

Jessica Hernández Galván

“ Producción de Hidrógeno mediante catálisis fotoplasmónica utilizando la perovskita dopada Ce-SrTiO₃ decorada con nanopartículas de oro”

2022



**Universidad Autónoma de
Querétaro**

Facultad de Ingeniería

“Producción de Hidrógeno mediante catálisis fotoplasmónica utilizando la perovskita dopada Ce-SrTiO₃ decorada con nanopartículas de oro”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Título de

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta

Jessica Hernández Galván

Dirigida por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-Dirigida por:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Querétaro, Qro. 2022



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



“Producción de Hidrógeno mediante fotocatalisis
utilizando nanocristales compuestos de TiO₂-ZnO”.

por

Jessica Hernández Galván

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGLIN-2*11*33*9

Universidad Autónoma de Querétaro
FACULTAD DE INGENIERÍA
CAMPUS AEROPUERTO

Producción de Hidrógeno mediante catálisis fotoplasmónica utilizando la perovskita
dopada Ce-SrTiO₃ decorada con nanopartículas de oro
TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestra en Ciencias de la Energía

Presenta

Jessica Hernández Galván

Director de tesis

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-Director

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente


Firma

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez
Secretario

Juan C. Durán
Firma

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández
Vocal

M. Cuán A.
Firma

Dr. Carlos Martín Cortés Romero
Sinodal


Firma

M. en C. Jesús Valdés Hernández
Sinodal

Valdés Hernández
Jesús
Firma

Querétaro, Qro.
Septiembre de 2022
México

“Producción de Hidrógeno mediante catálisis fotoplasmónica utilizando la perovskita dopada Ce-SrTiO₃ decorada con nanopartículas de oro.”

Universidad Autónoma de Querétaro
Campus Aeropuerto

Maestría en Ciencias de la Energía

Jessica Hernández Galván
Exp: 211339

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

Contenido

Resumen.....	9
III. JUSTIFICACIÓN.....	18
IV. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	19
V. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	20
1. El Hidrógeno	20
Producción de Hidrógeno	20
2. Fotocatálisis	22
3. Fotocatalizadores basados en perovskitas.....	24
4. Titanatos	25
5. SrTiO ₃	26
6. Metales.....	28
6.1 Influencia de la resonancia plasmónica en la fotocatálisis	30
7. Fotocatálisis plasmónica	31
7.1 Unión Schottky	32
7.2 Resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR)	33
VI: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	37
VII. METODOLOGÍA	37
1. Procedimiento de preparación de la perovskita SrTiO ₃	39
2. Procedimiento de preparación para el dopado del SrTiO ₃ con iones de Ce (IV)...	39
3. Incorporación de las NPsAu en los materiales SrTiO ₃ y Ce-SrTiO ₃	40
VIII. RESULTADOS	47
1. Difracción de Rayos-X.....	47
2. Espectroscopía micro-Raman	59
3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el Rango UV-Vis.....	67
4. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)	79
4.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	81
5. Evaluación de la Actividad Fotocatalítica (Producción de Hidrógeno).....	83
6. Producción de Hidrógeno.	84
6.1 Evaluación de la Actividad Fotocatalítica.....	84
6.2 Velocidad de reacción de la producción de hidrógeno	93
CONCLUSIONES	99
IX. PERSPECTIVAS A FUTURO	102
X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Longitudes de onda de banda del plasmón reportadas para algunos metales... 29
Tabla 2. Modos vibracionales característicos del Ce-SrTiO ₃ 59
Tabla 3. Propiedades texturales de los materiales..... 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. El principio de la reacción fotocatalítica de división del agua 24
Figura 2. a) Celda unitaria de perovskita ABX ₃ , y b) estructura cristalina de un compuesto de perovskita simple 25
Figura 3. Posiciones BC y BV de perovskitas ABO ₃ y el potencial redox frente a NHE de la división del agua y la reducción de CO ₂ a pH 0 26
Figura 4. Diagrama esquemático del mecanismo fotocatalítico del Ce-SrTiO ₃ [64]...... 27
Figura 5. Espectros de absorción UV-vis de varias nanopartículas de metales con la misma geometría y su correspondiente LSPR 29
Figura 6. Principales efectos beneficiosos en la fotocatálisis plasmónica (Xuming Zhang, 2013). 31
Figura 7. Unión Schottky, donde E _F , e ⁻ , y hv son la energía de Fermi, el electrón y el hueco respectivamente 33
Figura 8. Resonancia plasmónica de superficie localizada 34
Figura 9. Ilustración esquemática de la excitación del par e ⁻ -h ⁺ en el semiconductor debido a la mejora del campo cercano. 35
Figura 10. Ilustración esquemática de la resonancia plasmónica y el pico típico de absorción de LSPR para (a,b) nanoesferas plasmónicas y c, d) nanovarillas plasmónicas 36
Figura 11. Diseño de experimentos del dopaje con iones de Ce ⁴⁺ y decorado con nanopartículas de Au..... 38
Figura 12. Síntesis propuesta para la preparación del SrTiO ₃ y Ce-SrTiO ₃ 40
Figura 13. Diagrama para la incorporación de las NPsAu por el método de depósito-precipitación (DP). 41
Figura 14. Diagrama para la preparación del coloide de oro. 42
Figura 15. Diagrama de la incorporación del coloide de Au en la perovskita mediante el método de impregnación en exceso de solución. 43

Figura 16. Reactor fotocatalítico, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM.....	43
Figura 17. Comparación de los patrones de difracción de Rayos-X de la perovskita SrTiO ₃ sintetizada por el método sol-gel.....	47
Figura 18. Difractograma comparativo al incorporar AuNPs en la perovskita SrTiO ₃ a) SrTiO ₃ nativo, b) Au-SrTiO ₃ DP 0.5 mM, c) Au-SrTiO ₃ DP 1 mM y d) Au-SrTiO ₃ método coloidal.....	49
Figura 19. Difractograma comparativo al dopar con iones de Ce ⁴⁺ en la perovskita SrTiO ₃ a) SrTiO ₃ nativo, b) Ce-SrTiO ₃ dopado al 1.5% M, c) Ce-SrTiO ₃ dopado al 3% M d) Ce-SrTiO ₃ dopado al 6% M, e) Ce-SrTiO ₃ dopado al 6% M.	51
Figura 20. Difractograma comparativo al decorar con NPsAu por el método DP 1mM en la perovskita Ce-SrTiO ₃ a) Au-CeSrTiO ₃ al 1.5%, b) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 3% M, c) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 4.5% M y d) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 6% M.....	53
Figura 21. Difractograma comparativo al decorar con NPsAu por el método DP 0.5 mM en la perovskita Ce-SrTiO ₃ a) Au-CeSrTiO ₃ al 1.5%, b) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 3% M, c) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 4.5% M y d) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 6% M.	54
Figura 22. Difractograma comparativo al decorar con NPsAu por el método coloidal en la perovskita Ce-SrTiO ₃ a) Au-CeSrTiO ₃ al 1.5%, b) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 3% M, c) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 4.5% M y d) Au-CeSrTiO ₃ dopado al 6% M.....	55
Figura 23. Tamaño de cristalito de al decorar con NPsAu por los diferentes métodos....	56
Figura 24. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺ a diferentes porcentajes molares.	57
Figura 25. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺ a diferentes porcentajes molares y al decorarlo con NPsAu por el método DP 1 mM.	57
Figura 26. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺ a diferentes porcentajes molares y al decorarlo con NPsAu por el método DP 0.5 mM.	58
Figura 27. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺ a diferentes porcentajes molares y al decorarlo con NPsAu por el método coloidal.....	58
Figura 28. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales al incorporar AuNPs a) SrTiO ₃ , b) Au-SrTiO ₃ método coloidal, c) Au-SrTiO ₃ método DP 1 mM y d) Au-SrTiO ₃ DP 0.5 mM.....	61
Figura 29. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺ a) CeSrTiO ₃ 1.5%, b) CeSrTiO ₃ 3.0% c) CeSrTiO ₃ 4.5% y d) CeSrTiO ₃ 6.0%.....	63
Figura 30. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺ y al decorarlo con NPsAu por el método DP 0.5 mM a) Au-CeSrTiO ₃ 1.5% DP 0.5 mM, b) Au-CeSrTiO ₃ 3.0% DP 0.5 mM c) Au-CeSrTiO ₃ 4.5% DP 0.5 mM y d) Au-CeSrTiO ₃ 6.0% DP 0.5 mM.....	64

Figura 31. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce^{4+} y al decorar con NPsAu por el método DP 1 mM a) Au-CeSrTiO ₃ 1.5% DP 1 mM, b) Au-CeSrTiO ₃ 3.0% DP 1 mM c) Au-CeSrTiO ₃ 4.5% DP 1 mM y d) Au-CeSrTiO ₃ 6.0% DP 1 mM.....	65
Figura 32. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce^{4+} y al decorar con NPsAu por el método coloidal a) Au-CeSrTiO ₃ 1.5% Col, b) Au-CeSrTiO ₃ 3.0% Col c) Au-CeSrTiO ₃ 4.5% Col y d) AuCeSrTiO ₃ 6.0% Col.....	66
Figura 33. Comparativa del espectro de absorción al incorporar las AuNPs a la perovskita SrTiO ₃	68
Figura 34. Comparativa del ancho de banda prohibida al decorar con NPsAu la perovskita SrTiO ₃ a diferente porcentaje molar.....	69
Figura 35. Comparativa del espectro de absorción al incorporar los iones de Ce^{4+} a la perovskita SrTiO ₃ a diferente porcentaje molar.....	70
Figura 36. Comparativa del espectro de absorción al dopar con iones de Ce^{4+} y decorando con NPsAu por el método coloidal.	71
Figura 37. Comparativa del espectro de absorción al dopar con iones de Ce^{4+} y decorando con NPsAu por el DP 1 mM.	72
Figura 38. Comparativa del espectro de absorción al dopar con iones de Ce^{4+} y decorando con NPsAu por el DP 0.5 mM.	73
Figura 39. Comparativa del ancho de banda prohibida al dopar con iones de Ce^{4+} la perovskita SrTiO ₃	74
Figura 40. Cálculo del E_g	76
Figura 41. Ancho de banda prohibida del SrTiO ₃ y Au-SrTiO ₃ por los diferentes métodos	77
Figura 42. Ancho de banda prohibida del SrTiO ₃ y Ce-SrTiO ₃ con diferentes concentraciones molares.....	77
Figura 43. Ancho de banda prohibida para los materiales Au-CeSrTiO ₃ por el método DP 1.0 mM	78
Figura 44. Ancho de banda prohibida para los materiales Au-CeSrTiO ₃ por el método DP 0.5 mM	78
Figura 45. Ancho de banda prohibida para los materiales Au-CeSrTiO ₃ por el método Col.	79
Figura 46. Imagen SEM de los materiales 1. SrTiO ₃ ; 2. Au-SrTiO ₃ DP 0.5 mM; 3. CeSrTiO ₃ (6%); 4. Au-CeSrTiO ₃ DP 0.5 mM; 5. Au-CeSrTiO ₃ DP 1 mM; La escala se muestra en a. 5 μ m y b. 300 nm.....	80
Figura 47. Mapeo por EDS de los materiales 1. SrTiO ₃ , 2. Au-SrTiO ₃ DP 0.5 mM, 3.	

CeSrTiO ₃ (6.0%), 4. Au-CeSrTiO ₃ DP 0.5 mM, 5. Au-CeSrTiO ₃ DP 1.0 mM.....	82
Figura 48. Comparación de la actividad fotocatalítica de la fotólisis del agua y el SrTiO ₃	85
Figura 49. Actividad fotocatalítica de los materiales al decorar con NPsAu por los diferentes métodos.	86
Figura 50. Actividad fotocatalítica de los materiales dopados con iones de Ce ⁴⁺	88
Figura 51. Actividad fotocatalítica al dopar con iones de Ce ⁴⁺ y al decorar con NPsAu por el método DP 1 mM.....	90
Figura 52. Actividad fotocatalítica al dopar con iones Ce ⁴⁺ y al decorar con NPsAu por el método DP 0.5 mM.....	91
Figura 53. Actividad fotocatalítica para los diferentes materiales al decorar con NPsAu por el método coloidal.	92
Figura 54. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-SrTiO ₃	94
Figura 55. Velocidad de reacción promedio para los materiales Ce _x Sr _{1-x} TiO ₃	95
Figura 56. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-CeSrTiO ₃ por el método DP 1.0 mM.....	97
Figura 57. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-CeSrTiO ₃ por el método DP 0.5 mM.....	98
Figura 58. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-CeSrTiO ₃ por el método Col.....	99

Lista de acrónimos

Ag. <i>Plata</i>	M. <i>Molar</i>
Al. <i>Aluminio</i>	MJ. <i>Mega Joule</i>
Al ₂ O ₃ . <i>Aluminato</i>	mM. <i>Milimolar</i>
Au. <i>Oro, Oro</i>	mW. <i>Miliwatt</i>
Ba. <i>Bario</i>	N ₂ . <i>Nitrógeno</i>
Ca. <i>Calcio</i>	nm. <i>Nanómetro</i>
CB. <i>Banda de conducción</i>	NP. <i>nanopartícula</i>
BV. <i>Banda de valencia</i>	NPsAu. <i>Nanopartículas de oro</i>
Ce. <i>Cerio, Cerio</i>	Pd. <i>Paladio</i>
CO ₂ . <i>Dióxido de carbono</i>	PEG. <i>Polietilenglicol</i>
Cu. <i>Cobre</i>	Pt. <i>Platino</i>
DP. <i>Depósito-presipitación</i>	QUER. <i>Quercetina</i>
DRX. <i>Difracción de Rayos X</i>	SEM. <i>4. Microscopía Electrónica de Barrido</i>
eV. <i>Electrón Volt</i>	Sr. <i>Estroncio</i>
GEI. <i>gases de efecto invernadero</i>	T.A. <i>temperatura ambiente.</i>
<i>h</i> . <i>Constante de Planck</i>	Ti. <i>Titanio</i>
H ₂ O. <i>Agua</i>	SrTiO ₃ <i>titanato de estroncio.</i>
H ₂ S. <i>Ácido sulfúrico</i>	US. <i>Unión Schottky</i>
HAuCl ₄ . <i>Ácido cloráurico</i>	UV. <i>Ultravioleta</i>
K. <i>Kelvin, Kelvin</i>	UV-Vis. <i>Ultravioleta visible</i>
kg. <i>Kilogramo</i>	UV-vis RD. <i>Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa</i>
LSPR. <i>plasmón de superficie localizada, Resonancia plasmónica de superficie localizada</i>	<i>v</i> . <i>Frecuencia</i>

Resumen

Se evaluaron fotocatalizadores con base en la perovskita SrTiO₃ nativa y dopada con iones de Ce⁴⁺ (con porcentajes molares de 1.5, 3.0, 4.5 y 6%), de igual manera se estudiaron catalizadores fotoplasmónicos que se obtuvieron decorando los fotocatalizadores con nanopartículas de oro (NPsAu) para la producción de H₂.

Los fotocatalizadores se obtuvieron mediante el método sol-gel, utilizando isopropóxido de titanio y nitrato de estroncio, como precursores del SrTiO₃ y nitrato de amonio y cerio (IV) como fuente de los iones de Ce⁴⁺. La incorporación de las NpsAu en los fotocatalizadores se efectuó mediante los métodos coloidal (COL) y el de depósito por precipitación (DP), utilizando soluciones del ácido cloroáurico como fuente de Au.

Para determinar las propiedades cristalinas, ópticas y morfológicas los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible (DRS UV-vis), espectroscopía micro Raman (micro Raman) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM).

La actividad de los fotocatalizadores y de los catalizadores fotoplasmónicos se determinó mediante la producción de hidrógeno, a través de la fotólisis de la molécula de agua, utilizando un fotoreactor por lotes y radiación ultravioleta (254 nm).

El fotocatalizador SrTiO₃ nativo presentó una actividad 1.5 veces mayor en la producción de hidrógeno comparado con la fotólisis (radiación UV, sin la presencia de fotocatalizador), indicando que el SrTiO₃ nativo posee la energía de banda prohibida necesaria para la fotólisis de la molécula de agua.

Los fotocatalizadores dopados con iones de Ce⁴⁺ fueron más activos en la producción de hidrógeno, superando a la fotólisis con 56 μmol de H₂. Sin embargo, mostraron una actividad menor con 10-50 μmol menos que los 161.93 μmol obtenidos por el SrTiO₃, indicando una probable disminución en la energía requerida para la fotólisis de la molécula de agua.

Los catalizadores fotoplasmonicos mostraron la mayor produccion de hidrogeno que los fotocatalizadores. Mostrando mejor comportamiento cuando las NPsAu se incorporaron por el metodo DP produciendo 2.79 veces mas μmol de H_2 que la fotolisis. Indicando la existencia de un efecto sinergico entre el fotocatalizador y el plasmón de las NPsAu.

Palabras Clave: Fotocatálisis, LSPR, Banda prohibida, semiconductor, método Sol-Gel, hidrógeno

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

Declaro que los 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 este documento.



Jessica Hernández Galván

ABSTRACT

In this research project, photocatalysts were prepared based on native SrTiO₃ perovskite doped with Ce⁴⁺ ions (different molar percentages of 1.5, 3.0, 4.5 and 6.0%). Photoplasmonic catalysts were synthesized by decorating the doped photocatalysts with gold nanoparticles (NPsAu) through two different synthesis processes.

The doped SrTiO₃ photocatalysts were obtained by the sol-gel method, using titanium isopropoxide and strontium nitrate as precursors, and cerium (IV) ammonium nitrate as a source of Ce⁴⁺ ions. For the conformation of the photoplasmonic catalysts, the NPsAu were incorporated into the photocatalysts through the colloidal (COL) and precipitation deposition (DP) methods, using a chloroauric acid solution as the NPsAu precursor.

To determine the crystalline, optical and morphological properties, the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet-visible range (DRS UV-vis), micro-Raman spectroscopy (micro-Raman) and electron microscopy. High-resolution scanning (HRSEM).

The activity of photocatalysts and photoplasmonic catalysts were determined by hydrogen production, through photolysis of the water molecule, using a batch photoreactor and ultraviolet radiation (254 nm).

The native SrTiO₃ photocatalyst presented a 1.5-fold higher activity in hydrogen production compared to photolysis (UV radiation, without the presence of photocatalyst), indicating that native SrTiO₃ possesses the necessary bandgap energy for photolysis of the water molecule.

Photocatalysts doped with Ce⁴⁺ ions were more active in hydrogen production, outperforming photolysis with 56 μmol H₂. However, they showed a lower activity with 10-50 μmol less than the 161.93 μmol obtained by SrTiO₃, indicating a probable decrease in the energy required for the photolysis of the water molecule.



The photoplasmonic catalysts showed the highest hydrogen production efficiency of all the other study groups (photocatalyst without NPsAu), exhibiting better behavior than the NPsAu incorporated by the DP method. These results may indicate the existence of a synergistic effect between the photocatalyst and the NPsAu plasmon

Keywords: Photocatalysis, LSPR, band gap energy, semiconductor, Sol-Gel method, hydrogen

DEDICATORIAS

Primero que nada, quiero dedicarles esta tesis a mis padres quienes han estado presentes durante toda mi vida alentándome a ser una mejor persona, quienes con su dedicación y trabajo siempre me han apoyado en las decisiones que voy tomando en mi vida, pero sobre todo por su amor incondicional que me han demostrado.

A mis hermanos Antonio, Fernanda y Ana quienes han sido mis cómplices durante toda mi vida, son personas a las que admiro y respeto por todo lo que han logrado.

A mi sobrina Vannia y a mi ahijado Andrés, mis pequeños duendecillo, quienes a pesar de su corta edad hacen que saque lo mejor de mí y quienes son una de mis principales inspiraciones de día a día.

A Aldo quien me ha acompañado siempre y quien sin importar la situación ha estado a mi lado enseñándome a ver las cosas claramente, para mi es una persona muy especial en mi vida la cual en todo momento ha estado a mi lado tanto en los buenos como en los malos momentos.

A todo el equipo de trabajo Silvia, Paco, Ireri y Jesús quienes convirtieron momentos de estrés en momentos agradables dentro y fuera del laboratorio, gracias por los consejos y los ánimos en todo momento y compañeros que estuvieron apoyándome y dándome consejos.

AGRADECIMIENTOS

Dr. Rufino Nava Mendoza por su gran apoyo y dedicación al dirigir este proyecto de investigación. Gracias por todos los conocimientos compartidos, asesorías, paciencia y los consejos dentro y fuera de este proyecto.

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM, por su confianza en este proyecto. Gracias por su amable disponibilidad y por los conocimientos compartidos, por todo el apoyo brindado en la co-dirección de este proyecto el cual fue fundamental para llevarlo a cabo.

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández gracias por todos los conocimientos compartidos y por su disponibilidad con el desarrollo de este proyecto.

Dr. Carlos Martín Cortés Romero de la Facultad de Química de la UAQ por su gran apoyo, consejos y asesorías en el desarrollo de este trabajo.

M. en C. Jesús Valdés Hernández no solo por el apoyo dentro del laboratorio sino por todos los conocimientos compartidos, gracias por las risas y buenos momentos dentro y fuera de lo académico.

Al técnico académico M. en C. Mario Ricardo Rodríguez Varela no solo por su apoyo con los análisis cromatográficos de producción de hidrógeno sino por su amable hospitalidad y conocimientos compartidos acerca de la técnica con los cuales se pudieron interpretar mejor los resultados obtenidos.

Al laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental por el apoyo brindado en los análisis de muestras.

M. en C. Viridiana Maturano Rojas del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del ICAT-UNAM por su apoyo con los resultados de área superficial (BET) los cuales fueron de gran ayuda en la investigación de este trabajo.

M. en C. Ileri G. por su gran disposición en el laboratorio y por su apoyo técnico con los análisis UV-vis.



M. en C. Manuel Aguilar Franco del LaNCaM CFATA UNAM por su amable apoyo y por los conocimientos compartidos en cristalografía.

Dr. Eric Rivera Muñoz del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de ña UNAM por su apoyo con el análisis SEM.

Dr. José Santos Cruz, al M. en C. Arturo Velasco Hernández y al laboratorio de Materiales Avanzados de la facultad de Química por su apoyo técnico con la evaluación micro Raman de los materiales.

Dr. Rodrigo R. Velázquez Castillo y al M.en C. Fernando Morelos del laboratorio de Nanotecnología de la Facultad de Ingeniería por su apoyo con los análisis de Rayos X.

Al Dr. Francisco Javier de Moure Flores por sus consejos y asesoramientos administrativos durante todo el posgrado.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, mi alma máter, por permitirme realizar mis estudios de posgrado dentro de esta institución. Gracias por darme los recursos necesarios para desarrollar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme recursos económicos durante los dos años de la maestría.

II. ANTECEDENTES

La incorporación de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón mineral), supone una grave amenaza para la vida, debido a la aceleración del cambio climático [1]. Buscando una alternativa para mitigar la concentración de GEI, se creó un marco para poder controlar la temperatura a nivel global, generando compromisos entre los países presentados en el Acuerdo de París de diciembre de 2015 sobre el cambio climático [2]. Este acuerdo obliga a las naciones a realizar esfuerzos ambiciosos para combatir el cambio climático, con el compromiso de mantener la temperatura media global (TMG) por debajo de los 2 °C, en relación con los niveles preindustriales, y de proseguir los esfuerzos para limitar el calentamiento a 1.5 °C [3].

Para el combate a largo plazo del cambio climático, y la reducción de la dependencia de combustibles fósiles, las futuras fuentes de energía deben cumplir los requisitos de ser libres de carbono y renovables [1]. Tanto el cambio climático como el agotamiento de los combustibles fósiles son las principales razones que potencian el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción, el almacenamiento y el uso de energías limpias como lo es el hidrógeno [4].

Según la Agencia Internacional de Energías Renovables, más del 95% del hidrógeno aprovechado en el sector industrial global se suministra mediante métodos convencionales que utilizan combustibles fósiles [5]. Ello significa que, a nivel global, el 48% del hidrógeno que se usa en procesos industriales se produce a partir del gas natural, seguido del petróleo y el carbón, los cuales contribuyen a la cantidad total en un 30 y un 18%, respectivamente [6]. La producción de hidrógeno a partir de la energía solar es una opción potencialmente ventajosa para la generación de energías limpias y la sustitución de suministros de combustibles convencionales [7], debido a que el sol es la fuente más grande de energía renovable en la Tierra, produciendo hasta 100,000 TW al año, esta energía proporcionada por una hora es equivalente al consumo total de energía de la humanidad durante un año [8].

La generación de hidrógeno a partir de fuentes renovables puede realizarse mediante la gasificación de biomasa/biocombustibles y la división del agua empleando energía solar o eólica [9]. El uso de la energía solar proporciona una alternativa para la generación de hidrógeno a través del proceso químico que se denomina separación fotocatalítica del agua [10]. En términos muy generales, el método separación fotocatalítica del agua se basa en la ruptura de la molécula de agua mediante fotorreacciones o procesos de oxidación-reducción en las que intervienen electrones y huecos generados por la iluminación de un semiconductor [11].

En los últimos años se han estudiado varios trabajos sobre los materiales tipo perovskita [12] [13] [14]. En 2014 Kanhere y Chen [15] estudiaron las aplicaciones de luz visible de los fotocatalizadores basados en perovskita. Además, Huang et al [16] realizó una revisión general de las aplicaciones de las perovskitas nanoporosas de óxidos metálicos, mientras que Stolarczyk et al. [17] se centraron en los retos y las perspectivas de estos materiales. Sin embargo, siguen faltando trabajos referentes en la mejora de los fotocatalizadores basados en perovskitas utilizados en la fotocatálisis del agua y reducción de CO₂.

Una de las propuestas prometedoras para la mejora de la fotocatálisis es el uso de nanopartículas metálicas (NPs), ya que exhiben propiedades ópticas muy interesantes debido a la resonancia de plasmón de superficie localizada (*LSPR*, por sus siglas en inglés) que aparece por la oscilación colectiva de los electrones libres al ser excitados por radiación electromagnética. Materiales como las NPs de Ag y Au exhiben la *LSPR* en la región UV-visible del espectro electromagnético, que es dependiente del tamaño y la forma del material [18].

Existen varios trabajos donde se ha estudiado la sinergia del plasmon de superficie localizado y materiales fotocatalíticos [19]. En 2008 Awazu K. *et al.* [20] utilizaron por primera vez el término de "fotocatálisis plasmónica", y demostraron la descomposición fotocatalítica del azul de metileno mejorada por los plasmones de las NP de Ag incrustadas en TiO₂. En el 2011, el grupo de investigación de García [21] informó sobre la generación de hidrógeno a partir de la división del agua

utilizando partículas de TiO_2 decoradas con NP de oro de 1.87 nm, y propuso que los electrones calientes migran a la banda de conducción de TiO_2 , los cuales pueden ser utilizados en reacciones de óxido-reducción generando resultados favorables en la actividad fotocatalítica. Para el año 2014, Z. He [22] diseñó un fotocatalizador compuesto de Ag para la fotoreducción de CO_2 donde obtuvo una gran mejora de la actividad fotocatalítica debido a la presencia del LSPR. En 2019 Longshuai *et al.* estudiaron la generación de hidrógeno fotocatalítico por medio de nanotubos Pt@Au NRs/C₃N₄ bajo irradiación con luz visible, obteniendo una mejor respuesta debido al fenómeno del LSPR [23]. En 2021 Qin Qin Liu *et al.* [24] generó heterouniones de S 0D/2D CdS/MoO_{3-x} mejoradas por el efecto del LSPR para la obtención de H₂ fotocatalítico con una fuente de luz visible.

III. JUSTIFICACIÓN

Los materiales basados en perovskita son materiales que poseen propiedades interesantes debido a que son materiales que tiene una larga vida del par e^-h^+ , buena estabilidad química y flexibilidad estructural y son fácilmente dopables por sustitución [25]. Las perovskitas han atraído mucha atención desde su primer avance en 2009 por su uso como componente fotovoltaico en celdas solares [26]. Entre 2009 y 2018, la eficiencia de la perovskita en materiales para dispositivos de celdas solares ha aumentado drásticamente del 3.8 % al 23.3 %, lo que convierte a la perovskita en una de las tecnologías solares de más rápido crecimiento hasta la fecha [27] [28].

El dopaje de la perovskita SrTiO_3 con iones de metales de tierras raras, ha sido de gran interés debido a que se ha demostrado la función de los iones dopantes, la cual es capturar y liberar rápidamente los portadores fotogenerados, controlando así la difusión de los portadores fotogenerados en las partículas del catalizador, aumentando la vida útil de los portadores fotogenerados y mejorando el rendimiento fotocatalítico de los materiales [29] [30] [31].

La dispersión de las NPs de Au en los fotocatalizadores, la cual provee dos características interesantes, la unión Schottky y la LSPR, la primera es benéfica para la separación y transferencia de los portadores de carga fotogenerados,

mientras que la segunda contribuye a la absorción de luz visible y la excitación de los huecos y electrones. Los óxidos de perovskitas suelen poseer una buena estabilidad química para las condiciones de la fotólisis de la molécula de agua. Con esto, se pretende generar nuevos materiales con una eficiencia mayor a los fotocatalizadores tradicionales utilizados para la producción de hidrógeno solar [32].

IV. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La producción de hidrógeno se ha convertido en una de las estrategias más prometedoras en la investigación científica y tecnológica para utilizar la energía solar de cara a los problemas de crisis energética y contaminación ambiental. Sin embargo, debido al bajo rendimiento y eficiencia de captación de luz de los fotocatalizadores convencionales, especialmente en el rango de luz visible, sigue siendo un gran desafío desarrollar un catalizador altamente eficiente para la división fotocatalítica del agua [33] [34] [35] [36]. Esto se debe a que la luz ultravioleta (es decir, longitudes de onda inferiores a 400 nm) solo representa aproximadamente el 5% de la energía total del espectro solar. Por el contrario, la luz visible (de 400 a 800 nm) representa más del 50 % de la energía solar [34]. Por lo tanto, el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a longitudes de onda largas es un aspecto crítico para lograr una producción de hidrógeno renovable verdaderamente eficiente.

Por ello es necesario el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que permitan mejorar sus propiedades fisicoquímicas, concretamente extender el rango de longitudes de onda donde el fotocatalizador sea capaz de generar pares electrón-hueco [37]. Entre los diversos materiales fotocatalíticos, el titanato de estroncio (SrTiO_3), ha sido ampliamente investigado debido a sus propiedades fotocatalíticas, buena estabilidad química y bajo costo [33] .

V. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1. El Hidrógeno

El hidrógeno (H_2) es el elemento más abundante en el universo, mismo que se encuentra en nuestro planeta principalmente formando moléculas de agua y compuestos orgánicos [38]. Este es el elemento más ligero y simple, al estar compuesto por un electrón y un protón. Como propiedades físicas se destacan su inflamabilidad, ser incoloro e inodoro, y un peso atómico de 1.008 [39].

El poder calorífico superior del hidrógeno es de 141,8 MJ/kg a 298 K, mientras que el poder calorífico inferior es 120 de MJ/kg, a 298 K. Estos valores son mucho más altos que el de la mayoría de los combustibles (p. Ej., gasolina 44 MJ/kg, a 298 K) [40].

Producción de Hidrógeno

Uno de los grandes beneficios del Hidrógeno es que puede ser producido de diversas fuentes potenciales [41].

- Producción de H_2 a partir de combustibles fósiles

Existen varias tecnologías de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, siendo las principales el reformado de hidrocarburos y la pirólisis. Estos métodos son los más desarrollados y utilizados, y satisfacen casi toda la demanda de hidrógeno actual. Concretamente, hasta la fecha el hidrógeno se producía en un 48% a partir del gas natural, en un 30% a partir de aceites pesados y nafta, y en un 18% a partir del carbón [42].

- Hidrógeno desde biomasa:

Otro método de producción de H_2 es la conversión a partir de la biomasa, que es uno de los recursos sostenibles más considerables. Diversos recursos de biomasa pueden ser utilizados para convertirlos en energía, como (I) los cultivos energéticos, (II) los residuos y desechos agrícolas, (III) los residuos y desechos forestales y (IV)

los residuos industriales y comunitarios. Estas técnicas de producción de energía basadas en la biomasa se clasifican principalmente en dos categorías (I) termoquímica y (II) biológica. El enfoque termoquímico es una técnica en la que se obtiene hidrógeno y gases ricos en hidrógeno a través de la conversión de la biomasa. Por otro lado, el enfoque biológico ha cobrado protagonismo, ya que la mayoría de las veces funcionan a temperatura y presión ambiente, por lo que requieren menos energía. Además, consisten en recursos energéticos renovables/sostenibles, que son inagotables y, por tanto, contribuyen al proceso de reciclaje, ya que también pueden utilizar diversos materiales de desecho como materia prima [43].

Uno de los problemas con la tecnología de gasificación es que se debe utilizar una enorme cantidad de recursos para reunir las grandes cantidades de biomasa a la planta central de procesamiento.

- Electrólisis del agua

La electrólisis del agua es uno de los métodos más básicos para generar hidrógeno casi puro y está impulsada por el movimiento de electrones que circulan continuamente por un circuito externo, la electrólisis requiere catalizadores para mejorar la velocidad de reacción y la densidad de corriente [44].

- Energía solar

El sol entrega alrededor de 120.000 TW de energía a la superficie de la Tierra, que es cuatro órdenes de magnitud más grande que el consumo actual de energía de los seres humanos [45].

Los métodos de producción de hidrógeno a partir de la energía solar se clasifican en cuatro tipos principales: fotovoltaicos, energía solar térmica, fotoelectrólisis y biofotólisis [46].

-Fotovoltaica: Se puede producir electricidad cuando la radiación solar incide sobre cualquier material por el que se produce el efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico es la aparición de una diferencia de voltaje cuando la luz incide sobre un sistema

que contiene dos electrodos y un líquido o sólido entre ellos. Los paneles solares fotovoltaicos están hechos de diferentes capas. Cuando se capturan los fotones, se suministra la energía requerida para la liberación de electrones de un semiconductor y, por lo tanto, los electrones fluyen de un electrodo a otro, creando una corriente eléctrica. En los paneles fotovoltaicos, se coloca una capa semiconductor entre los electrodos y se utiliza un revestimiento antirreflejante para reducir la pérdida de fotones. La electricidad de corriente continua se genera de esta manera, por lo que las unidades fotovoltaicas pueden conectarse directamente a los electrolizadores [47].

-Fotoelectrólisis: La fotoelectrólisis describe la electrólisis mediante el uso directo de la luz; es decir, la conversión de luz en corriente eléctrica y luego la transformación de una entidad química (H_2O , H_2S , etc.) en energía química útil (como H_2) utilizando esa corriente. Se utiliza una celda fotoelectroquímica para llevar a cabo las diversas reacciones fotoelectrolíticas, compuesta por un dispositivo semiconductor que absorbe la energía solar y genera el voltaje necesario para dividir las moléculas de agua.

2. Fotocatálisis

Un fotocatalizador es definido como un material capaz de producir, ante previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa periódicamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios y regenerándose después de cada ciclo de interacción [48].

La radiación solar es en esencia una fuente de energía fotónica. , la energía fotónica es proporcional a la frecuencia de la radiación y viene dada por $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. Los fotones pueden utilizarse para excitar electrones mediante su interacción con la materia. Mientras los electrones se dislocan, la carga eléctrica obtenida puede utilizarse para manipular los electrones de valencia de las especies químicas con el fin de llevar a cabo reacciones químicas de forma fotocatalítica [44].

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie del sólido.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción del/los producto/s.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica [49].

El proceso de fotocatalisis se puede observar en la Figura 1, el cual inicia con la etapa de fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie del catalizador al ser éste irradiado con fotones que poseen valores de longitud de onda específicas ($h\nu$). Los huecos formados tendrán la posibilidad de oxidar a las moléculas adsorbidas directamente por interacción con los electrones de la molécula o a través de la formación de radicales hidroxilo activos ($\bullet\text{OH}$). Por otro lado, los electrones son atrapados por las moléculas oxidantes [50].

