.6	-	-	-	-
693.3	-	-	$B_{3g}$	-

### VII.III **Resultados de absorbancia por espectroscopia Uv-Vis**

Las bandas de absorción para cada material se obtuvieron mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis, como se muestra en las Figuras 15 y 16. En la Figura 15 se presenta las absorbancias del material puro y del decorado con oro. En este espectro se puede observar que el zirconato de estroncio puro como el decorado con NPsAu absorben en la region ultravioleta, ya que su absorción va de 200-400 nm <sup>[35]</sup>. Sin embargo, la muestra decorada con NPsAu muestra un una segunda señal en 550 nm, que se atribuye a la absorción de las nanopartículas de oro, conocido como la banda de resonancia del plasmón superficial (Figura 15) <sup>[3]</sup>.



*Figura 15 Gráfica comparativa de absorbancia para el zirconato de estroncio puro (SrZrO<sub>3</sub>) contra el zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro (Au/SrZrO<sub>3</sub>).*

En las Figuras 16-18 se grafican los espectros de UV-Vis para las muestras dopadas con hierro al 0.03% (Figura 16), al 0.125% (Figura 17) y al 0.25% (Figura 18), junto con las correspondientes muestras decoradas con NPs Au. En la Figura 16, se observa la segunda absorbancia en 550 nm, asociada a las NPs Au.

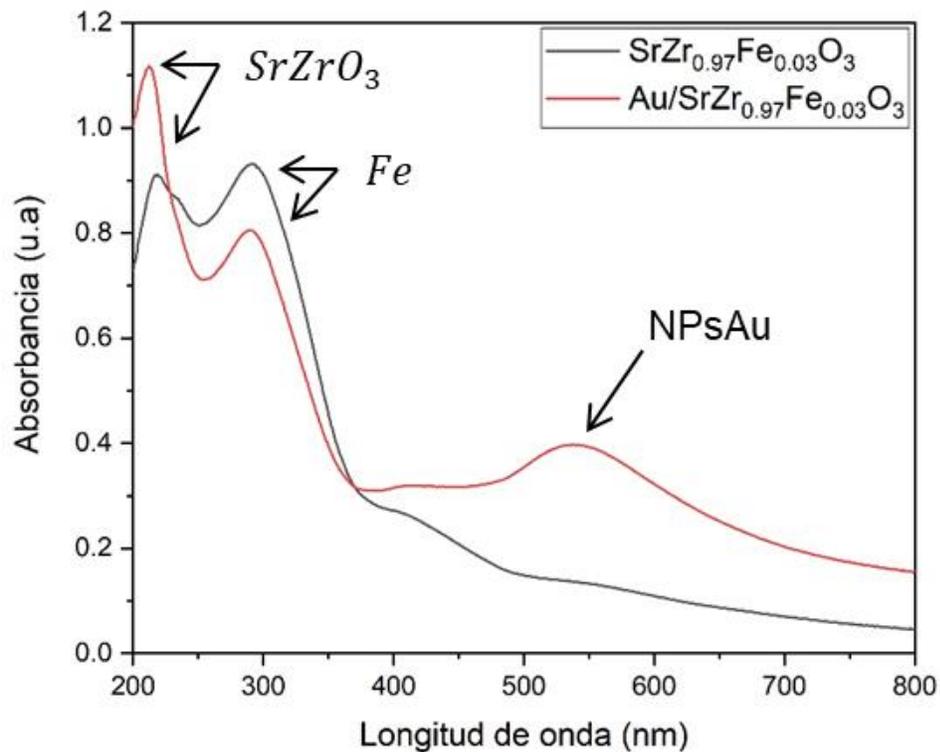


Figura 16 Gráfica comparativa de absorbancia del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% ( $SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$ ) contra el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% y decorado con nanopartículas de oro ( $Au/SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$ )

En las Figura 17 y 18, se muestran los UV-Vis para las muestras del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% y al 0.25%), junto con las correspondientes muestras decoradas con NPsAu. La absorbancia del hierro que se encuentra a 300 nm aumenta de manera que cubre la absorción de las nanopartículas de oro y solo se alcanza a distinguir ligeramente la del zirconato de estroncio. Esto ocurre por el aumento en el porcentaje de hierro, modificando su estructura electrónica y mostrando una extensión más amplia en el rango de longitudes de onda desde UV hasta el rojo.

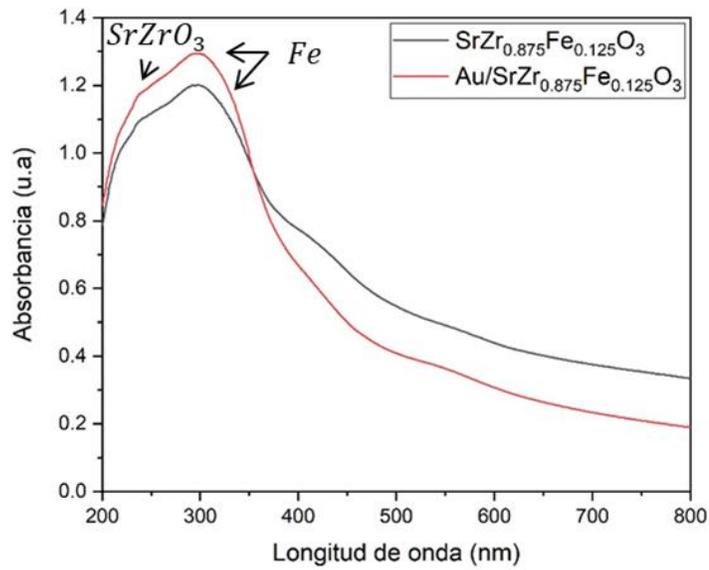


Figura 17 Gráfica comparativa de absorción del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% ( $\text{SrZr}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ ) contra el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% decorado con nanopartículas de oro ( $\text{Au/SrZr}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ ).

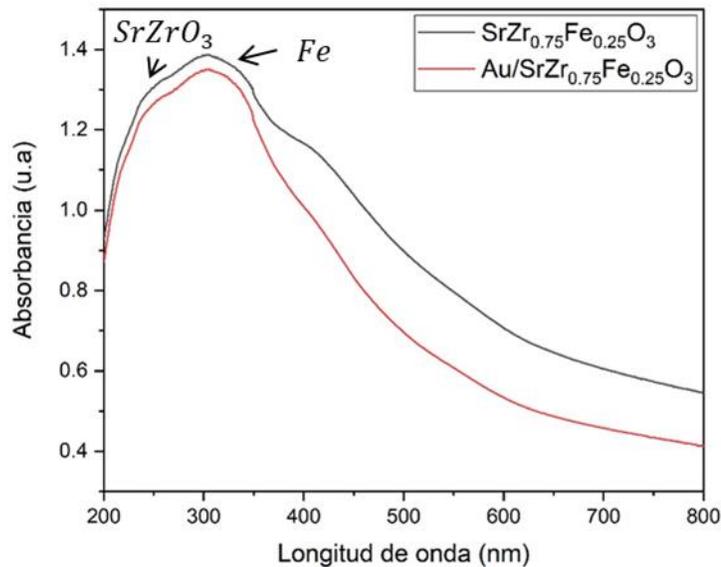


Figura 18 Gráfica comparativa de absorción del zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% ( $\text{SrZr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ ) con zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% y decorado con nanopartículas de oro ( $\text{Au/SrZr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ ).

