



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTiO_3
POR SÍNTESIS SOL-GEL DECORADAS CON
NANOPARTÍCULAS DE Au, PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS CON LUZ SOLAR**

Tesis

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

PRESENTA

Ing. MIRIAM ZAGOYA GONZÁLEZ

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



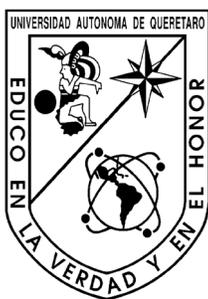
OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTiO₃
POR SÍNTESIS SOL-GEL DECORADAS CON
NANOPARTÍCULAS DE Au, PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS CON LUZ SOLAR

por

Miriam Zagoya González

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

Clave RI: FQMAC-300278



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Maestría en Ciencias de la Energía

**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTiO₃ POR SÍNTESIS SOL-GEL
DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS DE Au, PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS CON LUZ SOLAR**

Tesis

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

PRESENTA

Ing. MIRIAM ZAGOYA GONZÁLEZ

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODALES

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario

Firma

Dr. Francisco Javier De Moure Flores
Vocal

Firma

Dr. Rafael Manuel Ríos Vera
Vocal

Firma

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Firma

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Mayo 2023 México

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Juanita y Fidel por transmitirme la inspiración y gusto por la ciencia y el conocimiento, motivándome y trabajando para hacer realidad los sueños.

A mi esposo Erick por ser mi compañero científico y mi guía en la madurez del entendimiento.

A mis suegros Rosy y Carlos por ser ejemplo y apoyo incondicional para el logro de todas las metas.

A la doctora Sandra A. Mayén H. que con su apoyo y orientación se realizó este proyecto.

A mi hermano, familiares, amigos y compañeros que con sus ánimos y convivencias nutren mi pasión por la ciencia.

A la Universidad Autónoma de Querétaro que a través de sus aulas y sus académicos abre las puertas del conocimiento para el desarrollo profesional.

Al CONACyT por brindarme la oportunidad en uno de sus programas de posgrado y continuar con el aprendizaje en ciencia y tecnología para el servicio y desarrollo del país.

“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero ¡qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste”.

Marie Curie

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
Resumen.....	viii
Abstract	ix
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 Fotocatálisis heterogénea y el proceso de oxidación avanzada	3
2.1.1 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea	4
2.2 Fotodegradación de colorantes.....	4
2.2.1 Colorantes y enlaces conjugados.....	5
2.2.1.1 Azul de metileno	5
2.2.1.2 Tartrazina	6
2.3 Fotorreducción de CO ₂	7
2.3.1 Producción de metanol mediante hidrogenación.....	8
2.4 Óxidos semiconductores fotocatalíticos.....	8
2.4.1 Titanato de cadmio (CdTiO ₃)	9
2.5 Efectos de resonancia.....	10
2.5.1 Resonancia plasmonica.....	10
2.5.2 Resonancia dieléctrica	13
2.5.3 Resonancia de plasmón de superficie localizado y nanopartículas de oro	14
2.6 Fotodepósito de nanopartículas usando diversos solventes	15
2.7 Método sol-gel	16
2.8 Inmersión – Remoción.....	16
2.9 Técnicas de caracterización	17
2.9.1 Espectroscopía UV-Vis	17

2.9.1.1	Método de Tauc	19
2.9.2	Espectroscopía Raman.....	20
2.9.2.1	Modos de vibración.....	22
2.9.3	Difracción de rayos X.....	23
2.9.3.1	Tamaño de partículas y cristalinidad	24
2.9.3.2	Modelo Williamson Hall.....	24
2.9.4	Microscopía electrónica de barrido	25
3	HIPÓTESIS	27
4	OBJETIVOS	28
4.1	General.....	28
4.2	Específicos	28
5	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	29
5.1	Preparación de sustratos.....	29
5.2	Preparación de las soluciones precursoras	29
5.2.1	Solución precursora de dióxido de titanio (TiO ₂).....	29
5.2.2	Solución precursora de óxido de cadmio (CdO).....	30
5.2.3	Solución precursora de titanato de cadmio (CdTiO ₃).....	30
5.3	Películas delgadas y tratamiento térmico.....	30
5.4	Preparación y fotodepósito de las nanopartículas de oro	32
5.5	Experimentos de fotodegradación.....	33
5.6	Fotocatálisis de AM y TZ con luz solar.....	34
5.7	Fotoreducción de CO ₂	35
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
6.1	Espectroscopía UV-Vis.....	36
6.1.1	Cálculo del ancho de banda prohibida (E _g) con el método de Tauc.....	37
6.2	Espectroscopía Raman	37
6.3	Difracción de rayos X	39
6.3.1	Tamaño de cristal y microestrés	40

6.4 Pruebas de fotodegradación de azul de metileno (AM) con películas intrínsecas.....	42
6.4.1 Películas decoradas con nanopartículas de oro.....	44
6.4.2 Influencia del tiempo en fotodegradación	45
6.4.2.1 Películas intrínsecas	45
6.4.2.2 Películas decoradas con nanopartículas de oro dispersadas en agua	46
6.4.3 Fotodegradación de AM con luz solar.....	47
6.4.3.1 Películas decoradas con NP Au	47
6.5 Pruebas de fotodegradación de tartrazina (TZ) con películas intrínsecas.....	48
6.5.1 Influencia del tiempo en fotodegradación	49
6.5.1.1 Intrínsecas	49
6.5.1.2 Decoradas con NP Au dispersadas en agua	50
6.5.2 Fotodegradación de tartrazina con luz solar	50
6.5.2.1 Películas decoradas con NP Au	50
6.6 Efectos de resonancia plasmónica y resonancia dieléctrica.....	53
6.7 Pruebas de fotorreducción de CO ₂ para obtención de metanol.....	54
6.7.1 Película intrínseca.....	54
6.7.2 Película decorada con nanopartículas de Au	55
6.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	56
6.8.1 Películas delgadas intrínsecas.....	56
6.8.1.1 Composición de 60 % at. Cd y 40 % at. Ti a 550°C.....	56
6.8.1.2 Composición 40 % at. Cd y 60 % at. Ti a 450°C	57
6.8.2 Películas decoradas con nanopartículas de oro.....	57
6.8.2.1 Composición 40 % at. Cd - 60 % at. Ti a 450°C (NP Au, agua-isopropanol).....	57
6.8.2.2 Composición de 40 % at. Cd y 60 % at. Ti a 450°C (NP Au, agua-hexanol).....	59
7 CONCLUSIONES.....	61
8 REFERENCIAS.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características ópticas, físicas y electrónicas de los mecanismos plasmónicos que aumentan la absorción general de los semiconductores (Wu, 2018).	12
Tabla 2. Estructura molecular y momento dipolar de los solventes de interés.	16
Tabla 3. Cantidades empleadas para las soluciones precursoras.	31
Tabla 4. Anchos de banda prohibida de las películas.	38
Tabla 5. Comparación de modos Raman	40
Tabla 6. Tamaño de cristal y microestrés obtenido con el modelo Williamson Hall.	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).	3
Figura 2. Estructura molecular del cloruro de metionina (azul de metileno).....	6
Figura 3. Estructura molecular de tartrazina.	6
Figura 4. Producción de combustibles a partir de CO ₂ (Abeledo et al., 2021).	8
Figura 5. Forma esquemática del proceso de hidrogenólisis (Commons, 2011).	9
Figura 6. (a) Fase ilmenita y (b) fase perovskita donde se representan CdO ₆ en gris y TiO ₆ por octaedro azul, respectivamente (Kennedy et al., 2011).	10
Figura 7. Esquema del mecanismo de descomposición fotocatalítica de azul de metileno por TiO ₂ decorado con nanopartículas de Au (Veziroglu et al., 2020).	15
Figura 8. Esquema del método de inmersión-remoción para cubrir un sustrato con una disolución precursora sol-gel (Neacșu et al., 2016).	17
Figura 9. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. Efectos Stokes y anti-Stokes (Hesse, 2005).	22
Figura 10. Ejemplo de cambio de polarizabilidad en la molécula de CO ₂ (Hesse, 2005). ..	23
Figura 11. Esquema del implemento de técnica sol-gel (Mayén et al., 2006).	31
Figura 12. Procedimiento del decorado de películas delgadas de CdTiO ₃ con nanopartículas de Au.	32
Figura 13. Distribución espectral de las lámparas (a) germicida, (b) luz negra y (c) fluorescente (obtenidas de www.lighting.philips.es).	33
Figura 14. Fotografía de prueba de degradación de tartrazina con luz solar, en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la UAQ, unidad centro.	35
Figura 15. Espectros de transmisión de películas delgadas de composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 4060 a 450°C, 500°C y 550°C temperaturas de sinterizado.....	36
Figura 16. Ejemplo del cálculo de E _g en muestra 6040 a 500 °C de sinterizado.	37
Figura 17. Espectros Raman de las películas delgadas de composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 6040 a 450°C, 500°C y 550°C temperaturas de sinterizado.....	39
Figura 18. Difractogramas de las películas delgadas, composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 6040 a 450°C, 500°C y 550°C temperaturas de sinterizado.	41
Figura 19. (a) Modelo lineal para la curva de calibración y (b) absorbancia vs longitud de onda de los estándares de AM.....	43
Figura 20. Fotodegradación AM a 3 horas de irradiación con: (a) lámpara germicida, (b) lámpara de luz negra y (c) lámpara fluorescente.	44
Figura 21. Fotodegradación de AM con lámpara germicida, usando películas delgadas de CdTiO ₃ decoradas con nanopartículas de oro dispersadas en (a) agua, (b) agua-	