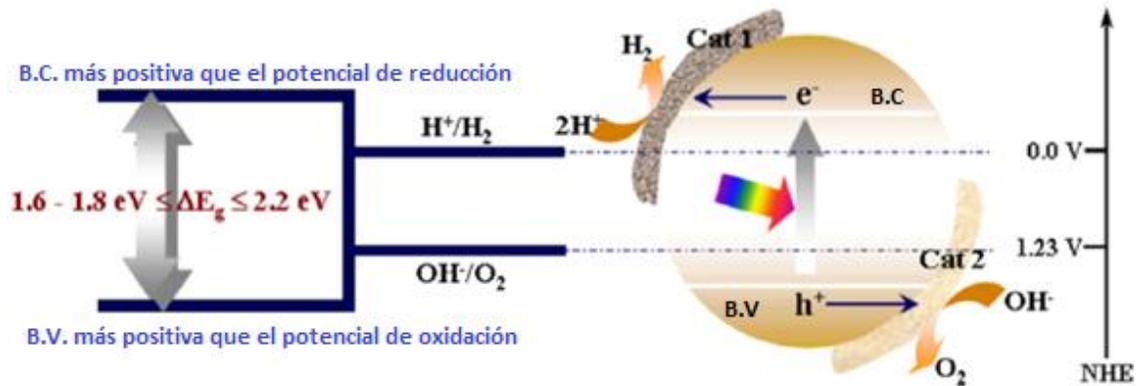


Figura 1. El principio de la reacción fotocatalítica de división del agua [50].

3. Fotocatalizadores basados en perovskitas

Uno de los más prometedores candidatos en el sector de la energía para la fotocatalisis, son los materiales basados en perovskitas, debido a su estabilidad químicas y óptica, estructura cristalina y un mayor tiempo de vida del par electrón-hueco [51] [52].

En la Figura 2 se muestra la estructura de la perovskita, la cual es una clase de compuestos con una fórmula química de tipo ABX_3 . En donde el sitio A suele estar ocupado por un catión de mayor tamaño, mientras que el sitio B está ocupado por un catión de menor tamaño. El sitio X contiene un anión que se une tanto a A como a B. El catión B y el anión X forman un octaedro BX_6 , mientras que los cationes A ocupan los 12 vacíos coordinados dentro de la estructura para equilibrar las cargas de todo el sistema [53].

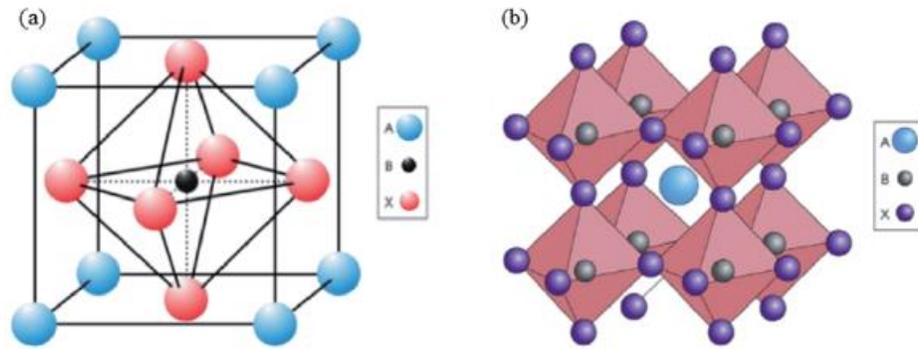


Figura 2. a) Celda unitaria de perovskita ABX_3 , y b) estructura cristalina de un compuesto de perovskita simple [25].

4. Titanatos

Las perovskitas de titanio tienen una fórmula química general $MTiO_3$, donde $M = Ca, Sr, Ba$, etc. La mayoría de los titanatos tienen un ancho de banda prohibida mayores de 3 eV, lo que los limita a poseer sólo propiedades fotocatalíticas bajo iluminación de luz ultravioleta (UV) [54]. Este rango de radiación sólo representa aproximadamente el 5% del espectro solar a nivel troposférico, lo que resulta en una muy baja eficiencia para el uso de la luz solar. Por lo tanto, muchos investigadores han experimentado diversas modificaciones en los titanatos para ampliar su absorción espectral al rango de la luz visible, que ocupa aproximadamente el 45% del espectro solar a nivel troposférico. Algunas de estas perovskitas de titanato tienen potenciales de banda de conducción (BC) y banda de valencia (BV) apropiados que las hacen adecuadas para reacciones de fotocátalisis [55].

Los titanatos tienen muchas propiedades que los hacen atractivos en fotocátalisis, como una alta estabilidad térmica y una buena resistencia a la corrosión. La Figura 3 muestra los potenciales de borde de banda de los fotocatalizadores ABO_3 frente a los potenciales redox necesarios para el rompimiento de la molécula de agua y para la reducción de CO_2 [25].

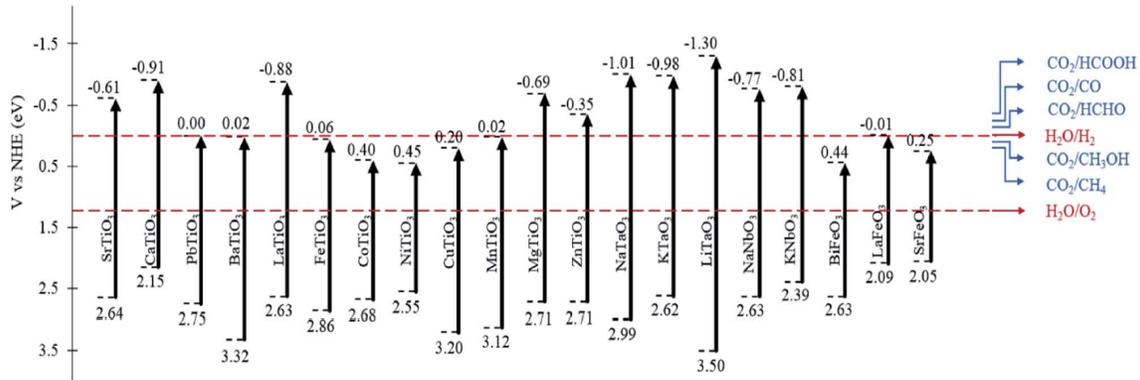


Figura 3. Posiciones BC y BV de perovskitas ABO_3 y el potencial redox frente a NHE de la división del agua y la reducción de CO_2 a pH 0 [25].

5. $SrTiO_3$

Entre las diversas perovskitas de titanato, el titanato de estroncio, $SrTiO_3$, ha sido ampliamente estudiado, debido a sus excelentes propiedades físicas como semiconductor tipo n. El $SrTiO_3$ tiene una estructura de perovskita cúbica simple, con un grupo espacial de Pm-3m y un band gap indirecto de 3.1 a 3.3 eV [56].

Para dopar el $SrTiO_3$, normalmente se adopta el dopaje sustitutivo debido a la excelente tolerancia de la estructura de la perovskita [57].

La función de los iones dopantes es capturar y liberar rápidamente los portadores fotogenerados, controlando así la difusión de los portadores fotogenerados en las partículas del catalizador, aumentando la vida útil de los portadores fotogenerados y mejorando el rendimiento fotocatalítico [58].

La estructura electrónica única de los elementos de tierras raras proporciona varias ventajas termodinámicas y cinéticas. Dichos elementos tienen estados de oxidación de valencia variables bajo ciertas condiciones. En el proceso de reacción fotocatalítica, la valencia variable puede transferir eficazmente los electrones fotogenerados para prolongar el tiempo necesario para la separación efectiva entre los electrones y los huecos fotogenerados [59]. Al mismo tiempo, los elementos de tierras raras pueden cambiar la brecha energética de un fotocatalizador monocomponente y ampliar su rango de absorción de luz. El elemento cerio (Ce)

de tierras raras puede producir múltiples configuraciones electrónicas y absorber la luz visible. Esta aplicación es ideal para dopar elementos para la modificación de fotocatalizadores. Diversas investigaciones han sugerido que la transferencia de electrones entre el Ce^{4+} y el Ce^{3+} puede mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO [60], el Al_2O_3 [61] y el TiO_2 [62] como resultado de que el dopante Ce captura los electrones fotogenerados y suprime la recombinación de pares electrón-hueco. Además, una cantidad adecuada de Ce dopado puede mejorar la propiedad de resistencia a la corrosión para garantizar la reutilización de los productos modificados.

Algunos elementos de tierras raras como Ce, La, Sm y Gd contienen orbitales f semillenos que actúan como centros de trampa de electrones, lo que reduce la tasa de recombinación de los portadores de carga y se atribuye una mayor actividad fotocatalítica a la ocupación de estos iones dopantes en la red de metal [63].

En la Figura 4 se muestra el mecanismo fotocatalítico para el Ce-SrTiO_3 .

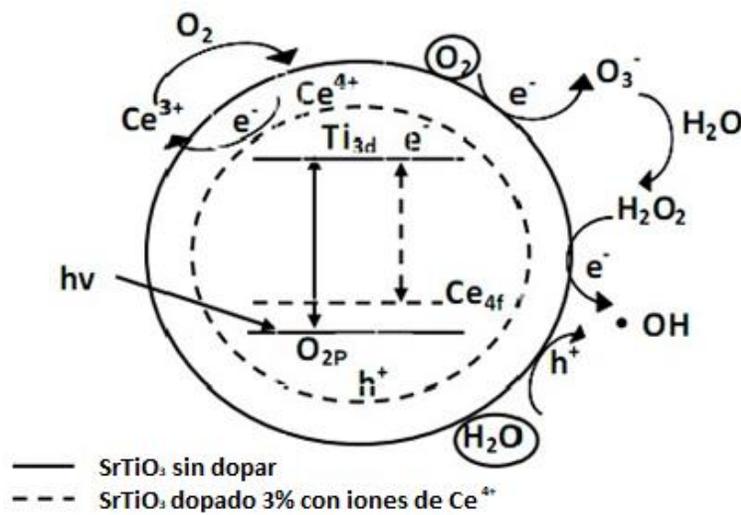


Figura 4. Diagrama esquemático del mecanismo fotocatalítico del Ce-SrTiO_3 [64].

6. Metales

Al emplear nanopartículas de metales, por ejemplo, Au, Ag, Pt, Pd, Ir, en la fotocatalisis heterogénea, la cascada de reacciones de oxidación-reducción se inicia con la absorción de luz por las nanopartículas metálicas, a una longitud de onda determinada. Los electrones en la banda de conducción de las nanopartículas del metal conductor son excitados por acción de la resonancia superficial del plasmón; fenómeno descrito como los movimientos oscilatorios de los electrones en la banda de conducción de un metal noble por acción de la incidencia de luz visible [65].

Los metales inhiben la recombinación de pares de electrones y agujeros en los semiconductores y, por tanto, mejoran la actividad fotocatalítica. La longitud de onda a la cual se expresa la resonancia plasmónica depende fuertemente del tipo y tamaño de las nanopartículas, así como de las propiedades dieléctricas del medio. Un caso excepcional son las nanopartículas de oro, las cuales presentan absorción tanto en el espectro visible como en el ultravioleta; esto último debido a las transiciones electrónicas de los orbitales d hacia las bandas 6sp [66], en la Figura 5 se muestra el espectro de absorción por UV-vis para algunos metales.

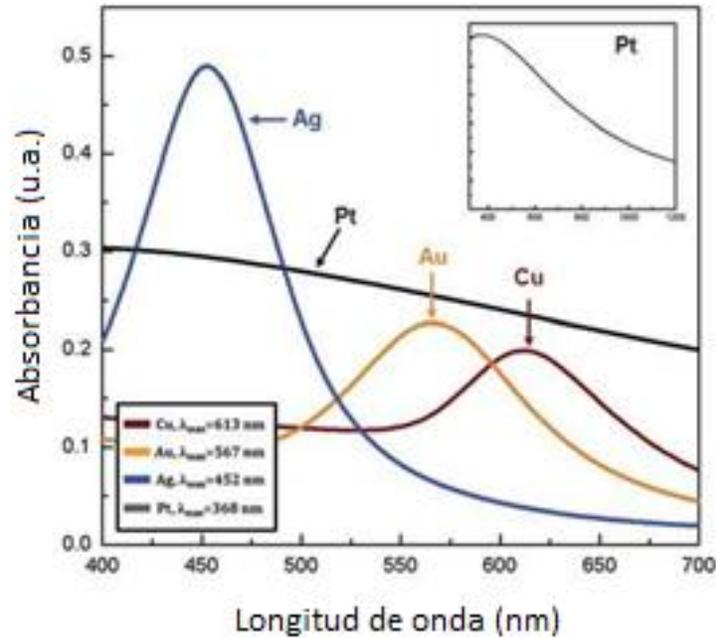


Figura 5. Espectros de absorción UV-vis de varias nanopartículas de metales con la misma geometría y su correspondiente LSPR [67].

En la Tabla 1, se muestran las longitudes de onda de la banda para las cuales algunas nanopartículas metálicas presentan resonancia superficial del plasmón [68].

Tabla 1. Longitudes de onda de banda del plasmón reportadas para algunos metales.

Metal	Longitud de onda (nm)	Referencia
Oro	552	Eustis y El-Sayed (2006)
Plata	480	You et al. (2009)
Cobre	578	Gwak et al. (1998)
Platino	420	You et al. (2009)
Níquel	400	Chen et al. (2011)

6.1 Influencia de la resonancia plasmónica en la fotocatalisis

La sinergia de los fotocatalizadores de metales y semiconductores trae cambios significativos en muchos aspectos de la fotocatalisis. La característica más pronunciada es el LSPR de las nanopartículas de metales nobles en respuesta a la luz incidente, lo que mejora la absorción de luz, el campo eléctrico local y la excitación de electrones activos y huecos. Un mérito particularmente atractivo es que la nanopartícula de metal puede absorber la luz visible para activar el fotocatalizador, que de otro modo no podría mostrar respuesta. Otra característica importante es la formación de la unión Schottky cuando las nanopartículas de metales nobles tienen contacto directo con el semiconductor. Esto mejora considerablemente la separación de los electrones y huecos fotoexcitados y suprime su recombinación. Además, el plasmón de superficie polariza las moléculas reactivas en el fluido y mejora la adsorción a la superficie del metal. El plasmón de superficie también calienta el ambiente local, aumentando la transferencia de masa de las moléculas y mejorando las velocidades de reacción. Además, el metal actúa como una 'vía rápida' para que los electrones excitados (o agujeros) se transfieran a la interfaz metal / fluido, los atrapa en la superficie del metal y aumenta el área de contacto (y por lo tanto la velocidad de reacción) con los reactivos objetivo.

Como ya se mencionó, la fotocatalisis heterogénea se puede dividir en cinco pasos independientes; desde este punto de vista, la fotocatalisis plasmónica contribuye a los cinco pasos. Por ejemplo, el LSPR, la unión Schottky y la rápida transferencia del metal, el atrapamiento del portador de carga y la gran superficie de contacto mejorarían significativamente la creación y separación de electrones / huecos activos y, por lo tanto, aumentarían la velocidad de reacción, beneficiando al paso (3). El efecto de calentamiento aumenta la velocidad de reacción y nuevamente beneficia el paso (3), también aumenta la mezcla de fluidos y beneficia los pasos (1), (4) y (5); y la polarización mejora la adsorción y beneficia el paso (2). Estas contribuciones sirven para explicar por qué la fotocatalisis plasmónica a menudo produce una gran mejora del rendimiento [69].

7. Fotocatálisis plasmónica

La fotocatalisis plasmónica se ha convertido recientemente en una tecnología muy prometedora para la fotocatalisis de alto rendimiento. Este proceso consiste en la dispersión de nanopartículas de metales (principalmente Au y Ag, en tamaños de decenas a cientos de nanómetros) en la superficie de semiconductores cristalinos para obtener una drástica mejora de la fotoactividad bajo la irradiación con luz UV y en algunos casos bajo luz visible. En comparación con la fotocatalisis usando semiconductores sin modificar, la fotocatalisis plasmónica posee dos características relevantes: una unión Schottky (US) y una resonancia plasmónica de superficie localizada, en la Figura 6 se mencionan algunas ventajas de estas dos características (LSPR y US). [32].

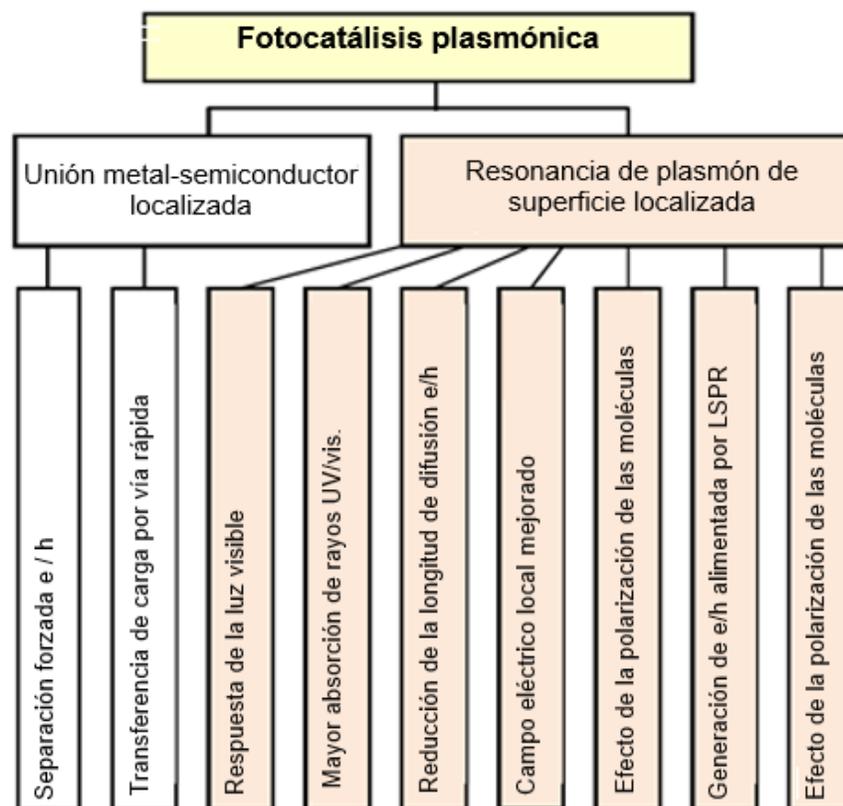


Figura 6. Principales efectos beneficiosos en la fotocatalisis plasmónica [32].

7.1 Unión Schottky

La unión Schottky resulta del contacto del metal noble y el semiconductor, la cual crea un campo eléctrico interno en una región (la región cargada) dentro de una parte del fotocatalizador, pero cerca de la interfaz metal / semiconductor [70].

En la Figura 7 se muestra un esquema de la unión Schottky, la cual permite el transporte de electrones desde el metal plasmónico al semiconductor cuando los niveles de Fermi alcanzan el equilibrio. La dirección de la transferencia de electrones depende principalmente de la naturaleza del semiconductor. Los electrones se transfieren del semiconductor al metal plasmónico en un semiconductor de tipo n. Por el contrario, en un tipo p, los electrones pueden transferirse del metal plasmónico al semiconductor. La transferencia de electrones en el sistema metal-semiconductor forma una región de carga espacial, que provoca la flexión de la banda en la interfaz y genera un campo eléctrico. Este campo eléctrico generado facilita el movimiento de los portadores de carga en diferentes direcciones y mejora su separación [71].

Además, la partícula metálica proporciona una vía rápida para la transferencia de carga y su superficie actúa como centro de trampa para los electrones y así albergar sitios más activos para las fotorreacciones. La unión de Schottky y la transferencia de carga de la vía rápida trabajan juntas para suprimir la recombinación del par electrón-hueco. [32].

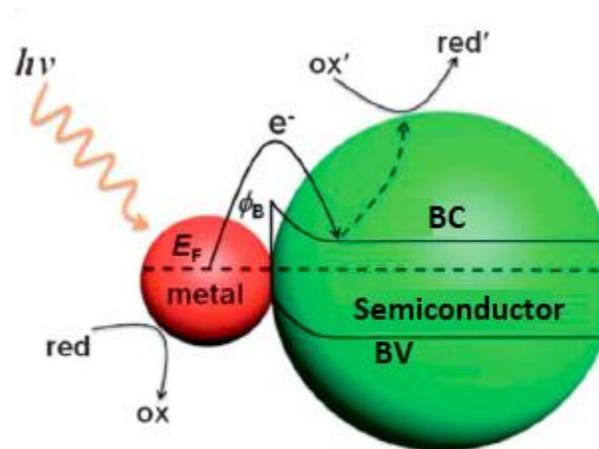


Figura 7. Unión Schottky, donde E_F , e^- , y $h\nu$ son la energía de Fermi, el electrón y el hueco respectivamente [71].

7.2 Resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR)

El LSPR se describe como la oscilación colectiva de los electrones libres en las nanopartículas metálicas en respuesta a la irradiación de luz [72]. La excitación de LSPR ocurre cuando un material nanoestructurado con alta movilidad de electrones libres (Ag, Au, Cu, Al, semiconductores dopados, etc.) interactúa con fotones que igualan la energía de resonancia de la oscilación de los electrones de valencia de la superficie contra la fuerza restauradora de núcleos superficiales cargados positivamente [73]. Bajo la irradiación de luz, el campo eléctrico desplaza a los electrones libres en relación con los núcleos, induciendo un gran dipolo eléctrico. Al mismo tiempo, la atracción de Coulomb entre los núcleos y los electrones da lugar a una fuerza restauradora, lo que resulta en una oscilación resonante de electrones. Cuando las nanopartículas metálicas tienen un tamaño menor a la longitud de onda de la luz, se producirá la LSPR, éste mejora la eficiencia de absorción de la luz, ya que aumenta la absorción de la sección transversal en varios órdenes de magnitud [74].

En la Figura 8 se muestra el efecto de la resonancia plasmónica de superficie localizada de las partículas metálicas el cual produce un fuerte pico de absorción de resonancia cuando la frecuencia de oscilación de los electrones es consistente

con la frecuencia de la onda de luz incidente [75].

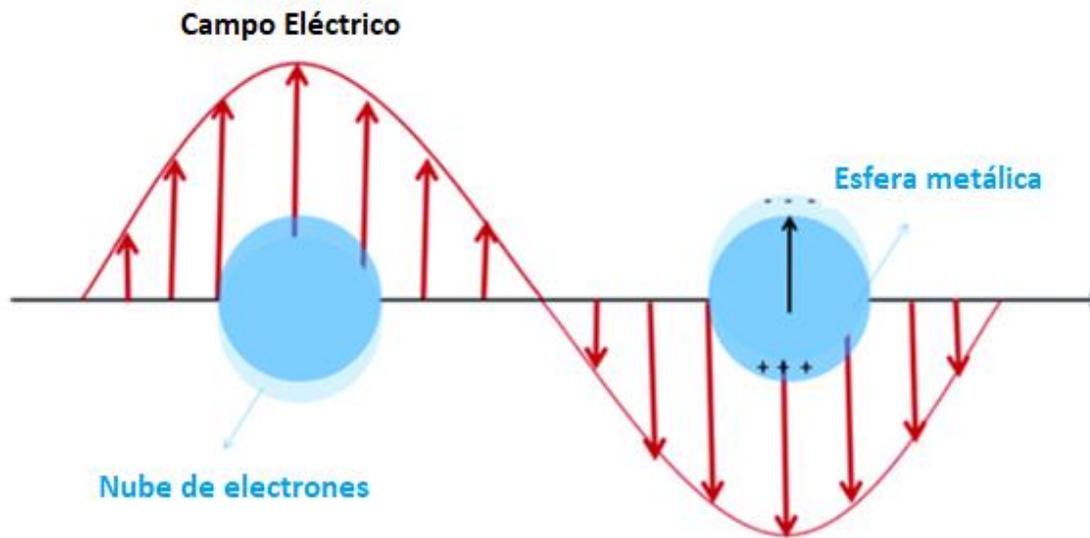


Figura 8. Resonancia plasmónica de superficie localizada [76]

A medida que la luz irradia sobre las NP metálicas (Au, Ag, Cu), el campo eléctrico asociado induce la polarización de la densidad de electrones en una superficie. En la longitud de onda del plasmón, los electrones en la superficie de las NP producen una oscilación resonante para exhibir una fuerte absorción de LSPR. El gran dipolo eléctrico generado tras la irradiación de la luz da como resultado un campo eléctrico mejorado en la superficie de las nanopartículas plasmónicas. Este campo eléctrico aumenta la fotorrespuesta y la generación de electrones-huecos dentro del semiconductor cercano. Cuando la energía del campo cercano es mayor que la brecha de banda del semiconductor adyacente permite la excitación local de electrones, lo que lleva a la formación de un par electrón-hueco como se muestra en la Figura 9. La formación del par electrón-hueco es proporcional a la intensidad del campo eléctrico, por lo que su velocidad puede aumentar significativamente en varios órdenes de magnitudes en comparación con la de absorción de luz regular [77, 78].

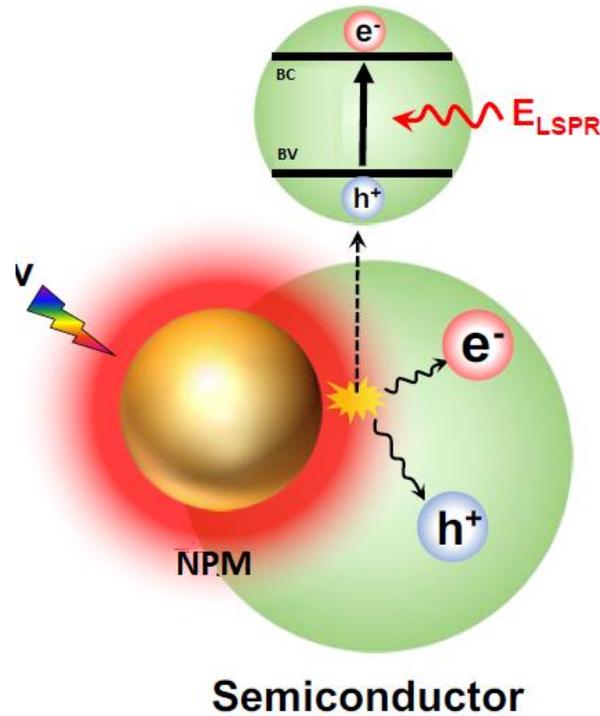


Figura 9. Ilustración esquemática de la excitación del par e^-h^+ en el semiconductor debido a la mejora del campo cercano [79].

La forma de las nanopartículas metálicas influye significativamente en el número y la ubicación del pico de absorción de LSPR. Esto se debe a la diferencia en el número de direcciones resonantes, la cual varía con la forma de la nanopartícula metálica [80]. Para nanoesferas plasmónicas, la resonancia plasmónica de la nube de electrones es idéntica en todas las direcciones, lo que resulta en un solo pico de absorción de LSPR (Figura 10 a, b). Mientras tanto, las nanovarillas plasmónicas exhiben dos picos de absorción LSPR correspondientes a la resonancia plasmónica en direcciones longitudinal y transversal (Figura 10 c, d). En particular, la absorción longitudinal de LSPR de las nanovarillas plasmónicas es más amplia y mucho más alta en intensidad, ubicándose simultáneamente en una longitud de onda más larga que la de las nanoesferas plasmónicas. De manera similar a las nanovarillas plasmónicas, NPs con otras formas como triángulo cubo [81].

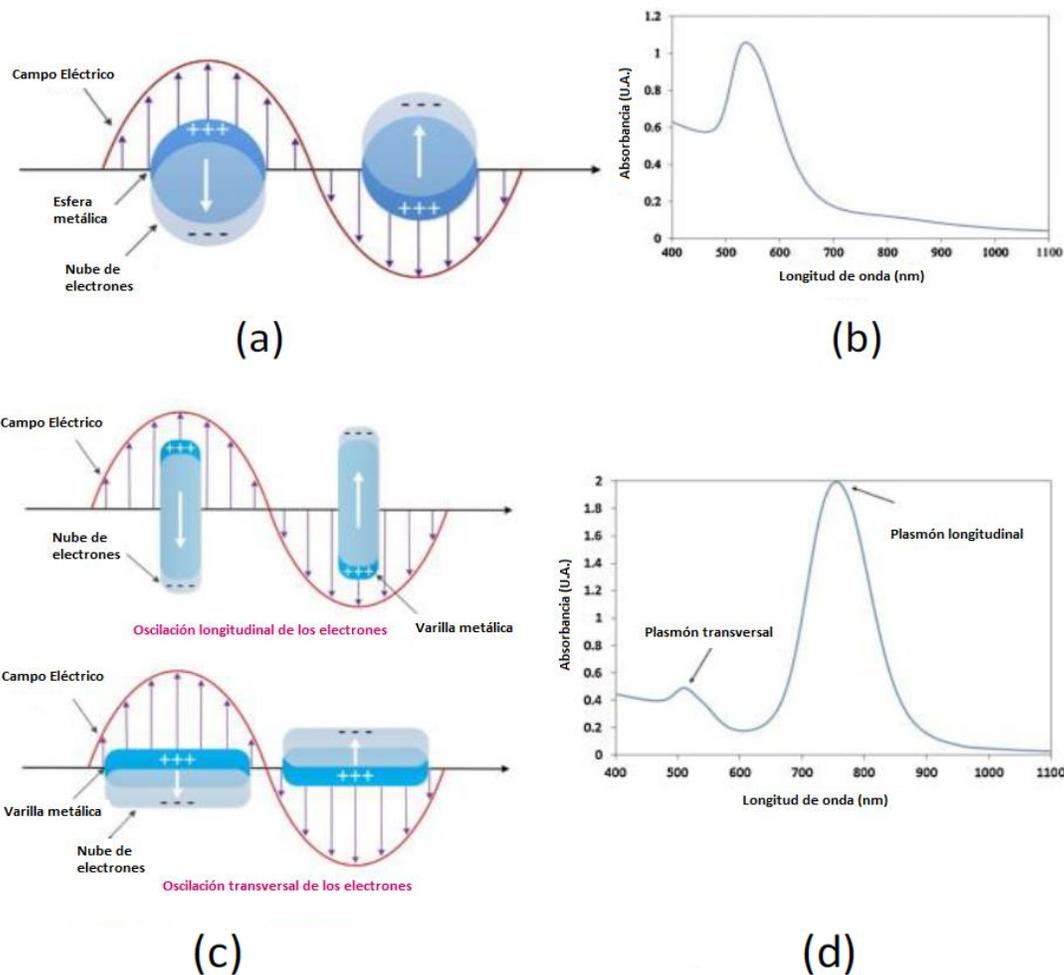


Figura 10. Ilustración esquemática de la resonancia plasmónica y el pico típico de absorción de LSPR para (a,b) nanoesferas plasmónicas y c, d) nanovarillas plasmónicas.

En el caso de Ag, Au y Cu, el fenómeno de resonancia ocurre en la región visible del espectro electromagnético. La interacción de los fotones resonantes y los electrones de superficie da como resultado inicialmente la oscilación coherente de los electrones en el espacio y la energía. Esto conduce al confinamiento de la energía de los fotones a la superficie de las nanopartículas metálicas durante escalas de tiempo mucho más largas. Como resultado de esta interacción, el coeficiente de absorción muy alto de fotones en resonancia con excitación de plasmón y acoplamiento capacitivo entre grupos de partículas plasmónicas, la excitación LSPR produce una gran acumulación de intensidad de fotones (campos eléctricos fuertes) y una alta concentración de electrones energéticos en superficies nanoestructuradas [82].

VI: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS

La decoración de la superficie de los fotocatalizadores (las perovskitas SrTiO_3 y $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) con nanopartículas de oro facilitará la división fotocatalítica del agua 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.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y caracterizar catalizadores fotoplasmónicos con alta actividad y estabilidad a base de la perovskita SrTiO_3 y $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ decorada con nanopartículas de oro, para su evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar la metodología experimental desarrollada en el grupo de investigación para la preparación de la perovskita SrTiO_3 en forma de polvo.
- Desarrollar la metodología experimental para el dopado del SrTiO_3 con iones de Ce (IV).
- Desarrollar la metodología experimental para la incorporación de las nanopartículas de oro sobre la perovskita SrTiO_3 y $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.
- Evaluar las propiedades, estructurales, morfológicas, electrónicas y de composición superficial de los materiales.
- Evaluar las propiedades catalíticas fotoplasmónicas (actividad y estabilidad) para cada sistema perovskita/nanopartículas en la reacción de fotólisis del agua.

Establecer una relación entre las propiedades morfológicas, electrónicas y composición superficial de los materiales, con su eficiencia catalítica fotoplasmónica (actividad y estabilidad) en la producción de hidrógeno.

VII. METODOLOGÍA

VII.1 Materiales y métodos

El trabajo experimental para la síntesis de los fotocatalizadores y las reacciones de producción de hidrógeno se desarrolló en el Laboratorio de Investigación en Nanotecnología del Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ). Para el desarrollo de los experimentos se tomaron los parámetros establecidos en el grupo de trabajo, la metodología que se aplicó y se expondrá más adelante fue el resultado de trabajos previos. El diseño de experimentos para mejorar la actividad fotocatalítica del SrTiO₃ al doparlo con iones Ce⁴⁺ y decorarlo con diferentes concentraciones de Au se muestra en la Figura 11. Con base a la literatura, se varió la concentración de la relación molar de iones de Ce⁴⁺ así como la concentración de Au para poder determinar cuáles fueron las mejores combinaciones y así aumentar la actividad de nuestro material y por ende tener un mejor rendimiento en la producción de hidrógeno.

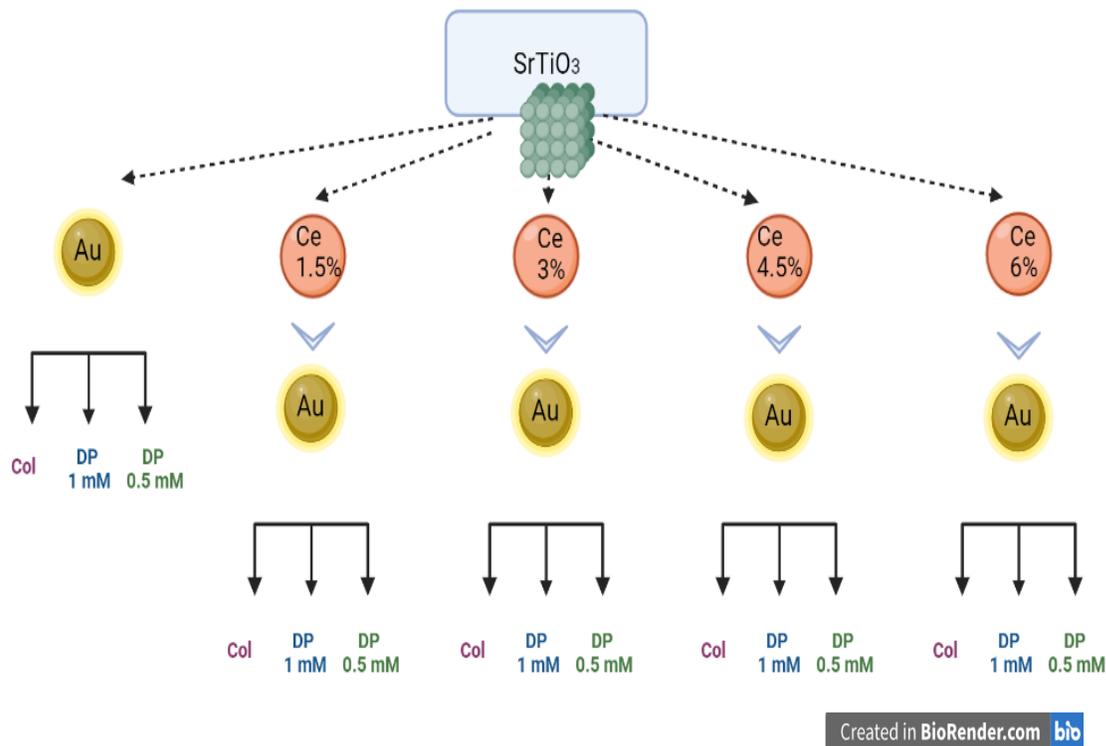


Figura 11. Diseño de experimentos del dopaje con iones de Ce⁴⁺ y decorado con nanopartículas de Au.

1. Procedimiento de preparación de la perovskita SrTiO₃.

El método que se seleccionó para la síntesis de la perovskita, titanato de estroncio (SrTiO₃), es el de sol-gel por citratos metálicos [83] [84] el cuál se muestra en la Figura 12. Este método de síntesis hace uso de sales u óxidos metálicos que forman una red polimérica junto con el ácido cítrico, generando una dispersión homogénea de los iones. Una vez obtenido el gel se procede a la calcinación para la producción de la perovskita. El método puede modificarse cambiando el agente quelante.