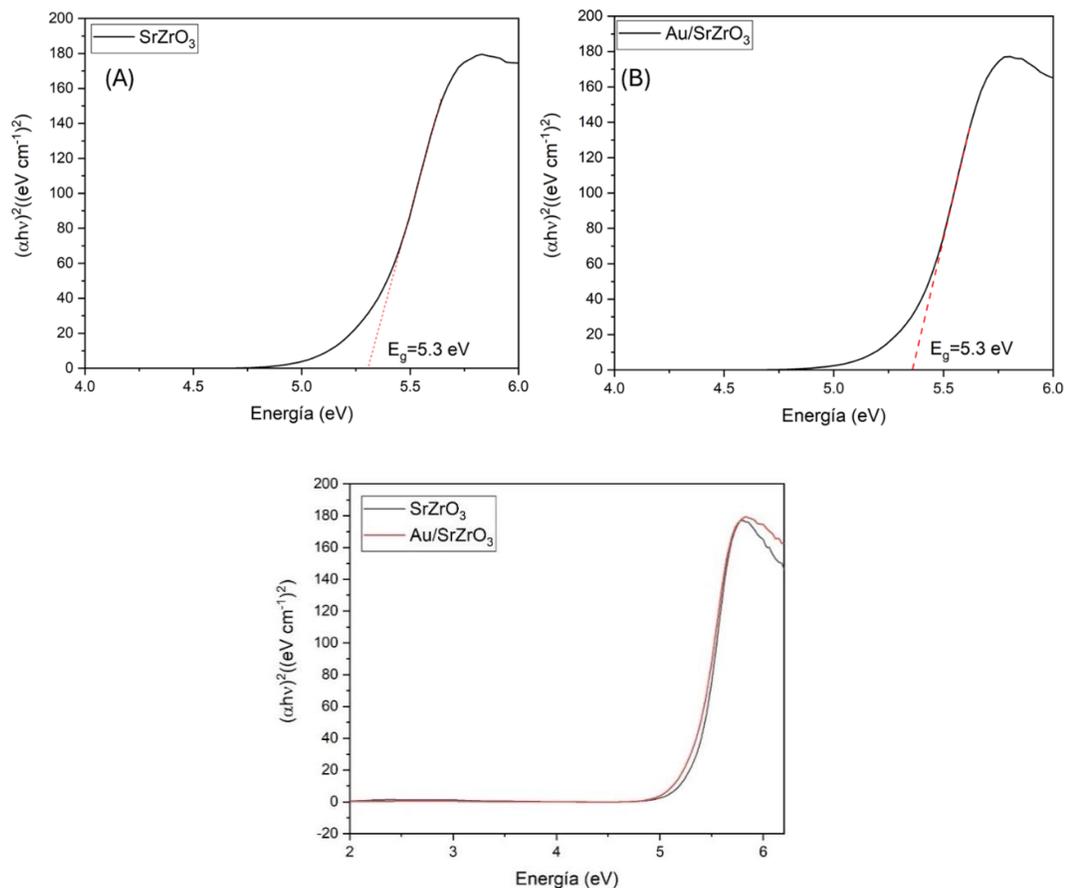
La absorción óptica de la luz en el rango UV-Vis se evaluó para estimar el valor del ancho de banda, esto se puede calcular utilizando la función de Kubelka-Munk <sup>[31]</sup>,

en donde la reflectividad (R) se puede transformar en un valor proporcional a la absorción (A) utilizando la función de Kubelka-Munk ( $F(R^\infty)$ ), que es particularmente útil para materiales en polvo o difusamente reflectantes. Esta función convierte los datos de reflectancia difusa en datos de absorción, permitiendo analizar la absorción óptica de un material. Se basa en la relación entre la energía del fotón ( $h\nu$ ) y el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), que puede ser derivado de la absorción obtenida mediante la función de Kubelka-Munk. Posteriormente graficando los datos obtenidos de la función de Kubelka-Munk se gráfica  $[\alpha h\nu]^2$  vs  $h\nu$  con el método de Tauc Plot, para determinar el ancho de banda ( $E_g$ ) a partir de la intersección de la extrapolación de la parte lineal de la curva con el eje de energía.

En las Figuras 19-22 se presentan los gráficos de  $[\alpha h\nu]^2$  vs  $h\nu$  con la finalidad de obtener mediante el método de Tauc con las absorbancias previamente mostradas (Figura 15-18) los anchos de banda para los diferentes materiales sintetizados. En base a esto se deduce que a medida que aumenta el porcentaje de hierro en la muestra, el ancho de banda disminuye. En la tabla 4 se presentan los anchos de banda para cada muestra. Analizando los valores calculados de  $E_g$ , es evidente que el dopaje con Fe a la perovskita SZO modifica tanto la densidad como la distribución de los estados electrónicos en la banda prohibida. Para el caso del material puro SZO y el dopado con NPsAu (NPsAu/SZO), el ancho de banda calculado es de 5.3 eV, donde la transición se atribuye a la transición entre el estado de la banda de valencia O 2p ocupada y el estado de la banda de conducción Zr-4d vacío [44].

En un estudio teórico-experimental para el caso de la perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  dopada con Fe ( $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ), se reporta que los estados electrónicos del Fe sustituyendo al Ti introduce estados por debajo de la banda de conducción en la relación Fe al 0.125 y conforme aumenta la cantidad de Fe (al  $x=0.25, 0.5$ ) no solo introduce estados en la banda de conducción, sino también en la banda de valencia, disminuyendo el ancho de banda conforme aumenta la concentración de Fe en la muestra [38]. En este caso se observa una tendencia similar.

Cuando se incorporan las NPsAu en el fotocatalizador, se observa un ligero aumento en el ancho de banda calculado, ver **Tabla 4**. Esto puede atribuirse a que las NPsAu introducen modos de resonancia plasmónica superficial, que interactúan con los electrones y fonones del material anfitrión a través de la interfase (barrera de Schottky). Esta interacción causa cambios en la distribución de carga y en las interacciones electrónicas dentro del material, afectando la densidad de estados electrónicos y modificando las propiedades ópticas y electrónicas. Además, las NPsAu pueden aumentar la absorción de luz en un rango más amplio de longitudes de onda, lo que contribuye al ensanchamiento del ancho de banda observado, ver figuras 17 y 18.



*Figura 19 Ancho de banda para el zirconato de estroncio (A) y el zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa.*