isopropanol y (c) agua-hexanol, para las tres composiciones y temperaturas de sinterizado.	45
Figura 22. Fotodegradación de AM en función del tiempo con película delgada de CdTiO ₃ y composición 4060 a 450° C de sinterizado, (a) película intrínseca y (b) película decorada con nanopartículas dispersadas en agua.	46
Figura 23. Fotodegradación de AM con luz solar y película de composición 4060 sinterizado a 450° C de sinterizado, decorada con NP Au dispersadas en agua, agua-isopropanol y agua-hexanol.	47
Figura 24. (a) Modelo lineal para la curva de calibración y (b) absorbancia vs longitud de onda de disoluciones de tartrazina.	49
Figura 25. Fotodegradación de TZ a 3 horas de irradiación con: (a) lámpara germicida, (b) lámpara de luz negra y (c) lámpara fluorescente.	50
Figura 26. Fotodegradación de TZ en función del tiempo con película de composición 4060 a 450° C de sinterizado, (a) películas intrínsecas y (b) películas decoradas con NP Au dispersadas en agua.	51
Figura 27. Fotodegradación con luz solar de TZ, decoradas con NP.Au.	52
Figura 28. Gráficas de transmisión vs longitud de onda de películas con composición 4060 (a) intrínsecas y (b) con decoración de NP Au.	54
Figura 29. Gráficas metanol vs tiempo. Prueba de fotorreducción de CO ₂ con película delgada de composición 4060 a 450°C, (a) intrínseca y (b) decorada con NP Au dispersadas en agua.	55
Figura 30. Imágenes SEM, muestra de composición 6040 a 550°C de sinterizado, sin decorar, (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.	57
Figura 31. SEM de película sin decorar de composición 4060 a 450°C de sinterizado (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.	58
Figura 32. Imágenes SEM, película con composición 4060 a 450°C de sinterizado, decoradas con NP Au dispersadas en agua-isopropanol (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.	58
Figura 33. Imágenes SEM, muestra de composición 4060 a 450°C de sinterizado, decoradas con NP Au dispersadas en agua-hexanol (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.	59

Resumen

La fotocatalisis es importante en muchos campos de estudio como son; los dedicados a encontrar energías sustentables y aquellos con objetivos de limpieza del medio ambiente. Aunque se han encontrado fotocatalizadores eficientes, como el titanato de cadmio (CdTiO_3), a menudo estos se encuentran limitados a trabajar en intervalos reducidos, dicho sea, nuestro caso, el del ultravioleta del espectro electromagnético, alrededor de 3.4 eV. Por ello, se intenta modificar su superficie con micro/nano estructuras o con nanopartículas de oro, para ampliar su respuesta hacia el intervalo visible usando resonancia de plasmones localizados. En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de CdTiO_3 partiendo de soluciones precursoras sol-gel de dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de cadmio (CdO), mediante la técnica de inmersión-remoción, sin decoración y con decoración de nanopartículas de oro por fotodepósito. Se trabajaron tres composiciones atómicas, 40 % at. Cd – 60 % at. Ti, 50 % at. Cd – 50 % at. Ti y 60 % at. Cd – 40 % at. Ti., a tres temperaturas de sinterizado, 450°C, 500°C y 550°C. Para obtener las nanopartículas se usó ácido cloroáurico (HAuCl_4) diluido en agua desionizada, agua-isopropanol y agua-hexanol como solventes, modificando el crecimiento y distribución de las nanopartículas al momento de decorar la superficie de las películas. Las muestras fueron caracterizadas con diferentes técnicas, como; UV-Vis, Raman, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Se evaluó el desempeño de dichas películas decoradas o no en la fotodegradación de colorantes como azul de metileno y tartrazina, fotoreducción de CO_2 y obtención de metanol en medio acuoso. Los resultados obtenidos no solo garantizan la mejora del semiconductor en un espectro más amplio usando plasmónica, sino que descubren rutas de fabricación de semiconductores nanoestructurados con eficiencias similares a las plasmónicas. Remarcamos que se usaron técnicas de bajo costo y fácil producción.

Palabras clave: Películas delgadas de CdTiO_3/Au , fotodegradación, fotoreducción de CO_2 .

Abstract

Cadmium titanate (CdTiO_3) has proven to be an efficient catalyst, although limited to work in the ultraviolet range of the electromagnetic spectrum, due to its band gap value, typically 3.4 eV. For this reason, an attempt is made to modify its surface with gold nanoparticles, to broaden its response towards the visible range. In this work, thin films of CdTiO_3 will be changed by the sol-gel method and decorated with gold nanoparticles by photo-deposition. Three concentrations will be held: 40% in. Cd – 60% in. You, 50% on. Cd – 50% on. You and 60% in. Cd – 40% in. Ti., at three sintering temperatures; 450°C, 500°C and 550°C. In the photo-deposition, water, water-isopropanol and water-hexanol were used as solvents and the effect on the growth and distribution of gold nanoparticles was estimated. In addition, the CdTiO_3 thin films are decorated with gold (Au) nanoparticles of chloroauric acid (HAuCl_4) diluted in deionized water. Finally, the samples were characterized with different techniques, such as UV-Vis, Raman, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The performance of these films decorated or not, in the photodegradation of dyes such as methylene blue and tartrazine, photoreduction of CO_2 and obtaining of methanol in aqueous medium was evaluated. The results obtained not only guarantee the improvement of the semiconductor in a broader spectrum using plasmonics, but also reveal manufacturing routes for nanostructured semiconductors with efficiencies like plasmonic. We emphasize that low cost and easy production techniques are used.

Key words: Au/ CdTiO_3 thin films, photodegradation, CO_2 photoreduction.

DECLARACIÓN DE REPOSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética, y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Himml', with a long horizontal stroke extending to the right.

1 INTRODUCCIÓN

La constante y creciente demanda de preciados recursos naturales, aunado a los problemas de contaminación, ha generado la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía, así como también de técnicas que permitan la remediación de agua, aire y suelos. Dentro de las alternativas que se han desarrollado se encuentra la fotocatalisis, la cual ha demostrado ser una técnica que, permite la degradación de contaminantes en diferentes medios y también la fotosíntesis de compuestos de alto valor agregado. Ambos procesos parten del uso de un material semiconductor activado con luz, ya sea una lámpara o directamente del sol. Este último se ha convertido en la principal aplicación de los procesos fotocatalíticos, debido a que el sol brinda una fuente inagotable y limpia de energía.

Existen diversos trabajos en donde se ha planteado la problemática de contaminación en aire y suelos, pero sobre todo en el agua. Diversos tóxicos dispersados por los procesos urbanos han contribuido de manera desmedida en la contaminación ambiental. Los esfuerzos de revertir los efectos contaminantes no son tarea fácil, sin embargo, un camino para conseguirlo es sin duda un proceso o metodología que sea eficiente, de bajo costo, con ahorro de energía y más amable con el medio ambiente (Ameta et al., 2018).

La fotocatalisis heterogénea se basa en la generación de radicales hidroxilo o proceso de oxidación avanzada (AOP), por medio de reacciones oxido-reducción, estas suceden en la superficie de un fotocatalizador debido a la interacción con luz UV y la presencia de agentes oxidantes, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno o el oxígeno que se encuentra en el aire. En la interfase, entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar reacciones de degradación de contaminantes como: colorantes, metales pesados, gases de efecto invernadero, entre otros, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. Esto último garantiza que el catalizador sea reusable (Kanakaraju et al., 2018).

Se pueden distinguir dos procesos especializados de la fotocatalisis: 1) fotodegradación y 2) fotosíntesis. Ambos procesos parten del uso de un material catalizador y una fuente de luz,

ya sea una lámpara o la luz de sol (Sang, 2015). Los materiales fotocatalizadores son de diversa naturaleza, desde sencillos como los óxidos semiconductores, multicomponentes, modificados o impurificados. Una manera de mejorar el material es integrando nanopartículas de diferentes elementos, entre ellos el oro (Au) que por sus propiedades electrónicas lo convierte en un buen candidato para acoplarse al material y así obtener una respuesta de resonancia plasmónica en interacción con luz en el intervalo visible (Duran et al., 2014).

En este trabajo se sientan las bases de las reacciones fotocatalíticas del titanato de cadmio (CdTiO_3) y se abre a la posible mejora del material, tanto para la fotodegradación de contaminantes como para la fotosíntesis de compuestos de interés como lo es el metanol (Uscanga, 2021; Zhu & Zhou, 2019). El trabajo se divide en las siguientes secciones: antecedentes, técnicas de caracterización, hipótesis, objetivos, metodología experimental, resultados y discusión, conclusiones y referencias.