1. En un vaso de precipitado se prepara una solución con 80 mmoles de EG (99.8%, Aldrich) y 2 mmol isopropóxido de titanio (99.99%, Aldrich) la cual se deja en agitación constante a T.A.

2. Posteriormente se adicionan a la solución 2 mmoles de nitrato de estroncio (99 % Aldrich) y se deja en agitación constante hasta alcanzar la transparencia.

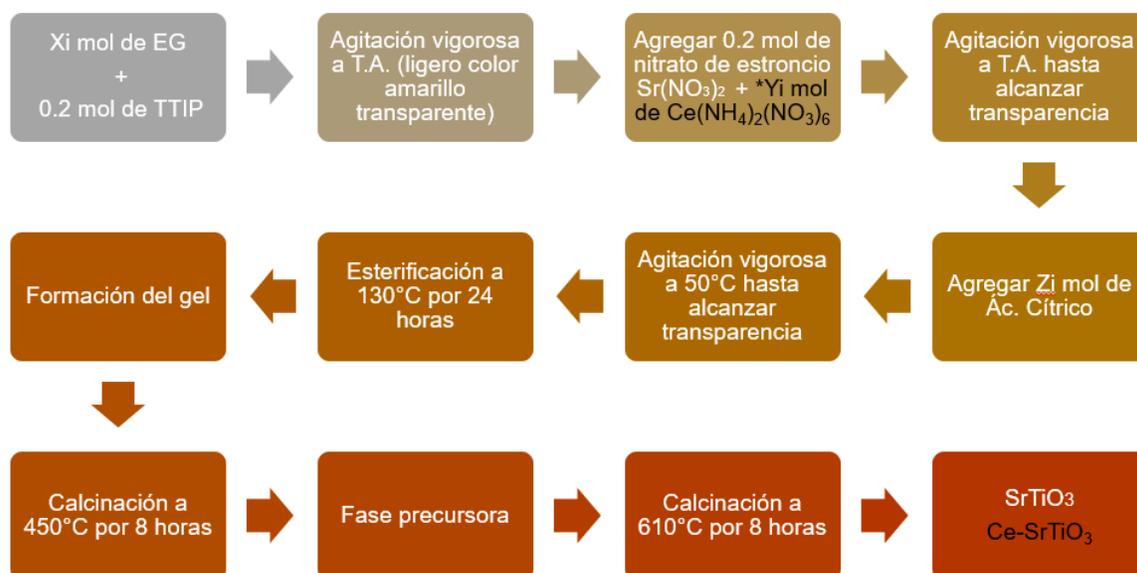
3. Agregar 20 mmoles de Ác. Cítrico (99.5%, Aldrich) y poner en agitación a 50°C hasta alcanzar la transparencia.

4. Finalmente se calcina en una mufla con el siguiente programa, 130° por 24 h, 450°C por 8 h para obtener la fase precursora y se lleva a 610°C por 8 h para obtener la fase cristalina deseada.

2. Procedimiento de preparación para el dopado del SrTiO₃ con iones de Ce (IV).

La incorporación de los iones de Ce (IV) en la perovskita de SrTiO₃ se efectuará empleando el mismo procedimiento para la preparación del SrTiO₃, la cantidad de cerio para obtener una relación molar del 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 %, se adicionará durante su preparación mezclando los precursores del estroncio y de cerio [Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, 99 %, Aldrich].

Las condiciones de reacción, secado y calcinado serán las mismas utilizadas en la síntesis del SrTiO₃.



*Síntesis Ce-SrTiO₃

Figura 12. Síntesis propuesta para la preparación del SrTiO₃ y Ce-SrTiO₃

3. Incorporación de las NPsAu en los materiales SrTiO₃ y Ce-SrTiO₃.

3.1 Incorporación de las NPsAu por el método de depósito-precipitación (DP).

Las nanopartículas de oro se obtuvieron a partir del método de depósito-precipitación química reportado en 2010 por Peza-Ledesma *et al.*, que se expone en la Figura 13, donde se utiliza H₂AuCl₄ (98%, Aldrich) como fuente de Au. Para asegurar el depósito de oro, el pH de la solución de H₂AuCl₄ tuvo que ser llevado a niveles básicos (pH 11) adicionando una solución de NaOH 0.1 M (≥98%, Aldrich), esto permitió el control de la concentración y depósito de las especies en la perovskita. Una vez que se obtuvo la solución de H₂AuCl₄ a un pH 11 se adicionó el fotocatalizador y se mantuvo en agitación por 60 min a 70°C; posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente (T.A.), se filtró y se dejó secar nuevamente a T.A.; finalmente se secó a 110°C por 18 h para eliminar cualquier humedad que haya quedado presente. Con el propósito de obtener diferentes cargas de NPsAu en las perovskitas se prepararon soluciones de H₂AuCl₄ con diferentes concentraciones de H₂AuCl₄ (1 mM y 0.5 mM).



Figura 13. Diagrama para la incorporación de las NPs Au por el método de depósito-por-precipitación (DP).

3.2 Incorporación de las NPs Au por el método de impregnación en exceso de solución utilizando coloides de Au.

i) Preparación de la solución coloidal de oro.

La preparación de la solución coloidal de las NPs Au, la cual se muestra en la Figura 14, se efectuó mediante el proceso que emplea quercetina (QUER) como agente reductor y polietilenglicol (PEG) como agente protector, de acuerdo con el procedimiento que nuestro grupo de investigación ha desarrollado [85].

A continuación, se describe brevemente el procedimiento de preparación:

1. Adicionar el volumen apropiado de una solución 1 mM de HAuCl₄ a un vaso de precipitados de 25 mL. Colocar una barra magnética para mantenerlo en agitación constante.
2. En otro vaso de precipitados, preparar una mezcla de solución de PEG 1 M con QUER 1 mM. Colocar una barra magnética para mantener en agitación constante.
3. Adicionar la mezcla a la solución de HAuCl₄ y agitar por un tiempo

definido y eliminar la barra magnética. Inmediatamente se forma el coloide de Au, debido a la pronta reducción del Au (III) por la acción reductora de la QUER. Aplicar radiación ultrasónica con un ultra procesador de la marca Hielscher de 26 kHz, equipado con un sonotrodo B-4020 y operado a 50% de amplitud

4. Almacenar la solución coloidal en un frasco ámbar y guardarlo en refrigeración.

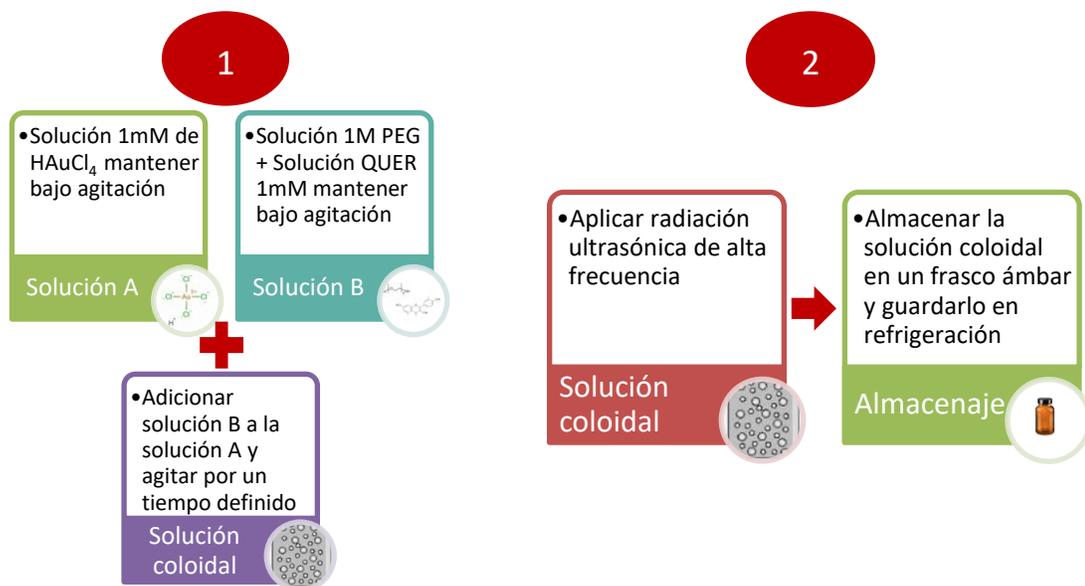


Figura 14. Diagrama para la preparación del coloide de oro.

3.2. Incorporación del coloide de Au en la perovskita mediante el método de impregnación en exceso de solución.

Se miden 5 ml de la solución coloidal de Au y se afora a 25 ml con agua desionizada. Se adicionará lentamente 1 gramo de la perovskita SrTiO_3 (previamente preparada y en polvo) la suspensión se deja a 70°C por 1 h en agitación. Se enfría a T.A. por 12 h y posteriormente se seca a 110°C por 18 h con una rapidez de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, Dicho procedimiento se ilustra en la Figura 15.



Figura 15. Diagrama de la incorporación del coloide de Au en la perovskita mediante el método de impregnación en exceso de solución.

4 Actividad fotocatalítica de los materiales

La actividad fotocatalítica de los diferentes materiales se evaluó mediante la reacción de la fotólisis de agua, utilizando una lámpara de Hg de 0.75 W con una longitud de onda de 254 nm. Se preparó una solución de MeOH:H₂O 50:50 v/v la cual se colocó en un reactor fotocatalítico de tres bocas como se muestra en la Figura 17. Posteriormente se adicionaron 20 mg del fotocatalizador y se puso bajo agitación constante por 5 h de reacción, tomando una muestra cada hora por medio de un cromatógrafo de gases para determinar la evolución de H₂.

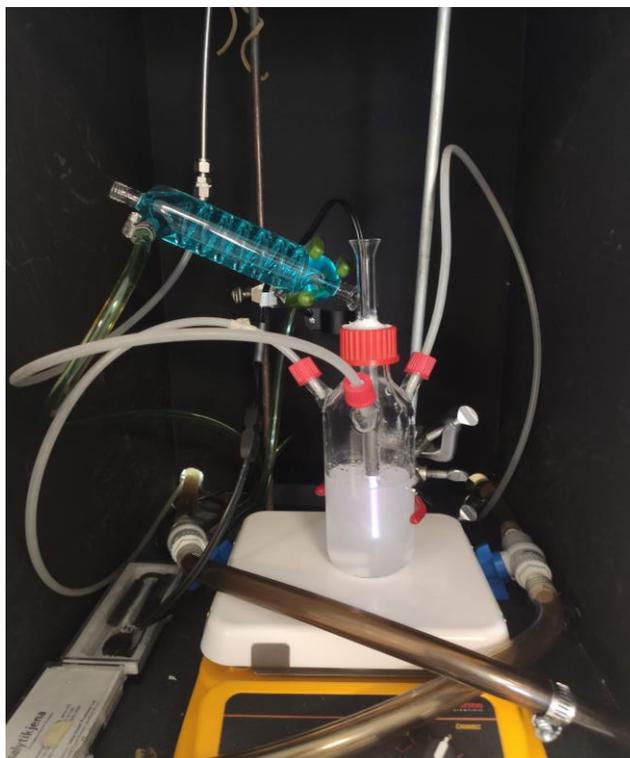


Figura 17. Reactor fotocatalítico, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM.

VII. Caracterización de los materiales

1. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de Rayos-X (DRX) permitirá identificar las estructuras cristalinas presentes en las muestras y calcular el tamaño del cristalito. Los patrones de DRX serán obtenidos en un difractómetro de Rayos-X modelo D8 Advance de la marca Bruker con radiación de Cu $K\alpha_1$ (0.154 nm). Las condiciones de análisis comprenderán un barrido de ángulo de 10° a 90° a una velocidad de 2° por minuto. El promedio del tamaño del cristalito se determinará aplicando la ecuación de Williamson Hall, con la siguiente ecuación:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta.$$

Donde:

D = tamaño cristalino, K = factor de forma (0.9) y λ = longitud de onda de la radiación $Cu\alpha$.

2. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa.

La espectroscopía UV-vis se realizará con la finalidad de determinar el ambiente electrónico de los iones metálicos (Sr, Ti, Ce y Au) presentes en los catalizadores fotoplasmónicos. Los espectros se registrarán en el rango de 200–700 nm a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro CARY 5000 de la marca VARIAN. El valor de la energía de banda prohibida de los diferentes sistemas $SrTiO_3$, Ce- $SrTiO_3$, Au- $SrTiO_3$ y Au-Ce- $SrTiO_3$,

El método de Tauc plot puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$(\alpha * hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \dots\dots\dots(1)$$

donde h es la constante de Planck, v es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante. El factor γ depende de la naturaleza de la transición de los electrones y es igual a $\frac{1}{2}$ para banda indirecta o 2 para

banda directa [86]. La energía del ancho de banda generalmente se determina a partir de espectros de reflectancia difusa. Según la teoría de P. Kubelka y F. Munk, los espectros de reflectancia medidos pueden transformarse en los correspondientes espectros de absorción aplicando la función de Kubelka–Munk, se traza el gráfico del producto cuadrado del coeficiente de absorción y la energía $(\alpha E)^2$ vs a la energía E, $((\alpha E)^2$ vs E). La banda prohibida se puede obtener extendiendo la línea recta desde el segmento recto del gráfico tocando el eje E [87].

3. Espectroscopía micro Raman

Se empleó esta técnica para determinar los espectros vibracionales y las fases cristalinas típicas de los materiales SrTiO₃, Ce- SrTiO₃, Au-SrTiO₃ y Au-Ce-SrTiO₃ como caracterización complementaria a DRX, utilizando un microespectrómetro comercial (modelo Dilor Labram), equipado con un láser He-Ne de 20 mW que emite a 632.8 nm, y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch- Plus).

4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La identificación de la morfología y tamaño de partícula de los catalizadores fotoplasmónicos, se realizó mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de SEM de los materiales se obtuvieron con un microscopio HITACHI SU8200. El porta muestras se recubre con carbono y se coloca una pequeña cantidad de muestra.

5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

Las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro) de los materiales (SrTiO₃, Ce- SrTiO₃, Au-SrTiO₃ y Au-Ce-SrTiO₃) se determinarán mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, utilizando un Autosorb iQ2 de la marca Quantachrome. Las muestras se desgasificarán previamente a 150°C durante 18 h en vacío (10⁻⁴ mbar), para garantizar una superficie limpia y seca, libre de cualquier especie adsorbida.

6. Procedimiento experimental para la evaluación de las propiedades catalíticas fotoplasmónicas.

El sistema está compuesto por un reactor fotocatalítico de tres bocas conectado a un cromatógrafo de gases Agilent 7820A (Agilent Technologies) operado mediante un sistema de inyección de muestra automatizado vía válvulas de inyección. Las condiciones del sistema son las siguientes:

Las válvulas de inyección están acopladas a un inyector Split-splitless y tienen un tiempo de carga de muestra de 0.5 min y un tiempo de inyección de 0.5 min, inyectando 0.25 μL de muestra. El inyector trabaja con una temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, una presión de 15 psi y un flujo de 29.34 mL/min en un modo de adquisición Split con un ratio de 15:1.

La separación cromatográfica en la determinación de hidrógeno se realizó utilizando una columna CP-Sil PAH Ultimet (30 m \times 320 μm \times 25 μm , Agilent Technologies), utilizando Argón grado UAP con un flujo de 20 mL/min como gas acarreador. La separación se llevó a cabo utilizando el horno en modo isotérmico con una temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$.

La identificación de hidrógeno se hizo con un detector de conductividad térmica (TCD) empleando una polaridad negativa de -35.4 μV con una temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$ y utilizando N_2 UAP como gas de "make up" con un flujo de 5 mL/min. El tiempo de análisis de la muestra fue de 5 min, adicionalmente se colocó un periodo pos-análisis "postrun" de 25 min, con el fin de hacer una inyección automática cada 30 min.

VIII. Resultados

1. Difracción de Rayos-X

En la Figura 17 se exhibe el difractograma de la perovskita SrTiO_3 nativa. Este difractograma se comparó con la carta cristalográfica JCPDS 35-0734 correspondiente al SrTiO_3 , y se encontró que el difractograma obtenido presenta las reflexiones características de la celda cúbica en su grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ del SrTiO_3 y sin presentar reflexiones referentes a otros compuestos. Como se indica, las reflexiones en $2\theta = 22.53^\circ$, 33.08° , 39.56° , 46.01° , 51.81° , 57.19° y 67.10° , 71.78° , 76.33° , 80.79° y 85.20° corresponden a los planos (100), (110), (111), (200), (210), (211) y (220), (300), (310), (311) y (222) respectivamente [88].

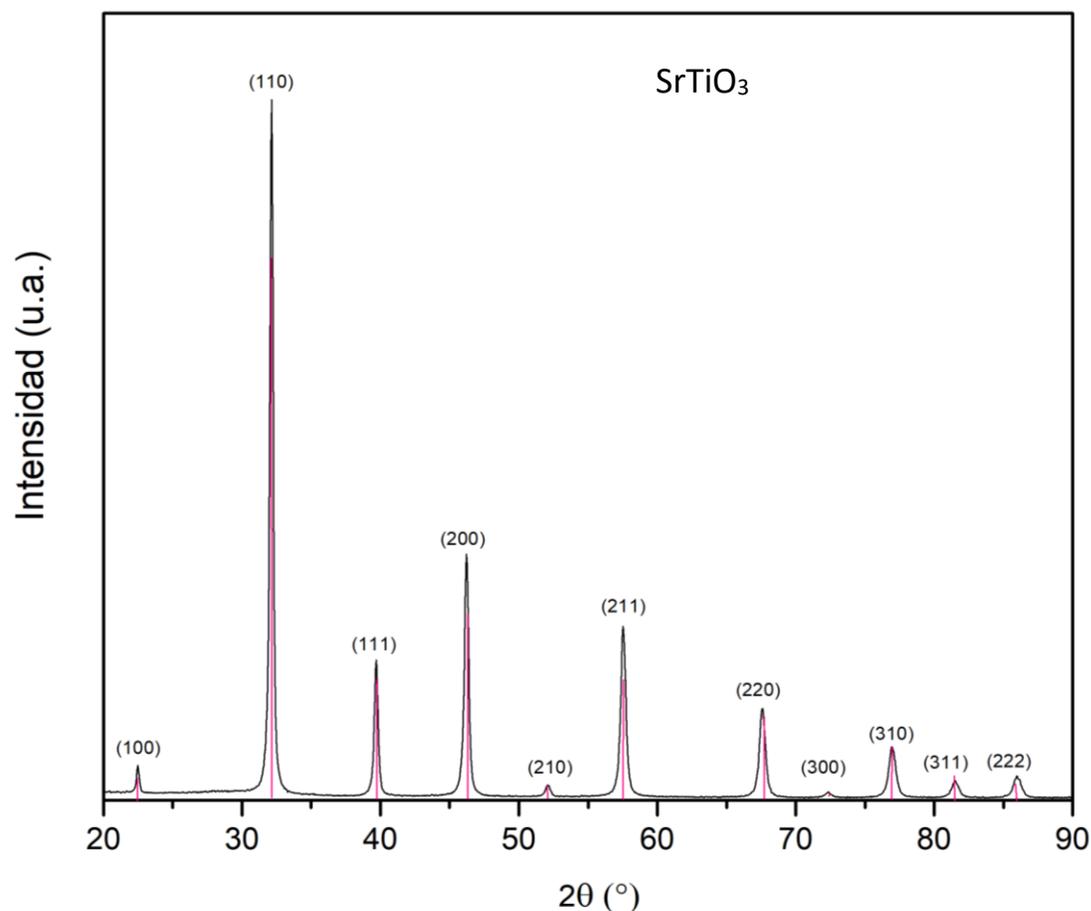


Figura 18. Comparación de los patrones de difracción de Rayos-X de la perovskita SrTiO_3 sintetizada por el método sol-gel.

Los difractogramas de los fotocatalizadores dopados con NPsAu (catalizadores fotoplasmonicos) y de la perovskita nativa SrTiO₃, se presentan en la Figura 18. Se puede observar que para todos los catalizadores fotoplasmonicos Au-SrTiO₃ se mantiene el grupo de simetría Pm $\bar{3}$ m característica de la perovskita SrTiO₃, independientemente del método de incorporación de las NPsAu, debido a la alta estabilidad de este tipo de estructura. En $2\theta = 25^\circ$ se presentó una reflexión la cual se atribuye al carbonato de estroncio SrCO₃, debido a una probable degradación del SrTiO₃ debido al método de incorporación de las NPsAu.

A partir de estos resultados se puede afirmar que las NPsAu no se están incorporando dentro de la estructura de la perovskita SrTiO₃, sino que las NPsAu están decorando la superficie del SrTiO₃. Es importante mencionar que las reflexiones características del Au no son observadas en los difractogramas, indicando una alta dispersión de las nanopartículas de Au. Este resultado, también podría indicar que ha ocurrido una distribución de finas partículas de Au alrededor de las nanopartículas de SrTiO₃ (las cuales son de mayor tamaño), y que a su vez estas nanoestructuras se encuentren altamente dispersas decorando superficialmente la perovskita.

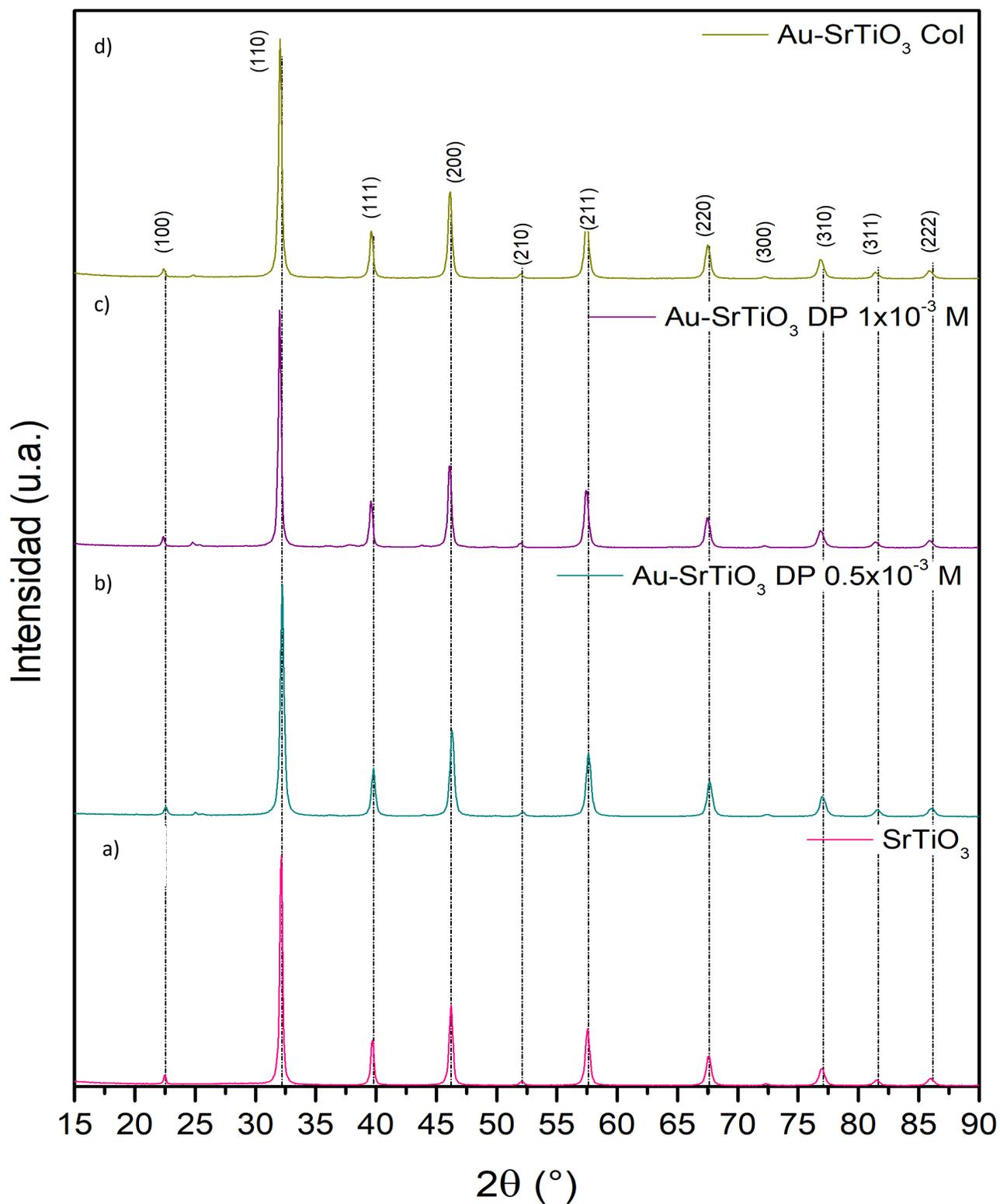


Figura 19. Difractograma comparativo al incorporar AuNPs en la perovskita SrTiO₃ a) SrTiO₃ nativo, b) Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, c) Au-SrTiO₃ DP 1 mM y d) Au-SrTiO₃ método coloidal.

Los difractogramas de los fotocatalizadores de SrTiO₃ dopada con iones Ce⁴⁺ que se muestran en la Figura 19, también presenta las reflexiones características de la perovskita SrTiO₃ en su grupo espacial Pm3m, además de tener una buena calidad cristalina. Las intensidades y amplitudes de las reflexiones son muy similares a las del SrTiO₃ puro y sin presentarse nuevas reflexiones, por lo que se puede afirmar que los iones de Ce⁴⁺ se han incorporado en la estructura cristalina de la perovskita SrTiO₃, sustituyendo los iones de Sr²⁺ sin modificar la estructura cristalina [51].

Los parámetros de la celda unitaria disminuyen con el aumento de la cantidad de dopaje debido a que el radio del ion Ce⁴⁺ (1.14 Å) es más pequeño que el del ion Sr²⁺ (1.44 Å) y se genera una contracción de volumen de la celda unitaria, esto se puede decir debido a que las reflexiones se desplazan ligeramente hacia la derecha cuando aumenta la cantidad de dopaje [64].

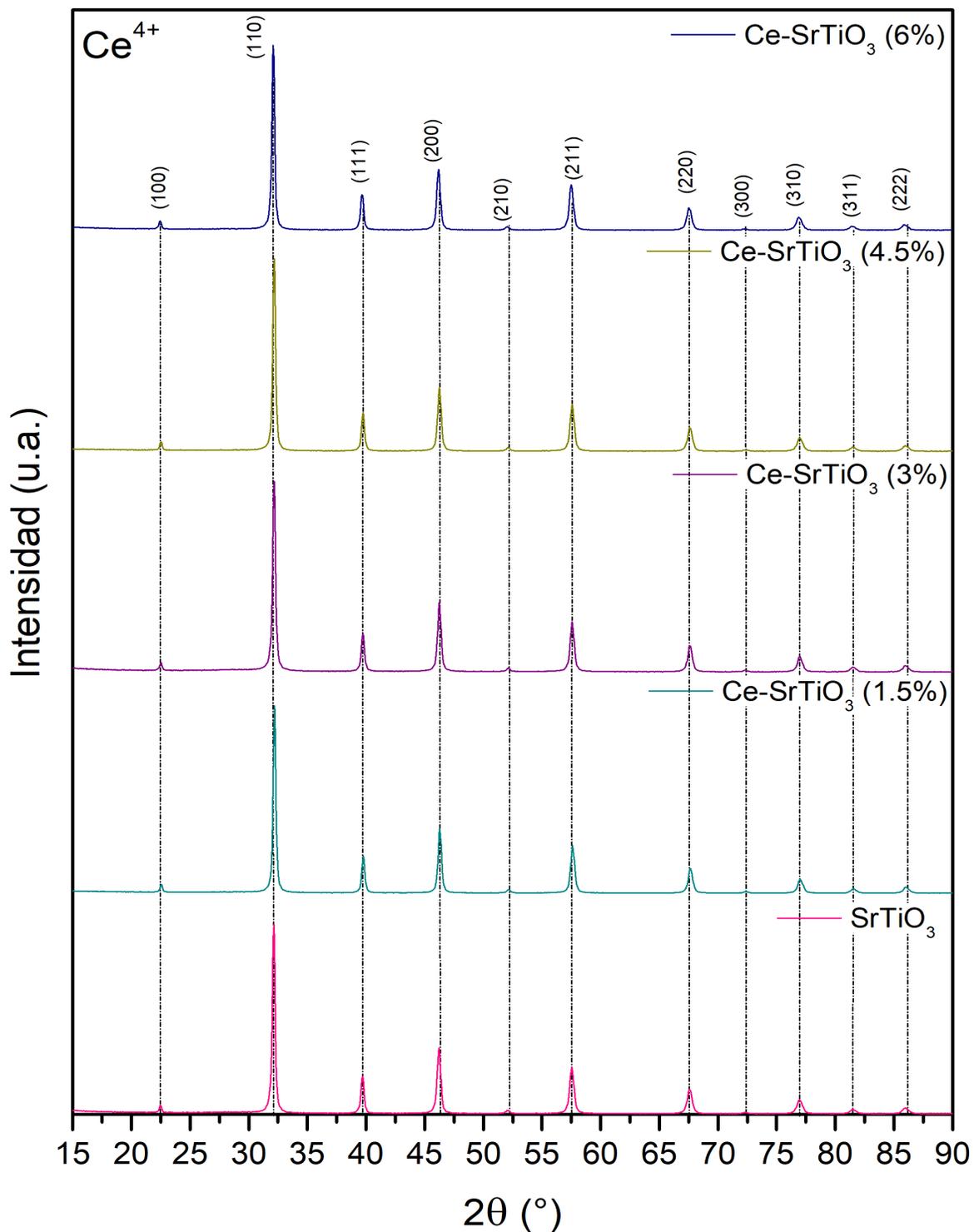


Figura 20. Difractograma comparativo al dopar con iones de Ce^{4+} en la perovskita $SrTiO_3$ a) $SrTiO_3$ nativo, b) $Ce-SrTiO_3$ dopado al 1.5% M, c) $Ce-SrTiO_3$ dopado al 3% M d) $Ce-SrTiO_3$ dopado al 6% M, e) $Ce-SrTiO_3$ dopado al 6% M.

En la Figura 21 se presentan los difractogramas de los catalizadores fotoplasmonicos de $Ce_xSr_{1-x}TiO_3$ decorados con NPsAu por el método DP con una concentración de $HAuCl_4$ 1 mM. Los difractogramas muestran las reflexiones características de la perovskita $SrTiO_3$ en su grupo espacial $Pm\bar{3}m$, además de mantener el grupo de simetría $Pm\bar{3}m$. Las intensidades y ancho de las reflexiones son similares a las del $SrTiO_3$ nativo; no se observan nuevas reflexiones por lo que se podría deducir que las nanopartículas de Au no se están incorporando a la estructura cristalina, sino que están decorando la superficie del soporte fotocatalizador ($SrTiO_3$). Esto mismo ocurre con los catalizadores fotoplasmonicos de $Ce_xSr_{1-x}TiO_3$ al decorarlo con NPsAu por el método DP con una concentración de $HAuCl_4$ 0.5 mM y por el método coloidal que se muestran en la Figura 22 y la Figura 23 respectivamente, la estructura de la perovskita $SrTiO_3$ se mantiene en ambos casos y no se presentan nuevas reflexiones. Además, en los difractogramas no se observan las reflexiones características del Au, indicando muy probablemente una alta dispersión de las nanopartículas de Au. Por lo que podemos afirmar, que las NPsAu se encuentran dispersas en la superficie de los materiales $Ce_xSr_{x-1}TiO_3$.

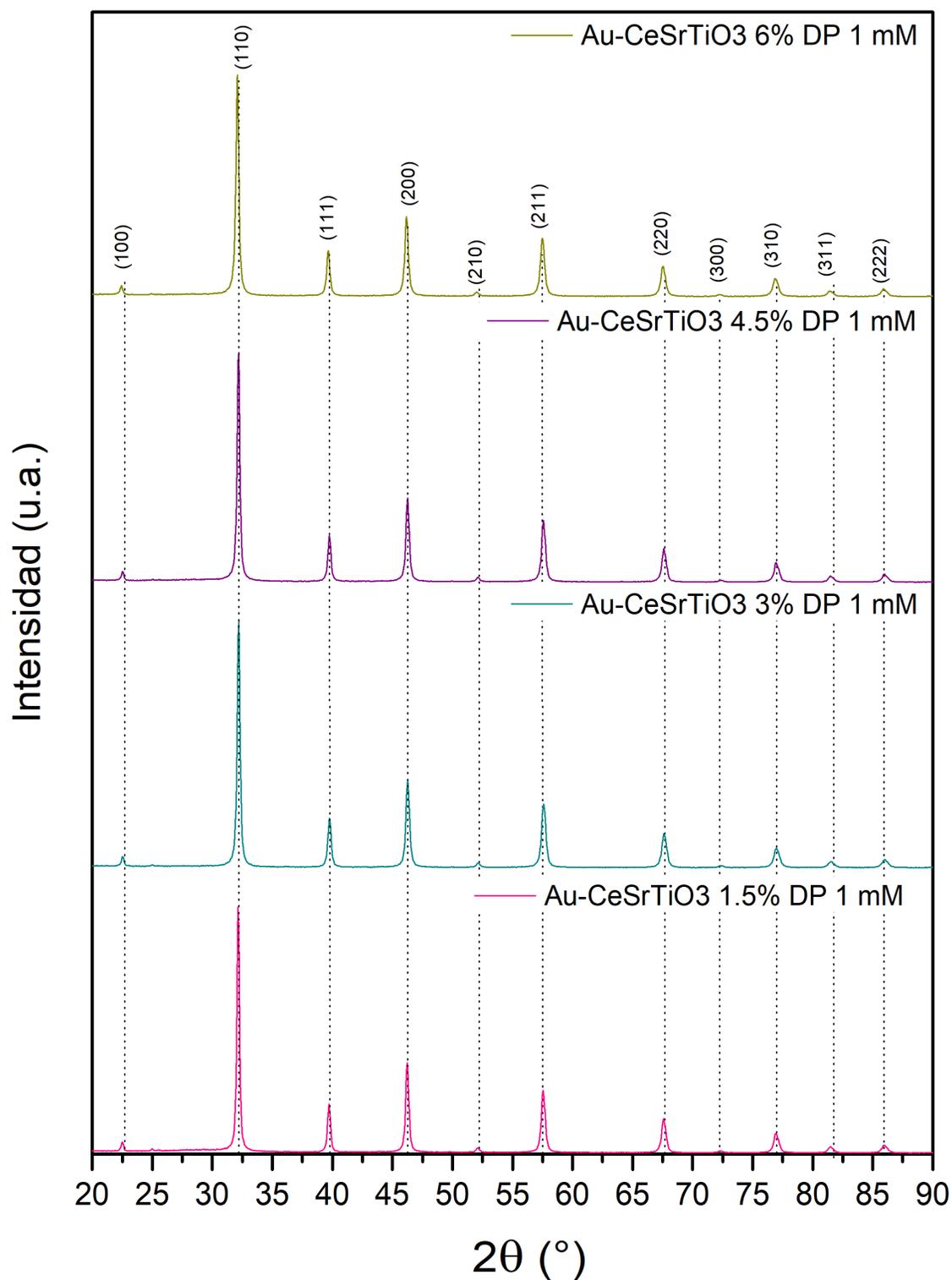


Figura 21. Difractograma comparativo al decorar con NPs Au por el método DP 1 mM en la perovskita Ce-SrTiO₃ a) Au-CeSrTiO₃ al 1.5%, b) Au-CeSrTiO₃ dopado al 3% M, c) Au-CeSrTiO₃ dopado al 4.5% M y d) Au-CeSrTiO₃ dopado al 6% M.