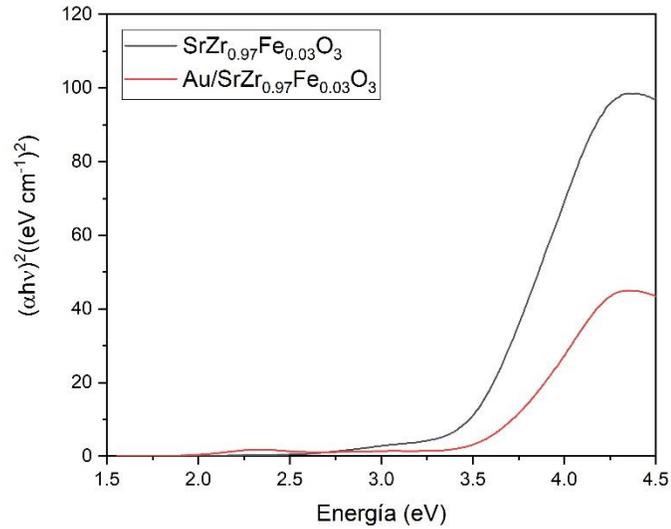
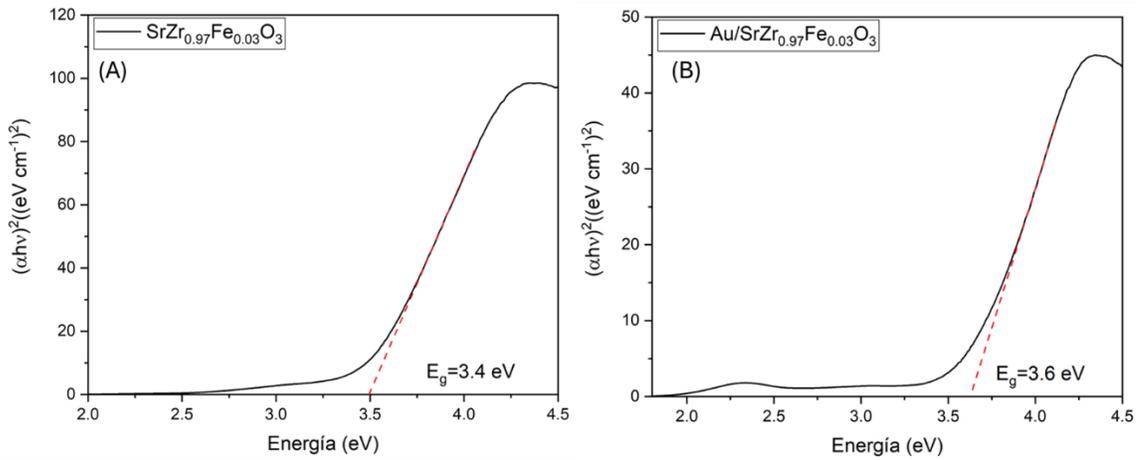


Figura 20 Ancho de banda para el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% (A) y el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% decorado con nanoparticulas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa.

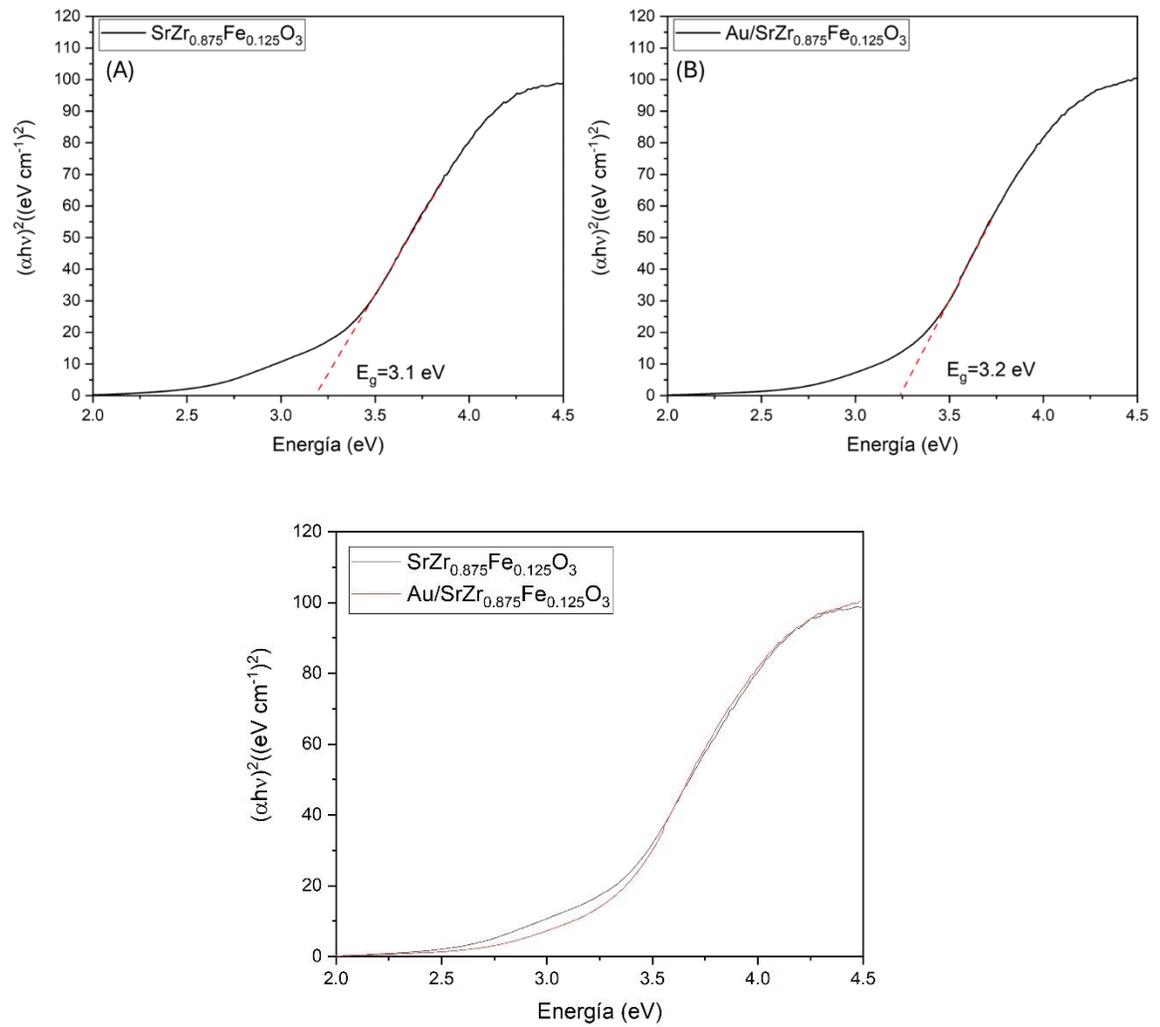


Figura 21 Ancho de banda para el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% (A) y el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% decorado con nanopartículas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa.