2 ANTECEDENTES

2.1 Fotocatálisis heterogénea y el proceso de oxidación avanzada

En química, la fotocatálisis es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. La fotocatálisis heterogénea a diferencia de la catálisis homogénea es aquella que contiene un fotocatalizador en diferente fase de los reactivos. La Figura 1 muestra un esquema general de la fotocatálisis heterogénea fotogenerada. La actividad fotocatalítica depende de la capacidad del catalizador para crear pares electrón-hueco, que generan radicales libres (por ejemplo, radicales hidroxilos $\cdot\text{OH}$) capaces de sufrir reacciones secundarias. Se hizo posible su aplicación práctica por el descubrimiento de la electrólisis del agua por medio de dióxido de titanio (TiO_2) (Fujishima & Zhang, 2006).

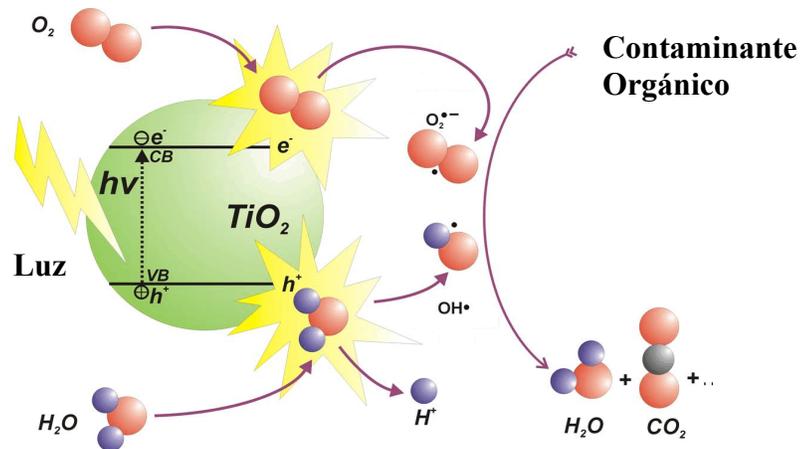


Figura 1. Mecanismo de la fotocatálisis heterogénea (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

Este proceso es comercialmente conocido como el proceso de oxidación avanzada (AOP). Hay varias formas de que la AOP se puede llevar a cabo, las cuales pueden (pero no necesariamente) implicar el uso de TiO_2 o incluso el uso de la luz UV. En general, la definición AOP es la producción y el uso del radical hidroxilo (Nakata et al., 2012).

Durante el proceso fotocatalítico ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocatalisis a la oxidación de compuestos orgánicos, sino también a la reducción de iones inorgánicos y a la reducción de otros compuestos orgánicos. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con suficiente energía iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando un hueco, h^+ , en la banda de valencia. La energía de banda prohibida se define como la diferencia energética de la banda de valencia y la banda de conducción de un semiconductor (Ramchiary, 2020).

2.1.1 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea

- Desinfección del agua por medio de fotocatalizadores de dióxido de titanio.
- El uso de dióxido de titanio en el vidrio autolimpiante. Los radicales libres generados a partir de TiO_2 oxidan la materia orgánica.
- Utilización de dióxido de titanio en revestimientos fotocatalíticos autoesterilizantes en superficies de contacto con alimentos y en otros entornos en los que se propagan patógenos microbianos por contacto indirecto.
- Oxidación de contaminantes orgánicos mediante partículas magnéticas recubiertas con nanopartículas de dióxido de titanio y agitadas mediante un campo magnético al ser expuestas a la luz ultravioleta (Zhu & Zhou, 2019).

2.2 Fotodegradación de colorantes

Mediante la generación de radicales altamente reactivos, se busca degradar compuestos orgánicos, como colorantes utilizados en industrias textiles, de alimentos, entre otras, a fin de descontaminar un medio, en el que se vierten como desechos, ya sea agua, aire o suelos (Fujishima & Zhang, 2006). En los últimos años la investigación se ha centrado en la síntesis y obtención de materiales capaces de poder excitarse con luz en la región visible para hacer de este proceso aplicaciones a gran escala económicamente viables.

2.2.1 Colorantes y enlaces conjugados

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato le da la propiedad del color, este puede ser más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato en el que se vierte o deposita debería tener afinidad por el colorante a absorber. Los colorantes en general son solubles en el medio en que se aplican o bien en el producto final. Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro electromagnético (400 nm a 750 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un “quanto” de energía de radiación (Corrales & Caycedo, 2020).

En moléculas con varios dobles enlaces conjugados, las diferencias de niveles se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales. Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados, mayor es la longitud de onda de luz absorbida y mayor la intensidad de la banda de absorción. Entendiendo enlaces conjugados como los enlaces dobles y simples alternados de una molécula de colorante. El color aparece siempre como una consecuencia de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como $-C=C$, $-N=N-$ (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que observamos (Corrales & Caycedo, 2020).

2.2.1.1 Azul de metileno

Se denominan colorantes básicos si el cromóforo (porción coloreada) de la molécula está cargada positivamente, como el azul de metileno. En la Figura 2 se muestra su estructura molecular y su nombre científico. Bajo condiciones normales, tienen un pH interno próximo

a la neutralidad (pH 7.0). La acción colorante está a cargo del catión, mientras que el anión no tiene esa propiedad. (Covadonga et al., 2010).

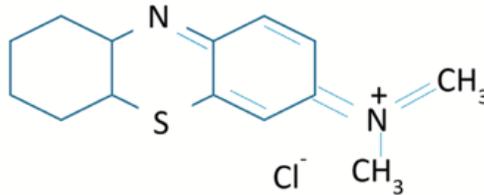


Figura 2. Estructura molecular del cloruro de metionina (azul de metileno).

2.2.1.2 Tartrazina

La tartrazina es uno de los colorantes artificiales más utilizados en la industria de alimentos y pertenece a la familia de los colorantes azoicos; dicho colorante le confiere a los alimentos y bebidas un tono amarillo. En la Figura 3 se muestra la estructura molecular de la tartrazina. La resistencia a la luz es un requisito importante en los colorantes, debido a su uso textil e industrial. Los fotones de luz visible y el O₂ pueden romper el enlace N=N por mecanismo de radicales libres. Los colorantes azo se caracterizan por poseer resistencia a la degradación aerobia y anaerobia, debido a su gran estabilidad. Se han realizado estudios de efectos secundarios indeseados en la salud y todo producto que contenga tartrazina debe tener una leyenda que lo especifique en los ingredientes (Arroyave et al., 2015).

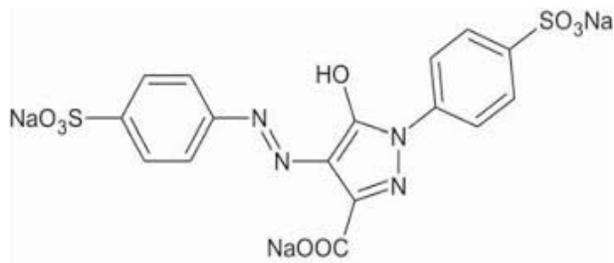


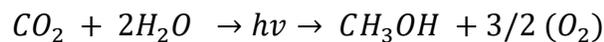
Figura 3. Estructura molecular de tartrazina.

En la fotodegradación de colorantes se busca romper todos los enlaces de la molécula. Se espera que la colorante tartrazina sea más difícil de degradar dada la existencia del enlace doble o azo, a diferencia del enlace simple del azul de metileno, ya que la ruptura del enlace doble representa mayor energía.

2.3 Fotorreducción de CO₂

De todas las reacciones fotobiológicas, la fotosíntesis es la más importante; es un proceso mediante el cual las plantas y otros organismos capturan el CO₂ y con ayuda de la energía solar lo convierten en carbohidratos y otras moléculas complejas. Con los semiconductores podemos imitar la fotosíntesis natural, pues la excitación de la banda prohibida en estos materiales también puede hacerse con energía solar o lumínica y esto genera directamente pares de electrones-huecos, que son las versiones deslocalizadas de equivalentes reductores y oxidativos. Estos electrones y huecos son fuentes puntuales de atracción o repulsión que sirven en la degradación de moléculas vía campos electrostáticos. Esto asemeja una fotosíntesis de manera artificial o inducida (Spadaro et al., 2018).

La fotorreducción eficiente de CO₂ con H₂O es una de las tareas más desafiantes. Muchos investigadores han demostrado que el CO₂ se puede reducir en vapor de agua mediante fotocatalizadores como TiO₂ mediante la siguiente reacción.



En la Figura 4, se presenta un esquema general de productos debido a la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂, sin embargo, hasta el momento no ha sido posible obtener un fotocatalizador con un potencial que permita llevar a cabo la reacción de una manera más favorable y directa. Una gran variedad de fotocatalizadores (TiO₂, BiVO₄, BiWO₆) están siendo estudiados y utilizados para estos fines (Wu & Lin, 2005).

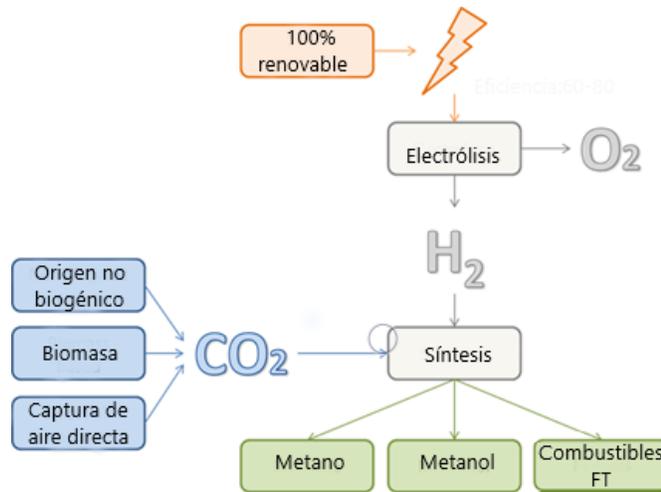


Figura 4. Producción de combustibles a partir de CO₂ (Abeledo et al., 2021).