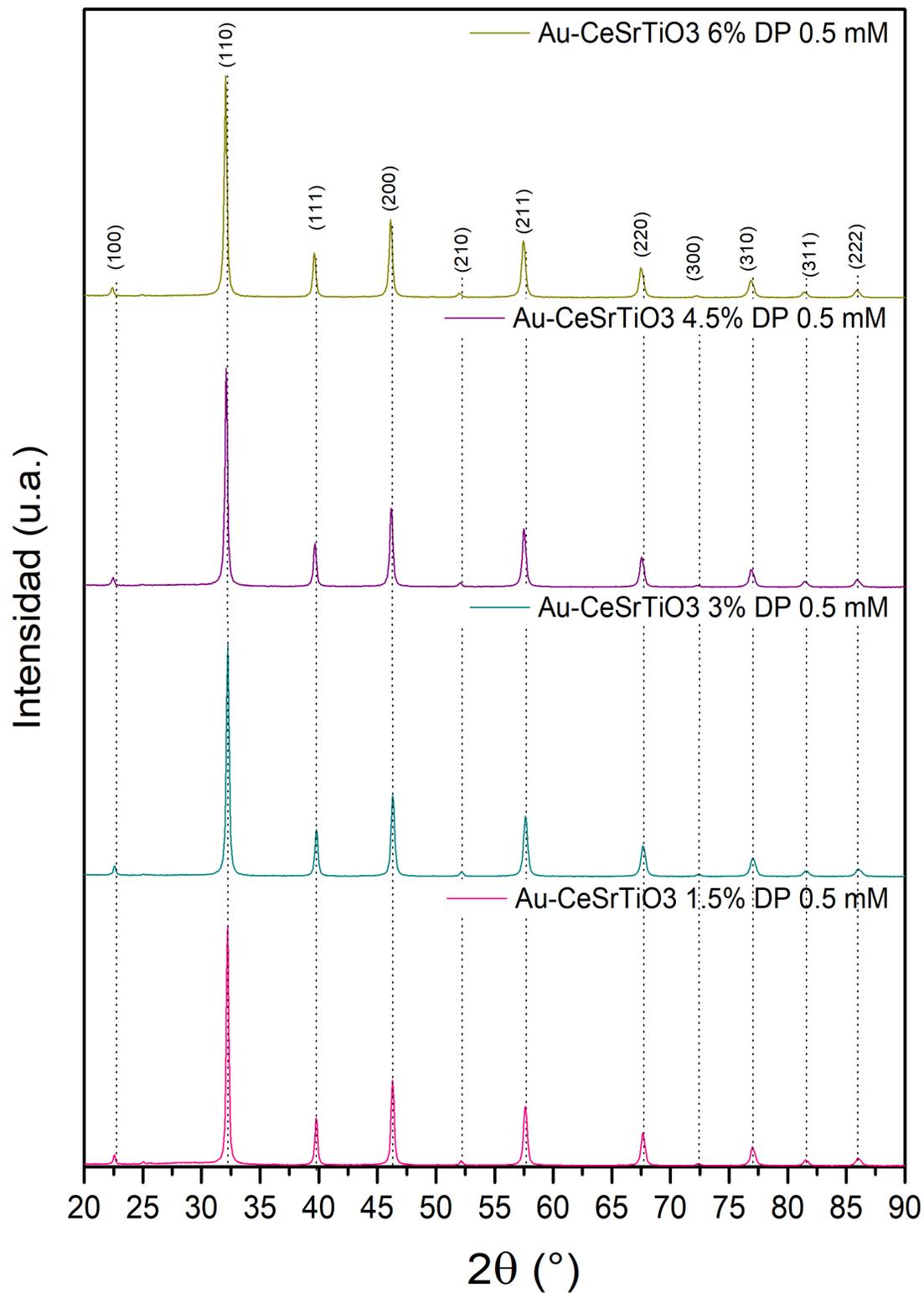


Figura 22. Difractograma comparativo al decorar con NPsAu por el método DP 0.5 mM en la perovskita Ce-SrTiO₃ a) Au-CeSrTiO₃ al 1.5%, b) Au-CeSrTiO₃ dopado al 3% M, c) Au-CeSrTiO₃ dopado al 4.5% M y d) Au-CeSrTiO₃ dopado al 6% M.

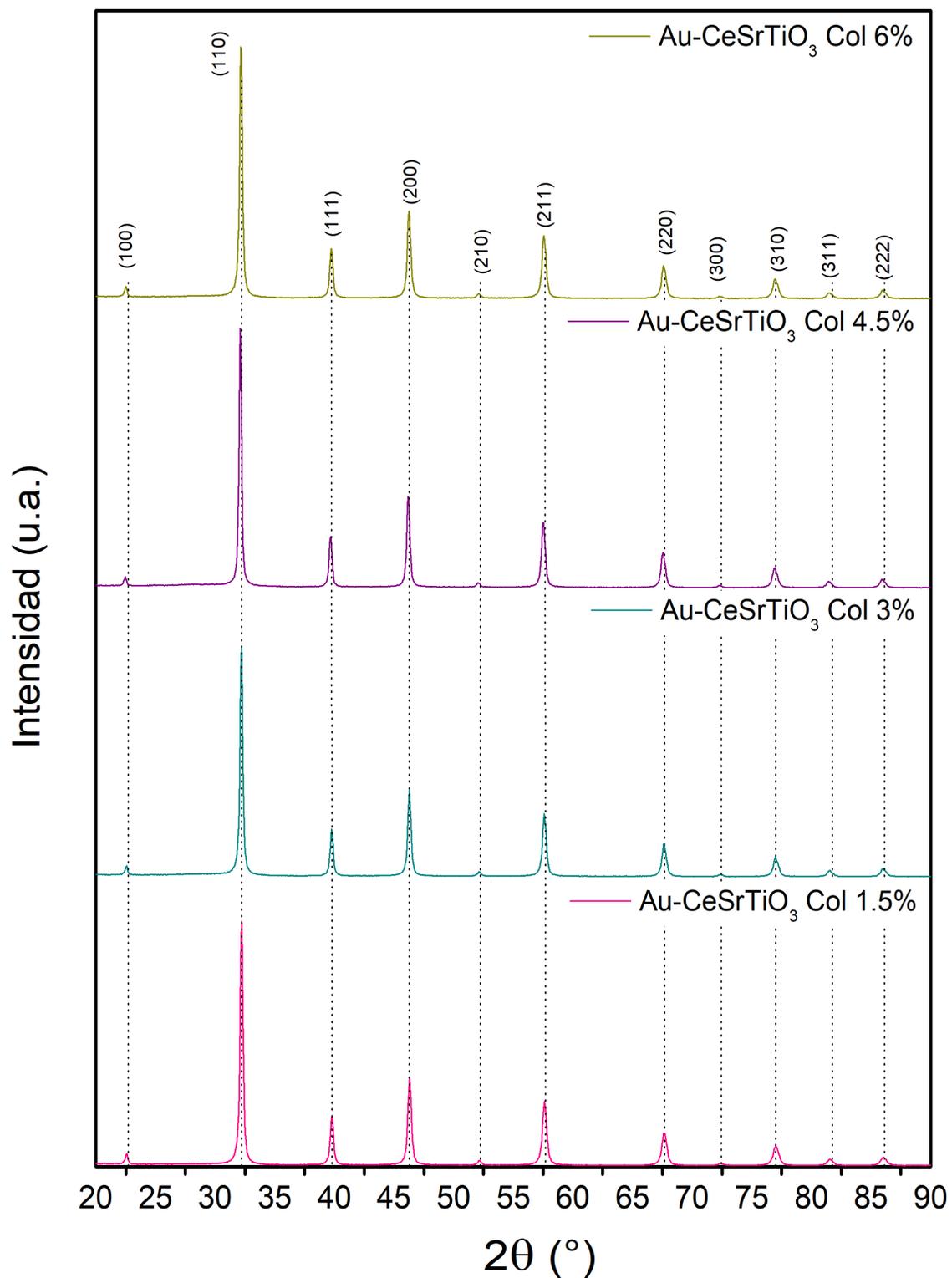


Figura 23. Difractograma comparativo al decorar con NPsAu por el método coloidal en la perovskita Ce-SrTiO₃ a) Au-CeSrTiO₃ al 1.5%, b) Au-CeSrTiO₃ dopado al 3% M, c) Au-CeSrTiO₃ dopado al 4.5% M y d) Au-CeSrTiO₃ dopado al 6% M.

En la Figura 24 a la Figura 28 se presentan los tamaños de cristalito obtenidos para los fotocatalizadores y los catalizadores fotoplasmónicos, donde se obtuvo un tamaño de cristalito de aproximadamente 51 nm para el SrTiO_3 ; para los materiales que se doparon con iones de cerio a diferentes porcentajes se puede apreciar que el tamaño de cristalito decrece al incorporar iones de Ce^{4+} , esto puede deberse a la diferencia del radio iónico de los iones de Sr^{2+} y Ce^{4+} que son de 144 pm y 114 pm respectivamente, lo cual podría generar una contracción de volumen de la celda unitaria esto podría ser debido al movimiento de los iones de oxígeno. Se observa que a concentraciones de 1.5, 3,0, 4,5 y 6% podría tener un exceso de defectos en la red que dan lugar a una mayor densidad en los límites de los granos y, por tanto, limitan el crecimiento de los cristalitos [89].

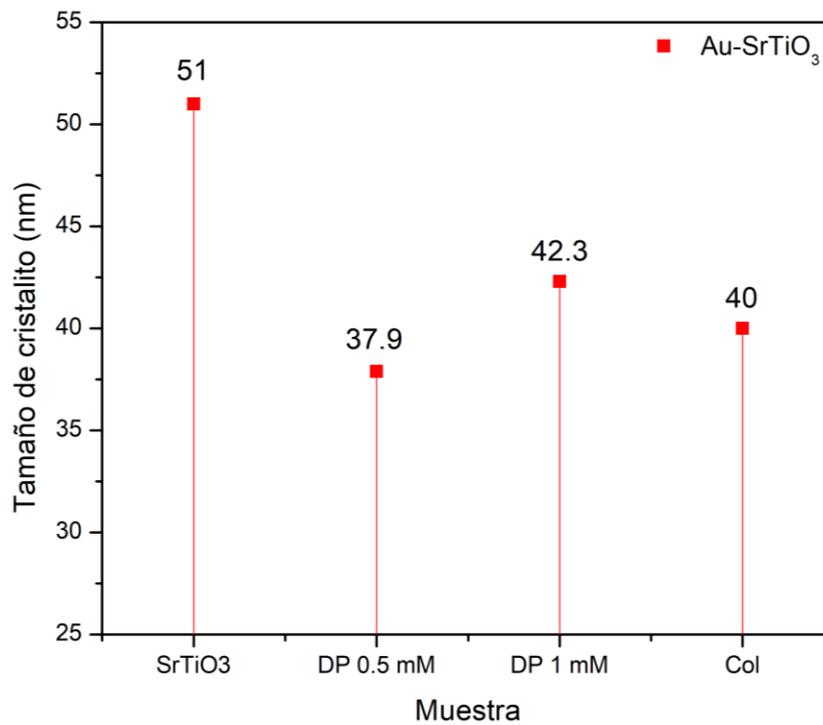


Figura 24. *Tamaño de cristalito de al decorar con NPs Au por los diferentes métodos*

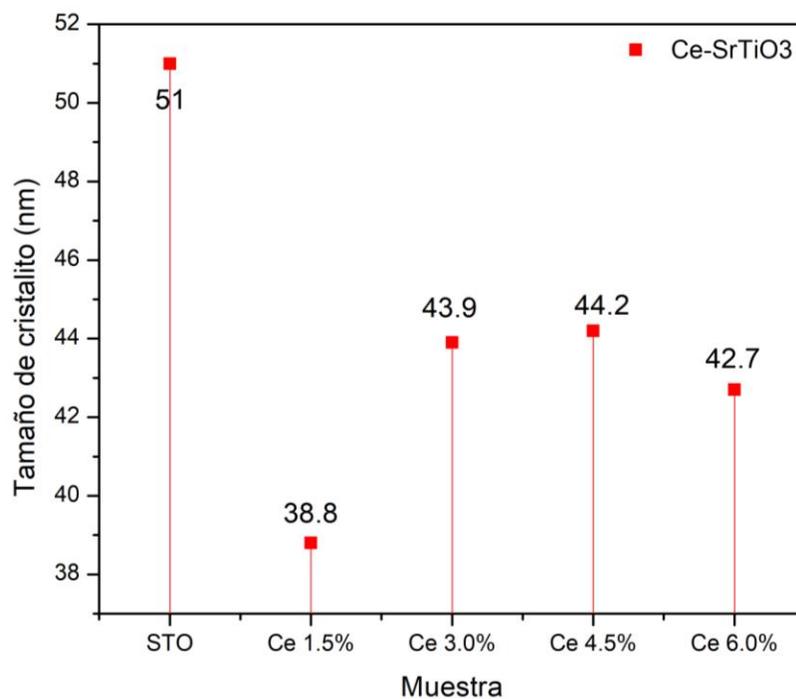


Figura 25. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce^{4+} a diferentes porcentajes molares.

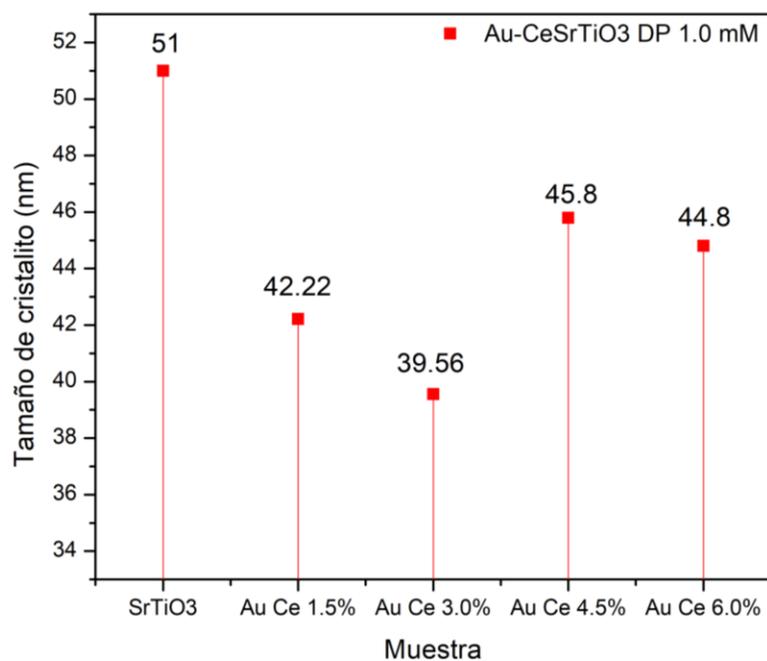


Figura 26. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce^{4+} a diferentes porcentajes molares y al decorarlo con NPs Au por el método DP 1 mM.

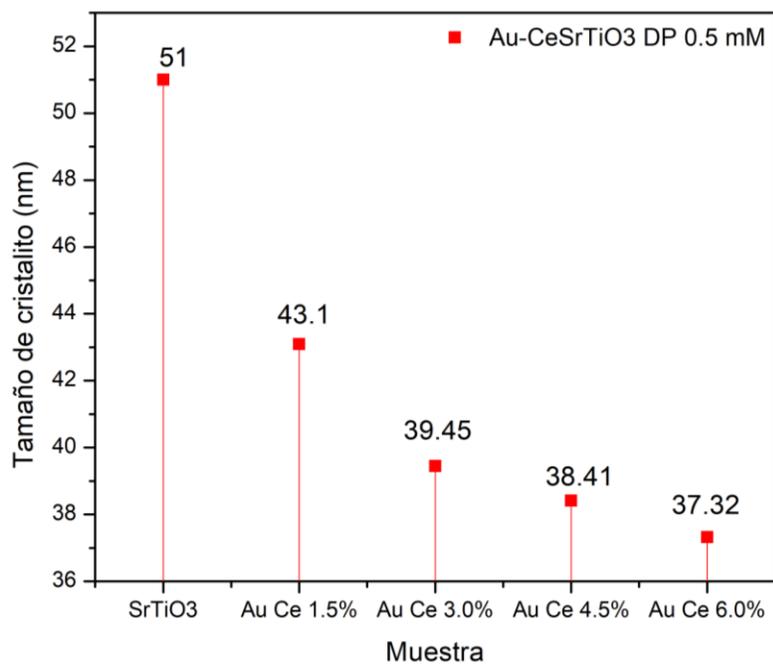


Figura 27. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce^{4+} a diferentes porcentajes molares y al decorarlo con NPsAu por el método DP 0.5 mM.

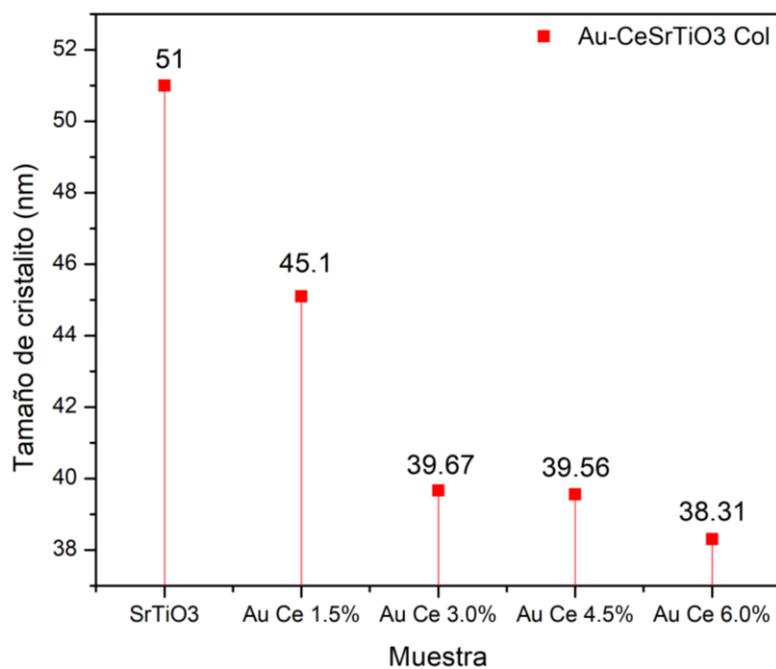


Figura 28. Tamaño de cristalito de los materiales dopados con iones de Ce^{4+} a diferentes porcentajes molares y al decorarlo con NPsAu por el método coloidal.

2. Espectroscopía micro-Raman

En la Tabla 2. Se muestran los modos vibracionales correspondientes a una estructura SrTiO₃, los modos TO₁ / LO₁ se deben por el movimiento del ion B contra las vibraciones del oxígeno, los modos TO₂ / LO₂ están asociados con las vibraciones de los iones A y los modos TO₄ / LO₄ surgen como consecuencia de las vibraciones del oxígeno en el octaedro BO₆ [90].

Tabla 2. Modos vibracionales característicos del Ce-SrTiO₃ [89]

Modo vibracional	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)
TO ₁	109.00
TO ₂	178.00
TO ₃	279.00
TO ₄	546.00
LO ₄	801.00
E _g	145.00

Los espectros de micro-Raman de los catalizadores fotoplasmónicos Au-SrTiO₃ (método coloidal y DP (con concentraciones de HAuCl₄ 0.5 y 1 mM)) y del fotocatalizador SrTiO₃ nativo, obtenidos por el método sol-gel, se exhiben en la Figura 28, se presentan bandas bien definidas en 109.00, 145.00, 178.00, 279.00, 546.00 y 801.00 cm⁻¹ características de la perovskita SrTiO₃ en su grupo espacial Pm $\bar{3}$ m. Es importante mencionar que las bandas características del Au no son observadas en los espectros, indicando muy probablemente una alta dispersión de las nanopartículas de Au en el SrTiO₃. Este resultado, también podría indicar que ha ocurrido una interacción mutua entre las AuNPs y el SrTiO₃, y que a su vez estas

nanoestructuras se encuentren altamente dispersas decorando la partícula de la perovskita. Estos resultados confirman los resultados obtenidos por difracción de Rayos-X.

Se observó que la intensidad de los modos vibracionales disminuyó para la muestra Au-SrTiO₃ DP 1 mM, aunque los modos vibracionales característicos se siguen manteniendo. La intensidad de las señales para las muestras Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM y Au-SrTiO₃ Col se mantuvieron bien definidos, se cree que esto pudiera ser debido a que éstas dos muestras presentaban un color similar y que el láser empleado en este análisis benefició a estas muestras y por el contrario a la muestra Au-SrTiO₃ DP 1 mM al tener un color morado oscuro no haya sido favorable para esta muestra.

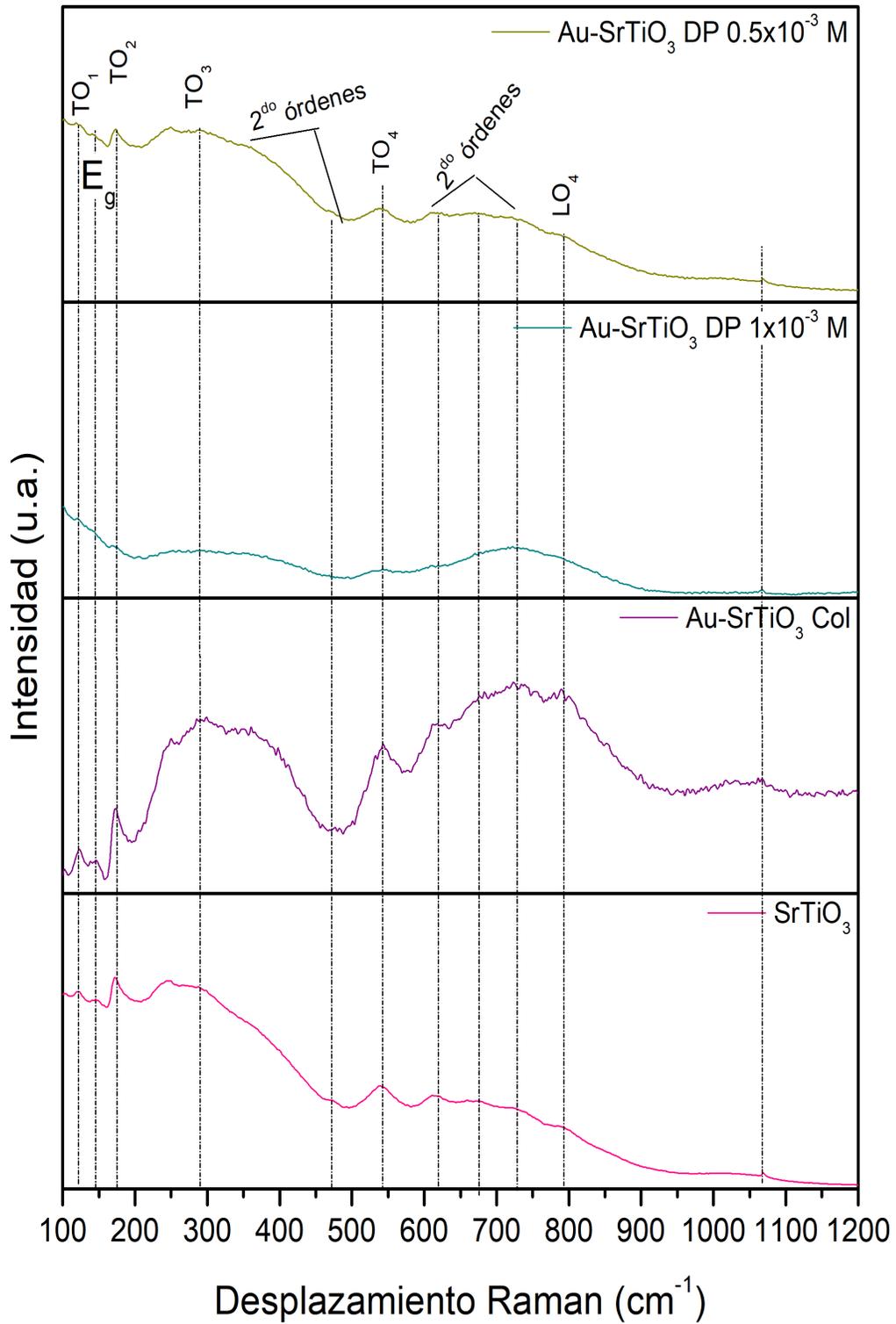


Figura 29. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales al incorporar AuNPs a) SrTiO₃, b) Au-SrTiO₃ método coloidal, c) Au-SrTiO₃ método DP 1 mM y d) Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM

En la Figura 30 se presentan los espectros de micro-Raman para los fotocatalizadores (perovskita SrTiO₃ nativa y dopada con iones de Ce⁴⁺), obtenidos por el método sol-gel. Se siguen observando los modos vibracionales característicos de la perovskita SrTiO₃, sin que se presenten nuevos modos vibracionales. También se puede observar que la intensidad de los modos vibracionales es muy similar en todas las muestras por lo que se puede confirmar al igual que con los resultados de difracción de Rayos-X que la estructura del material no se está viendo modificada al sustituir los iones de Sr²⁺ por los iones de Ce⁴⁺.

En la Figura 31 y 31 se presentan los espectros de micro-Raman de los catalizadores fotoplasmónicos (perovskitas dopadas con iones de Ce⁴⁺ y decoradas con NPsAu: por el método DP, con concentraciones de HAuCl₄ de 0.5 y 1 mM respectivamente); y mediante el método coloidal, Figura 33; obtenidos por el método sol-gel. En todos los espectros, las bandas características del Au no son observadas, indicando muy probablemente una alta dispersión de las nanopartículas de Au en los sistemas de Ce_xSr_{1-x}TiO₃. Ello a su vez, podría indicar que ha ocurrido una interacción mutua entre las NPsAu y los materiales de Ce_xSr_{1-x}TiO₃, y que estas nanoestructuras se encuentran altamente dispersas sobre los cristales de la perovskita. Estos resultados confirman lo visto por difracción de rayos-X.

Los modos vibracionales característicos de los sistemas Ce_xSr_{1-x}TiO₃ (Figura 26) se siguen manteniendo con la incorporación de las NPsAu, independientemente del método de incorporación de las NPsAu (Figuras 22-24). Lo anterior pone en evidencia que las nanopartículas de oro se encuentran decorando la superficie de los materiales Ce-SrTiO₃.

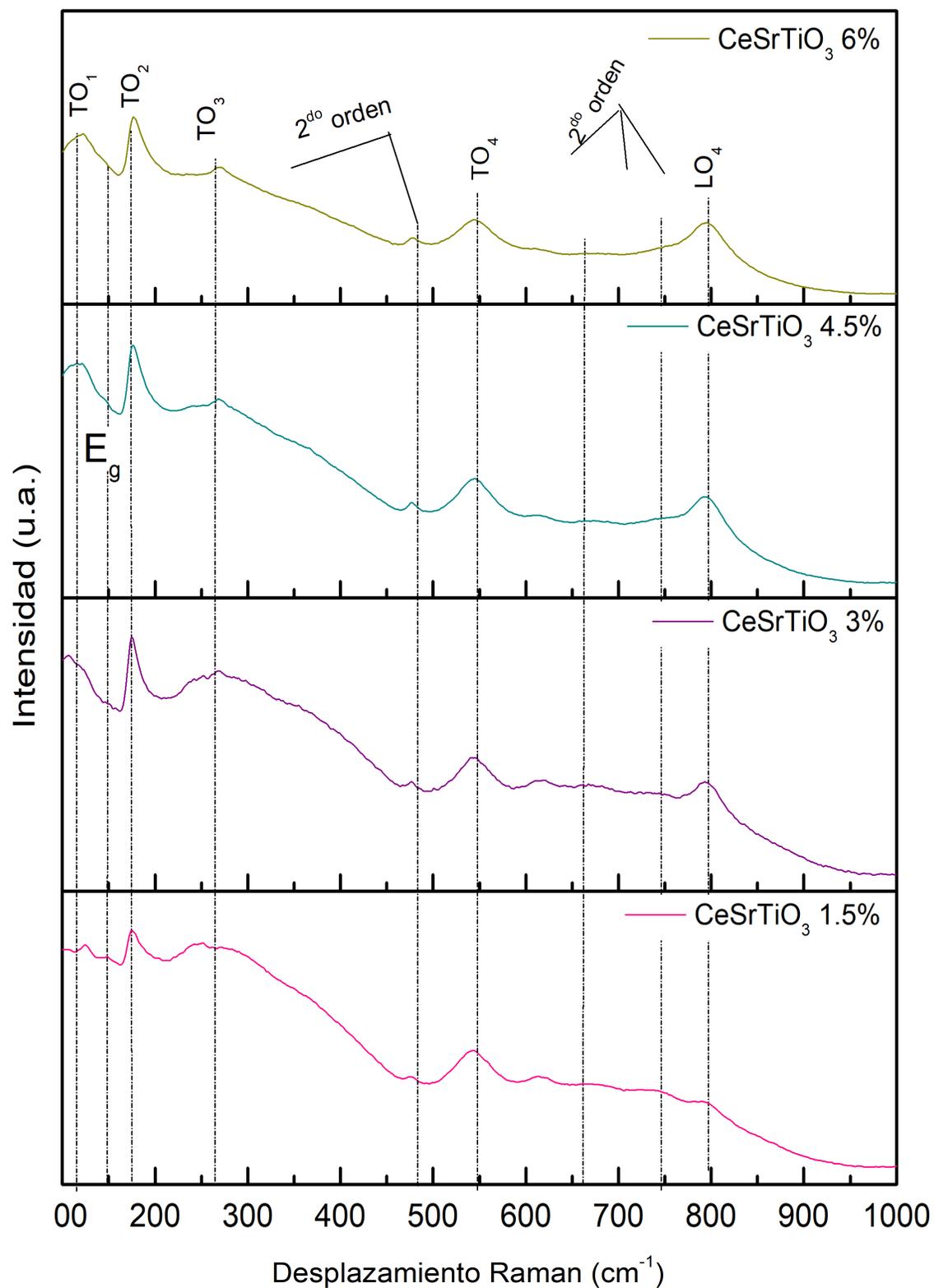


Figura 30. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce^{4+} a) CeSrTiO_3 1.5%, b) CeSrTiO_3 3.0% c) CeSrTiO_3 4.5% y d) CeSrTiO_3 6.0%

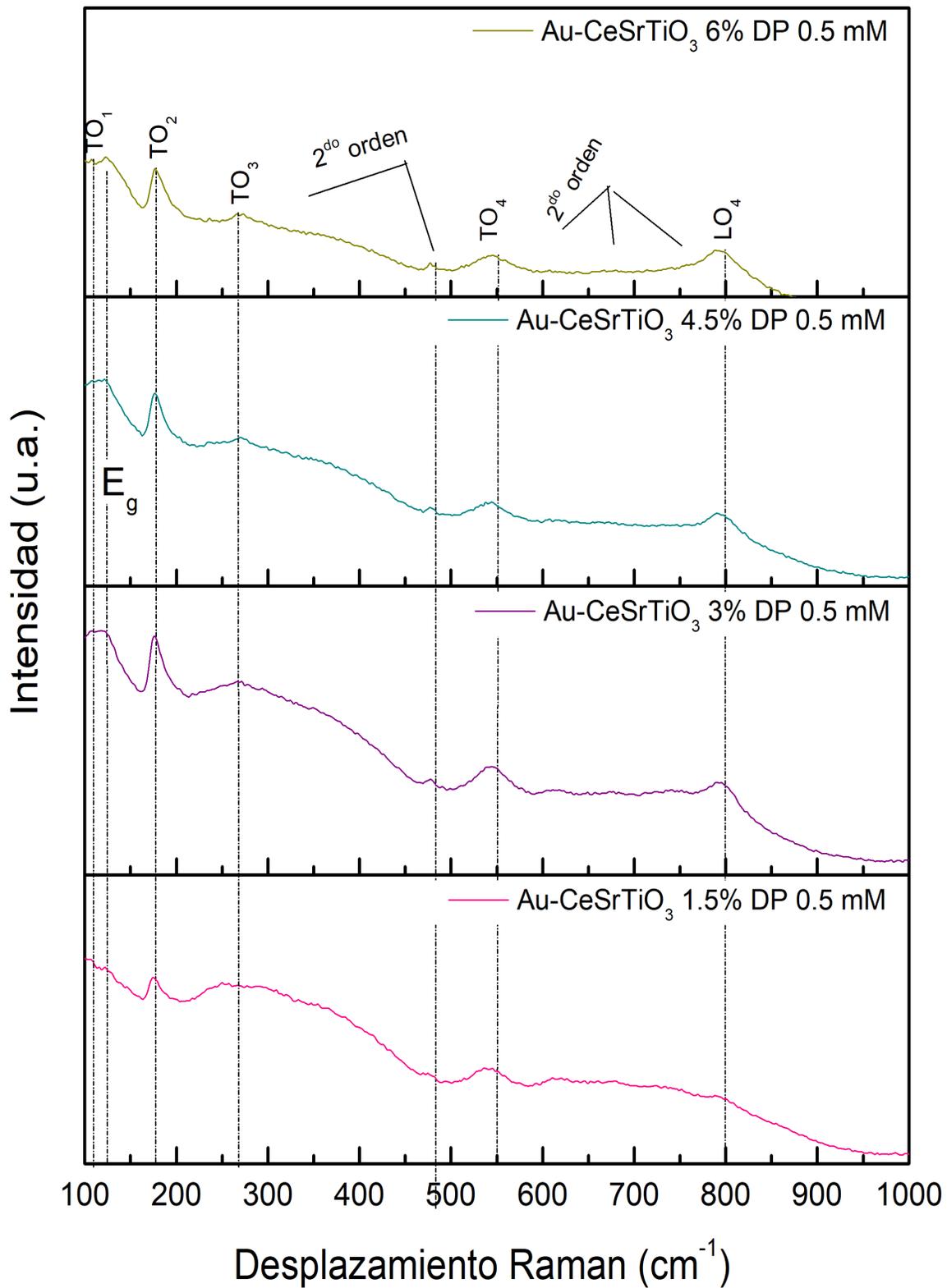


Figura 31. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce⁴⁺ y al decorar con NPsAu por el método DP 0.5 mM a) Au-CeSrTiO₃ 1.5% DP 0.5 mM, b) Au-CeSrTiO₃ 3.0% DP 0.5 mM c) Au-CeSrTiO₃ 4.5% DP 0.5 mM y d) Au-CeSrTiO₃ 6.0% DP 0.5 mM

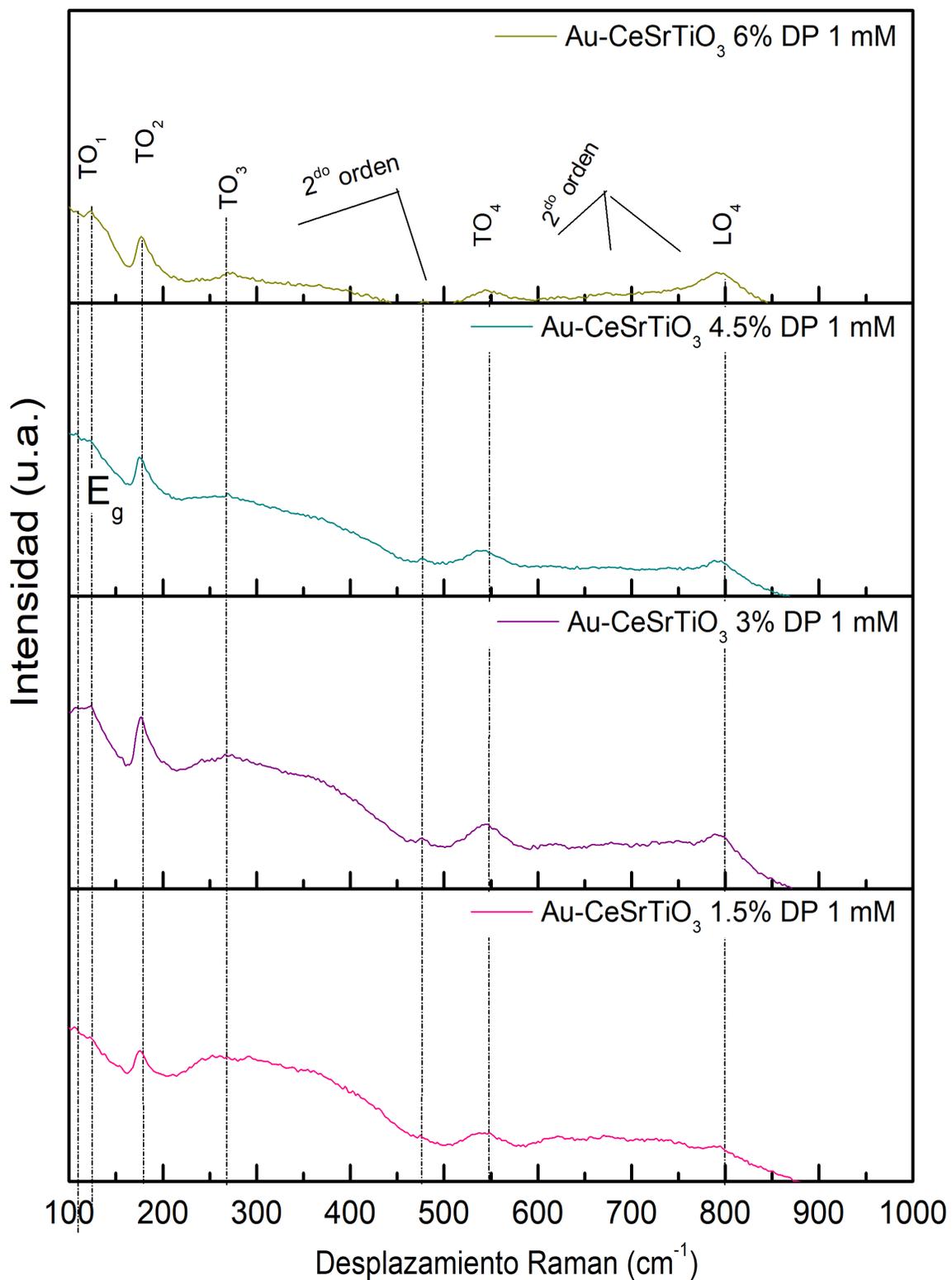


Figura 32. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce⁴⁺ y al decorar con NPsAu por el método DP 1 mM a) Au-CeSrTiO₃ 1.5% DP 1 mM, b) Au-CeSrTiO₃ 3.0% DP 1 mM c) Au-CeSrTiO₃ 4.5% DP 1 mM y d) Au-CeSrTiO₃ 6.0% DP 1 mM