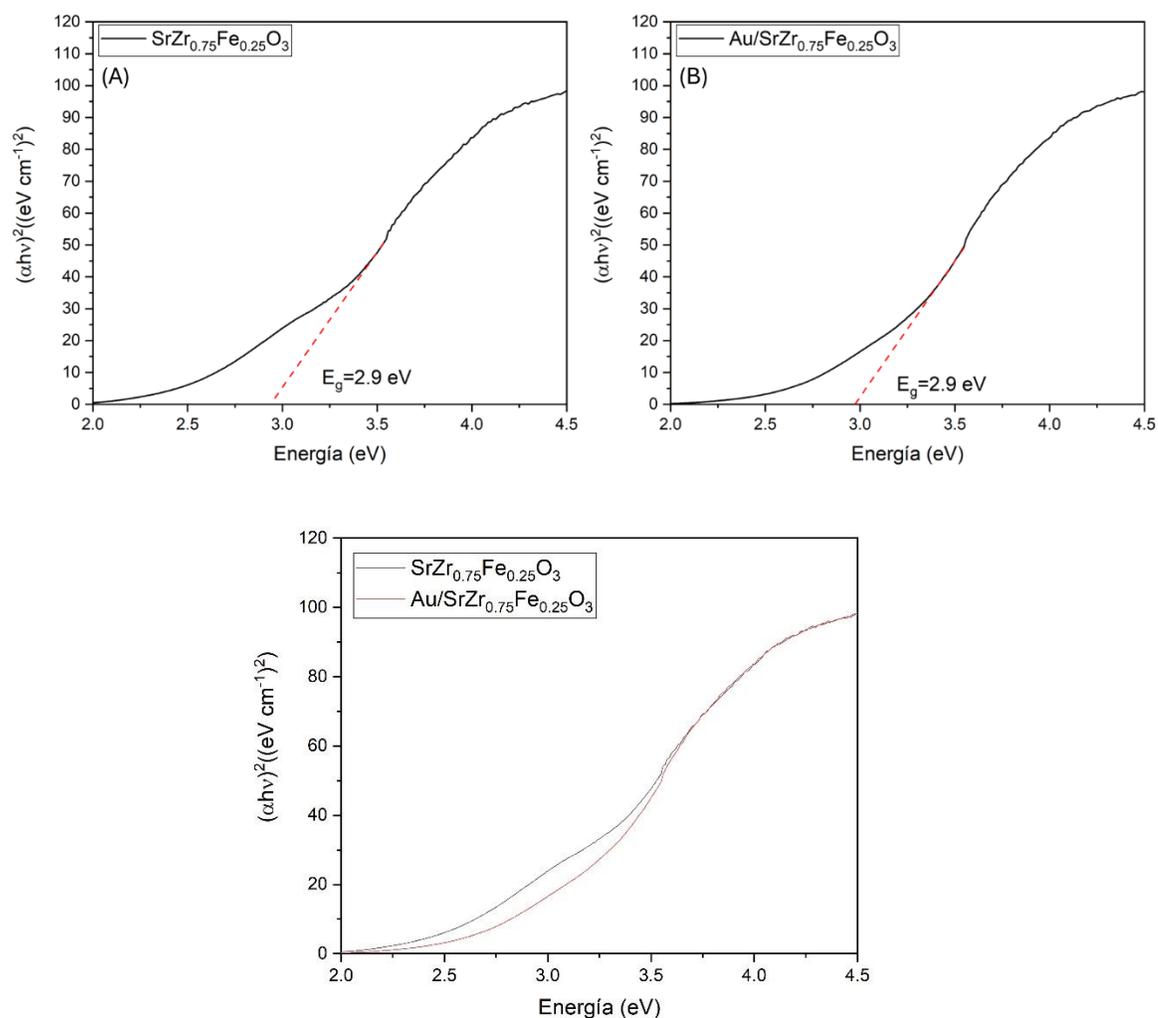
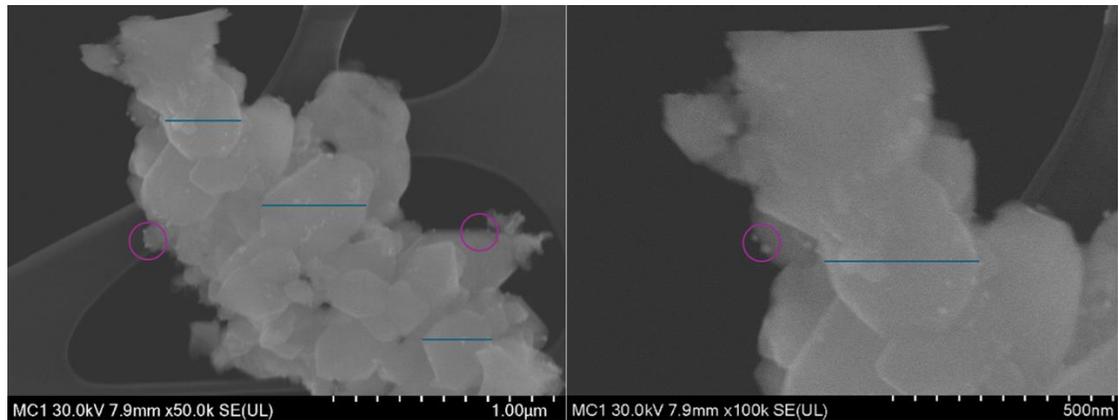


Figura 22 Ancho de banda para el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% (A) y el zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% decorado con nanoparticulas de oro (B) obtenido por el modelo de Tauc. Debajo se encuentra la gráfica comparativa.

Tabla 4. Anchos de banda		
Figura	Muestra	Ancho de banda (eV)
5	$\text{SrZrO}_3$	5.3
5	$\text{Au/SrZrO}_3$	5.3
6	$\text{SrZr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$	3.4
6	$\text{Au/SrZr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$	3.6
7	$\text{SrZr}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	3.1
7	$\text{Au/SrZr}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	3.2
8	$\text{SrZr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$	2.9
8	$\text{Au/SrZr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$	2.9

#### VII.IV *Resultados de microscopia electrónica de barrido*

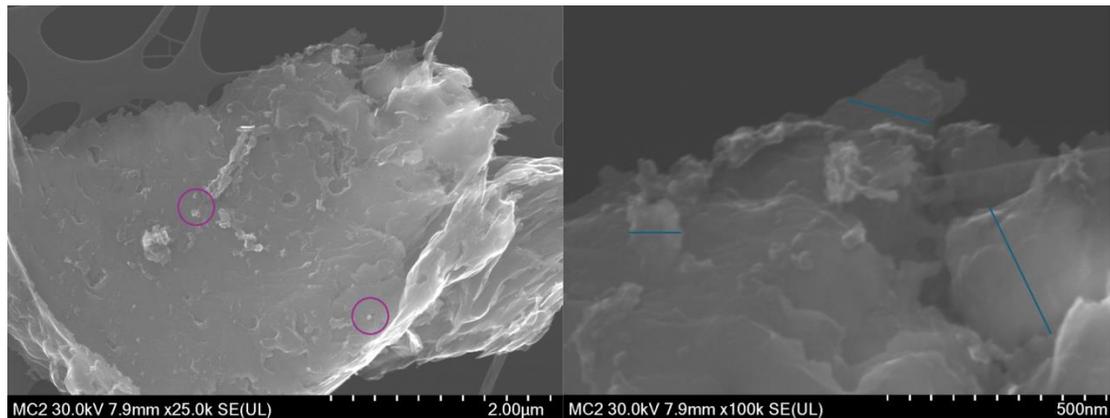
En la microscopia electrónica de barrido podemos observar la morfología de la superficie, textura, homogeneidad y tamaños de partícula de los materiales. Los materiales que se analizaron fueron los que tienen la decoración de las nanopartículas de oro, dado que no cambia su estructura o morfología de la perovskita pura SZO y la dopada con Fe ( $\text{SrFe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ), porque las nanopartículas de oro solo se adhirieron a la superficie de fotocatalizador por depósito por precipitación, como se puede observar en las Figuras 23-26. Los círculos morados en las imágenes señalan a los pequeños cristallitos que son atribuidos a las nanopartículas de oro, lo cual será corroborado con las micrografías tomadas por TEM de las mismas muestras. En la Figura 23, las micrografías muestran el tamaño de partícula del SZO, en la muestra NPsAu/SZO, con tamaños que varían de los 200-400 nm, destacando su alta cristalinidad. Esto depende mucho del método de síntesis, así como de las condiciones del experimento [29].