2.3.1 Producción de metanol mediante hidrogenación

Para alcanzar conversiones considerables en la metanación del CO₂ se requiere utilizar un catalizador adecuado. Los catalizadores reportados hasta el momento consisten principalmente de una fase activa dispersa sobre un óxido metálico (por ejemplo, el TiO₂). En la Figura 5 se aprecia de manera esquemática el proceso de hidrogenación. El proceso consiste en la ruptura del enlace C-C (el cual podemos sustituir para este caso por C-O₂ y el metal por un óxido metálico), por medio de hidrógeno (agua) y un catalizador (un semiconductor, por ejemplo). Esto trae consigo el enlazamiento de la molécula de hidrógeno al carbón y como resultado se puede obtener metanol (Veiga et al., 2019).

2.4 Óxidos semiconductores fotocatalíticos

Las peculiares propiedades de los óxidos semiconductores, así como las diversas técnicas mediante las cuales se pueden obtener, han hecho de ellos, materiales imposibles de sustituir en diversos dispositivos electrónicos, tales como: fotodetectores, capas antirreflejantes, capas

absorbedoras, películas conductoras transparentes y excelentes fotocatalizadores (Svensson, 2013).

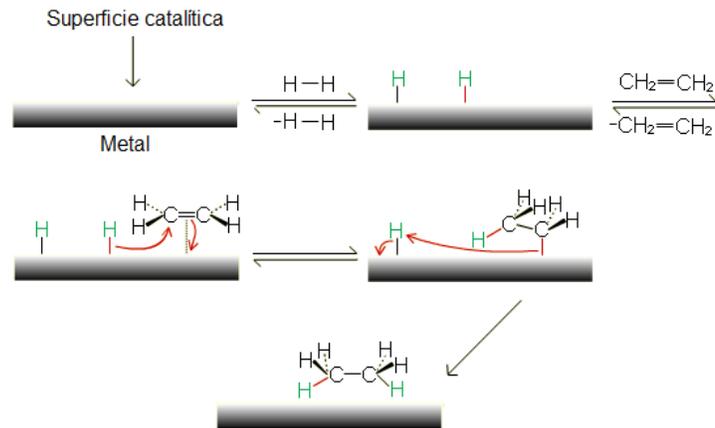


Figura 5. Forma esquemática del proceso de hidrogenólisis (Commons, 2011).

2.4.1 Titanato de cadmio ($CdTiO_3$)

Los óxidos metálicos ternarios con la fórmula general de ABO_3 han atraído mucha atención en el área de ciencia y tecnología, debido a sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas. Los compuestos de ABO_3 cristalizan en dos estructuras; perovskita o ilmenita (Figura 6), con diferentes fases como cúbica, ortorrómbica, trigonal, tetragonal, monoclinica o romboédrica. Dependiendo de la torsión e inclinación de los racimos de BO_3 en la red cristalina (Tavakoli et al., 2020).

Dentro de estos óxidos ternarios se encuentran los titanatos, con diversas aplicaciones en dieléctricos, electrodos de combustible de óxido sólido, células piezoeléctricas, sensores de gas, microelectrónica, fotocatalítica y fotoluminiscencia (PL). A esta categoría pertenece el $CdTiO_3$ que se ha destacado por sus prometedoras aplicaciones en la electrónica y áreas ópticas (Tavakoli et al., 2020).

El CdTiO_3 cristaliza en la fase romboédrica ilmenita (no ferroeléctrica) a temperaturas de tratamiento inferiores a 1000°C , mientras que la fase ortorrómbica de tipo perovskita (ferroeléctrica) se produce a temperaturas superiores a 1000°C . Estas dos estructuras difieren ligeramente en simetría (Mohammadi & Fray, 2009). Dependiendo de su fase cristalina y de la presentación del compuesto (película, polvo, nanofibras, etc.) Se han reportado valores de banda de ancho prohibida que van de 2.9 a 3.9 eV (Fang et al., 2021).

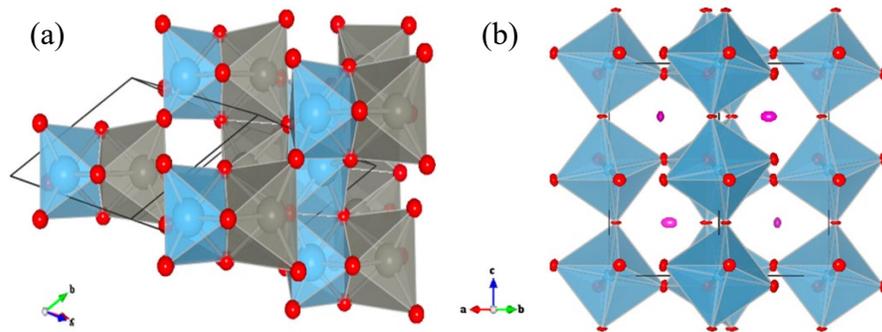


Figura 6. (a) Fase ilmenita y (b) fase perovskita donde se representan CdO_6 en gris y TiO_6 por octaedro azul, respectivamente (Kennedy et al., 2011).

2.5 Efectos de resonancia

2.5.1 Resonancia plasmonica

Los semiconductores de óxidos metálicos con banda prohibida relativamente grandes como el TiO_2 son estables fotoquímicamente a la oxidación, pero solo pueden absorber la luz ultravioleta (UV), lo que genera una baja eficiencia cuando se pretende realizar procesos fotocatalíticos con luz solar. Una solución alternativa a este problema es integrar dos materiales (CdO y TiO_2) para formar fotocatalizadores basados en heterouniones. También la formación de heterouniones mediante el acoplamiento de nanopartículas plasmónicas puede mejorar en gran medida la actividad de los fotocatalizadores mediante la transferencia de energía plasmónica del metal al semiconductor (Valenti et al., 2016).

Las fluctuaciones de densidad de carga eléctrica del plasma (un fluido de alta densidad de carga) se localizan o propagan a través de un sólido (red cristalina). La partícula virtual o quanta que lleva la carga de este fenómeno es conocido como plasmón. Se genera resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR) en la superficie de nanoestructuras metálicas iluminadas, como son las nanopartículas de oro (Khurana & Jaggi, 2021; Valenti et al., 2016).

La plasmónica ha demostrado ser particularmente prometedora para ampliar el intervalo de absorción de luz de los semiconductores, ya que las nanoestructuras metálicas actúan como antenas sintonizables en todo el espectro de radiación. El plasmón puede regular la fotocatalisis a través de los siguientes efectos:

- I. Fuerte absorción de luz
- II. Intensa dispersión de luz de campo lejano
- III. Abundante calor y generación de portadores
- IV. Efecto de calentamiento plasmónico

Estos procesos pueden alterar procesos fisicoquímicos en un semiconductor como absorción de luz, separación de carga, migración y la recombinación, así como la inyección de carga en la especie redox en el electrolito (Khurana & Jaggi, 2021; Valenti et al., 2016).

La energía plasmónica en un metal se puede transferir a un semiconductor a través de tres mecanismos principales (Wu, 2018).

- I. Dispersión/atrapamiento de luz
- II. Transferencia de energía de resonancia inducida por plasmón (PIRET)
- III. Inyección de electrones calientes (HEI)

En la Tabla 1 se resumen algunas de las características importantes de cada mecanismo plasmónico. Como se muestra, PIRET y HEI son mecanismos que pueden extender la utilización de óxido metálico con energías de banda prohibida grandes, dentro del visible e infrarrojo cercano. En particular, el mecanismo HEI, cuya eficiencia es independiente de la absorción del semiconductor permite la recolección de luz de todo el espectro de irradiación

solar. Sin embargo, el mecanismo HEI adolece de muchos requisitos, incluida la alineación adecuada de las energías de la banda semiconductor con respecto al nivel de Fermi de la nanopartícula metálica, que restringe su uso a un número limitado de combinaciones de materiales. Por el contrario, PIRET no requiere ninguna alineación de banda, pero su eficiencia depende en gran medida de la superposición espectral nanopartícula-semiconductor (Wu, 2018).

Tabla 1. Características ópticas, físicas y electrónicas de los mecanismos plasmónicos que aumentan la absorción general de los semiconductores (Wu, 2018).