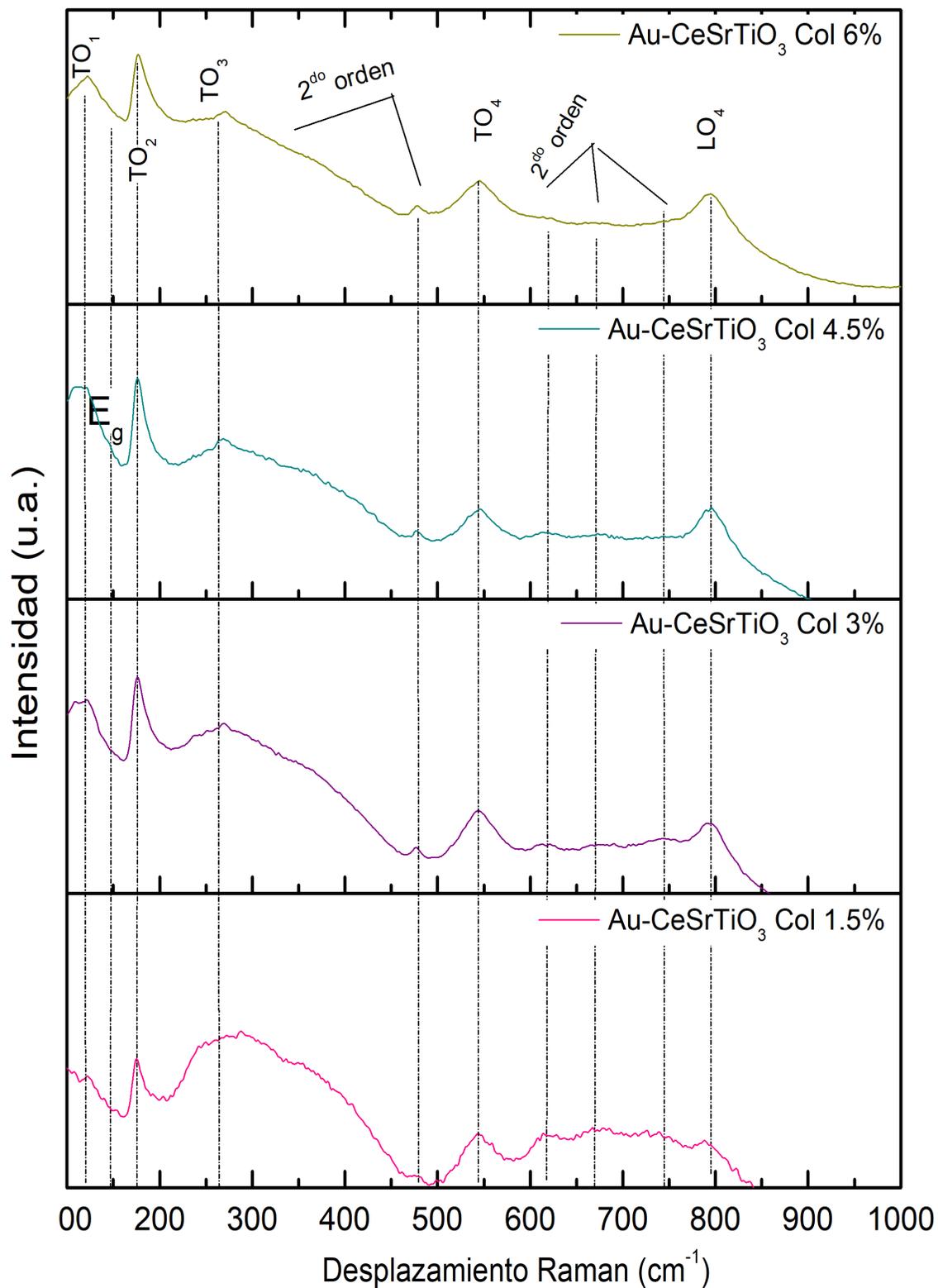


Figura 33. Comparativa de los espectros de micro-Raman para los diferentes materiales dopados con iones de Ce⁴⁺ y al decorar con NPsAu por el método coloidal a) Au-CeSrTiO₃ 1.5% Col, b) Au-CeSrTiO₃ 3.0% Col c) Au-CeSrTiO₃ 4.5% Col y d) AuCeSrTiO₃ 6.0% Col

3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el Rango UV-Vis

En la Figura 33 se exhiben los espectros de reflectancia difusa en el rango de UV-vis del fotocatalizador SrTiO₃ nativo y de los catalizadores fotoplasmonicos de Au-SrTiO₃ (por el método coloidal y el DP con concentraciones de HAuCl₄ de 0.5 y 1 mM).

El espectro del fotocatalizador SrTiO₃ nativo, exhibe una primera e intensa banda centrada alrededor de 256 nm. De acuerdo con la literatura [91] [92] [93] [94] esta banda se asigna a la transición de transferencia de carga caracterizada por especies aisladas de titanio en coordinación tetraédrica. Mismo que corresponde al catión de Ti⁴⁺.

Los espectros de los catalizadores fotoplasmonicos Au-SrTiO₃ muestran estas mismas bandas, aunque la muestra preparada por el método DP con concentración 1 mM de HAuCl₄ presentó una ligera disminución en su absorción en el intervalo ultravioleta (200-350 nm). Los espectros de los catalizadores fotoplasmonicos (SrTiO₃ decorado con NPsAu) presentan adicionalmente una banda de absorción alrededor de los 550 nm, esto indica que los materiales están absorbiendo en el intervalo visible debido a la presencia de las NPsAu. En el caso de la adición de las AuNPs por el método DP se observa que para la muestra 1mM HAuCl₄ el espectro de absorción es mayor en el intervalo visible y al disminuir la concentración de HAuCl₄ se sigue apreciando absorción en 550 nm, aunque la intensidad de la señal disminuye. Esto se atribuye a que para mayores concentraciones del HAuCl₄ la calidad del LSPR mejora aunque probablemente al seguir aumentando la concentración del HAuCl₄ comienza a presentar aglomeración y llegará un punto donde en lugar de aumentar la calidad del LSPR se perderá este efecto; y por el contrario al seguir disminuyendo la concentración del HAuCl₄ seguiría disminuyendo la absorción en el intervalo visible hasta perderlo por completo.

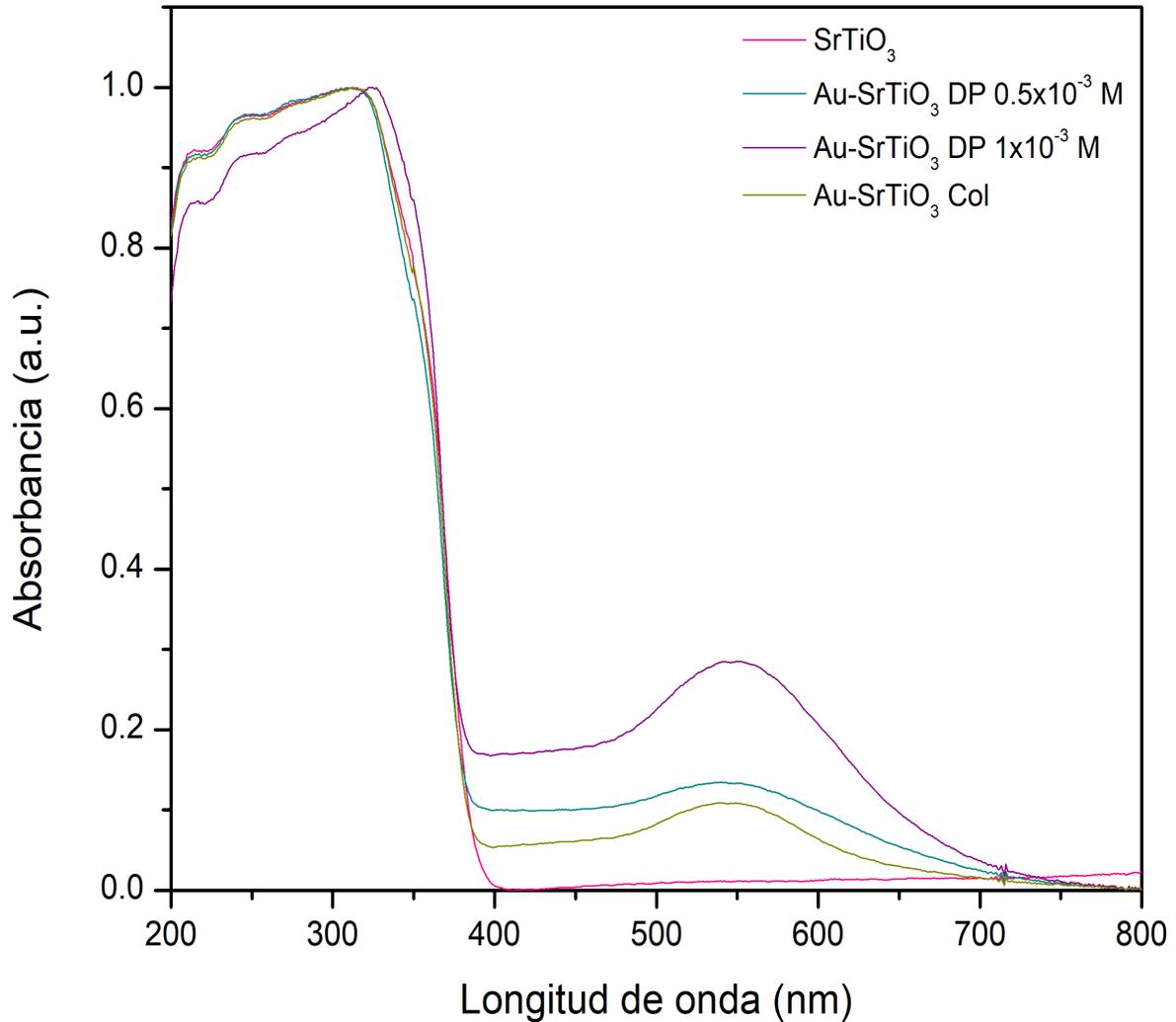


Figura 34. Comparativa del espectro de absorción al incorporar las AuNPs a la perovskita SrTiO_3

En la Figura 35 se muestra la comparativa del ancho de banda del SrTiO_3 nativo y las muestras al incorporar las AuNPs, en el caso del material probado se trata de un material de banda indirecta. En el gráfico se puede apreciar que el corte de la pendiente en el eje X no tiene un desplazamiento significativo hacia la izquierda, lo que quiere decir que no se está modificando el ancho de banda prohibida, esto no quiere decir que no se tiene una mejora en la absorción de luz en la región visible del espectro ya que se puede observar que para los tres materiales a los que se les adicionó NPsAu comienzan a activarse alrededor de los 2.00 eV.

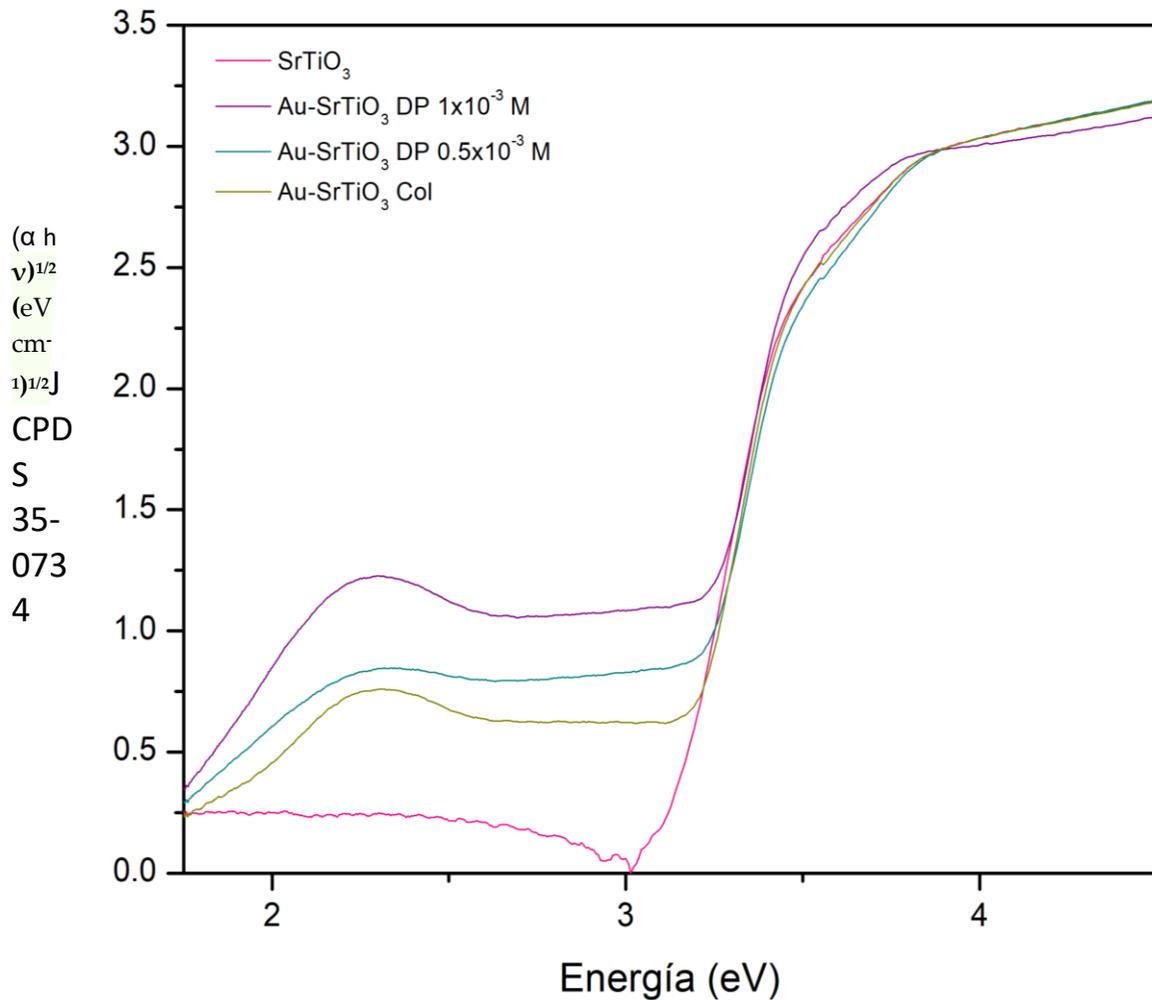


Figura 35. Comparativa del ancho de banda prohibida al decorar con NPs Au la perovskita SrTiO_3 a diferente porcentaje molar

En la Figura 35 se puede observar el espectro de absorción para los fotocatalizadores de SrTiO_3 nativo y dopado con iones de Ce^{4+} , con diferentes porcentajes molares 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0% M. En esta comparativa se aprecia como la pendiente del SrTiO_3 se corre hacia la derecha al incorporar los iones de Ce^{4+} , además, al aumentar el porcentaje molar de iones dopantes, el espectro de absorción se amplía en el intervalo visible. Debido a ello, es posible que los materiales con mayor porcentaje de iones dopantes tengan una mejor actividad fotocatalítica debido a su buena absorción en el intervalo visible.

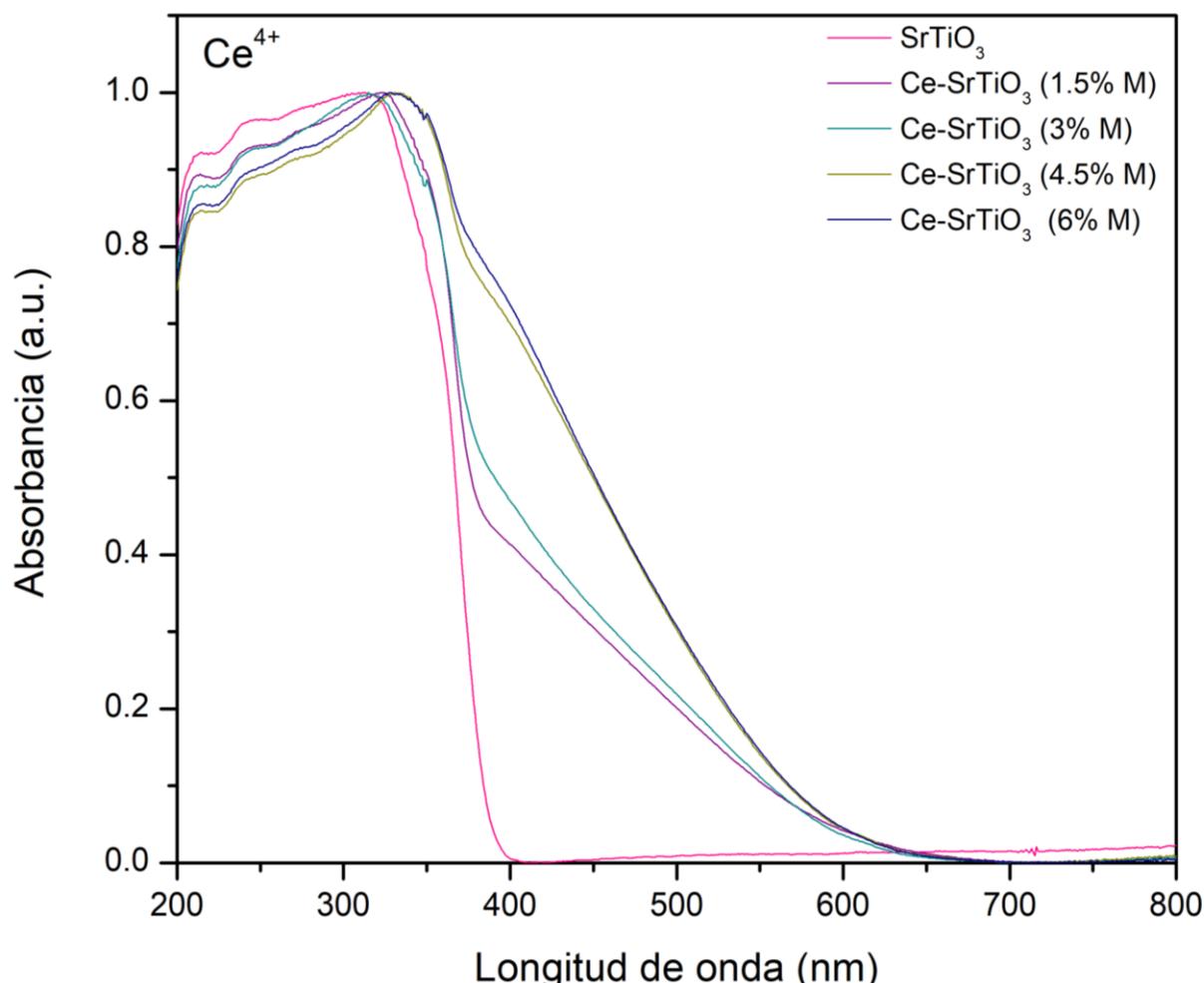


Figura 36. Comparativa del espectro de absorción al incorporar los iones de Ce^{4+} a la perovskita $SrTiO_3$ a diferente porcentaje molar

Los materiales decorados con NPsAu por el método coloidal y dopados con iones de Ce^{4+} con diferentes porcentajes molares, en la Figura 37 se exhiben sus espectros de absorción. Se observa claramente como el espectro del $SrTiO_3$ se recorre hacia la región visible del espectro al incorporar los iones de Ce^{4+} y, además, alrededor de los 550 nm se puede observar el plasmón de superficie localizada, por lo que se puede asegurar la incorporación de las NPsAu en el soporte. Es muy probable que estos materiales presenten una mejor actividad fotocatalítica que el $SrTiO_3$ nativo debido a que se activarían con el espectro visible.

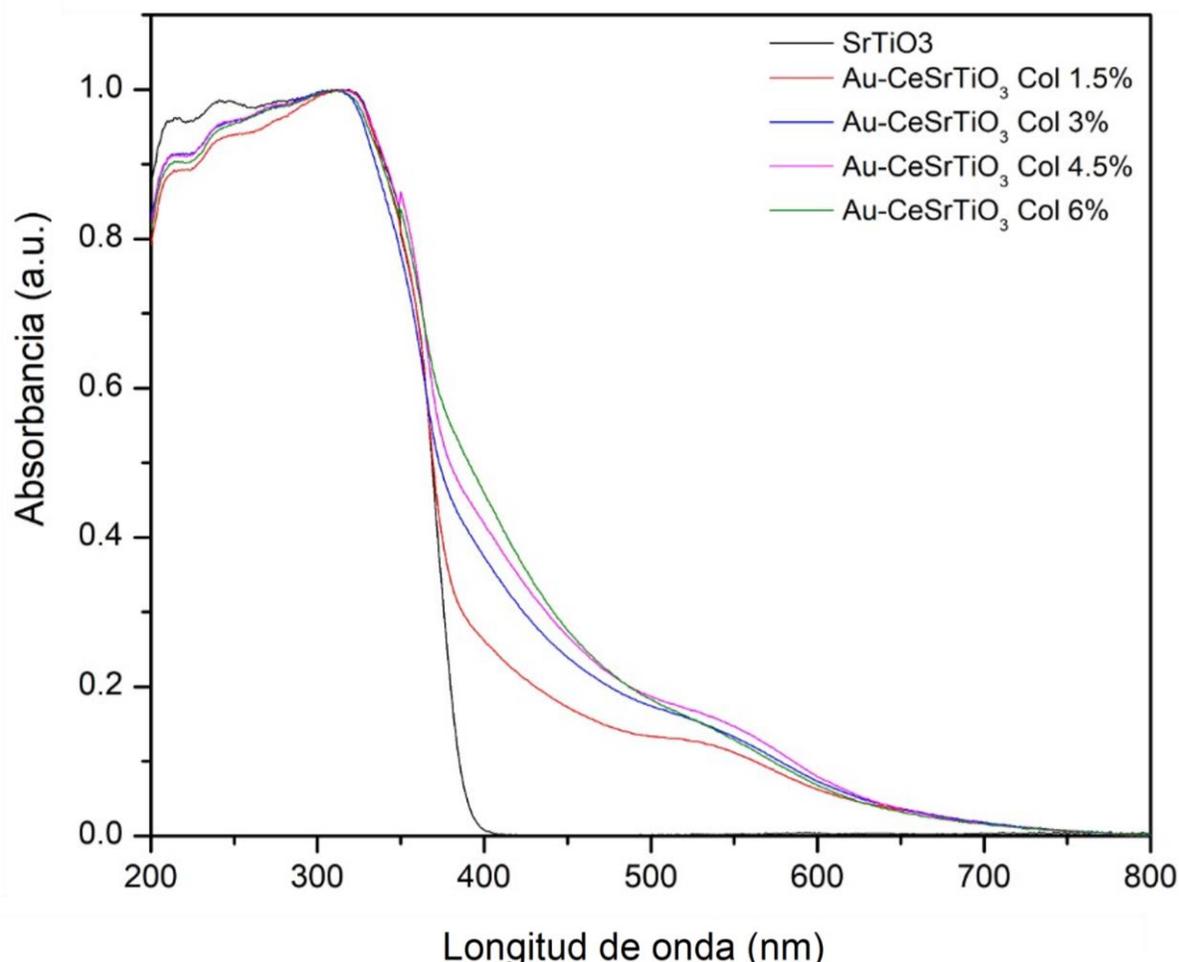


Figura 37. Comparativa del espectro de absorción al dopar con iones de Ce^{4+} y decorando con NPsAu por el método coloidal.

Por otra parte, al decorar los fotocatalizadores de Ce-SrTiO₃ con NPsAu por el método DP, utilizando una solución de HAuCl₄ con una concentración de 1 mM, se puede observar en la Figura 38 como el espectro de absorción se extiende al espectro visible por la presencia de los iones de Ce^{4+} y alrededor de los 550 nm se aprecia el plasmón de superficie localizada producido por la presencia de las NPsAu en el soporte. Esto sugiere que los catalizadores fotoplasmónicos dopados con Ce y decorados con NPsAu, manifestarán un mejor comportamiento fotocatalítico en comparación con el SrTiO₃ nativo y dopado con Ce bajo irradiación con luz visible.

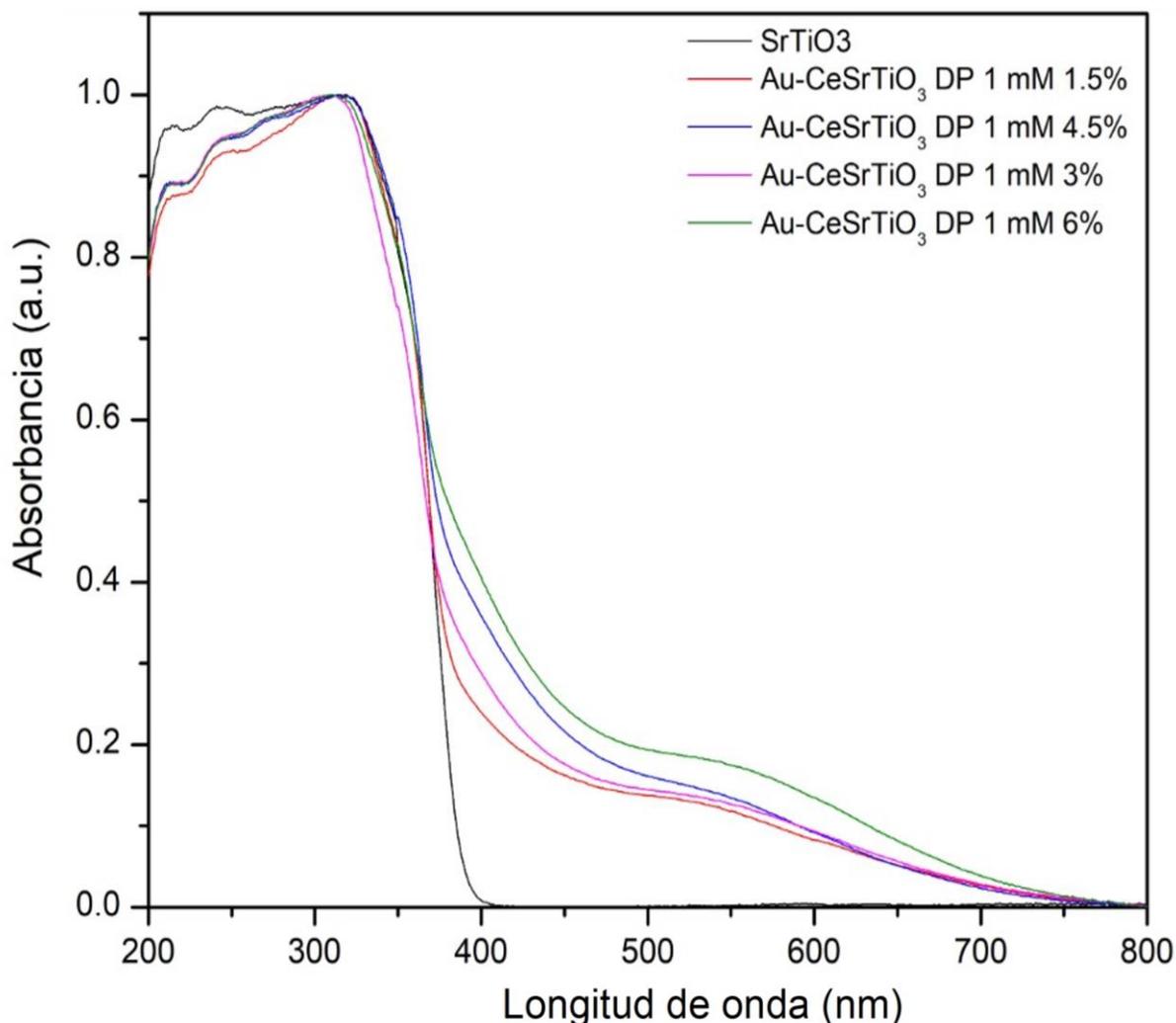


Figura 38. Comparativa del espectro de absorción al dopar con iones de Ce^{4+} y decorando con NPsAu por el DP 1 mM.

Resultados similares se obtienen cuando los fotocatalizadores de $Ce_xSr_{1-x}TiO_3$ son decorados con NPsAu, mediante el método DP, utilizando una solución de $HAuCl_4$ con una concentración de 0.5 mM, tal y como se puede observar en la Figura 39.

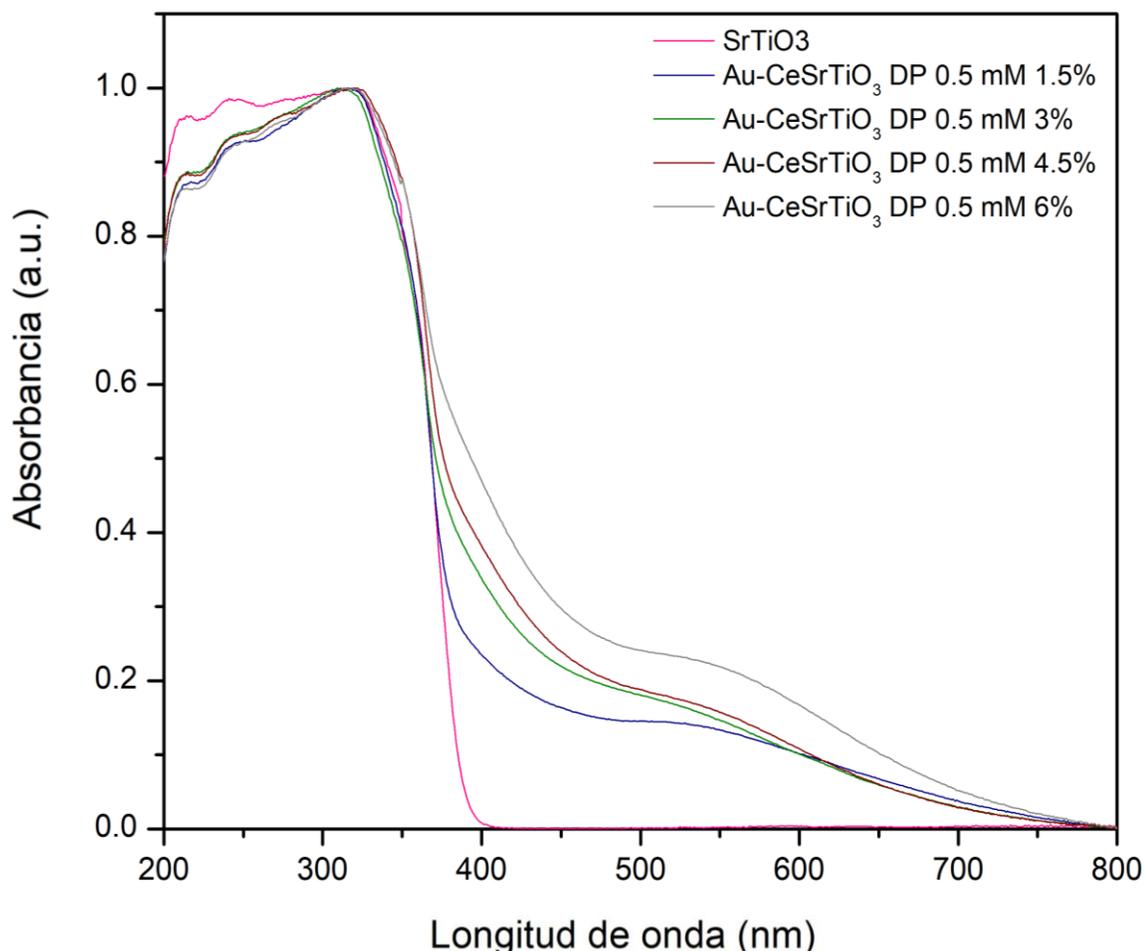


Figura 39. Comparativa del espectro de absorción al dopar con iones de Ce^{4+} y decorando con NPsAu por el DP 0.5 mM.

En la Figura 40 se muestra la comparativa del ancho de banda del SrTiO₃ nativo y de las muestras al dopar con iones de Ce^{4+} . En el gráfico se puede apreciar que la pendiente que corta al eje X presenta un desplazamiento significativo hacia la izquierda, lo que significa que el ancho de banda prohibida disminuye. Esto puede ser a que se están adicionando estados permitidos del nivel 4f debido a la presencia del Cerio que es un nivel más alto que el nivel de la banda de valencia el cual está formado por el oxígeno 2p. Esto quiere decir que se tiene una disminución en la energía necesaria para excitar el electrón de la banda de valencia a la banda de

conducción. Los materiales dopados con Ce^{4+} comienzan a activarse para energías menores a los 2 eV, con esto se confirma que nuestros materiales están trabajando en el espectro visible y es muy probable que presenten una mejor actividad catalítica que el SrTiO_3 nativo.