*Figura 23 Imagen SEM a 50,000 y 100,000 aumentos de zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro.*

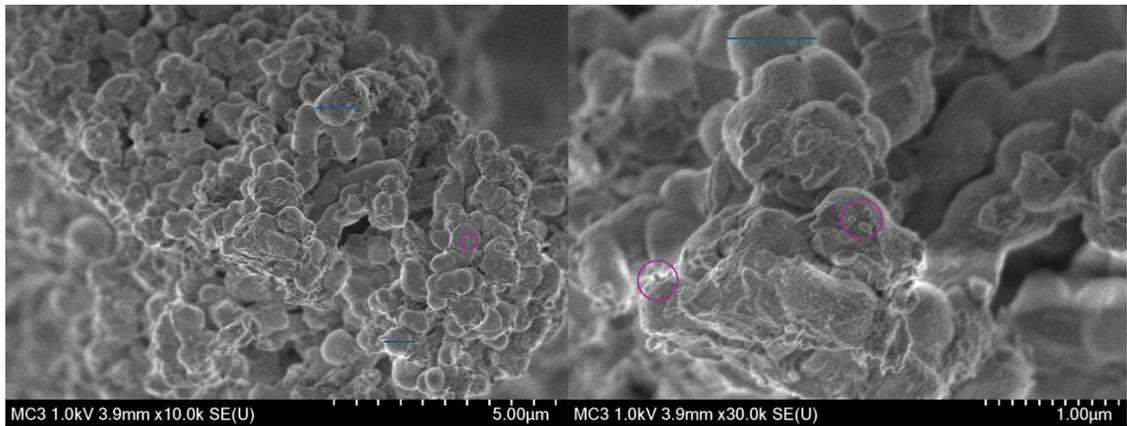
En la Figura 24 se muestran las micrografías para los sistemas dopados con Fe al 0.03 % y decorado con NPsAu. Se observa una pérdida de cristalinidad en comparación con NPsAu/SZO, lo cual se puede demostrar con el hecho de que ya no se alcanzan a distinguir los cristales como en el caso de la Figura 23. En este caso, en la Figura 24 se observa una superficie rugosa y se alcanzan a distinguir

las nanopartículas de oro dentro de los círculos morados y tamaños con tamaños aproximados de 10-20 nm. Cabe mencionar que los análisis SEM de estas muestras NPsAu/SZO y NPsAu/SrFe<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub> se realizaron utilizando un portamuestras también conocida como rejilla, colocando una cantidad pequeña de muestra diluida en agua desionizada. Mientras que, las muestras de la Figura 25 y 26 se realizaron utilizando un método diferente que involucraba colocar las muestras sobre cilindros de cobre, lo que permitió un análisis más detallado.

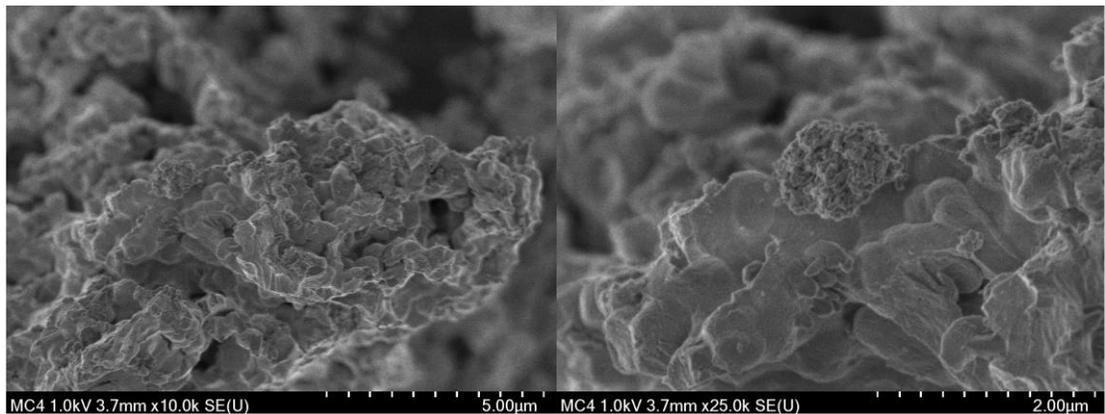


*Figura 24 Imagen SEM a 25,000 y 100,000 aumentos de zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.03% y decorado con nanopartículas de oro.*

En las Figuras 25 y 26 se muestran las micrografías de las muestras NPsAu/SrFe<sub>0.125</sub>Zr<sub>0.875</sub>O<sub>3</sub> y NPsAu/SrFe<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>, se puede observar que éstas cuentan con una menor cristalinidad que SZO, con una superficie rugosa y tamaños de partículas entre 1 y 2 μm interconectadas entre sí, esto para el caso de NPsAu/SrFe<sub>0.125</sub>Zr<sub>0.875</sub>O<sub>3</sub>. Mientras que para el caso de y NPsAu/SrFe<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> es más drástica la pérdida de cristalinidad, como se puede observar en la Figura 26.



*Figura 25 Imagen SEM a 10,000 y 30,000 aumentos de zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% y decorado con nanopartículas de oro.*



*Figura 26 Imagen SEM a 10,000 y 25,000 aumentos de zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.25% y decorado con nanopartículas de oro.*

### **VII.V Microscopía electrónica de transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza para localizar sitios específicos estructurales además de proporcionar caracterización analítica a escalas atómicas, nanométricas y micrométricas. Las interacciones entre la energía irradiada con el haz de electrones y el material nos muestran el contraste que forma la imagen TEM <sup>[47]</sup>.

En la Figura 27 se puede observar el tamaño de grano obtenido de tamaños aproximados de <150 nm lo que es congruente con los tamaños obtenidos en DRX en la Tabla 1 <sup>[1]</sup>. Los círculos morados en esta misma Figura nos enseñan las

nanopartículas de oro con tamaños de 10-20 nm adheridas a la superficie del material [17].

La manera en que se localiza o distingue si son nanopartículas de oro es por la densidad electrónica además de la distribución en la muestra. Se muestran bordes muy marcados y un fuerte contraste en comparación con el entorno. Los catalizadores muestran bordes suaves y un color negro con menor intensidad [17]. Los materiales más densos o con elementos de mayor número atómico absorben más electrones, apareciendo más oscuros en las micrografías.