	Dispersión de luz/Concentración de luz	PIRET	HEI o DET
Origen de la mejora	Mejora fotónica	Transferencia de energía dipolo-dipolo	Transferencia de carga
Superposición espectral de NP- semiconductor	Requerido	Requerido	No requerido
Mejora por encima del borde de banda prohibida óptica	Si	Si	Si
Mejora por debajo del borde de banda prohibida óptica	No	Si	Si
Contacto NP-semiconductor	No requerido	No requerido	Requerido
Alineación de energías de banda	No requerido	No requerido	Requerido

2.5.2 Resonancia dieléctrica

El fenómeno de resonancia plasmonica no es el unico en lograr la localización de los campos electromagnéticos en estructuras que tienen dimensiones espaciales menores a las de la longitud de onda de la radiación en cuestión. El fenómeno de resonancia también es observado en nanopartículas dieléctricas (es decir materiales que son capaces de conducir el espectro electromagnético sin absorción), y se denomina resonancia dieléctrica. Las resonancias plasmonicas se presentan en materiales con valores negativos de la parte real de la permitividad ($\epsilon < 0$), como son los metales nobles en el espectro visible. La resonancia dieléctrica se presenta en materiales con valores positivos de permitividad ($\epsilon > 0$), como los titanatos. Específicamente, las resonancias dieléctricas pueden ocurrir en materiales con índice de refracción de entre 2.5 a 3.5 y mayores que 3.5. También se ha reportado una mejora en la actividad fotocatalítica en tamaños de nanopartículas mayores a 100 nm. Similar a la resonancia plasmonica, la resonancia dieléctrica también puede ser moldeada si se varia el tamaño y la forma de la nanopartícula dieléctrica (Wheeler et al., 2022).

Las nanoestructuras dieléctricas pueden mostrarse como nanoantenas ópticas, exhibiendo mejoras para campos eléctricos y magnéticos de la luz que incide sobre ellas, en las longitudes de onda de resonancia correspondientes. Los efectos de atrapamiento de luz y nanoantenas de dichas nanoestructuras se utilizan para la absorción de luz por resonancia dieléctrica. Las resonancias dieléctricas se manifiestan en la aparición de picos de absorción en los espectros de UV-Vis-infrarrojo cercano (UV-Vis-near-IR) de partículas dieléctricas de índice de refracción medio y alto. Estos picos de absorción de Mie (por la teoría que los estudia), permiten mejorar la capacidad de recolección de luz en partículas dieléctricas. Se ha reportado una mejora en la actividad fotocatalítica en tamaños de nanopartículas mayores a 100 nm y demostrado una mayor eficiencia de absorción dieléctrica transformada en fototérmica al comparar pequeñas nanopartículas (~30 a 40 nm), que no presentan absorción dieléctrica de Mie (Wheeler et al., 2022).

2.5.3 Resonancia de plasmón de superficie localizado y nanopartículas de oro

Debido a la resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR), las nanopartículas (NP) de metales, poseen propiedades optoelectricas únicas. Las NP de los metales alcalinos y nobles, es decir, Cu, Ag y Au, tienen una amplia banda de absorción en la zona visible del espectro solar. Las diferentes síntesis permiten controlar los tamaños para ciertas aplicaciones (Khan et al., 2019). Su tamaño tan pequeño posibilita la modelización de los niveles de energía mediante un tratamiento mecánico cuántico a partir del modelo de la partícula en una caja. Según este modelo, los electrones están atrapados en tales cajas metálicas, moviéndose libremente y mostrando una frecuencia de oscilación colectiva, dando lugar a la llamada banda de resonancia plasmónica (PRB), observada cerca de los 530 nm para partículas con un diámetro en el intervalo de 5-20 nm. La energía de la banda de superficie plasmónica depende tanto de la densidad electrónica libre como de la constante dieléctrica del medio que rodea a la nanopartícula. Las nanopartículas de oro específicamente proveen dicha resonancia plasmónica en conjunto a la calidad de la superficie inerte que prohíbe la formación de óxido que inhibe la resonancia plasmónica en la interfaz entre el metal y el semiconductor (Lin et al., 2021).

Las nanopartículas de oro (NP. Au) compatibles con TiO_2 se han utilizado ampliamente como fotocatalizador plasmónico en una variedad de reacciones. El efecto del tamaño de la partícula del metal en el rendimiento fotocatalítico se ha informado en sistemas compuestos; con un tamaño promedio de 3.8 nm se determinó que existe el mayor rendimiento fotocatalítico, debido al mayor contacto con el soporte de TiO_2 (Figura 7) (Veziroglu et al., 2020). Aunque el efecto del tamaño se ha estudiado en la reacción de fotocatalisis del sistema compuesto, el mecanismo correspondiente con evidencia contundente a escala nanométrica es escaso (Lin et al., 2021).

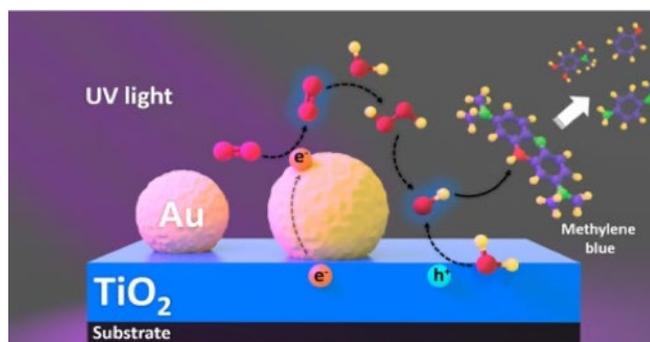


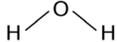
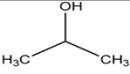
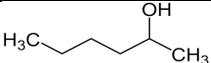
Figura 7. Esquema del mecanismo de descomposición fotocatalítica de azul de metileno por TiO₂ decorado con nanopartículas de Au (Veziroglu et al., 2020).

2.6 Fotodepósito de nanopartículas usando diversos solventes

En la estructura molecular de los solventes encontramos dipolos; estos dipolos favorecen la solvatación de iones ya que producen una orientación de una molécula parcialmente cargada hacia los iones como respuesta de una atracción electrostática. Este fenómeno fisicoquímico estabiliza al sistema (Veziroglu et al., 2020).

La polaridad representa una desigualdad de cargas eléctricas en las moléculas y los enlaces son más polares cuanto mayores son las diferencias de electronegatividades (fuerza atómica de atracción de electrones hacia si mismo) de los átomos que se enlazan. La polaridad es muy importante en las disoluciones, debido a que un disolvente polar solo disuelve una sustancia polar. En la Tabla 2, se muestran los momentos dipolares de los disolventes empleados en este trabajo. El momento dipolar (D) es un parámetro físico que se define como la magnitud vectorial con módulo igual al producto de la carga (q) por la distancia que las separa (d), cuya dirección es la recta que las separa y el sentido va de carga negativa a la positiva. La polaridad será entonces la suma vectorial de los momentos dipolares en los enlaces (Kaur & Pal, 2015).

Tabla 2. Estructura molecular y momento dipolar de los solventes de interés.

Solvente	Fórmula química	Estructura molecular	Momento dipolar (D)
Agua	H ₂ O		1.83
Isopropanol	C ₃ H ₈ O		1.66
Hexanol	C ₆ H ₁₄ O		1.60

2.7 Método sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos. Las especiales características de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales (Hench & West, 1990; Niu et al., 2018).

El método involucra la transición de un sistema líquido (sol) principalmente coloidal, a uno sólido (gel). En este proceso, el precursor se somete a una serie de pasos y reacciones con ácidos o bases como catalizadores para formar el sol a través de dos reacciones generales: (a) una de hidrólisis y (b) otra de condensación. Las soluciones precursoras sol-gel pueden ser empleadas para la obtención de películas delgadas si se aplican en la superficie de un sustrato. Existen diversas técnicas para ello; a continuación, se abordará sobre recubrimientos por inmersión-remoción; (C.Brinker, 1990; Sun et al., 2014), que es la técnica que se plantea en este trabajo.

2.8 Inmersión – Remoción

La inmersión-remoción es el método comercial más aplicado para el revestimiento de diferentes sustratos. Jaenaer Glaswerk Schott y Gen en 1939 registraron la primera patente

basada en este proceso para obtener películas de sílice. De manera general, este método consiste en sumergir un sustrato verticalmente en una solución y mantenerlo ahí durante un tiempo. Cuando ya no se perciben perturbaciones en la superficie del líquido el sustrato es removido a velocidad constante, provocando que el líquido arrastrado humedezca la superficie del sustrato, como se muestra en la Figura 8. Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos para evaporar los disolventes y que los componentes de la solución solidifiquen en la superficie del sustrato, formándose los compuestos de interés. Este método permite además controlar el espesor del recubrimiento final variando la velocidad de remoción (Brinker, 1990).

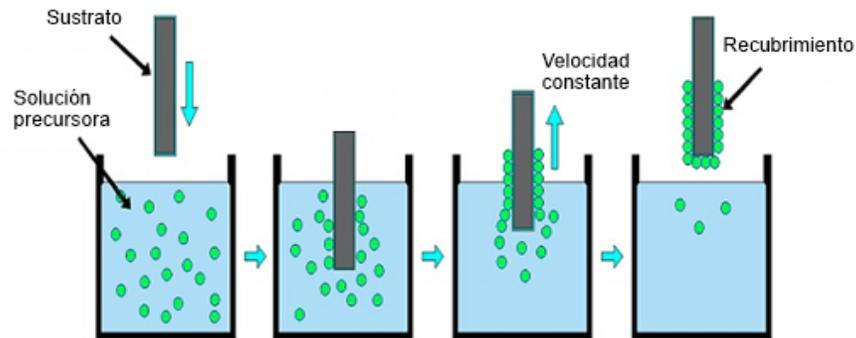


Figura 8. Esquema del método de inmersión-remoción para cubrir un sustrato con una disolución precursora sol-gel (Neacșu et al., 2016).