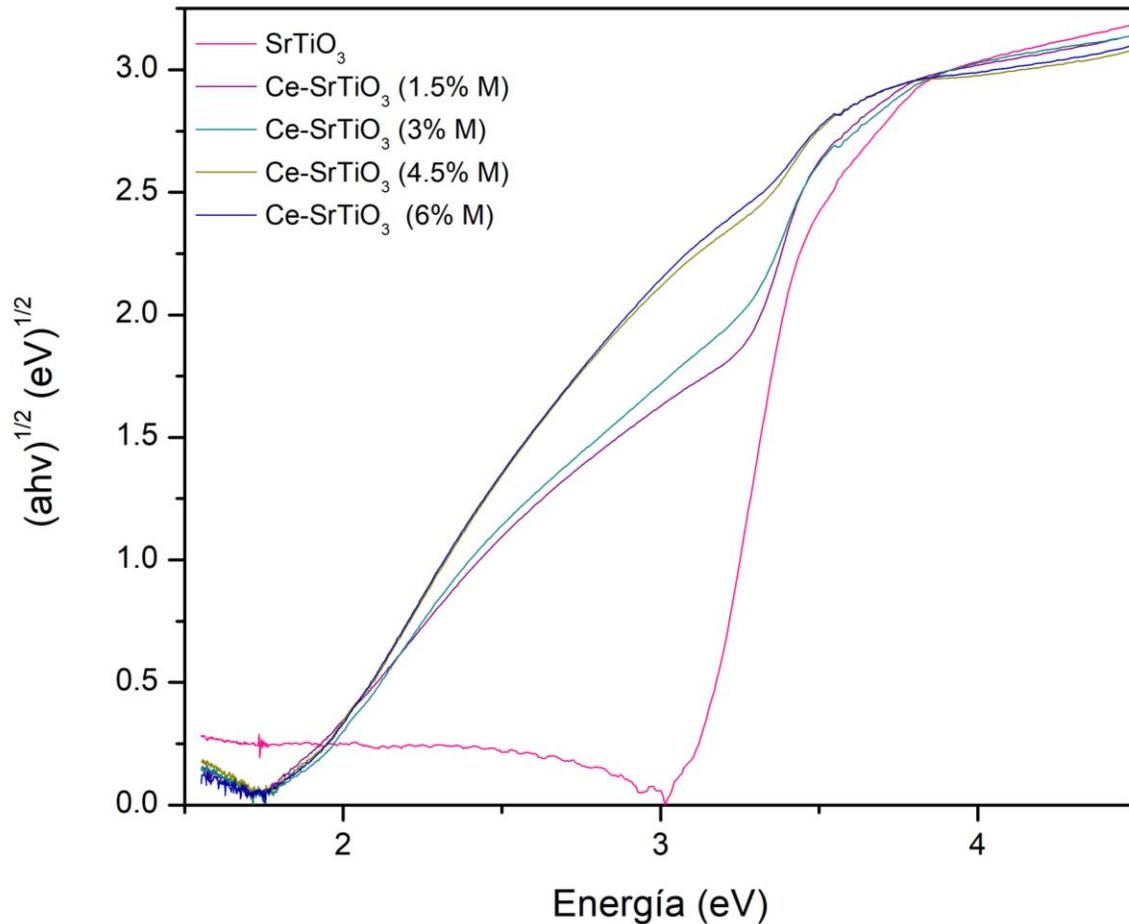


Figura 40. Comparativa del ancho de banda prohibida al dopar con iones de Ce^{4+} la perovskita SrTiO_3

En la Figura 40 se muestra el cálculo individual para todas las muestras obtenidas, como se mencionaron. La perovskita SrTiO_3 presentó un ancho de banda prohibida de 3.11 eV que se encuentra en la región ultravioleta del espectro con una longitud de onda de 398 nm aproximadamente. Al incorporar las AuNPs no se observa un cambio significativo en el ancho de banda prohibida, esto es debido a que se busca que las AuNPs sirvan como trampas de electrones además de activar el material en el intervalo visible sin modificar el ancho de banda. Los valores obtenidos del E_g

para los materiales Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, Au-SrTiO₃ DP 1x10⁻³ M y Au-SrTiO₃ Col fueron de 3.11, 3.10 y 3.09 eV respectivamente.

Para los materiales dopados con iones de Ce⁴⁺ se presentó un cambio considerable en el ancho de banda prohibido, se observa que este disminuye al aumentar el dopaje con los iones de cerio. Se obtuvieron anchos de banda prohibida con valores de 2.84, 2.61, 2.12, 1.82 eV que corresponden a una longitud de onda de aproximadamente 436.82 476.65, 585.66 y 682.34 nm respectivamente; con estos valores se verifica que los materiales sintetizados se están activando en la región visible del espectro, esto podría beneficiar a la actividad fotocatalítica de los materiales ya que se aprovechará mejor el espectro de la luz solar.

Los materiales con Ce⁴⁺ presentan un cambio considerable en el valor del ancho de banda prohibida, pues se observa que este disminuye al aumentar el dopaje con los iones de cerio. Se obtuvieron ancho de banda prohibida de 2.71, 2.65 y 2.28 eV con una longitud de onda de aproximadamente de 458.29, 468.56 y 545.12 nm respectivamente. Si comparamos a estos valores con los obtenidos de Ce⁴⁺ se logró disminuir más en ancho de banda prohibida con el Ce⁴⁺ para la muestra con 6% M.

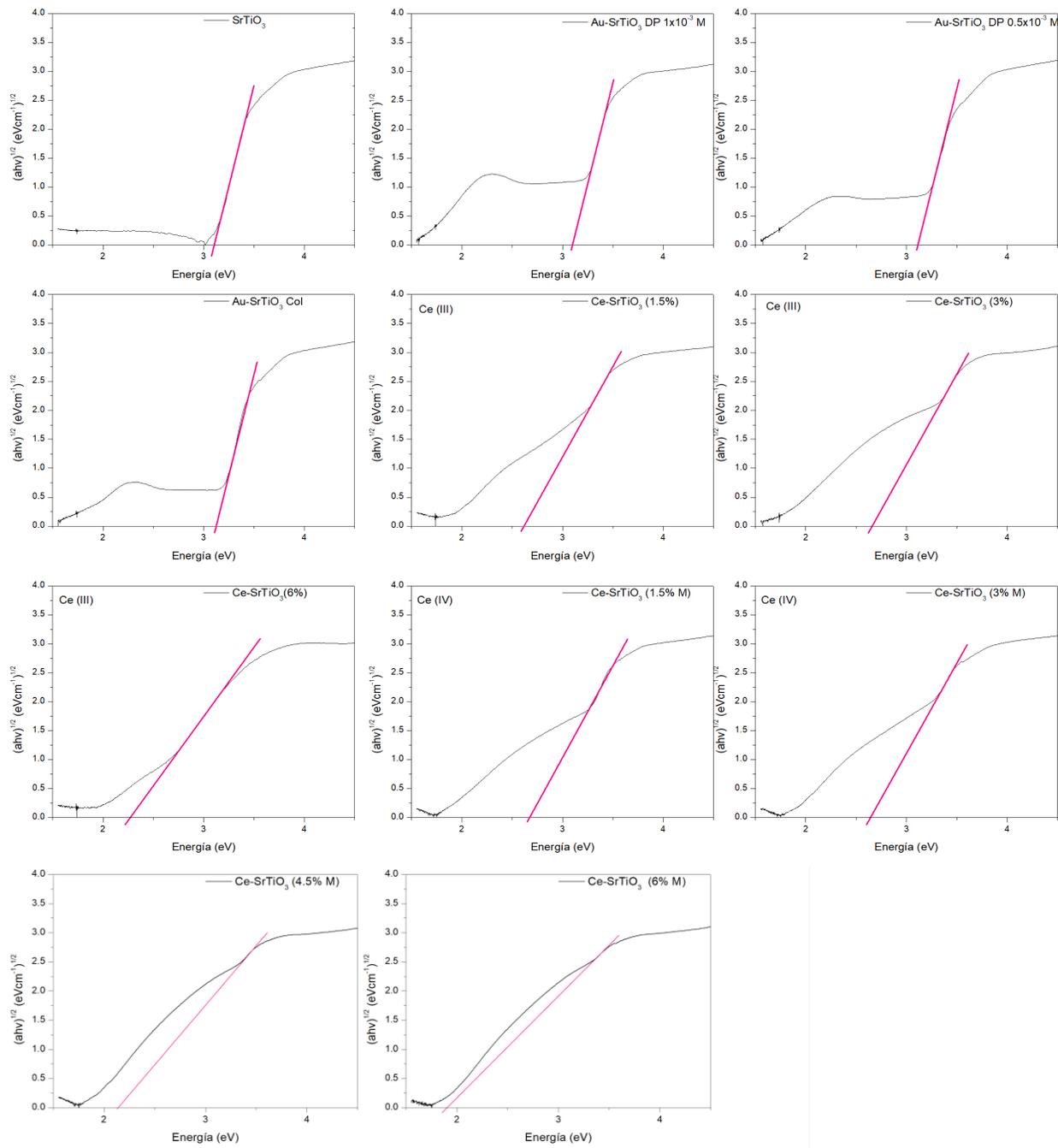


Figura 41. Cálculo del E_g

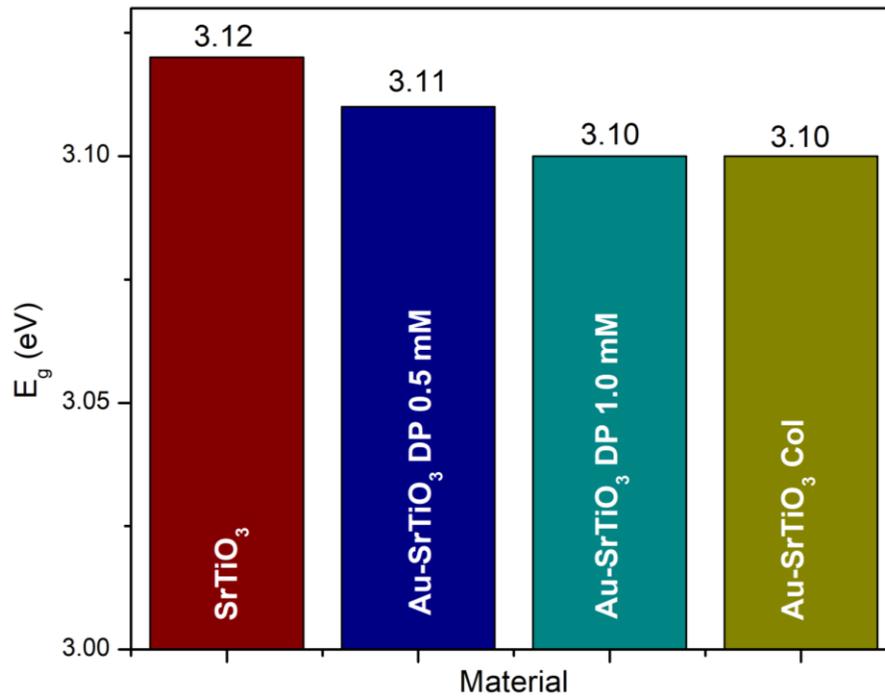


Figura 42. Ancho de banda prohibida del SrTiO_3 y Au-SrTiO_3 por los diferentes métodos

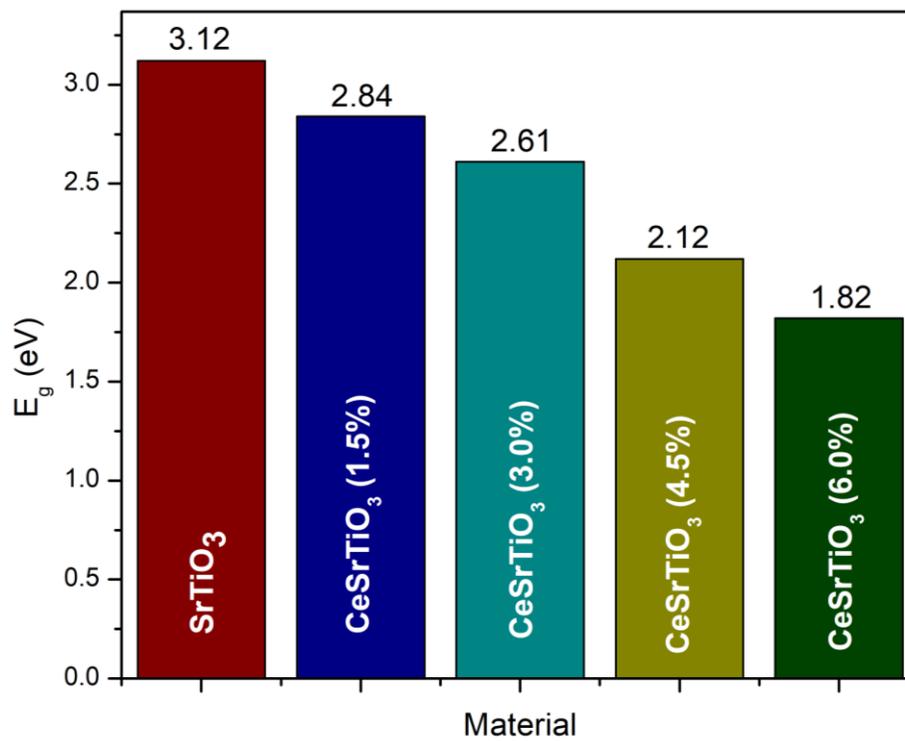


Figura 43. Ancho de banda prohibida del SrTiO_3 y Ce-SrTiO_3 con diferentes concentraciones molares

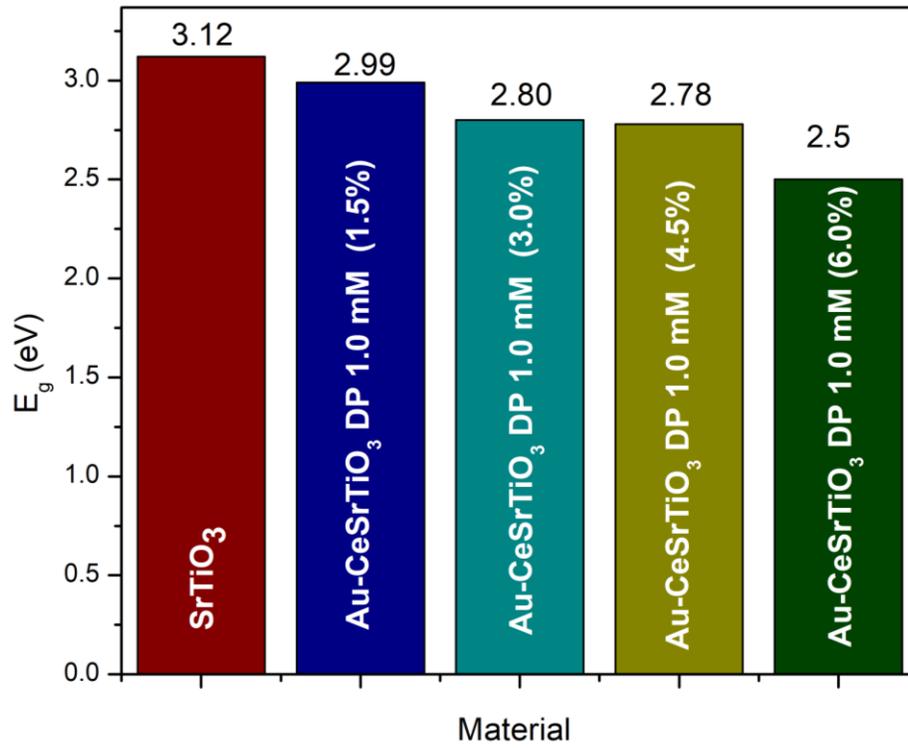


Figura 44. Ancho de banda prohibida para los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método DP 1.0 mM

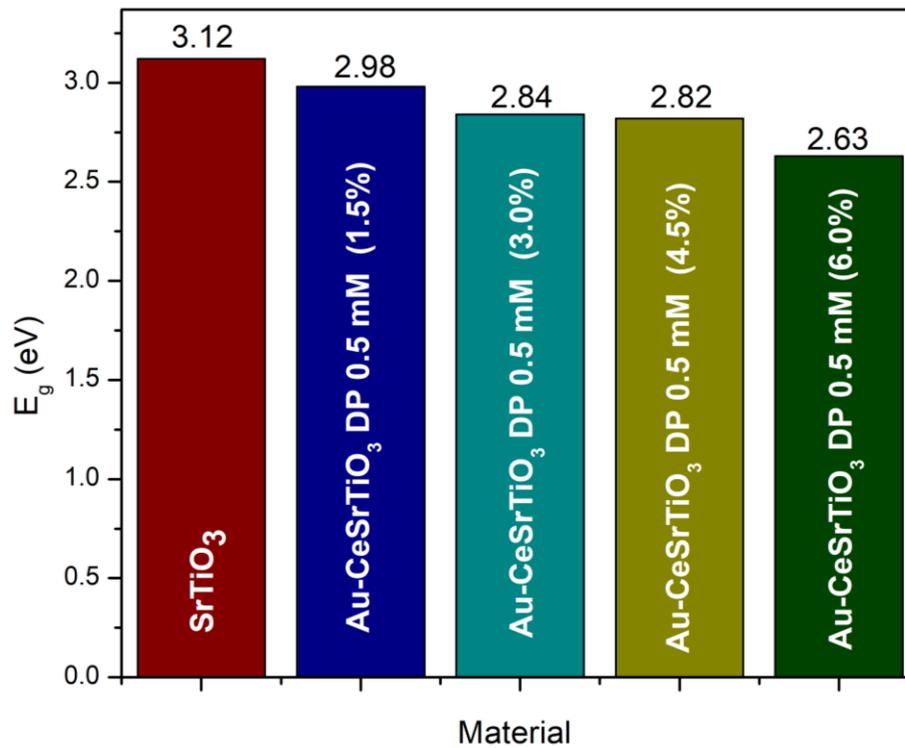


Figura 45. Ancho de banda prohibida para los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método DP 0.5 mM

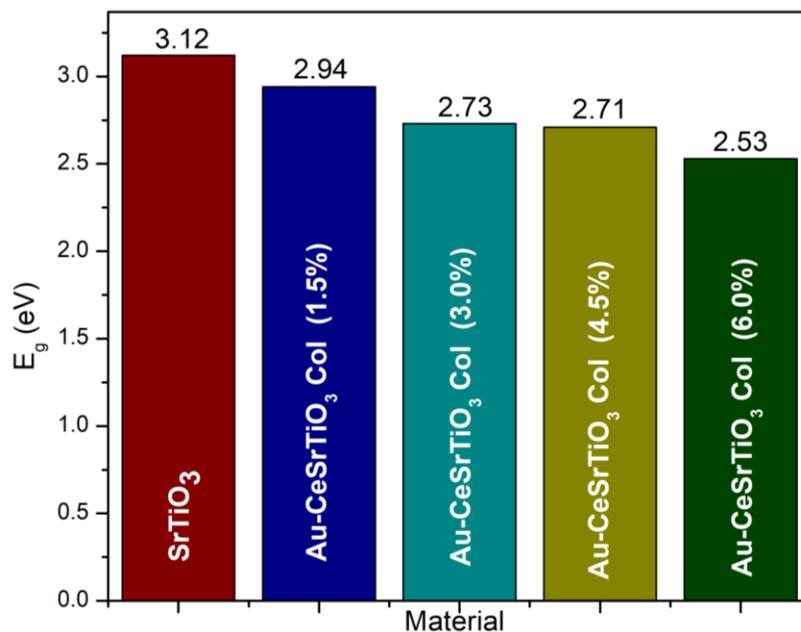


Figura 46. Ancho de banda prohibida para los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método Col.

4. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)

En la

Figura 47 se exhiben las imágenes obtenidas por HRSEM para algunos fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos, los materiales 1. SrTiO₃, 2. Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, 3. CeSrTiO₃ (6%), 4. Au-CeSrTiO₃ DP 0.5 mM y 5. Au-CeSrTiO₃ DP 1 mM fueron seleccionados debido a la buena actividad fotocatalítica que presentaron, como se expone en la sección 6 de este capítulo. En todas las imágenes, se pueden observar partículas con morfologías cuasi-esféricas, de tamaño aproximadamente entre 60-80 nm, formando agregados de mayor tamaño (2-3 μm) con morfología alargada. Generando una gran cantidad de espacios formados entre las partículas (huecos o espacios pequeños) y entre los agregados de partículas (huecos o espacios grandes), proporcionando a los materiales una gran porosidad textural, lo que a su vez permitirá una mejor difusión de los reactivos a través de los materiales.

La morfología de las partículas de la perovskita SrTiO₃ nativa prácticamente no cambia al adicionar los iones de Ce⁴⁺ y al ser decorado con las NPsAu, esto se

respalda con los resultados obtenidos por DRX al no observar cambios en su estructura cristalina.

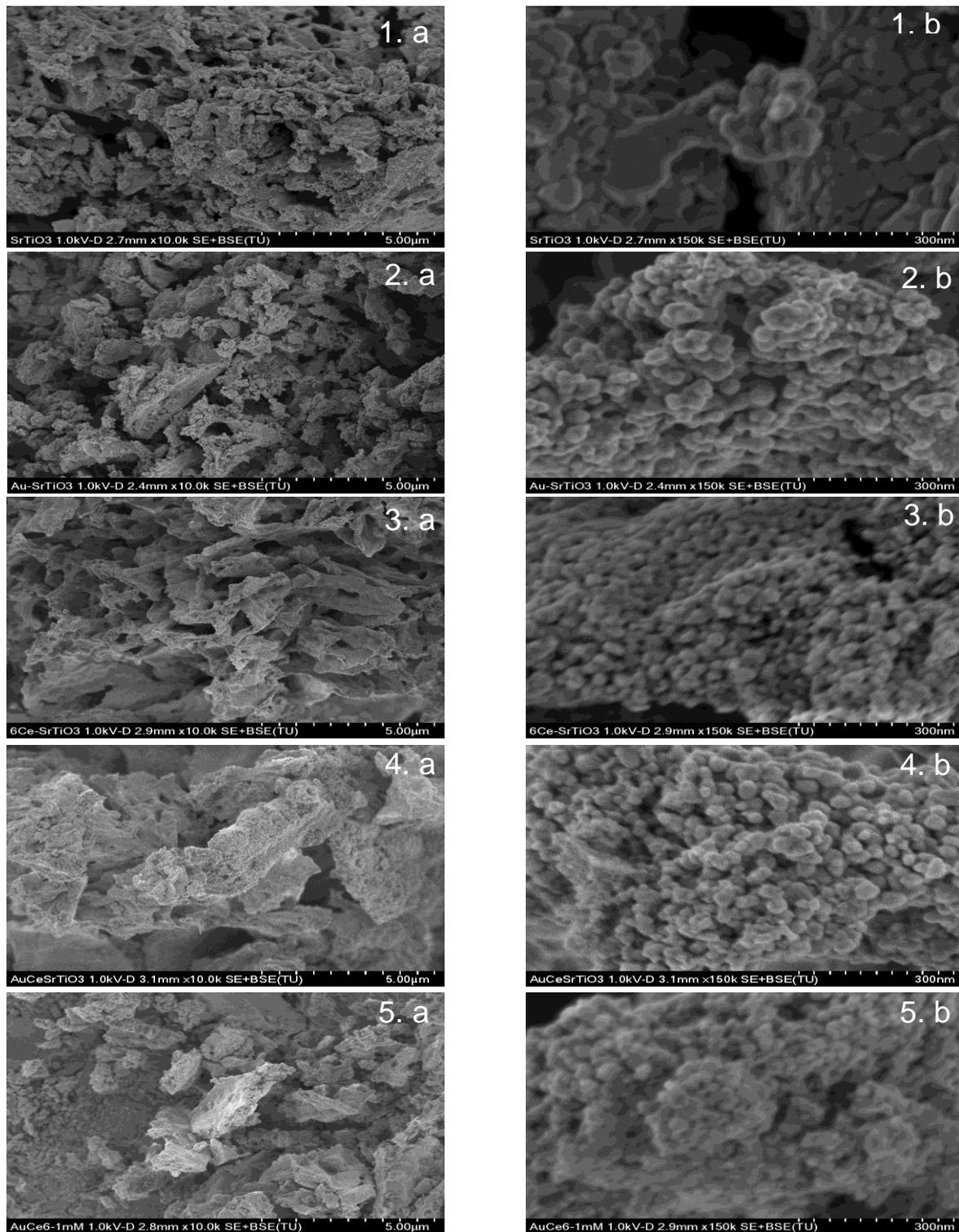


Figura 47. Imagen SEM de los materiales 1. SrTiO₃; 2. Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM; 3. CeSrTiO₃ (6%); 4. Au-CeSrTiO₃ DP 0.5 mM; 5. Au-CeSrTiO₃ DP 1 mM; La escala

se muestra en a. 5 μm y b. 300 nm.

4.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) se determinó la composición elemental de algunas muestras. En la Figura 48 se presentan las zonas analizadas por SEM y los espectros EDS de los materiales: SrTiO_3 , Au-SrTiO_3 , Ce-SrTiO_3 , Au-Ce-SrTiO_3 (0.5 mM) y Au-Ce-SrTiO_3 (1.0 mM). En los espectros EDS de todas las muestras, se evidencia la presencia en la superficie de los elementos que componen la perovskita SrTiO_3 : Sr, Ti y O. De la misma manera, para las muestras que contienen Ce y Au, los espectros correspondientes, manifiestan la presencia de los elementos Sr, Ti, O, Ce y Au.

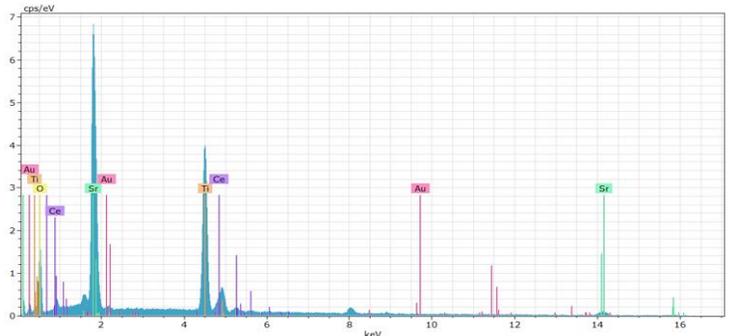
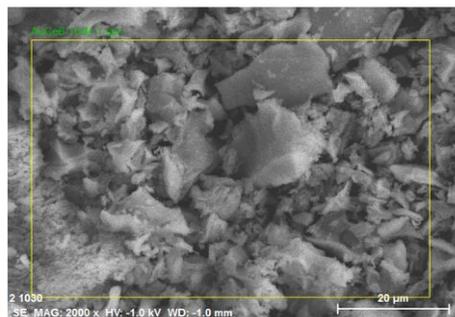
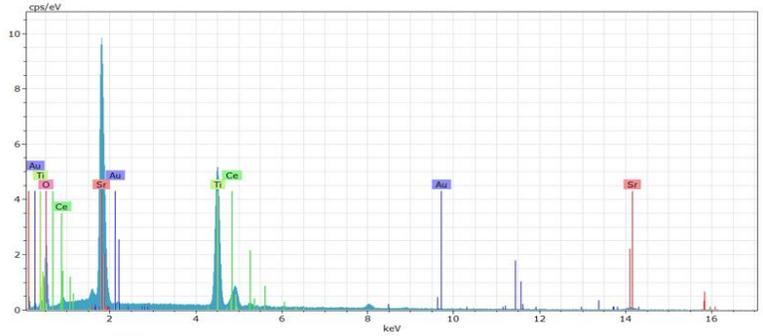
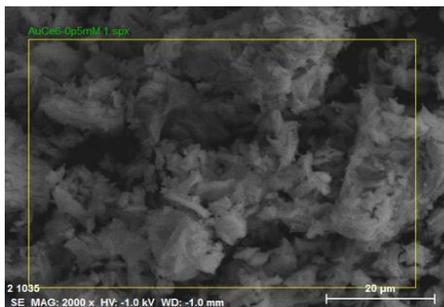
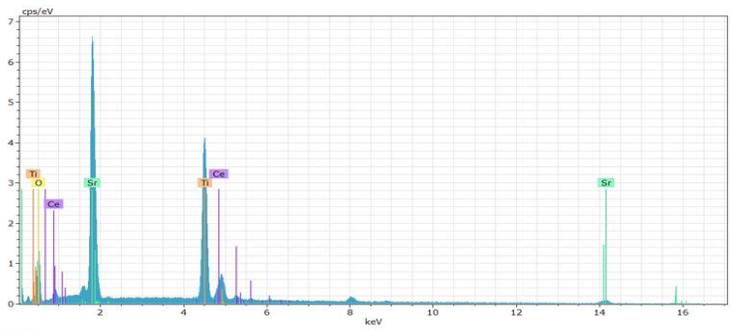
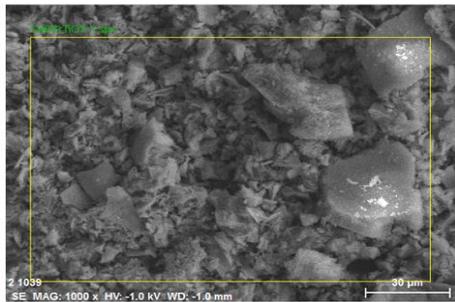
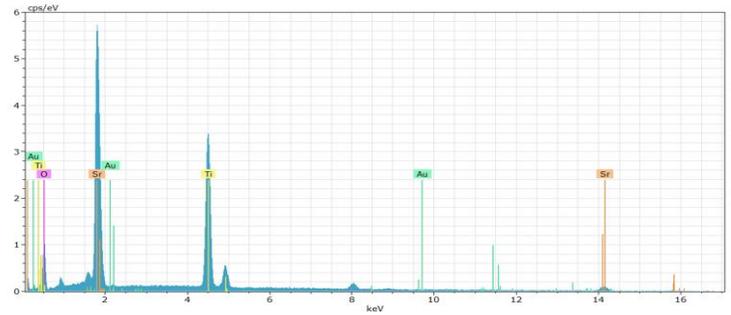
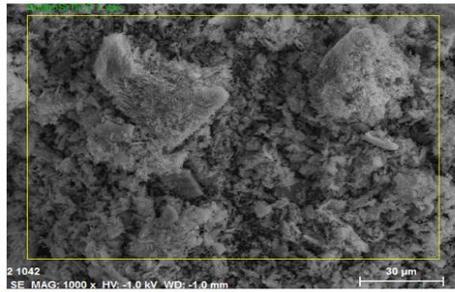
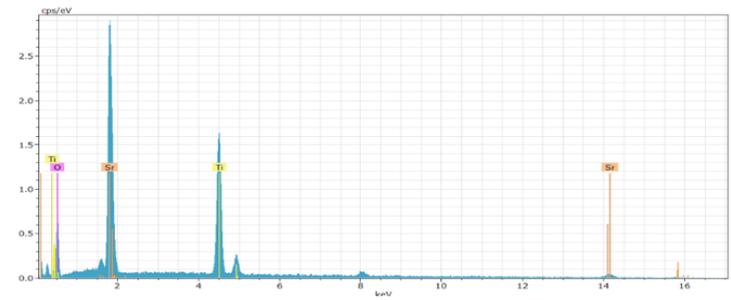
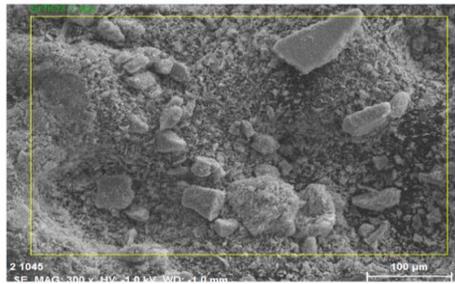


Figura 48. Mapeo por EDS de los materiales 1. SrTiO_3 , 2. Au-SrTiO_3 DP 0.5 mM, 3. CeSrTiO_3 (6.0%), 4. Au-CeSrTiO_3 DP 0.5 mM, 5. Au-CeSrTiO_3 DP 1.0 mM

5. Evaluación de la Actividad Fotocatalítica (Producción de Hidrógeno).

En la Tabla 3 se muestran las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen promedios de poro) de cuatro materiales; SrTiO₃, Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, Ce-SrTiO₃ (6.0%) y Au-CeSrTiO₃ DP 1.0 mM; estos materiales fueron seleccionados debido a que presentaron una mejor actividad fotocatalítica, que se presenta en la sección 6 de este apartado.

Los fotocatalizadores y fotocatalizadores plasmónicos analizados presentaron una baja área superficial entre 20-26 m²/g, tal y como se esperaba, debido a la naturaleza cristalina y no porosa de estos materiales. Sin embargo, nuestros materiales manifestaron áreas superficiales superiores a las reportadas en la literatura [64, 95, 96, 97] para el SrTiO₃, alrededor de 11-15 m²/g. Esto se puede deber a la naturaleza del gel formado en nuestro método de síntesis de los materiales, que haya ocasionado la generación de una cierta cantidad de poros estructurales o de red y a una mejor dispersión de las partículas, lo cual a su vez generó una mayor cantidad de espacios entre las partículas y proporcionaron a los materiales una mayor porosidad, textural como se observó en las imágenes obtenidas por SEM.

Tabla 3. Propiedades texturales de los materiales

Fotocatalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen del poro (cc/g)	Tamaño del poro (nm)
SrTiO ₃	22.3220	0.1270	9.5350
Au-SrTiO ₃ DP 0.5 mM	20.3100	0.1379	17.5400
Ce-SrTiO ₃ (6.0%)	26.6700	0.1243	12.4000
Au-CeSrTiO ₃ DP 1.0 mM	23.1700	0.1086	12.3500

6. Producción de Hidrógeno.

6.1 Evaluación de la Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores y de los catalizadores fotoplasmónicos se determinó a través de un reactor fotocatalítico con una lámpara con longitud de onda de 254 nm (mostrada en la sección de metodología) para la producción de hidrógeno, con fines de comparación se evaluó la fotólisis de la molécula de agua, sin la presencia de fotocatalizador.

Para todos los fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos evaluados, los productos de la fotólisis identificados por cromatografía de gases fueron $H_{2(g)}$ y $O_{2(g)}$.

En la Figura 49 se muestra la producción de hidrógeno como función del tiempo de irradiación para el fotocatalizador de $SrTiO_3$ (la perovskita nativa) preparada por el método sol-gel. Se puede ver que el fotocatalizador de $SrTiO_3$ posee mayor capacidad de producción de hidrógeno que la fotólisis del agua. La producción de H_2 tras 5 h de reacción fue de 106.93 μmol en el proceso de la fotólisis con la ausencia de fotocatalizador, mientras que para el $SrTiO_3$ la tasa de producción fue de 161.74 μmol , aumentando aproximadamente en un 51% el rendimiento. Además, para la fotólisis sin la presencia de fotocatalizador, la rapidez de producción de hidrógeno disminuyó de manera importante a partir de las 3.5 h y aparentemente se mantendrá constante a partir de las 5 h de reacción. Sin embargo, el fotocatalizador $SrTiO_3$ manifiesta un incremento constante en la producción de hidrógeno más allá de las 5 h de reacción. Este resultado pone en evidencia el efecto positivo de la perovskita de $SrTiO_3$ como fotocatalizador activo para la fotólisis de la molécula de agua.

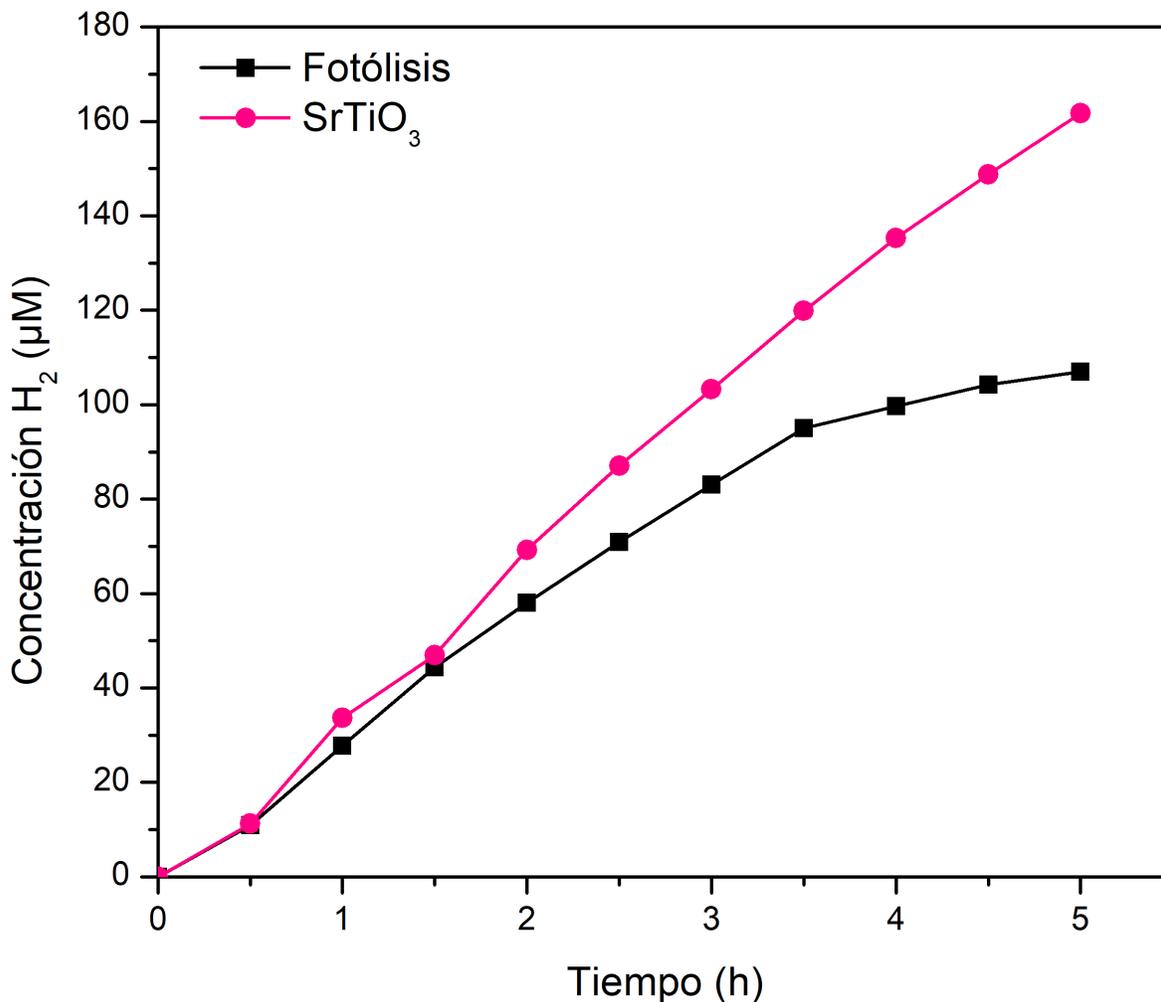


Figura 49. Comparación de la actividad fotocatalítica de la fotólisis del agua y el SrTiO₃.