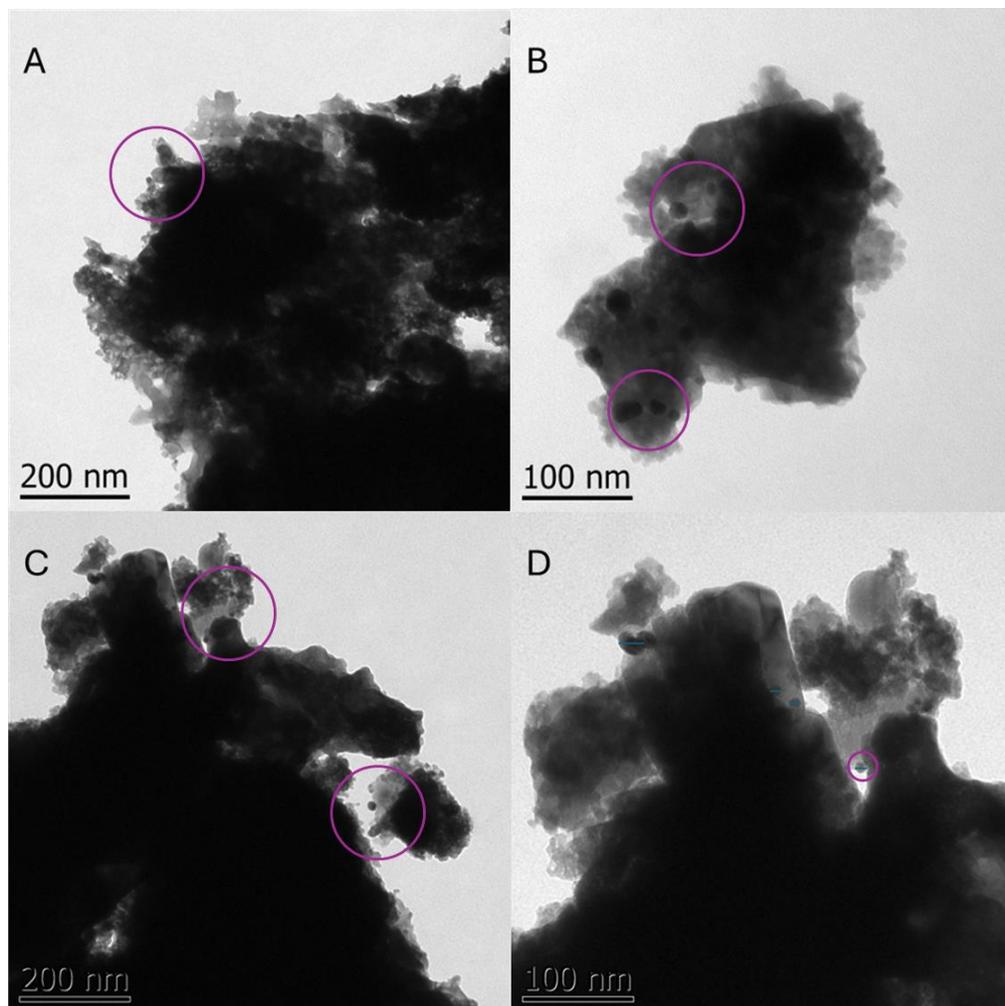


Figura 27 Microscopia electrónica de transmisión de  $SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$  (A y B) y  $SrZr_{0.0.875}Fe_{0.125}O_3$  (C y D)

## VII.VI Resultados de producción de hidrógeno

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de tres bocas acoplado a un cromatógrafo de gases utilizando Argón como gas acarreador. La separación ocurrió en un horno a 200 °C donde la identificación de hidrógeno se hizo con un detector de conductividad térmica (DCT) y una luz ultravioleta en el rango de los 254 nm. La forma en que se corrieron las muestras es con un tiempo de análisis de 5 minutos con una post corrida de 25 min para que se haga una inyección automática cada 30 minutos como se puede ver en las Figuras 28-30.

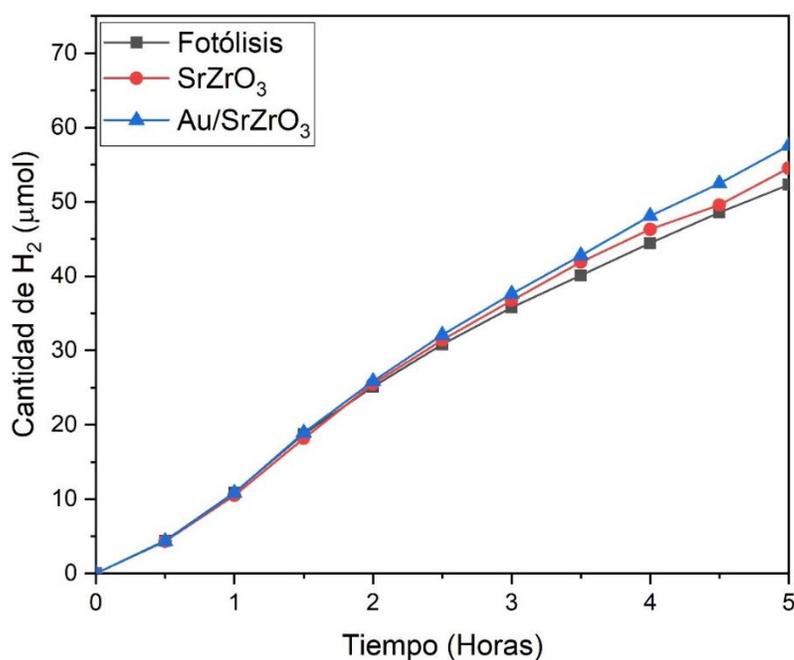


Figura 28 Gráfica comparativa de zirconato de estroncio y zirconato de estroncio decorado con nanopartículas de oro contra la fotólisis de la molécula del agua.

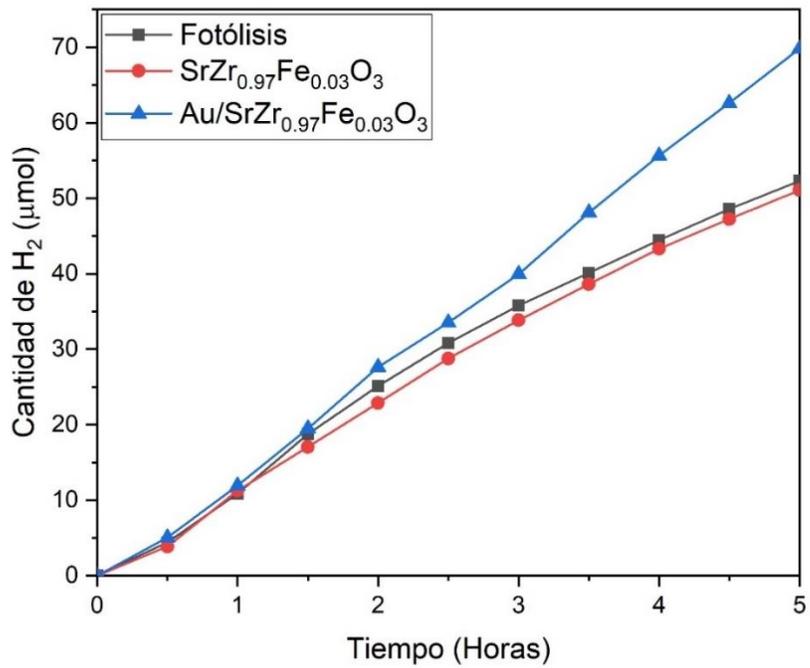


Figura 29 Gráfica comparativa de zirconato de estroncio dopada con hierro al 3% y zirconato de estroncio dopado con hierro al 3% decorado con nanopartículas de oro contra la fotólisis de la molécula del agua.

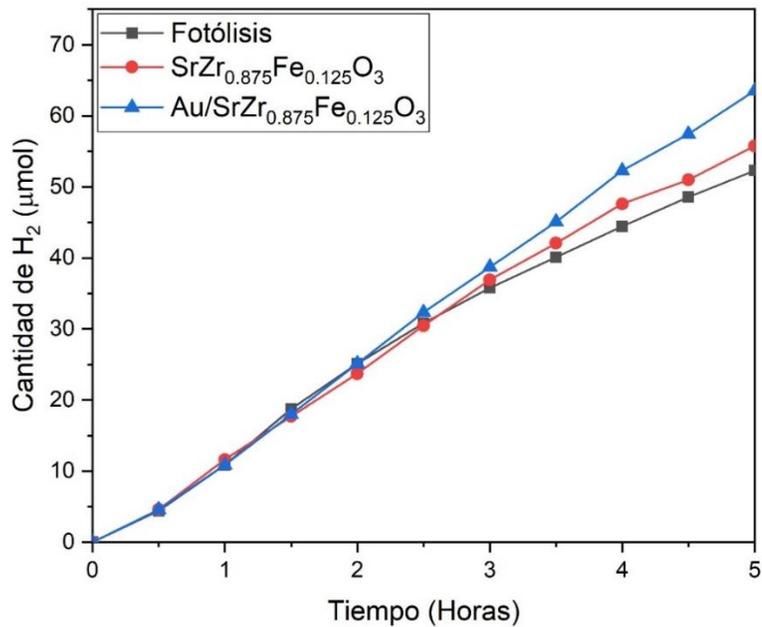


Figura 30 Gráfica comparativa de zirconato de estroncio dopada con hierro al 0.125% y zirconato de estroncio dopado con hierro al 0.125% decorado con nanopartículas de oro contra la fotólisis de la molécula del agua.