2.9 Técnicas de caracterización

2.9.1 Espectroscopía UV-Vis

Con la espectroscopía UV/Visible, es posible detectar la absorbancia de determinados elementos cromóforos en el intervalo de longitudes de onda entre 190 y 700 nm, es decir, desde el cercano UV (190 a 400 nm), abarcando todo el espectro visible (400 a 700 nm). Esta técnica se basa en la absorción de radiación incidente a moléculas de un cierto material o solución. La eficiencia con la cual las moléculas absorben energía a una determinada longitud

de onda, depende de varios factores como: la estructura atómica, temperatura, pH, fuerza iónica, etc. Entendemos transmitancia de radiación electromagnética o luz (T), como la relación porcentual entre la intensidad inicial I_0 incidente a través del material y la transmitida I_t detectada en un sensor. Además, cuando la intensidad de la radiación transmitida I_t es igual a la intensidad de radiación incidente I_0 , la transmitancia es $T = 100 \%$ y la absorbancia de la solución es nula (Camelino et al., 2018). Esta relación se muestra en la Ecuación 1.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

La definición de "absorción" se entiende como un proceso mediante el cual la intensidad de luz del haz incidente disminuye porque las moléculas en la película experimentan una transición del estado fundamental a un estado excitado E_1 , E_2 , incluso más alto (Mäntele & Deniz, 2017). Además, la absorbancia A de una solución se define como:

$$A = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Ec. 2}$$

Dicha relación se establece de forma lineal entre la absorbancia (A) de una solución y la concentración (c) de la misma, como se muestra en la Ecuación 3 (Camelino et al., 2018).

$$A = lC\varepsilon \quad \text{Ec. 3}$$

donde:

A = absorbancia

l = longitud o distancia recorrida a través de la solución [cm]

C = concentración [M]

ε : = coeficiente de extinción [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

Esta misma ley, establece que la disminución de intensidad de radiación es proporcional, a la concentración y al espesor. Para un elemento de espesor db , se debe la ecuación 4 (Mayerhöfer et al., 2019):

$$-dI = KIC db \quad \text{Ec. 4}$$

donde K es una constante de proporcionalidad, un coeficiente de absorción de la sustancia en disolución. Integrando y haciendo operaciones obtenemos:

$$dI/I = -KCdb$$

$$dI = -KCdb$$

$$\ln I/I_0 = -KCb ; \log I/I_0 = (-K/2,302) Cb = abC$$

$$\log \frac{I_0}{I} = abC \quad \text{Ec. 5}$$

donde a es un nuevo coeficiente de absorción denominado absortividad. La Ley de Beer se cumple para soluciones diluidas. Con el aumento de la concentración, comienzan a manifestarse fenómenos de dispersión e interferencia, dado el mayor número de moléculas en solución (Mayerhöfer et al., 2019).

2.9.1.1 Método de Tauc

Para el caso de películas delgadas de materiales semiconductores, se puede medir el espectro de absorción o transmisión utilizando como blanco un pedazo de sustrato limpio y tratado a las mismas condiciones de los sustratos con el material a estudiar. La interacción con la luz en la región visible y UV (ultravioleta) resulta ser el método más simple y quizá el más directo para analizar la estructura de bandas de estos materiales. La absorción fundamental se refiere a la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción por la absorción de un fotón. Esta absorción se manifiesta como un incremento rápido en la absorción (llamado borde de absorción) y se emplea para calcular la energía de la banda prohibida (E_g) (Jubu et al., 2020).

La diferencia de energía (E_g), de la banda de valencia (E_v) y la banda de conducción (E_c), se puede determinar con el método Tauc, simplemente ajustando una línea recta a la región

lineal del espectro óptico para intersectar el eje de energía fotónica ($h\nu$). La ecuación para la energía que transporta un fotón es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 6}$$

donde h es una constante llamada constante de Plank, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda a la cual se desplaza dicho fotón. Aparte de otras propiedades físicas y químicas de los nanomateriales, el cambio en la banda prohibida de una película semiconductor ocurre debido a varios efectos como el dopaje, los parámetros de la tecnología de síntesis, la tensión debido a la falta de coincidencia con la red del sustrato, el tamaño de los cristalitas, el espesor de la película, la temperatura de recocido y/o deposición, la micro o nanoestructura y la composición (Jubu et al., 2020). La ecuación de Tauc para la banda prohibida directa, se puede expresar en las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_{dir} (h\nu \geq E_g) = A (h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 7a}$$

$$ah\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. 7b}$$

donde $h\nu$ es la energía fotónica E , $n=1/2$ y A es una constante de proporcionalidad. El valor de banda prohibida directa E_g puede extrapolarse ajustando una línea recta al segmento lineal para intersectar el eje E o $h\nu$ del gráfico de α^2 versus $h\nu$ (Ec. 7a), o el gráfico de $(ah\nu)^2$ contra $h\nu$ (Ec. 7b), (Tauc et al., 1966).

2.9.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica experimental que proporciona información detallada sobre la estructura geométrica, electrónica y vibracional de las diferentes moléculas presentes en la muestra, adicionalmente es una técnica no invasiva y no requiere de un proceso de preparación de la muestra. Como resultado de sus ventajas, se puede afirmar que esta técnica se ha convertido en una de las más utilizadas en el estudio y caracterización de modos de

vibración de diferentes materiales, especialmente de materiales en estado sólido (Domingo & Santoro, 2007).

El proceso de dispersión (inelástica) Raman puede ilustrarse en 3 pasos: (1) un electrón es excitado de la banda de valencia a un estado virtual o bien a la banda de conducción mediante absorción de un fotón, dependiendo si es Raman resonante o no resonante, respectivamente; (2) el electrón excitado emite (o absorbe) un fonón; y (3) el electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. El estado final tiene mayor energía que el estado fundamental exactamente en la cantidad de energía correspondiente a un fonón. En el proceso total tiene que haber conservación de energía ($E_i = E_s \pm E_{fonón}$) y, en los sólidos, se requiere también conservación de momento, $ki = ks \pm q$, donde ki y ks son los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado y q es el vector de onda del fonón (el signo $-$ corresponde a Raman Stokes y el $+$ a Raman Anti-Stokes). En primer orden y debido al valor del vector de onda de la luz visible del láser que se utiliza para excitar, el efecto Raman solamente contribuyen al proceso de dispersión ("*scattering*") (Domingo & Santoro, 2007).

En el efecto Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así, el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura 9). Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes (Mateos & Ruiz, 2000).

Una pequeña fracción de fotones (10^{-6} de intensidad de la línea Rayleigh) es dispersada inelásticamente, así que, la mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la de la luz incidente original, lo cual hace que las líneas Raman sean débiles y la observación del efecto sea difícil. Los modos normales de vibración son el resultado del movimiento de los átomos que forman un enlace o enlaces, de manera que si esta vibración resulta en un cambio de longitud del enlace la vibración se denomina de tensión. En otro caso, si la

vibración produce un cambio en el ángulo de enlace, entonces la llamamos de flexión o de deformación.

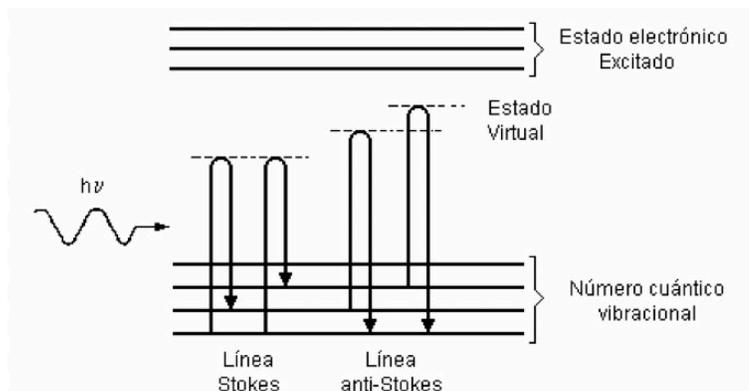


Figura 9. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. Efectos Stokes y anti-Stokes (Hesse, 2005).

2.9.2.1 Modos de vibración

Parte de la energía que se produce de la interacción de fotones con una molécula puede convertirse en varios modos de vibración molecular. En la Figura 9, la luz dispersada pierde la energía equivalente a la cedida a las vibraciones moleculares, este efecto se conoce como efecto Raman Stokes. Si la molécula inicialmente se encuentra en un estado excitado (rotacional o vibracional), es posible que la luz dispersada tenga una mayor energía que la incidente (llamado efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. En el efecto Raman Stokes la dispersión es más intensa que la mostrada en el efecto anti-Stokes y normalmente los estados excitados tienden a ser menores que en su estado básico. Para obtener una absorción en el infrarrojo, se necesita una vibración que conduzca a la formación de un dipolo oscilante, por lo que las vibraciones antes mencionadas, solo las flexiones (que son vibraciones degeneradas) y la tensión asimétrica formarán este dipolo (Figura 10). Por otro lado, en el efecto Raman, las

vibraciones que promueven cambios en la polaridad de los enlaces moleculares de bajas simetrías, todas las vibraciones son activas (Mateos & Ruiz, 2000).