En la Figura 50 se establece el efecto de las NPsAu al decorar el fotocatalizador SrTiO₃ nativo en la producción de hidrógeno por los diferentes métodos (DP y COL).

Los catalizadores fotoplasmónicos Au-SrTiO₃ DP 1 mM, Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM y Au-SrTiO₃ Col, manifestaron una actividad fotocatalítica superior que la fotólisis (sin fotocatalizador). El material que presentó una mayor actividad fotocatalítica fue el Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, produciendo una concentración de 289.85 µmol de H₂, seguido del Au-SrTiO₃ DP 1 mM con 204.94 µmol de H₂ y con el Au-SrTiO₃ Col se obtuvo 169.8 µmol de H₂. Por lo que muy probablemente las nanopartículas de oro estén retardando la recombinación del par electrón-hueco, fungiendo como trampa de electrones y así facilitando la producción fotocatalítica de hidrógeno en los sitios

de resonancia plasmónica de superficie localizada a través de la excitación fotoelectrónica, permitiendo así, la formación de fotocatalizadores altamente activos. Siendo mejor este efecto, cuando la incorporación de las NPs de Au se realiza mediante el método DP en comparación con el método COL. En consecuencia, es muy probable que las NPs de Au generadas por el método DP sea más pequeñas y altamente dispersas en la superficie de la perovskita SrTiO₃.

Además, es importante destacar que los catalizadores fotoplasmónicos Au-SrTiO₃ DP 1 mM y Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, continúan presentando alta actividad de producción de hidrógeno después de las 5 h de reacción, debido a que la pendiente sigue en ascenso, indicando su alta actividad catalítica fotoplasmónica.

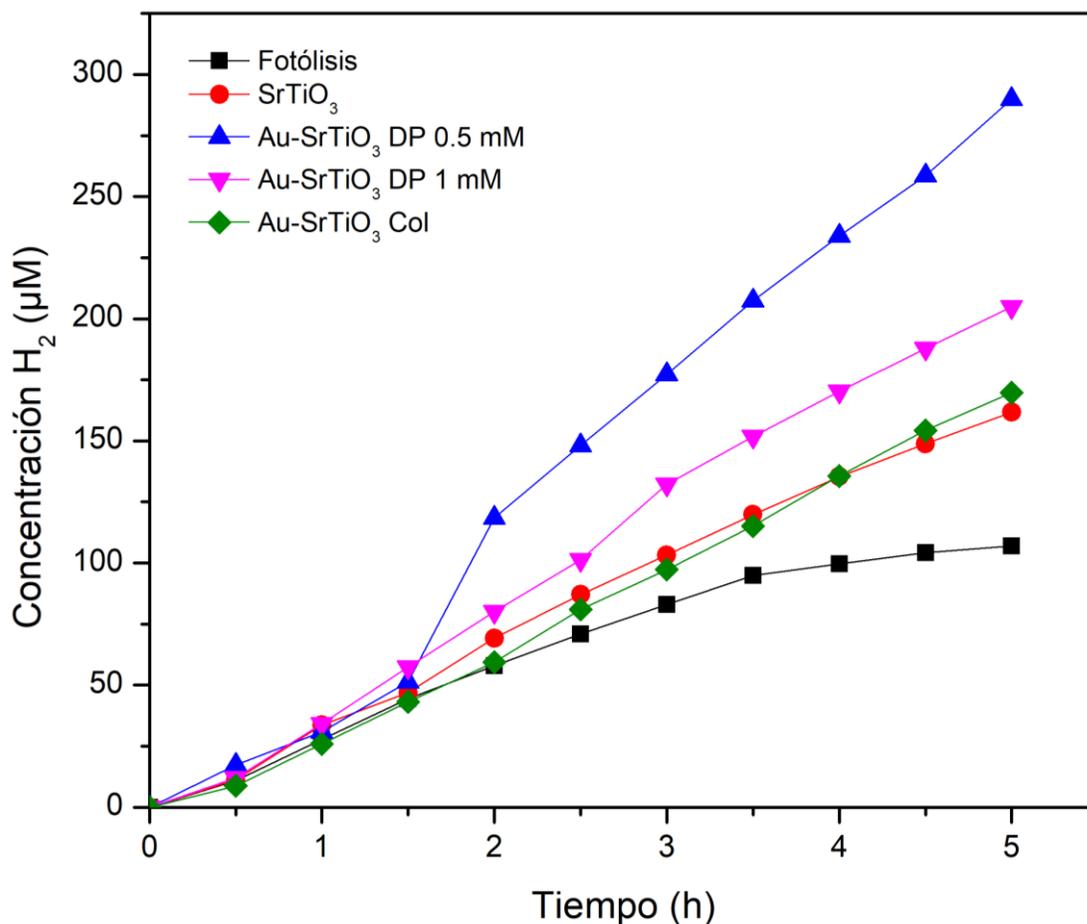


Figura 50. Actividad fotocatalítica de los materiales al decorar con NPs de Au por los diferentes métodos.

En la Figura 51 se puede apreciar que los fotocatalizadores dopados con cerio

($\text{Ce}_x\text{Sr}_{x-1}\text{TiO}_3$) manifestaron mayor producción de hidrógeno que la fotólisis, pero manifestaron menor actividad en la producción de hidrógeno que la perovskita SrTiO_3 nativa. A pesar de que los fotocatalizadores dopados con cerio registraron menores energías de banda prohibida y en consecuencia una mayor capacidad de absorción de la luz visible, que el fotocatalizador puro, ellos resultaron menos fotoactivos. Esto puede ser debido a que el cerio es activado con luz visible y la lámpara empleada abarca el espectro UV. Otra hipótesis es que al reducir el ancho de banda prohibida se haya modificado la BC y/o la BV colocándolas por debajo de su potencial de reducción o por encima de su potencial de oxidación, afectando directamente su actividad fotocatalítica, esto podría confirmarse realizando un análisis electroquímico para conocer los potenciales de nuestros materiales.

Entre los fotocatalizadores dopados con cerio, para la concentración de 1.5% no se mostró una mejoría significativa ya que la actividad fotocatalítica es muy parecida a la de la fotólisis del agua sin fotocatalizador. Además, al igual que la fotólisis del agua se aprecia que el material con 1.5% de iones de cerio ha alcanzado un punto máximo de producción de hidrógeno, ya que la línea no continua en ascenso.

Al igual que el SrTiO_3 puro, los materiales dopados con iones de Ce^{4+} (3.0, 4.5 y 6.0 %) presentan una pendiente muy similar (siempre en ascenso), es decir, una rapidez de reacción alta (reacción de orden cero).

En el caso de las concentraciones del 3.0% y 4.5% de iones de Ce^{4+} , estos materiales produjeron alrededor de un 40% más hidrógeno que la fotólisis del agua, en cambio la concentración del 6.0% fue la que mayor producción de hidrógeno produjo de los materiales dopados con Ce^{4+} . Resulta evidente que, al incrementar la concentración de iones de Ce^{4+} la actividad fotocatalítica de los materiales fue aumentando, por lo que se puede esperar que al incrementar aún más el dopado con iones de Ce^{4+} , el material se volviera más fotoactivo. Aunque existe la posibilidad que al aumentar la carga de iones de cerio la estructura de la perovskita se pudiera ver afectada y pudiera que el cerio se segregara formando algún carbonato u óxidos en la estructura. Cabe destacar que a las 5 h de reacción la pendiente del Ce-SrTiO_3 (6%) pareciera ser más pronunciada que la del SrTiO_3 por lo que seguramente podría haber un punto en el que el Ce-SrTiO_3 (6%) produzca

mayor concentración de hidrógeno.

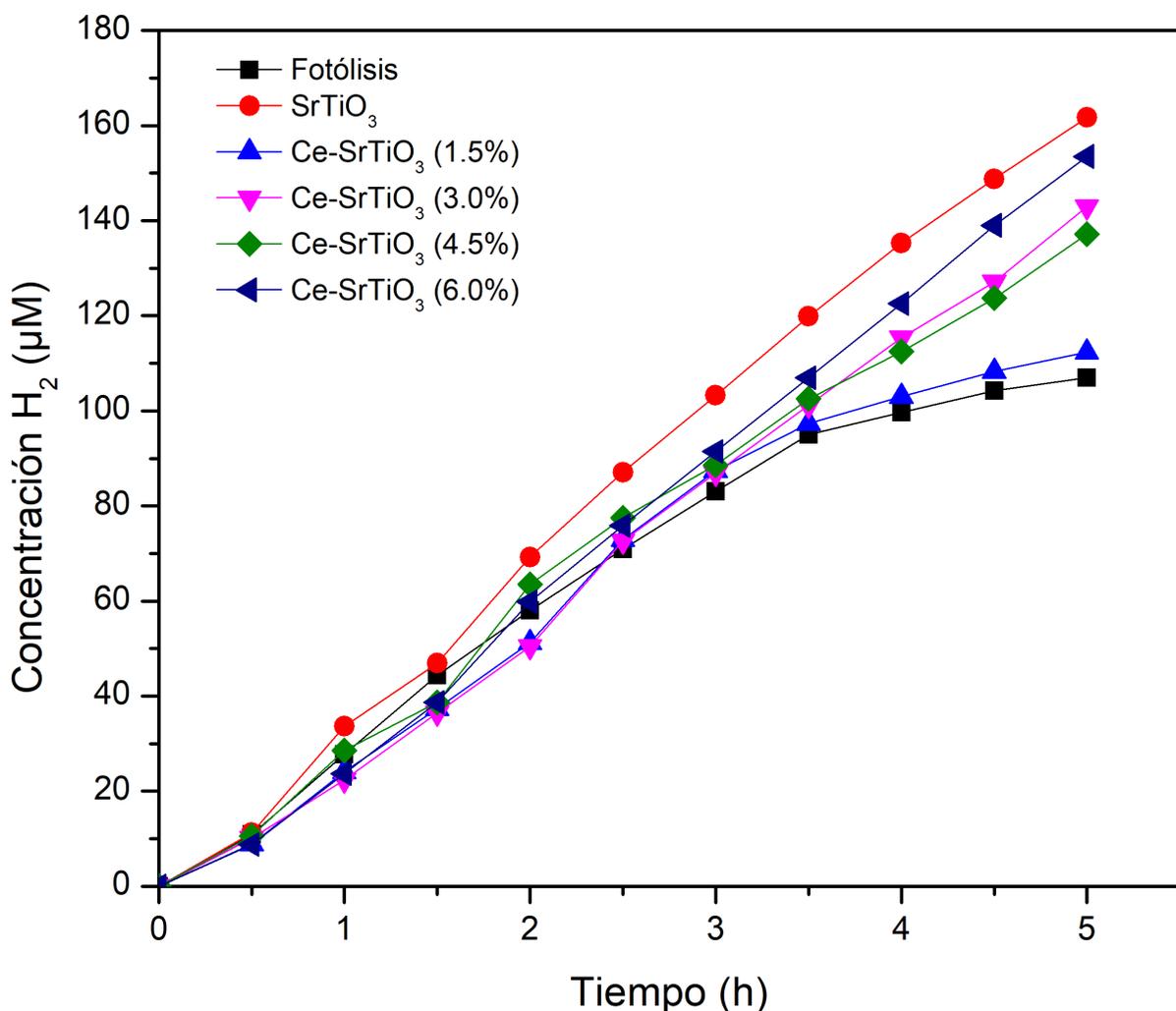


Figura 51. Actividad fotocatalítica de los materiales dopados con iones de Ce⁴⁺.

Con el propósito de evaluar el efecto de la presencia de las NPsAu depositadas por el método DP utilizando una solución de H₂AuCl₄ de concentración 1 mM en los diferentes catalizadores fotoplasmónicos, se midieron las tasas de producción efectivas de H₂ mediante la fotólisis de la molécula de agua, ver Figura 52.

Todos los catalizadores fotoplasmónicos de Au-SrTiO₃ DP 1 mM, Au-CeSrTiO₃ (1.5%) DP 1 mM, Au-CeSrTiO₃ (3.0%) DP 1 mM, Au-CeSrTiO₃ (4.5%) DP 1 mM y Au-CeSrTiO₃ (6.0%) DP 1 mM, mostraron mayor actividad fotocatalítica que el SrTiO₃ nativo y aún mayor actividad fotocatalítica que la fotólisis.

Los catalizadores fotoplasmónicos que presentaron una mayor producción de hidrógeno fueron el Au-CeSrTiO₃ (1.5%) DP 1 mM y el Au-SrTiO₃ DP 1 mM obteniendo casi el doble de hidrógeno que la fotólisis del agua y aproximadamente un 25% más que el SrTiO₃ nativo.

Los catalizadores fotoplasmónicos de Au-CeSrTiO₃ (3.0%) DP 1 mM, Au-CeSrTiO₃ (4.5%) DP 1 mM y Au-CeSrTiO₃ (6.0%) DP 1 mM tuvieron una actividad fotocatalítica muy parecida, produciendo alrededor de 170-180 μmol de hidrógeno. Todos estos materiales presentaron un comportamiento muy similar, se observa que la pendiente sigue ascendiendo por lo que es muy probable que los materiales sigan produciendo una mayor cantidad de hidrógeno con el paso del tiempo.

Es importante destacar que, los catalizadores fotoplasmónicos manifestaron una actividad fotocatalítica superior que los fotocatalizadores sin la presencia de las NPsAu. Por lo que muy probablemente las nanopartículas de oro estén retardando la recombinación del par electrón-hueco en el SrTiO₃ y en los de Ce-SrTiO₃, facilitando la producción fotocatalítica de hidrógeno en los sitios de resonancia plasmónica de superficie localizada a través de la excitación fotoelectrónica, permitiendo así, la formación de catalizadores fotoplasmónicos altamente activos. Por estas razones, cuando al fotocatalizador SrTiO₃ nativo se le decora con NPsAu (Au-SrTiO₃ DP 1 mM) su actividad se incrementa fuertemente, pues pasa de producir 161.74 μmol de H₂ a producir 204.94 μmol de H₂, en las 5 h de reacción.

Por otro lado, cuando el fotocatalizador CeSrTiO₃ (1.5%) se decora con NPsAu (Au-CeSrTiO₃ (1.5%) DP 1 mM), la producción de H₂ pasa de 112.31 μmol de H₂ a 212.84 μmol de H₂, en las 5 h de reacción. Este resultado significa la existencia de un efecto sinérgico entre los iones de Ce⁴⁺ como dopante (que disminuye el ancho de banda prohibida del SrTiO₃) y las NPsAu que aportan los sitios de resonancia plasmónica de superficie localizada, permitiendo así, la formación de catalizadores fotoplasmónicos altamente activos y estables para la producción de hidrógeno a partir de la fotólisis de la molécula de agua.

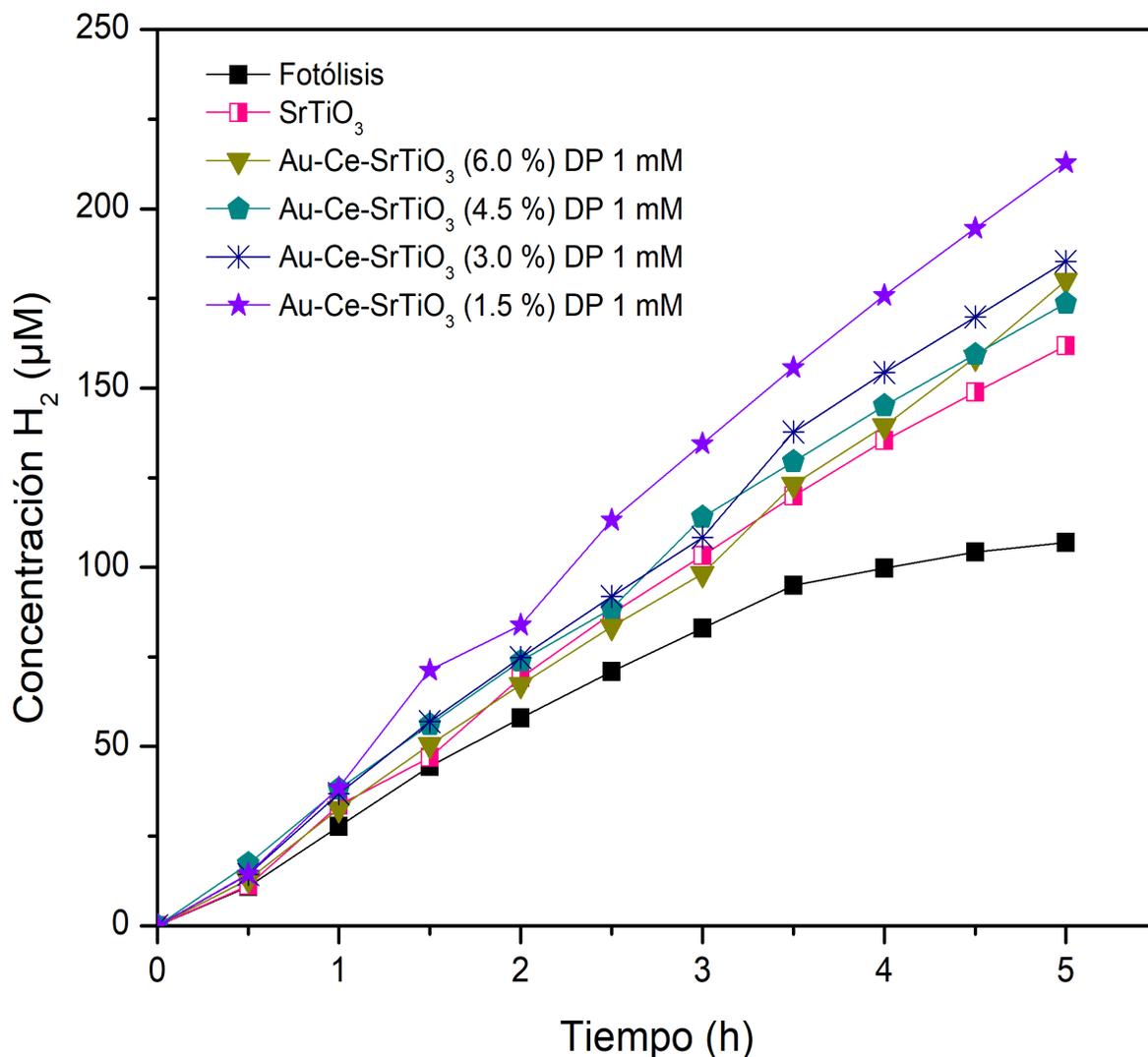


Figura 52. Actividad fotocatalítica al dopar con iones de Ce^{4+} y al decorar con NPsAu por el método DP 1 mM.

En la Figura 53 se exhibe la actividad fotocatalítica para los materiales $Ce_xSr_{x-1}TiO_3$ al decorar con NPsAu por el método DP 0.5 mM, esto con la finalidad de determinar el efecto producido al incorporar las NPsAu con una concentración menor de $HAuCl_4$.

Los materiales $Au-Ce-SrTiO_3$ (6.0%) DP 0.5 mM y $Au-Ce-SrTiO_3$ (4.5%) DP 0.5 mM no presentaron una mejoría en la actividad fotocatalítica ya que se obtuvo una concentración de hidrógeno muy similar a la de la fotólisis del agua que es alrededor

de los 105 μmol de H_2 .

Para el caso de los materiales Au-Ce-SrTiO_3 (1.5%) y Au-Ce-SrTiO_3 (3.0%) se observa que poseen una menor capacidad de producción de hidrógeno que la fotólisis del agua (sin la presencia de fotocatalizador). La incorporación de las NPsAu, por el método DP utilizando una solución 0.5 mM de HAuCl_4 en el SrTiO_3 , generó los catalizadores fotoplasmónicos con las más bajas actividades fotocatalíticas. Nuevamente, podemos afirmar que estos catalizadores fotoplasmónicos deben ser evaluados utilizando una lámpara de luz visible.

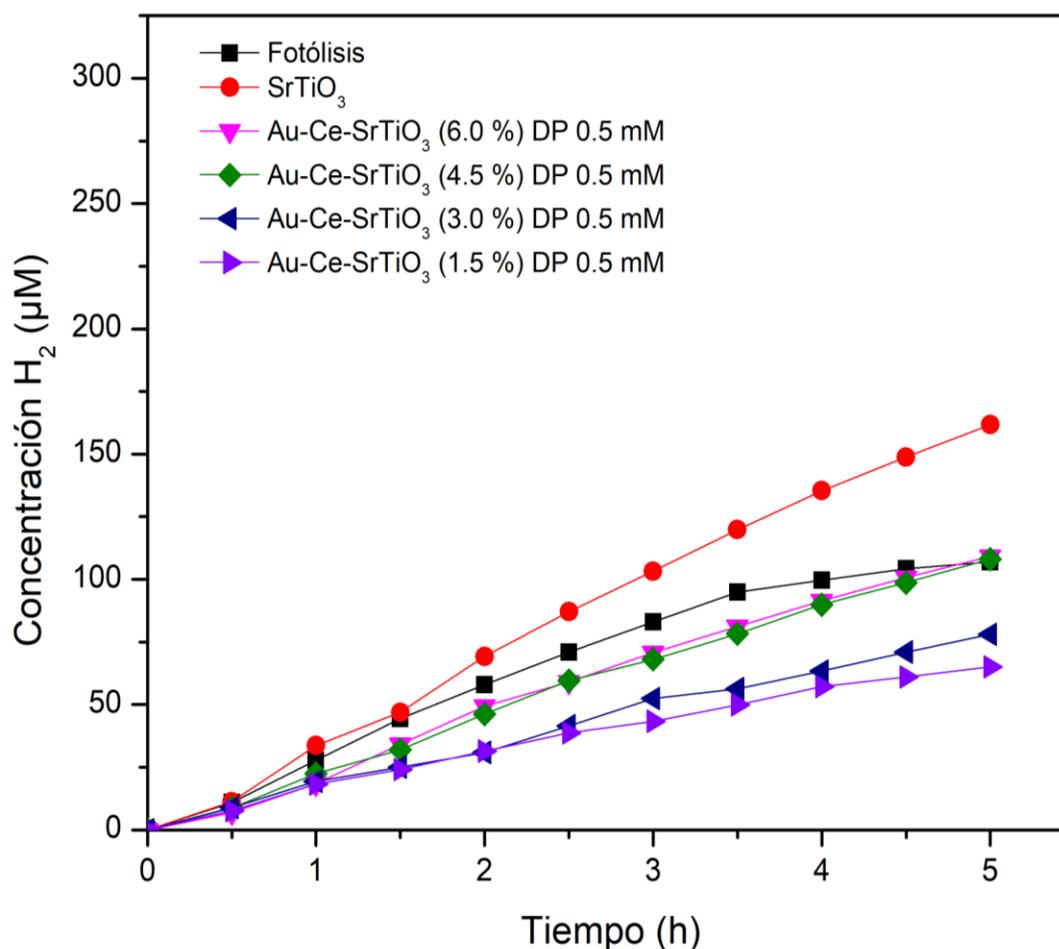


Figura 53. Actividad fotocatalítica al dopar con iones Ce^{4+} y al decorar con NPsAu por el método DP 0.5 mM.

La actividad fotocatalítica de los catalizadores fotoplasmónicos de Au-Ce-SrTiO_3 , donde las NPsAu fueron depositadas por el método coloidal, se presenta en la

Figura 54. Las actividades fotocatalíticas de los catalizadores fotoplasmónicos Au-CeSrTiO₃ (1.5 %) Col, Au-CeSrTiO₃ (3.0 %) Col y Au-CeSrTiO₃ (6.0 %) Col, fueron inferiores a la de la fotólisis. La fotoactividad del catalizador fotoplasmónico Au-CeSrTiO₃ (4.5 %) Col, fue superior a la de la fotólisis y a la del SrTiO₃ nativo. Debido a ello es posible afirmar que en este catalizador fotoplasmónico ha ocurrido una mejor distribución de las NPsAu.

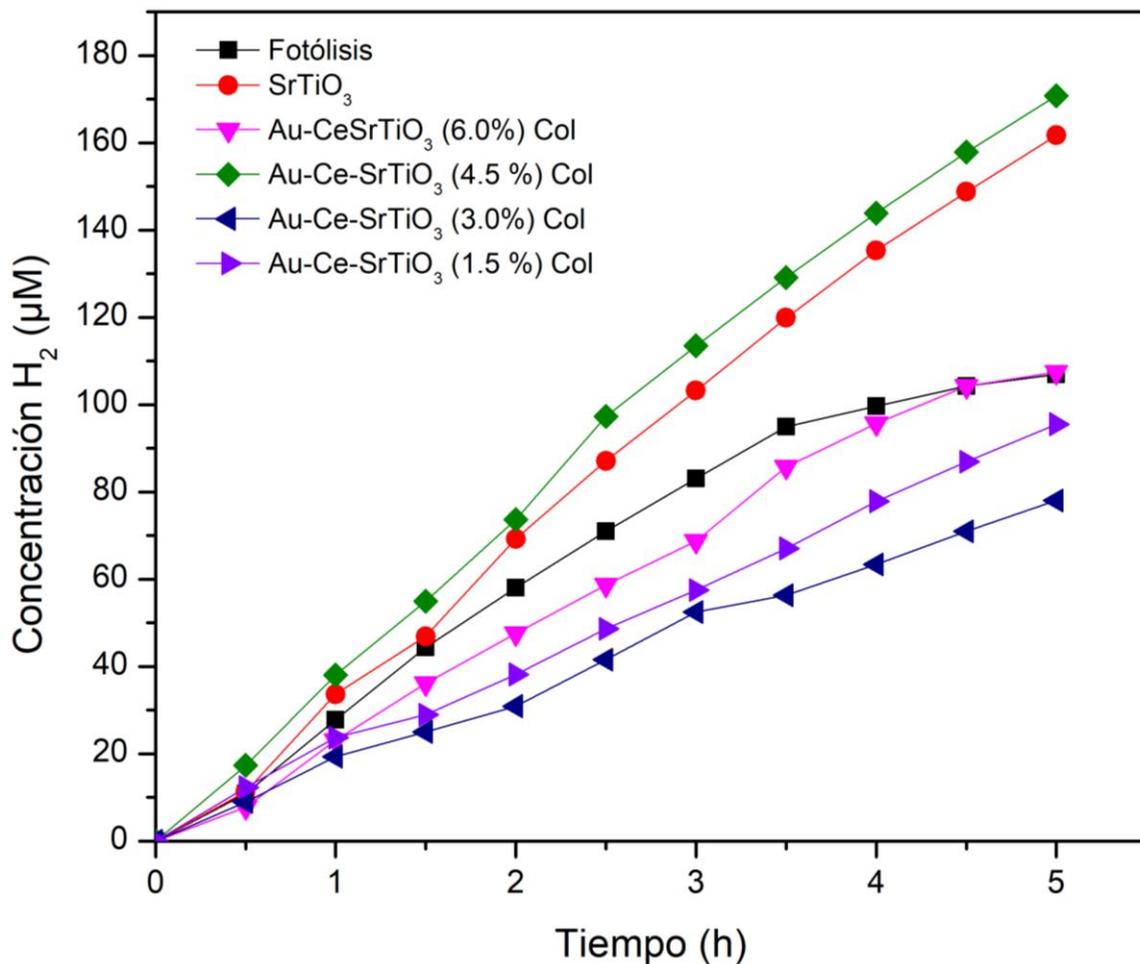


Figura 54. Actividad fotocatalítica para los diferentes materiales al decorar con NPsAu por el método coloidal.

El catalizador fotoplasmónico que presentó la más alta fotoactividad fue el material Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM, el cual produjo una concentración de 289.85 µmol, seguido de los fotocatalizadores que fueron decorados con NPsAu por el método DP 1 mM.

Esto podría deberse a que es muy probable que se tengan NPsAu de menor tamaño y éstas se hayan colocado en puntos estratégicos los cuales provocaron algún efecto sinérgico entre el soporte y las NPsAu, permitiendo así, un catalizador fotoplasmónico altamente activo para la producción de hidrógeno.

Los materiales Au-CeSrTiO₃ 1.5%, Au-CeSrTiO₃ Col 1.5%, DP 0.5 mM y Au-CeSrTiO₃ 3.0% DP 0.5 mM produjeron una menor concentración de hidrógeno que la fotólisis del agua lo cual fue bastante sorprendente debido a los resultados obtenidos por UV-vis, donde los fotocatalizadores dopados con cerio registraron menores energías de banda prohibida y en consecuencia una mayor capacidad de absorción de la luz visible. Este resultado puede deberse a que los materiales dopados con cerio necesiten ser activados para poder realizar las reacciones de óxido reducción de la molécula del agua para la producción de hidrógeno. Es importante destacar que estos materiales son los que tienen menor dopaje de iones de cerio (1.5% y 3.0%), lo cual podría indicar que probablemente estos materiales al tener menor cantidad de iones de cerio hayan generado un menor número de vacancias de oxígeno y a su vez éstas hayan fungido como centros de nucleación de las NPsAu provocando la disminución de la actividad fotocatalítica.

6.2 Velocidad de reacción de la producción de hidrógeno

El cálculo de las velocidades de reacción para cada material se realizó de acuerdo con la pendiente obtenida de la concentración de H₂ vs Tiempo. La velocidad de reacción para cada muestra se determinó empleando la fórmula $(\text{Conc.}_2 - \text{Conc.}_1) / (\text{Tiempo}_2 - \text{Tiempo}_1)$. El promedio de la velocidad de reacción se calculó con la sumatoria de las velocidades de reacción entre el número de muestras.

En la Figura 55 se presentan las velocidades de reacción promedio para el fotocatalizador SrTiO₃ nativo y decorado con NPs de Au, por los métodos DP y COL. Se observa que los catalizadores fotoplasmónicos presentan superiores velocidades de reacción en comparación con la fotólisis y el fotocatalizador SrTiO₃ nativo. La incorporación de las NPs de Au en el SrTiO₃ por el método de depósito

por precipitación generó los catalizadores con las más altas velocidades de reacción. El aumento en la velocidad de reacción puede atribuirse a que las NPsAu están funcionando como trampa de electrones, lo cual evita la rápida recombinación del par e^-h^+ y a su vez promueve las reacciones de oxidación-reducción para la división fotocatalítica del agua.

Siendo el catalizador fotoplasmónico Au-SrTiO₃ DP 0.5 mM el que presentó la más alta velocidad de reacción de 68.11 $\mu\text{mol/h}$. Que se puede atribuir a una alta dispersión de las NPs de Au en la superficie del SrTiO₃, generando una gran cantidad de superficies de contacto, para lograr un incremento en el tiempo de vida de los portadores de carga.

La fotólisis fue la que presentó la más baja velocidad de reacción promedio de 27.14 $\mu\text{mol/h}$.

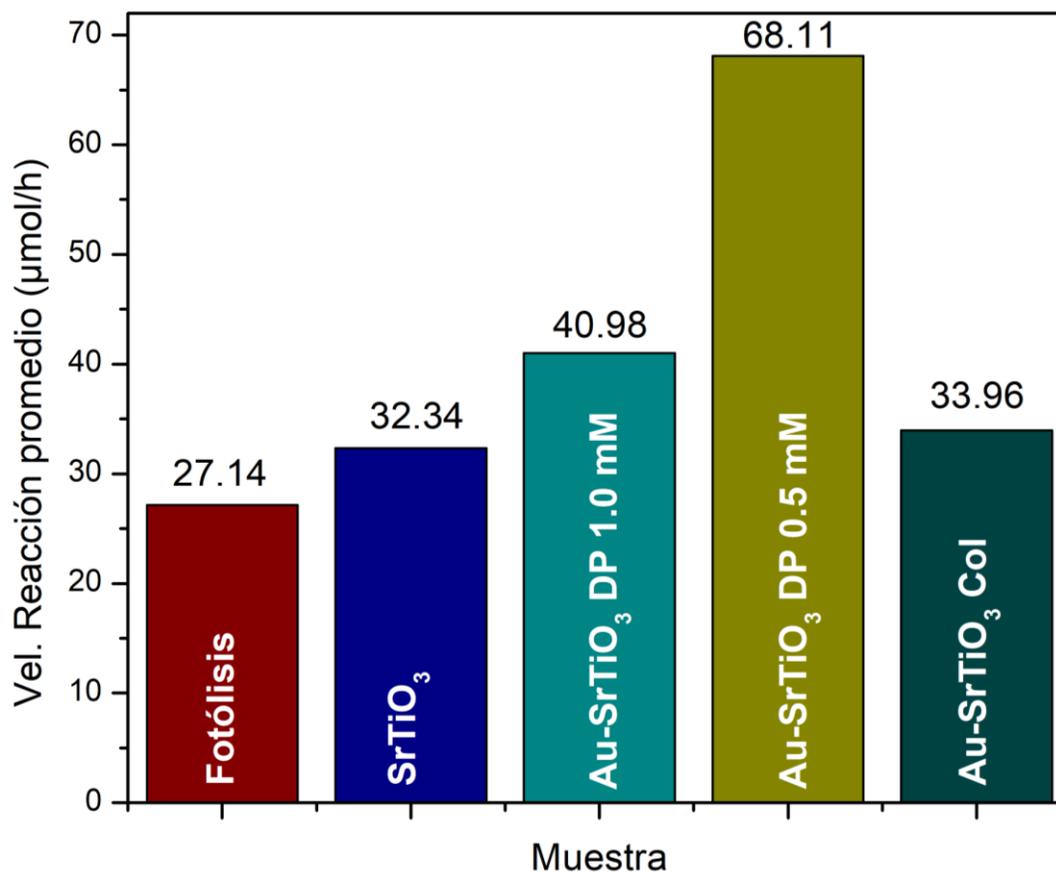


Figura 55. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-SrTiO₃

Las velocidades de reacción de los fotocatalizadores dopados con los diferentes porcentajes de iones de Ce (IV) se exhiben en la Figura 56. Se puede ver claramente que, el dopado del SrTiO₃ no modifica en manera importante la velocidad de la reacción en comparación con el SrTiO₃ nativo. De hecho, porcentajes de dopado superiores al 1.5%, provoca una disminución importante en la velocidad de reacción. Esta situación se puede atribuir al hecho de que cuando el SrTiO₃ es dopado con iones de Ce (IV) su banda de energía prohibida disminuye lo que conlleva a dos situaciones: la primera es que se requiere de luz visible para activar el fotocatalizador dopado y la segunda es que se haya disminuido el potencial de reducción en la banda de conducción y en consecuencia la producción de H₂.