Tabla 5. Producción de hidrógeno	
Material	Velocidad de reacción
	$\frac{\mu mol}{g_{cat} \cdot hora}$
Fotolisis	83.67
$SrZrO_3$	87.27
$Au/SrZrO_3$	92.07
$SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	81.73
$Au/SrZr_{0.97}Fe_{0.03}O_3$	111.71
$SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	89.22
$Au/SrZr_{0.875}Fe_{0.125}O_3$	101.66

Los resultados de evaluación catalítica, presentados en la Tabla 5, demuestran que el mejor catalizador dopado con un 0.03% de hierro y decorado con nanopartículas de oro presenta la mayor velocidad por gramos de catalizador. Durante los procesos fotocatalíticos, se genera una abundante separación de huecos y electrones en la superficie. Sin embargo, las reacciones catalíticas más lentas se atribuyen a la baja tasa de consumo de carga superficial lo que causa la alta recombinación de cargas y, en consecuencia, un bajo rendimiento [39].

En las Figuras 28-30 se puede observar cómo la adición de nanopartículas de oro mejora la producción de hidrógeno, pero dado que la activación del fotocatalizador plasmónico se realizó con luz UV, esto se puede atribuir a la reducción de la banda prohibida y la formación de una barrera tipo Schottky, lo que favorece la separación eficiente de cargas en la interfaz. Estos resultados resaltan el efecto sinérgico entre el dopado con Fe (III) y la decoración con nanopartículas de Au. De manera más específica podemos establecer que en la interfaz del contacto de la nanopartícula de oro con la perovskita, se forma la barrera de Schottky, esto debido a la diferencia de niveles de energía entre el metal (oro) y el semiconductor, creando una región de depleción en la interfaz que facilita la separación de cargas.

El mecanismo propuesto para que ocurra la activación y la separación de la molécula de agua para producir hidrógeno es el siguiente: al irradiar al fotocatalizador plasmónico con luz UV, se promueven las excitaciones electrónicas en el semiconductor, generando los pares electrón-hueco. Estos pares migran hacia la interfaz oro-semiconductor, donde la barrera de Schottky evita que los electrones vuelvan al semiconductor. Esto favorece su transferencia hacia la superficie de las nanopartículas de oro, donde pueden participar en reacciones catalíticas para la producción de hidrógeno. Esto se corrobora, porque cuando no hay nanopartículas presentes en el fotocatalizador la producción de hidrógeno se ve disminuida y muy parecida a la fotólisis del agua, incluso cuando el ancho de banda decrece de 5.3 eV debajo de 3.6 eV. De acuerdo con el mecanismo planteado en la sección de antecedentes, el efecto sinérgico entre el catalizador y las nanopartículas de oro se ve favorecido por la formación del par electrón-hueco, donde los huecos promueven la oxidación del agua, generando los protones. Estos protones, al interactuar con las nanopartículas de oro, se reducen para formar moléculas de H<sub>2</sub>.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura 27 y comparados con la Tabla 5, se observa que el material con el menor dopaje de hierro (0.03%) tiene la mayor velocidad de producción de hidrógeno después de 5 horas de reacción.

## **VIII. Conclusiones**

Se sintetizaron materiales tipo perovskita por el método de sol-gel, los cuales fueron dopados con iones de Fe (III) y decorados con nanopartículas de oro. Los métodos de síntesis y las caracterizaciones permitieron comprender algunos aspectos relacionados con las propiedades optoelectrónicas de material puro SrZrO<sub>3</sub> y dopado con Fe (III), así como, las propiedades fotoplasmonicas relacionadas a la incorporación de las nanopartículas de oro.

Todos los materiales mostraron una mejor producción de hidrógeno que la reacción de fotólisis de la molécula del agua. Cabe resaltar que la incorporación de Fe (III) como dopante redujo significativamente el ancho de banda de 5.3 a valores tan

bajos como 2.9 eV. El material más eficiente fue el zirconato de estroncio dopado con Fe al 0.03% en masa y decorado con nanopartículas de oro, que presentó un ancho de banda de 3.6 eV y una producción de  $111.71 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}\cdot\text{h}}$ .

La división de agua para la producción de hidrógeno bajo irradiación UV se atribuye a la reducción de la banda prohibida debido al dopante Fe (III), la generación de pares electrón-hueco y la formación de una barrera tipo Schottky, que favorece la separación de cargas en la interfaz oro-semiconductor.

Los materiales obtenidos mostraron una cristalinidad media al ser dopados con Fe (III), lo cual se atribuye a su estructura nanoparticulada, como se corroboró mediante las diferentes técnicas de caracterización, que fueron de acuerdo con sus abreviaciones: RXD, RAMAN, SEM y TEM.

Estos resultados subrayan el potencial de los materiales tipo perovskita modificados como fotocatalizadores eficientes para la producción de hidrógeno mediante irradiación UV. Futuros estudios podrían enfocarse en optimizar aún más la composición y las condiciones experimentales, así como en explorar aplicaciones prácticas en sistemas de energía renovable.

## IX. Bibliografía

- [1]. Ahmad, T., & Ganguli, A. K. (2006). Synthesis, characterization and dielectric properties of nanocrystalline strontium zirconate prepared through a modified reverse micellar route. *Materials Letters*, 60(29-30), 3660–3663.
- [2]. Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4277–4285.
- [3]. Amendola, V., Pilot, R., Frasconi, M., Maragò, O. M., & Iati, M. A. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(20), 203002.

- [4]. Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 135–175.
- [5]. Amisi, S., Bousquet, E., Katcho, K., & Ghosez, P. (2012). First-principles study of structural and vibrational properties of SrZrO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 85(6).
- [6]. Ball, M., & Wietschel, M. (2009). The future of hydrogen – opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 615–627.
- [7]. Bhattar, S., Abedin, M. A., Kanitkar, S., & Spivey, J. J. (2020). A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts. *Catalysis Today*.
- [8]. Bian, Z., Wang, Z., Jiang, B., Hongmanorom, P., Zhong, W., & Kawi, S. (2020). A review on perovskite catalysts for reforming of methane to hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110291.
- [9]. Chen, W., Pei, J., He, C., Wan, J., Ren, H., Zhu, Y., Wang, Y., Dong, J., Tian, S., Cheong, W., Lu, S., Zheng, L., Zheng, X., Yan, W., Zhuang, Z., Chen, C., Peng, Q., Wang, D., & Li, Y. (2017). Rational Design of Single Molybdenum Atoms Anchored on N-Doped Carbon for Effective Hydrogen Evolution Reaction. In *Angewandte Chemie* (Vol. 129, Issue 50, pp. 16302–16306). Wiley.
- [10]. Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [11]. Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094–11111.
- [12]. Emanuele Taibi, R. M, C. (2018). *Hydrogen from Renewable Power*. International Renewable Energy Agency (IRENA).
- [13]. Green, M. A., & Bremner, S. P. (2017). Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics. In *Nature Materials* (Vol. 16, Issue 1, pp. 23–34). Springer Science and Business Media LLC.