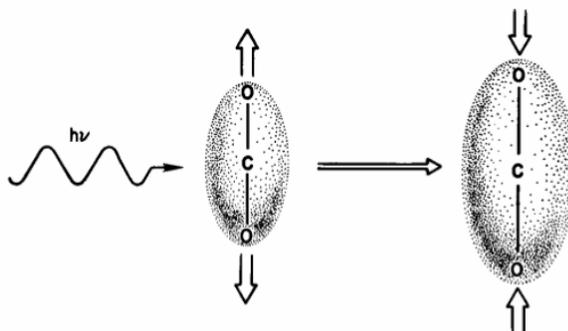


Figura 10. Ejemplo de cambio de polarizabilidad en la molécula de CO₂ (Hesse, 2005).

2.9.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, que cumplen con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues la información que se obtiene de la interacción entre los rayos X y los materiales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado o bien llamado una estructura cristalina. Así, por medio del análisis de materiales por esta técnica de caracterización es posible identificar las estructuras cristalográficas presentes en las muestras y a través de éstas, la composición química (Betancourth et al., 2010).

El proceso de dispersión coherente es el principio de la difracción de rayos X en materiales cristalinos. La dispersión coherente es originada por el choque de fotones incidentes con electrones fuertemente ligados a los átomos. Cuando un átomo de la red cristalina del material es irradiado se produce dispersión en todas direcciones, dando paso a fenómenos como interferencias constructivas y destructivas entre los rayos X. En direcciones características del espacio, los rayos dispersos se encuentran en fase y se crea la interferencia constructiva de ondas, y es en estas direcciones características donde se aprecian máximos de intensidad

en la difracción. Una explicación del proceso de difracción de rayos X la obtenemos mediante la ley de Bragg. La conjunción en la fase necesita, que la diferencia en el camino recorrido por los haces que interfieren constructivamente sea múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente descrita por la Ecuación 8.

$$n = 2d\text{Sen}\theta \quad \text{Ec. 8}$$

donde, el factor n indica el orden de reflexión. $\text{Sen } \theta$ es el ángulo formado por la superficie de la muestra y la radiación incidente y d es la distancia interplanar de la familia de planos que producen la interferencia constructiva (Betancourth et al., 2010).

2.9.3.1 Tamaño de partículas y cristalinidad

A la cristalinidad la podemos entender como el orden periódico y homogéneo de los átomos, iones o moléculas que conforman una red cristalina del material. Los sólidos son los que generalmente cristalizan obteniendo distintas fases de cristalización. En caso del CdTiO_3 encontramos dos fases de cristalización, una por debajo de la temperatura de 1000°C llamada fase ilmenita (romboédrica) y otra por arriba de los 1000°C llamada fase perovskita (ortorrómbica), donde sus geometrías cambian de una a otra, siendo la temperatura de sinterizado un factor de suma importancia para proporcionar una alta cristalización. Se puede calcular y conocer los tamaños de partículas nanométricas del CdTiO_3 utilizando difracción de rayos X, así como para determinar variaciones en su cristalinidad. Para evaluar la calidad de los cristales, se toma como referencia el patrón de difracción de rayos X (DRX) del compuesto original (CdTiO_3) con más alta cristalinidad (Aparicio, 2021).

2.9.3.2 Modelo Williamson Hall

Existen procesos donde las partículas nanométricas que se obtienen presentan varios defectos de cristalinidad. Los choques constantes entre partículas favorecen la formación de defectos, y estos, influyen en el ensanchamiento de las reflexiones en un DRX. El método Williamson-Hall ayuda separando el ensanchamiento a causa de los defectos del cristal y el

ensanchamiento por causas del tamaño de partícula. La expresión utilizada esta basada en la ecuación de Scherrer como sigue.

$$\beta \cos \theta = 0.9\lambda D + \eta \sin \theta \quad \text{Ec. 9}$$

donde η corresponde a la pendiente relacionada con defectos y es inversamente proporcional al tamaño de la partícula (D). Dicha pendiente se extrae al graficar los valores de $\sin \theta$ con $\beta \cos \theta$ (Aparicio, 2021).

2.9.4 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, conocido como SEM por sus siglas en inglés, utiliza un haz de electrones de alta energía para generar una gama de señales en la superficie de muestras sólidas. Esta serie de señales derivadas de las interacciones de los electrones y la muestra, nos revelan información del material, como la morfología externa (textura), la composición química (EDS) y la estructura cristalina, incluso la orientación de los materiales que componen la muestra (EBSD). En la mayoría de los casos, los datos que se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y generan una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades. Las áreas que van desde aproximadamente 1 μm a 5 μm de ancho se pueden visualizar en un modo de escaneo usando técnicas SEM convencionales (ampliación que va desde 20x hasta aproximadamente 30,000x, y resolución espacial de 50 a 100 nm), (Vladár & Hodoroaba, 2019).

La interacción del haz de electrones con la muestra es capaz de generar emisión de rayos X. Se conoce como espectrometría por dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS), a la cuantificación de rayos X por su longitud de onda, pero si la cuantificación se realiza por su energía se denomina espectro de energía dispersiva (EDS), el cual es emitido con cierta energía (keV) para cada elemento presente en la muestra. La técnica SEM también es capaz de realizar análisis de ubicaciones de puntos seleccionados en la muestra; este enfoque es especialmente útil para conocer de forma cualitativa o semicuantitativa las composiciones

químicas de la estructura cristalina, por lo que para este trabajo se empleó EDS (González & Noguez, 2006).

3 HIPÓTESIS

La decoración superficial de las películas de CdTiO₃ con nanopartículas de Au propicia la reducción de la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco por efecto de transferencia de energía de resonancia inducida por plasmón (PIRET), o bien una combinación con atrapamiento de luz y HEI, generando una respuesta con luz visible mejorando las propiedades fotocatalíticas en comparación con las películas sin decorar.

4 OBJETIVOS

4.1 General

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de CdTiO₃ a diferentes temperaturas de sinterizado, decoradas con nanopartículas de Au para su aplicación en la fotodegradación de colorantes y obtención de metanol mediante fotorreducción de CO₂.

4.2 Específicos

- Desarrollar la síntesis sol-gel precursora de CdTiO₃ a partir de soluciones sol-gel precursoras de CdO y TiO₂ para posteriormente obtener películas delgadas por el método de inmersión-remoción.
- Implementar una metodología para depositar nanopartículas de oro en las películas de CdTiO₃ partiendo de soluciones con diferente polaridad y concentración de oro.
- Determinar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las películas mediante caracterización por espectroscopias UV-Vis, Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de las películas mediante la degradación de colorantes en solución acuosa y mediante la fotorreducción de CO₂ a metanol en presencia de agua.

5 MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de sustratos

Se usaron sustratos de vidrio portaobjetos y se les dio tratamiento de limpieza antes de ser recubiertos, como se describe a continuación.

- 1) Se lavaron con agua común y jabón
- 2) Se enjuagaron con agua destilada
- 3) Se dejaron sumergidos en mezcla crómica por 24 horas
- 4) Posteriormente se enjuagaron con agua destilada
- 5) A continuación, se acomodaron los sustratos en vasos de precipitado procurando que las superficies no se tocarán entre sí
- 6) Se les adicionó solución de ácido nítrico con relación 3:1
- 7) Se llevaron a hervir sobre un plato caliente por 3 horas
- 8) Finalmente se enjuagaron y almacenaron en agua destilada
- 9) Para su uso previamente se secaron con nitrógeno

5.2 Preparación de las soluciones precursoras

Se trabajaron dos soluciones precursoras sol-gel las cuales se prepararon de manera independiente. Una de óxido de cadmio (CdO) y la otra de dióxido de titanio (TiO₂).

5.2.1 Solución precursora de dióxido de titanio (TiO₂)

Para esta solución se emplearon las siguientes relaciones molares y reactivos. Por cada mol de isopropóxido de titanio se adicionaron 36 moles de etanol y 0.3 moles de ácido fluorhídrico. Se preparó una solución A con la mitad del etanol y el ácido fluorhídrico, por otro lado, se preparó una solución B con la otra mitad del etanol y el isopropóxido de titanio. La solución A se vierte lentamente y con agitación en la solución B. Todo este proceso se realizó dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno para evitar que se cristalizara el isopropóxido (Mayén et al., 2006). Cabe señalar que la solución final es estable a atmósfera abierta y se puede manejar sin problema.

5.2.2 Solución precursora de óxido de cadmio (CdO)

Para esta solución se utilizó acetato de cadmio, la cual es una sal orgánica higroscópica, por lo que previamente se le dio un secado en estufa a 90 °C por dos horas. Por cada mol de acetato de cadmio se adicionaron 46 moles de metanol, 0.2 moles de glicerol y 0.5 moles de trietilamina. Se preparó una solución A con el acetato y la mitad de metanol, una vez disuelta la sal se incorporó glicerol, a parte se mezcló la otra mitad del metanol con la trietilamina. La solución B se incorporó en la A con agitación (Mayén et al., 2006).

5.2.3 Solución precursora de titanato de cadmio (CdTiO₃)

La Figura 11 muestra el esquema de la implementación de técnica sol-gel. Se calcularon los volúmenes de soluciones precursoras de TiO₂ y de CdO para formar mezclas con 40 % át. Ti y 60 % át. Cd, 50 % át. Ti y 50 % át. Cd, y 60 % át. Ti y 40 % át. Cd (Mayén et al., 2006). En la Tabla 3 se indican las cantidades de los reactivos empleados para cada una de las composiciones anteriores. Para uso práctico en adelante se muestran las composiciones como: 4060, 5050 y 6040.