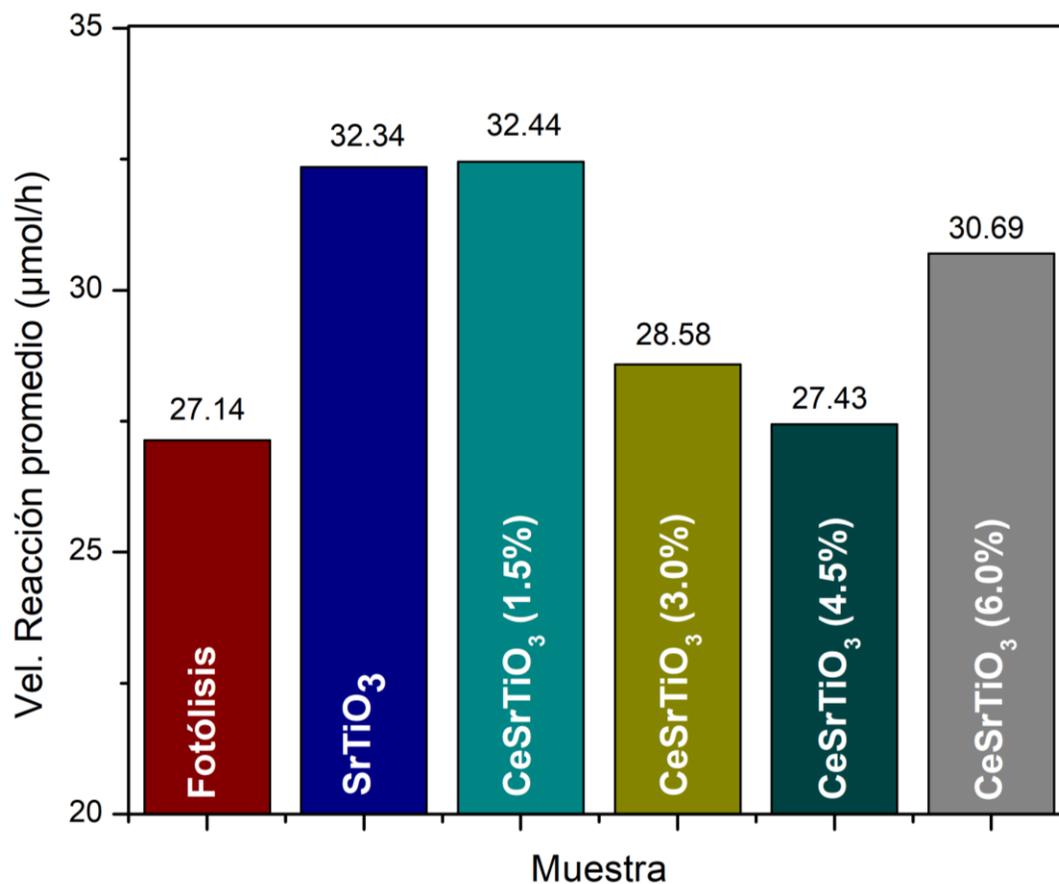


Figura 56. Velocidad de reacción promedio para los materiales $Ce_xSr_{1-x}TiO_3$

De la Figura 57 a la Figura 59 se presentan las velocidades de reacción promedio catalizadores fotoplasmonicos de Au-CeSrTiO₃, donde las NPs de Au fueron depositadas por el método DP 1.0 mM, 0.5 mM y COL, respectivamente.

Los catalizadores fotoplasmonicos de Au-CeSrTiO₃ por el método DP 1.0 mM se muestran en la Figura 57 presentaron una velocidad de reacción mayor que la fotólisis y el SrTiO₃ nativo, siendo el catalizador fotoplasmonico Au-CeSrTiO₃ (1.5%) DP 1 mM el que presentó la más alta velocidad de reacción con 42.56 $\mu\text{mol/h}$. Este resultado se debe a un efecto sinérgico entre los iones de Ce⁴⁺ como dopante (que como ya lo habíamos mencionado disminuye el ancho de banda prohibida del SrTiO₃) y las NPs Au que aportan los sitios de resonancia plasmónica de superficie localizada y actúan como trampa de electrones, permitiendo así, la formación de catalizadores fotoplasmonicos altamente activos.

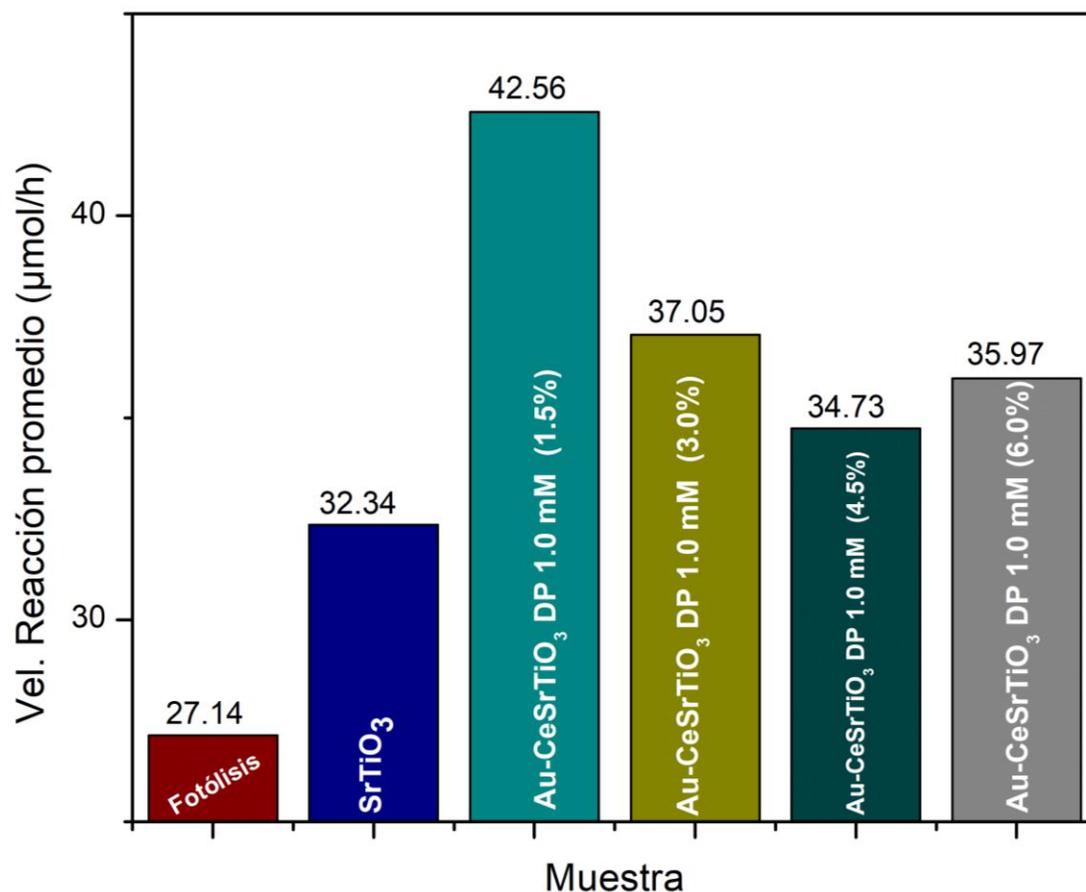


Figura 57. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método DP 1.0 mM

La velocidad de reacción de los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método DP 0.5 Mm (Figura 58) fue menor que la velocidad de reacción de la fotólisis y del SrTiO₃ nativo, al ser una velocidad menor la producción de H₂ también disminuyó como lo discutimos en la sección 6.1 de este apartado.

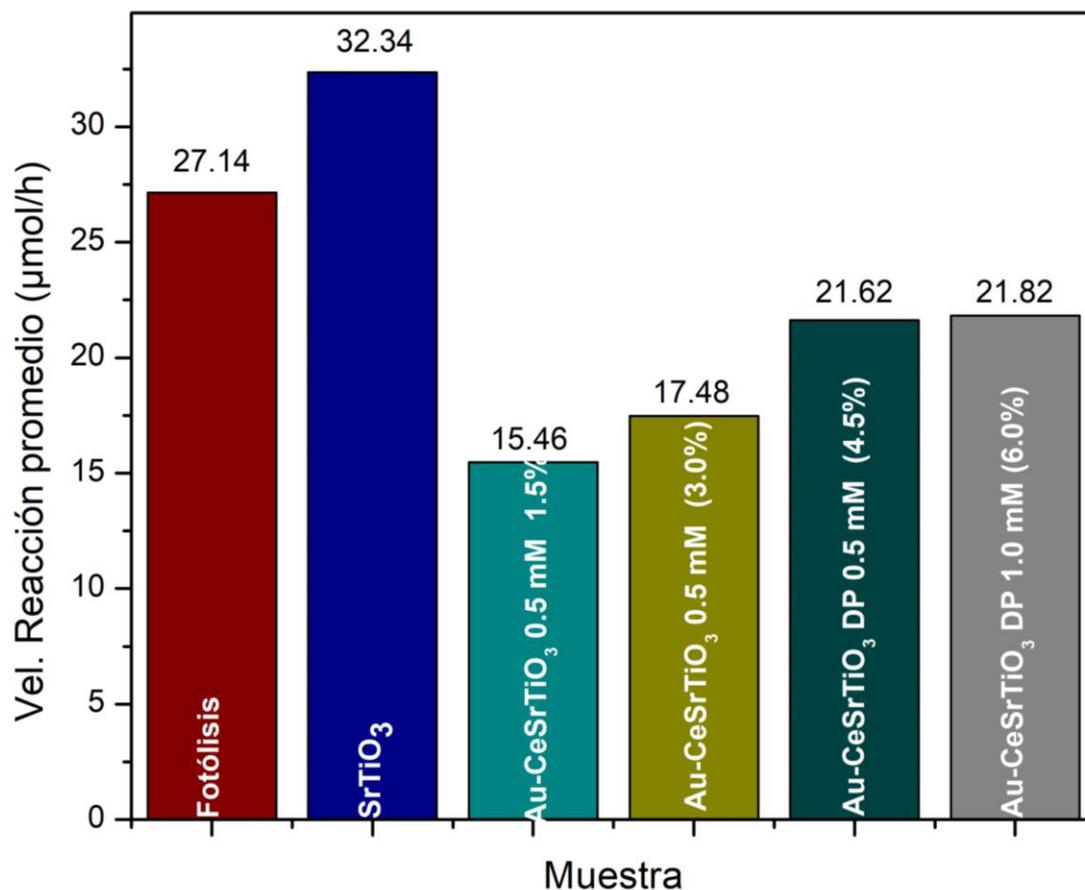


Figura 58. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método DP 0.5 mM

Los catalizadores fotoplasmónicos de Au-CeSrTiO₃ por el método coloidal con una concentración molar de iones de Ce⁴⁺ de (1.5, 3.0 y 6.0%) mostraron una velocidad de reacción inferior que la del SrTiO₃ y la fotólisis (Figura 59). Por el contrario, el catalizador fotoplasmónico Au-CeSrTiO₃ (4.5 %) COL, manifestó la mayor velocidad de reacción de este bloque de catalizadores fotoplasmónicos (superior a la fotólisis y ligeramente superior al SrTiO₃ nativo), probablemente la dispersión de las NPsAu fue mejor en este fotocatalizador provocando un efecto sinérgico entre los iones de Ce⁴⁺ y las NPsAu.

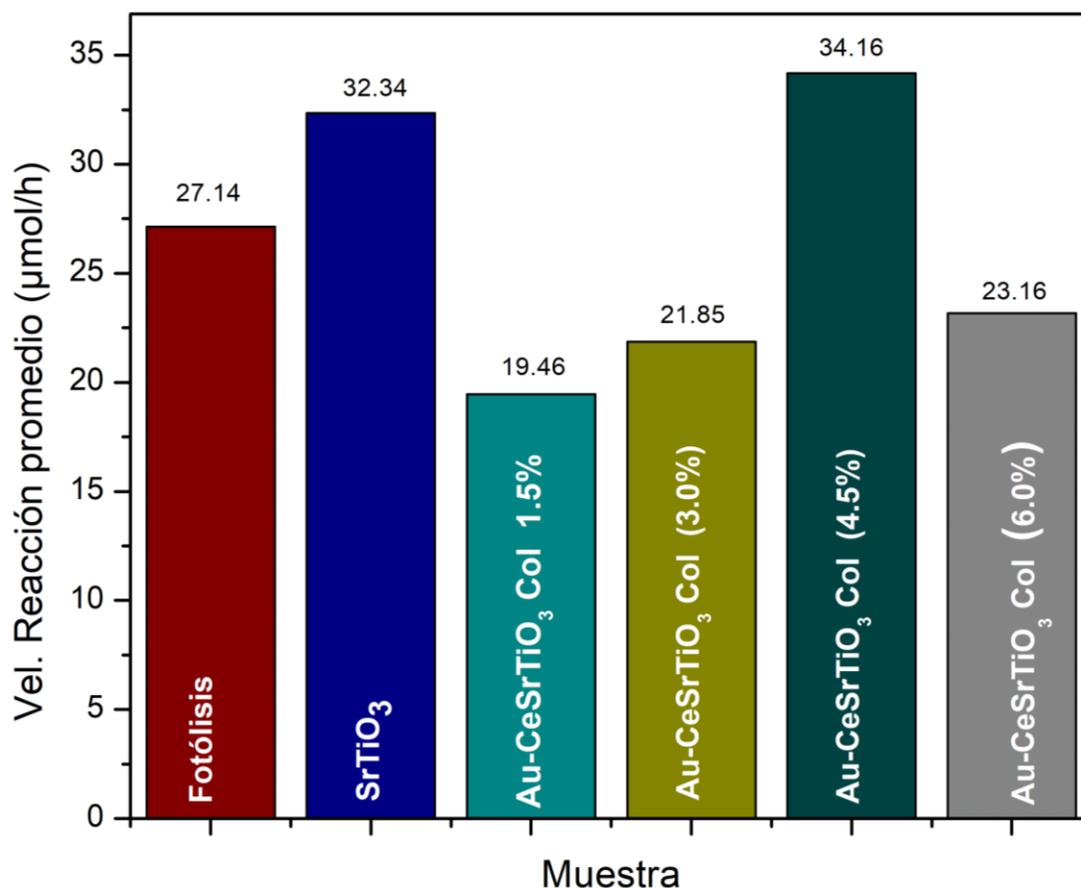


Figura 59. Velocidad de reacción promedio para los materiales Au-CeSrTiO₃ por el método Col

Conclusiones

La metodología experimental empleada en este estudio permitió sintetizar de manera exitosa la perovskita SrTiO₃ nativa, en su grupo espacial Pm $\bar{3}$ m de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 35-0734.

Al decorar el SrTiO₃ con las NPsAu no se modificó el grupo espacial de la estructura cristalina de la perovskita SrTiO₃, lo que se esperaba, debido a que la estructura cristalina del SrTiO₃ posee una excelente estabilidad química. Con estos materiales no se registró una modificación en el ancho de banda prohibida, por lo que se puede concluir que efectivamente las NPsAu se encuentran en la superficie del SrTiO₃ y no dentro de su estructura cristalina, tal y como fue planteado en la hipótesis y en los objetivos de este trabajo.

En este trabajo se demostró que al realizar la sustitución de iones de Sr^{2+} por iones de Ce^{4+} (aún a altas concentraciones: 3.0, 4.5 y 6.0 %), no se presentó la segregación de ningún compuesto adicional ni tampoco se modificó el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ del SrTiO_3 , y se logró disminuir el ancho de banda prohibido de 3.11 eV a 1.8 eV, lo cual lo convierte en un material de gran interés para aplicaciones en fotocatalisis.

En cuanto a la producción de H_2 , la perovskita SrTiO_3 nativa, demostró ser un fotocatalizador activo para la fotólisis de la molécula de agua bajo irradiación UV, debido a su alta fotoactividad de $32.34 \mu\text{molH}_2/\text{h}$ en comparación con la fotólisis del agua sin fotocatalizador de $27.14 \mu\text{molH}_2/\text{h}$.

Los fotocatalizadores $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ presentaron menor fotoactividad en comparación con el SrTiO_3 nativo, pero mayor fotoactividad que la fotólisis. Muy probablemente, estos sistemas $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ que exhibieron una disminución importante en su ancho de banda prohibida en comparación con el SrTiO_3 nativo, se hayan modificado los valores energéticos de las bandas de conducción y de valencia.

Cuando al SrTiO_3 nativo se le decora con NPsAu, mediante el método DP, se generan los catalizadores fotoplasmónicos (Au-SrTiO_3 DP 0.5 mM y Au-SrTiO_3 DP 1.0 mM), manifestando una alta fotoactividad en la producción de H_2 con 68.11 y $40.98 \mu\text{molH}_2/\text{h}$, respectivamente, superiores a la del fotocatalizador SrTiO_3 nativo. Cuando las NPsAu se depositan por el método COL en el SrTiO_3 nativo, el catalizador fotoplasmónico generado posee una actividad fotocatalítica similar a la del SrTiO_3 nativo. En consecuencia, el método de incorporación de las NPsAu resultó ser un punto clave, en la calidad del sitio fotocatalíticamente activo para la producción de hidrógeno. Lo que, a su vez, pone en evidencia el efecto sinérgico entre el fotocatalizador y el plasmón de las NPsAu. Y es posible que tenga que ver con la alta dispersión (menor tamaño) de las NPsAu, generado por el uso de una solución más diluida del HAuCl_4 (0.5 mM), y además retardando la recombinación del par electrón-hueco, al funcionar como trampa de electrones.

Cuando los fotocatalizadores dopados con iones de Ce^{4+} ($\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$), son decorados con NPsAu por el método DP y utilizando una solución 1 mM de HAuCl_4 , se generan catalizadores fotoplasmónicos ($\text{Au}-\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) con superior actividad fotocatalítica en comparación con los fotocatalizadores de los cuales proceden ($\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, sin NPsAu) y que el SrTiO_3 nativo. Confirmando el efecto sinérgico entre el fotocatalizador y el plasmón de las NPsAu, en la creación de sitios con alta actividad fotocatalítica. Caso contrario, sucede cuando los fotocatalizadores $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ son decorados con NPsAu mediante el método DP utilizando una solución de HAuCl_4 0.05 mM, o cuando son decorados con NPsAu mediante el método COL, generando catalizadores fotoplasmónicos con inferior actividad fotocatalítica en comparación con los fotocatalizadores de los cuales proceden ($\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, sin NPsAu). En estos dos casos no se estableció un efecto sinérgico entre los fotocatalizadores y el plasmón de las NPsAu, es decir, no se crearon sitios activos con la calidad o con la cantidad adecuada.

En este estudio, los prototipos de fotocatalizadores más activos fueron tres catalizadores fotoplasmónicos que presentaron la más alta fotoactividad en la producción de H_2 , durante las 5 h de reacción, en el siguiente orden:

$\text{Au}-\text{SrTiO}_3$ DP 0.5 mM ($68.11 \mu\text{molH}_2/\text{h}$) > $\text{Au}-\text{CeSrTiO}_3$ 1.5% DP 1 mM ($42.56 \mu\text{molH}_2/\text{h}$) > $\text{Au}-\text{SrTiO}_3$ DP 1 mM ($40.98 \mu\text{molH}_2/\text{h}$).

Con lo cual, resaltamos el cumplimiento de la hipótesis y del objetivo principal de este proyecto de tesis.

IX. PERSPECTIVAS A FUTURO

Los interesantes resultados obtenidos en este primer trabajo por parte de nuestro Grupo de Investigación motivan a la realización del siguiente trabajo de investigación, en cuanto a la profundización de la naturaleza del sitio fotocatalíticamente activo, para una producción más eficiente de hidrógeno:

- Realizar un estudio que permita encontrar la mejor carga de NPsAu por el método DP en los fotocatalizadores de SrTiO₃ nativo y Ce_xSr_{1-x}TiO₃.
- Efectuar un estudio del grado de dopado del SrTiO₃ con iones de Ce⁴⁺, en porcentajes por debajo de 1.5 % y entre 4.5-6-0%.
- Evaluar la fotólisis de la molécula de agua bajo irradiación con luz visible (utilizando una lámpara de luz visible de alta potencia).
- Determinar el tamaño y dispersión de las NPsAu en los fotocatalizadores (SrTiO₃ y c), mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- Determinar el porcentaje de Au depositado en los fotocatalizadores y catalizadores fotoplasmónicos.
- Evaluar el ambiente electrónico de las especies de Au en las NPsAu de los catalizadores fotoplasmónicos, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. P. Pavlos Nikolaidis, «A comparative overview of hydrogen production processes,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67, pp. 598-610, 2017.
- [2] I. P. L. S. a. B. S. David Coady, «How Large Are Global Fossil Fuel Subsidies,» *World Development*, 2016.
- [3] A. M. V.-C. a. e. al., «Temperature-related mortality impacts under and beyond Paris Agreement climate change scenarios,» *Climatic Change*, 2018.
- [4] S. Sharma, S. Agarwal y A. Jain, «Significance of Hydrogen as Economic and Environmentally Friendly Fuel,» *Energies*, vol. 14, nº 21, 2021.
- [5] S. Sadeghi, S. Ghandehariun y M. A. Rosen, «Comparative economic and life cycle assessment of solar-based hydrogen production for oil and gas industries,» *Energy*, 2020.
- [6] R. M. W. V. T. W. J.-C. L. a. F. B. Emanuele Taibi, «Hydrogen from Renewable Power,» *International Renewable Energy Agency (IRENA)*, 2018.
- [7] S. G. M. A. R. Shayan Sadeghi, «Comparative economic and life cycle assessment of solar-based hydrogen production for oil and gas industries,» *ELSEVIER, Energy* 208, 118347, pp. 1-11, 2020.
- [8] R. & G. M. van de Krol, «Photoelectrochemical Hydrogen Production.,» *Springer Science & Business Media*,, 2011.
- [9] & A. C. Dincer I., «Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 40, nº 34, 2015.
- [10] J. Luo, J.-H. Im, M. Mayer y Schreier, «Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts,» *Science*, p. 1593–1605, 2014.
- [11] A. G. Hernández, «Materiales para producción de Hidrógeno mediante Energía Solar,» *Universidad de la Laguna*, 2016.
- [12] S. Z. M. F. M. K. A. A. H. H. H. A. & H. M. R. Nahar, «Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review,» *Materials*, vol. 10, nº 6, p. 629, 2017.
- [13] J. SHI y L. GUO, «ABO₃-based photocatalysts for water splitting,» *Materials International*, vol. 22, nº 6, pp. 592-615, 2012.
- [14] S. e. a. ZENG, «A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials,» *Nanotechnology*, vol. 29, nº 5, p. 052001, 2018.

- [15] K. a. C. Zhong, «A review on visible light active perovskite-based photocatalysts,» *Molecules*, vol. 19, n° 12, pp. 19995-20022, 2014.
- [16] e. a. Huang Xiubing, «Synthesis and applications of nanoporous perovskite metal oxides,» *Chemical science*, vol. 9, n° 15, pp. 3623-3637, 2018.
- [17] S. J. K. a. e. al., «Challenges and prospects in solar water splitting and CO₂ reduction with inorganic and hybrid nanostructures,» *ACS Catalysis*, vol. 8, n° 4, pp. 3602-3635, 2018.
- [18] D. M. F. & R. Abargues, «Au–ZnO Nanocomposite Films for Plasmonic Photocatalysis,» *Advanced Materials Interfaces*, pp. 1-10, 2015.
- [19] G. K. a. A. M. Marwa Mohamed Abouelela, «A review on plasmonic nanoparticle-semiconductor photocatalysts for water splitting,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 294, pp. 1-17, 2021.
- [20] F. M. R. C. T. J. M. H. e. a. Awazu K., «A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 5, pp. 1676-1680, 2008.
- [21] C. J. R. M. T. M. & G. H. Gomes Silva, «Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from wat,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 3, pp. 595-602, 2011.
- [22] Z. He, «Photocatalytic reduction of carbon dioxides by plasmonic silver-based composite photocatalyst under visible light irradiation,» *Zhejiang University of Technology*, 2014.
- [23] N. D. L. L. K. I. H. W. Y. L. D. L. K. N. A. F. a. Q. M. Longshuai Zhang, «Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution via Pt@Au NRs/C₃N₄ Nanotubes under Visible-Light Irradiation,» *Advanced Functional Materials*, vol. 29, pp. 1-10, 2019.
- [24] J. X. Y. H. Z. Q. L. Jinjun Peng, «Construction of LSPR-enhanced 0D/2D CdS/MoO_{3-x} S-scheme heterojunctions for visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 42, n° 1, pp. 86-96, 2021.
- [25] M. K. T. C. X. Y. K. Yee Wen Teh, «An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis,» *Sustainable Energy & Fuels*, 2019.
- [26] L. M. A. a. H. J. C., «Hybrid solar cells: perovskites under the sun.,» *Nature materials*, vol. 12, n° 12, pp. 1087-1089, 2013.
- [27] P. N. M. S. J. H.-B. R. G. P. N. a. G. M. Burschka J., «Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,» *Nature*, vol. 499, n° 7458, pp. 316-319, 2013.

- [28] J. M. B. a. S. H. J. Liu M., «Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,» *Nature*, vol. 501, n° 7467, pp. 395-398, 2013.
- [29] S. S. L. P. V. U. K. S. S. H. N. S. K. T. M. S. Akshatha, «Synergistic effect of hybrid Ce³⁺/Ce⁴⁺ doped Bi₂O₃ nano-sphere photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of alizarin red S dye and its NUV excited photoluminescence studies,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, n° 3, pp. 2213-3437, 2019.
- [30] H. A. Gratian R Bamwenda, «The photoinduced evolution of O₂ and H₂ from a WO₃ aqueous suspension in the presence of Ce⁴⁺/Ce³⁺,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 70, n° 1, pp. 1-14, 2001.
- [31] F. T.-M. R. P.-H. R. A.-M. P. A.-P. R. G.-R. Yanet Piña-Pérez, «Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light,» *Fuel*, vol. 198, pp. 11-21, 2017.
- [32] Y. L. C. R.-S. L. a. D. P. T. Xuming Zhang, «Plasmonic photocatalysis,» *Rep. Prog. Phys.* 76, p. 41 pp, 2013.
- [33] K. Y. C. Z. Z. Y. Yue Chang, «Ternary CdS/Au/3DOM-SrTiO₃ composites with synergistic enhancement for hydrogen production from visible-light photocatalytic water splitting,» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017.
- [34] B. Selcuk, «Structure and environmental impact of global energy consumption,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, , vol. 38, pp. 890-902, 2014.
- [35] Y. S. & S. T. Sulaeman U., «Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO₃ nanoparticles,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105, pp. 206-210., 2011.
- [36] T. S. & K. A. Niishiro R., «Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting.,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 150, pp. 187-196, 2014.
- [37] A. T. Moranchel, «Aplicación de Procesos Fotocatalíticos al Tratamiento de Aguas,» *Universidad Autónoma de Madrid*, 2019.
- [38] F. B. D. S. M. D. B. N. W. R. G. Dolf Gielen, «The role of renewable energy in the global energy transformation,» *Energy Strategy Reviews*, pp. 38-50, 2019.
- [39] M. A. G. S. Furat Dawood, «Hydrogen production for energy: An overview,» *ELSEVIER*, 2019.
- [40] B. D. Vincent I, «Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: a review.,» *Renew Sustain Energy* , 2018.

- [41] A. J.-V. M^a José Montes, «PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR,» Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible, 2015.
- [42] A. C. Dincer I, «Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,» *Int J Hydrog Energy*, 2015.
- [43] S. H. O. B. N. A. T. A. Abdalla M. Abdalla, «Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review,» *Energy Conversion and Management* 165, pp. 602-627, 2018.
- [44] I. Dincer, «Green methods for hydrogen production,» *international journal of hydrogen energy*, pp. 1954-1971, 2012.
- [45] F. S. S. H. Johannes Pelda, «Potential of integrating industrial waste heat and solar thermal energy into district heating networks in Germany,» *Energy, Elsevier Volume* 203, 2020.
- [46] I. D. Hasan Ozcan, «Energy and exergy analyses of a solar driven Mg–Cl hybrid thermochemical cycle for co-production of power and hydrogen,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 15330-15341, 2014.
- [47] R. H. N. H. Farah Ejaz Ahmed, «Solar powered desalination – Technology, energy and future outlook,» *ELSEVIER Solar Powered Desalination* 453, pp. 54-76, 2019.
- [48] J. D. G. Espinoza, «Síntesis de Estructuras Mesoporosas de NyTi1-xCexO2-y y su Actividad Fotocatalítica en la Degradación de Lignina,» UNIVERSIDAD MICHOACANADE SAN NICOLÁS DE HIDALGO, 2012.
- [49] J. M. Herrmann, «Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea,» de *Solar safe water*, 2015, pp. 152-153.
- [50] S. K. L. M. M. K. H. Ahmad, «Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 43*, pp. 599-610, 2015.
- [51] G. Zhang y G. Liu, «Unveiling the efficiency of microwave-assisted hydrothermal treatment for the preparation of SrTiO₃ mesocrystals,» *Soc. Rev.*, pp. 5951-5984, 2016.
- [52] Y. W. Teh y M. K., «An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis,» *Sustainable Energy & Fuels*, pp. 1-12, 2019.
- [53] R. J. Tilley, «Perovskites: Structure-Property Relationships,» *John Wiley & Sons*, 2016.
- [54] L. X. & Sohlberg, «Liu, X., & Sohlberg, K. (2014). Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis.,» *Taylor & Francis Open*, pp. 103-121, 2014.

- [55] Y. L. Z. Z. Y. X. Y. S. P. H. J. Z. J. Tian, *Nano Energía*, 11, pp. 419-427, 2015.
- [56] A. Zaleska-Medynska, «Photocatalysis: beginning, present and trends through TiO₂,» *Elsevier*, 2018.
- [57] H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sekino, S. W. Lee y T. Sato, «Roles of Cr³⁺ Doping and Oxygen Vacancies in SrTiO₃ Photocatalysts with High Visible Light Activity for NO Removal.,» *J. Catal.*, pp. 65-69, 2013, 297.
- [58] T. Xie, L. Xu y a. C. Liu, «Magnetic composite BiOCl-SrFe₁₂O₁₉: A novel p-n type heterojunction with its enhanced photocatalytic activity.,» *Dalton Trans*, p. 2211–2220, 2014.
- [59] R. A.-G. M. d. I. M. a. J. Navarro, «A framework for visible-light water splitting,» *Energy Environ. Sci.*, p. 1865–1882, 2010.
- [60] J. Z. L. a. J. Wang L., «Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method.,» *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, p. 401–408, 2017.
- [61] Y. T.-M. F. P.-H. R. A.-M. a. R. A.-P. Piña-Pérez, «Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light,» *Fuel*, p. 11–21, 2017.
- [62] J. P. a. V. K. Bharatvaj, «Hydrogen production from sulphide wastewater using Ce³⁺ TiO₂ photocatalysis,» *Int. J. Hydrogen Energy*, p. 3935–3945, 2018.
- [63] M. R. F. A. A. S. S. V. A. D. P. K. D. B. R. S. A. B.-H. J. L. P. K.S. Prashanth, «Solar light sensitive hybrid Ce⁴⁺/3+doped perovskite magnesium zirconate nano cubes for photocatalytic hydrogen evolution and organic pollutant degradation in water,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, pp. 1-12, 2021.
- [64] Y. W. C. L. a. L. X. Taiping Xie, «New Insights into Sensitization Mechanism of the Materials,» *Materials*, pp. 1-17, 2018.
- [65] E. A. R. Z. Juan Carlos Duran A., «Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología,» *Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, p. DOI: 10.22201/ceich.24485691e.2015.14.52510, 2020.
- [66] X. C. Z. Z. X. K. E. J. J. H. Zhu, «Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation,» *Chemical Communications*, pp. 48: 7524-7524, 2019.
- [67] D. O. Shin, «A plasmonic biosensor array by block copolymer lithography,» *Journal of Materials Chemistry*, pp. 7241-7247, 2010.
- [68] E. A. & R. Z. Juan Carlos Durán, «Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos,» *Mundo nano*, vvol. 8, No. 14, 2015.

- [69] X. Zhang, «Plasmonic photocatalysis,» *Rep. Prog. Phys.* 76, pp. 1-35, 2013.
- [70] L. J. a. C. W. Wang Z, «Plasmonic Ag/AgBr nanohybrid: synergistic effect of SPR with photographic sensitivity for enhanced photocatalytic activity and stability,» *Dalton Trans*, 2012.
- [71] G. K. a. A. M. Marwa Mohamed Abouelela, «A review on plasmonic nanoparticle-semiconductor photocatalysts for water splitting,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 294, pp. 1-17, 2021.
- [72] & W. N. Cushing S. K., «Progress and perspectives of plasmon-enhanced solar energy conversion,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, n° 4, pp. 666-675, 2016.
- [73] L.-W. Chou, N. Shin, S. V. Sivaram y M. A. J. Filler, *M. A. J. Am. Chem. Soc.*, p. 16155–16158., 2012.
- [74] Y. H. K. F. & D. T. O. Dinh C. T., «Three-dimensional ordered assembly of thin-shell Au/TiO₂ hollow nanospheres for enhanced visible-light-driven photocatalysis,» *Angewandte Chemie*, vol. 126, n° 26, pp. 6736-6741, 2014.
- [75] Y. D. F. W. Y. C. a. T. Z. Sijia Lv, «Review on LSPR assisted photocatalysis: effects of physical fields and opportunities in multifield decoupling,» *Nanoscale advance*, vol. 4, pp. 2608-2631, 2022.
- [76] J. Q. a. W. D. Wei, «Surface Plasmon-Mediated Photothermal Chemistry,» *J. Phys. Chem. C.*, vol. 118, n° 36, p. 20735–20749, 2014.
- [77] C. P. & I. D. B. Linic S., «Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy,» *Nature materials*, vol. 10, n° 12, pp. 911-921, 2011.
- [78] & C. S. B. Hou W., « A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis,» *Advanced Functional Materials*, vol. 23, n° 13, pp. 1612-1619, 2013.
- [79] S. K. a. T.-O. D. Nhu-Nang Vu, «Plasmonic photocatalysts for sunlight-driven reduction of CO₂: Detail, development and perspective,» *ChemSusChem*, vol. 13, n° 16, pp. 3967-3991, 2020.
- [80] P. C. a. D. B. I. Suljo Linic, «Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy,» *Nature Materials*, vol. 10, pp. 911-921, 2011.
- [81] K. S. & D. T. O. Vu N. N., «Plasmonic Photocatalysts for Sunlight-Driven Reduction of CO₂: Details, Developments, and Perspectives,» *ChemSusChem*, vol. 13, n° 16, pp. 3967-3991, 2020.
- [82] S. Link y M. A. I. El-Sayed, *Rev. Phys. Chem.* , pp. 409-453, 2000.
- [83] A. E. S. R. H. a. Z. S. Danks, «The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique

for materials synthesis.,» *Mater. Horizons* 3, p. 91–112, 2016.

- [84] B. L. E. S. & S. P. Kakihana M., «Fabrication and characterization of highly pure and homogeneous YBa₂Cu₃O₇ superconductors from sol-gel derived powders,» *Journal of applied physics*, vol. 69, n° 2, pp. 867-873, 1991.
- [85] F. S. X. López, «Síntesis y Evaluación Toxicológica de Nanopartículas de Oro en Células de Cáncer Cervicouterino,» *Universidad Autónoma de Querétaro*, 2022.
- [86] M. P. a. W. M. Patrycja Makuła, «How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, n° 23, p. 6814–6817, 2018.
- [87] S. G. Y. K. I. M. M. B. I. A. a. M. I. A. Sabiu Said Abdullahi, «Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory,» *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, pp. 241-246, 2016.
- [88] E. Vento-Lujano, «Defect-induced modification of band structure by the insertion of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ in SrTiO₃: A high-performance sunlight-driven photocatalyst,» *Applied Surface Science* 569, 2021.
- [89] L. A. G. Efrain Vento-Lujano, «Defect-induced modification of band structure by the insertion of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ in SrTiO₃: A high-performance sunlight-driven photocatalyst,» *ELSERVIER*, 2021.
- [90] .. Parkodi K y Arokiamary D.S., « Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst,» *Materials Characterization* 58 , p. 495–503, 2007.
- [91] A. a. L. H.-P. Tuel, « Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase,» *J. Catal.* 217, pp. 343-353., 2003.
- [92] J. N. F. L. J. B. F. Chiker, «Green and selective epoxidation of alkenes catalysed by new TiO₂–SiO₂ SBA mesoporous solids.,» *Green Chemistry*, pp. 318-322, 2003.
- [93] B. Notari, «Microporous Crystalline Titanium Silicates.,» *ADVANCES IN CATALYSIS*, pp. 253-334, 1996.
- [94] J. C. S. M. K. H. G. a. W. Jansen, «Advanced Zeolite Science and Applications,» *Sci. Catal.* 85, p. 177, 1994.
- [95] T. S. a. S. C. Tarawipa Puangpetch, «Hydrogen production over metal-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalysts: Effects of metal type and loading,» *international journal of hydrogen energy* , vol. 35, pp. 6531-6540, 2010.



[96] P. Gerhard, «Sol-Gel Synthesis of Strontium Titanate Powders of Various Compositions,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3, n° 7, 1993.

[97] L. D. Z. M. F. B. H. H. Wenjie Zhang, «Sol-gel Preparation of SrTiO₃ Photocatalyst Loaded on HZSM-5 Zeolite,» *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 18, n° 2, 2015.