- [14]. Howard, C. J., Knight, K. S., Kennedy, B. J., & Kisi, E. H. (2000). The structural phase transitions in strontium zirconate revisited. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(45), L677–L683
- [15]. Huerta-Flores, A. M., Torres-Martínez, L. M., Sánchez-Martínez, D., & Zarazúa-Morín, M. E. (2015). SrZrO<sub>3</sub> powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting. *Fuel*, 158, 66–71.
- [16]. Jawad, M., Khan, A. F., Waseem, A., Kamboh, A. H., Mohsin, M., Shahzad, S. A., ... Shaikh, A. J. (2019). Effect of gold nanoparticles on transmittance and conductance of graphene oxide thin films and efficiency of perovskite solar cells. *Applied Nanoscience*.
- [17]. Jong, W. H. D., Burger, M. C., Verheijen, M. A., & Geertsma, R. E. (2010). Detection of the Presence of Gold Nanoparticles in Organs by Transmission Electron Microscopy. *Materials*, 3(9), 4681–4694.
- [18]. Kamishima, O., Hattori, T., Ohta, K., Chiba, Y., & Ishigame, M. (1999). Raman scattering of single-crystal SrZrO<sub>3</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(27), 5355–5365.
- [19]. Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world: - A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 62, pp. 1092–1105). Elsevier BV.
- [20]. Kaur, P., & Singh, K. (2020). Structural, thermal and electrical study of copper-doped strontium zirconate. *Ionics*.
- [21]. Khan, M. R., Chuan, T. W., Yousuf, A., Chowdhury, M. N. K., & Cheng, C. K. (2015). Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), 2522–2531
- [22]. Kim, B.-J., Fabbri, E., Abbott, D. F., Cheng, X., Clark, A. H., Nachttegaal, M., ... Schmidt, T. J. (2019). Functional Role of Fe-doping in Co-based Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*.

- [23]. Laberty-robert, C., Fontaine, M., Mounis, T., Mierzwa, B., Lisovytskiy, D., & Pielaszek, J. (2005). X-ray diffraction studies of perovskite or derived perovskite phase formation. *Solid State Ionics*, 176(13-14), 1213–1223.
- [24]. Lin, Y.-T., Kumar, G., & Chen, F.-C. (2020). Interfacial plasmonic effects of gold nanoparticle-decorated graphene oxides on the performance of perovskite photovoltaic devices. *Solar Energy*, 211, 822–830.
- [25]. Misra, S. (2017). Electrical conductivity and oxygen sensing behavior of  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.2$ ) ceramics. In *Materials Chemistry and Physics* (Vol. 190, pp. 1–7). Elsevier BV.
- [26]. Muhamad, N. F., Maulat Osman, R. A., Idris, M. S., & Mohd Yasin, M. N. (2017). Physical and electrical properties of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{SrZrO}_3$ . *EPJ Web of Conferences*, 162, 01052.
- [27]. Park, H., Mall, R., Alharbi, F. H., Sanvito, S., Tabet, N., Bensmail, H., & El-Mellouhi, F. (2019). Learn and Match Molecular Cations for Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry A*.
- [28]. Perera, F. & Nadeau, K. (2022). Climate Change, Fossil-Fuel Pollution, and Children's Health. *New England Journal of Medicine*, 386(24), 2303-2314.
- [29]. Potdar, H. S., Deshpande, S. B., Patil, A. J., Deshpande, A. S., Kholam, Y. B., & Date, S. K. (2000). Preparation and characterization of strontium zirconate ( $\text{SrZrO}_3$ ) fine powders. *Materials Chemistry and Physics*, 65(2), 178–185.
- [30]. Pullar, R. C., Taylor, M. D., & Bhattacharya, A. K. (1998). *Journal of Materials Science*, 33(13), 3229–3232.
- [31]. Rashad, M. M., Mostafa, A. G., & Rayan, D. A. (2015). Structural and optical properties of nanocrystalline mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  powders synthesized using a novel route. In *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (Vol. 27, Issue 3, pp. 2614–2623). Springer Science and Business Media LLC.

- [32]. Sarfraz, N., & Khan, I. (2021). Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis, and their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. *Chemistry – An Asian Journal*, 16(7), 720–742.
- [33]. Schanze, K. S., Kamat, P. V., Yang, P., & Bisquert, J. (2020). Progress in Perovskite Photocatalysis. *ACS Energy Letters*, 2602–2604.
- [34]. Sebestyén, V. (2021). Renewable and Sustainable Energy Reviews: Environmental impact networks of renewable energy power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111626.
- [35]. Sedeek, K., Said, S. A., Hantour, H., Makram, N., & Amer, T. Z. (2019). Innovative synthesis and properties of Fe doped nanocrystalline strontium zirconate for the development of visible light driven photocatalyst. *Results in Physics*, 12, 1038–1043.
- [36]. Shkerin, S. N., Rudakova, A. V., Bulanin, K. M., Khaliullina, A. S., Meshcherskikh, A. N., Vovkotrub, E. G., & Dunyushkina, L. A. (2020). Raman spectroscopy of SrZrO<sub>3</sub> based proton conducting electrolyte: Effect of Y-doping and Sr-nonstoichiometry. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [37]. Tachibana, Y., Vayssieres, L., & Durrant, J. R. (2012). Artificial photosynthesis for solar water-splitting. In *Nature Photonics* (Vol. 6, Issue 8, pp. 511–518). Springer Science and Business Media LLC.
- [38]. Valdés-Hernández, J., Luis Domínguez-Juárez, J., Nava-Mendoza, R., Martín Cortés-Romero, C., Quintero-Torres, R., & Cuán-Hernández, Á. (2024). Photocatalytic Enhancement for CO<sub>2</sub> Reduction Using Au Nanoparticles Supported on Fe-Doped SrTiO<sub>3-δ</sub> Perovskite. In *Solar RRL* (Vol. 8, Issue 9).
- [39]. Wang, D., Huang, L., Guo, Z., Han, X., Liu, C., Wang, W., & Yuan, W. (2018). Enhanced photocatalytic hydrogen production over Au/SiC for water reduction by localized surface plasmon resonance effect. *Applied Surface Science*, 456, 871–875.

- [40]. Wang, D., Zeng, G., Chen, Y., & Li, X. (2015). Effect of polyhydroxyalkanoates on dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge. In *Water Research* (Vol. 73, pp. 311–322). Elsevier BV.
- [41]. Wang, Q., & Domen, K. (2019). Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. In *Chemical Reviews* (Vol. 120, Issue 2, pp. 919–985). American Chemical Society (ACS).
- [42]. Wang, Y., Wang, Y., & Xu, R. (2013). Photochemical Deposition of Pt on CdS for H<sub>2</sub> Evolution from Water: Markedly Enhanced Activity by Controlling Pt Reduction Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2), 783–790.
- [43]. Wang, Z.L., Kang, Z.C. (1998). Perovskite and Related Structure Systems. In: *Functional and Smart Materials*. Springer, Boston, MA
- [44]. Weston, L., Janotti, A., Cui, X. Y., Stampfl, C., & Van de Walle, C. G. (2017). Acceptor doping in the proton conductor SrZrO<sub>3</sub>. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 19, Issue 18, pp. 11485–11491). Royal Society of Chemistry (RSC).
- [45]. Willets, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1), 267–297.
- [46]. Zhang, P., Guo, Y.-J., Chen, J., Zhao, Y.-R., Chang, J., Junge, H., Beller, M., & Li, Y. (2018). Streamlined hydrogen production from biomass. In *Nature Catalysis* (Vol. 1, Issue 5, pp. 332–338). Springer Science and Business Media LLC.
- [47]. Zhou, Y., Sternlicht, H., & Padture, N. P. (2019). Transmission Electron Microscopy of Halide Perovskite Materials and Devices. *Joule*.