5.3 Películas delgadas y tratamiento térmico

Preparadas las soluciones se usaron para cubrir los sustratos de vidrio portaobjeto. Se empleó el método de inmersión-remoción, donde una vez sumergidos los vidrios en la solución fueron extraídos a una velocidad constante de 6 cm por minuto. Se colocaron dentro de una mufla previamente calentada a 200 °C por dos minutos, posteriormente se dejaron enfriar. Este procedimiento se repitió hasta obtener 5 capas, después se pusieron en horno a 100 °C. por una hora y a diferentes temperaturas por otra hora. Se trabajaron lotes de muestras tratadas a 450 °C, 500 °C y 550 °C, para cada composición respectivamente

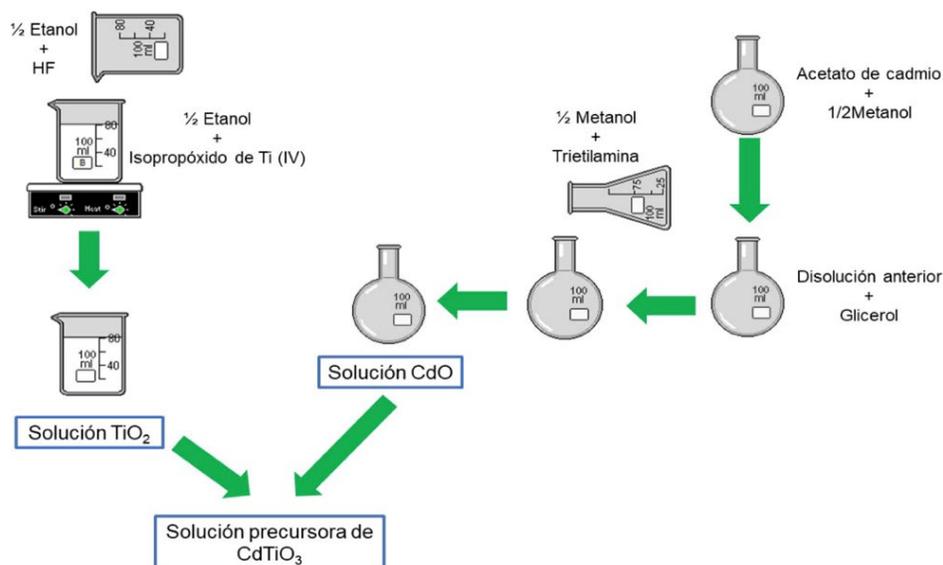


Figura 11. Esquema del implemento de técnica sol-gel (Mayén et al., 2006).

Tabla 3. Cantidades empleadas para las soluciones precursoras.

Composiciones	Cantidades solución precursora de CdO	Cantidades solución precursora de TiO_2
4060	AcCd = 4g Metanol= 27.99 mL Glicerol= 0.22 mL Trietilamina = 1.04 mL	Isop.Ti = 6.71 mL Etanol = 47.26 mL HF= 0.11 mL
5050	AcCd = 4g Metanol= 27.99 mL Glicerol= 0.22 mL Trietilamina = 1.04 mL	Isop.Ti = 4.47 mL Ethanol = 31.50 mL HF= 0.07 mL
6040	AcCd = 4g Metanol= 27.99 mL Glicerol= 0.22 mL Trietilamina = 1.04 mL	Isop.Ti = 2.98 mL Ethanol = 21 mL HF= 0.05 mL

5.4 Preparación y fotodepósito de las nanopartículas de oro

En la Figura 12, se esquematiza de manera general el proceso de decorado de películas delgadas de CdTiO₃ con nanopartículas de oro (NP Au). Se prepararon 25 mL de solución madre con concentración de 0.8×10^{-3} M de ácido cloroáurico (HAuCl₄) en agua desionizada. Para el depósito de las nanopartículas se estableció el siguiente arreglo: se vierte la solución HAuCl₄ (5.2 mL) en una caja Petri de vidrio, de forma que cubra por completo la superficie de la película. Este arreglo solución-película se colocó a 15 cm de una lámpara UV (254 nm) durante 30 minutos. Pasado este tiempo, se secaron las películas de 15 a 20 minutos a temperatura ambiente.

También se probaron las mezclas de solución de HAuCl₄ con isopropanol (C₃H₈O = 1.3 ml) y con hexanol (C₆H₁₄O = 1.3 ml), ya que la polaridad de los diferentes solventes influye en la interacción de las NP con la superficie de la película donde se quieren depositar (Veziroglu et al., 2020).

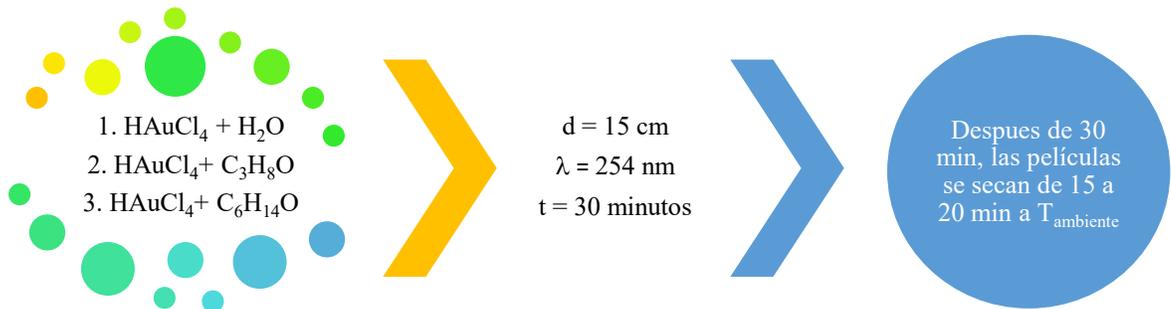


Figura 12. Procedimiento del decorado de películas delgadas de CdTiO₃ con nanopartículas de Au.

5.5 Experimentos de fotodegradación

Se realizaron los experimentos de fotodegradación en laboratorio de los colorantes azul de metileno y tartrazina con tres lámparas distintas, fluorescente (con longitudes de irradiación en la región visible $\lambda \cong 375 - 700$ nm), luz negra (con $\lambda = 350 - 375$ nm) y germicida (con $\lambda = 254$ nm).

El ancho de banda prohibida de las películas se encuentra entre 3.83 y 4.02 eV (Tabla 4); mientras que el valor en energía de las lámparas es alrededor de 5 eV para la germicida, de 3.5 eV para la de luz negra y la fluorescente tiene varias líneas de emisión en el visible y un poco en la región ultravioleta. En la Figura 13 se presenta la distribución espectral de las lámparas empleadas. Como puede verse, la lámpara de luz negra no es suficiente para activar al material y la lámpara fluorescente tiene una muy pequeña contribución en la región UV, la cual no es del todo suficiente.

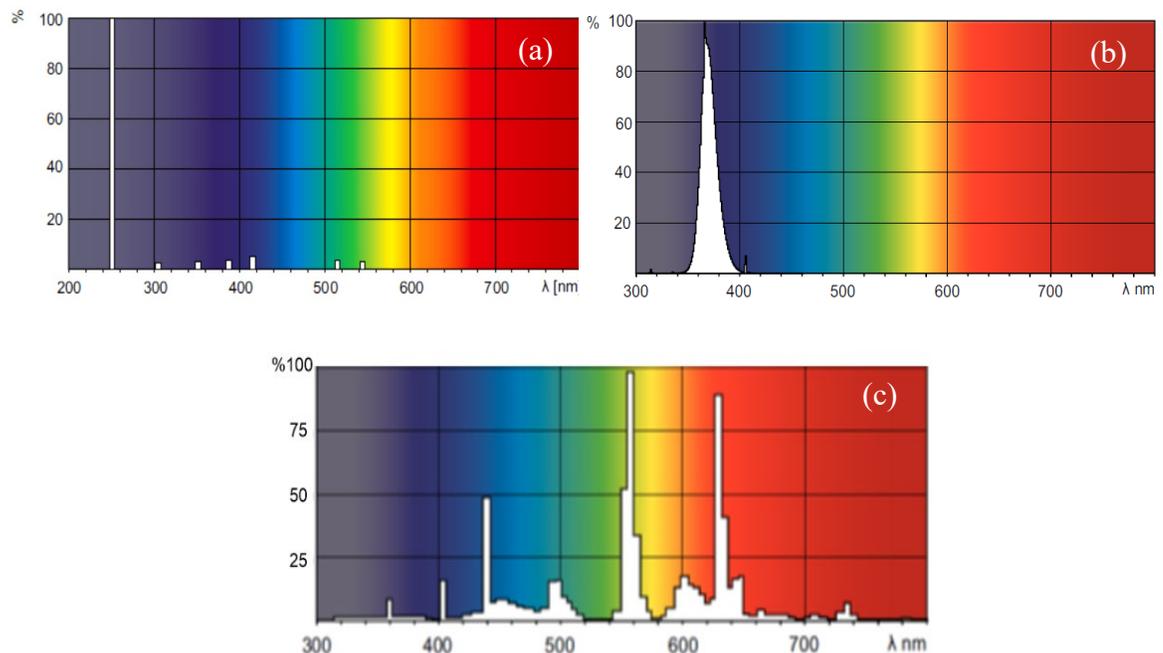


Figura 13. Distribución espectral de las lámparas (a) germicida, (b) luz negra y (c) fluorescente (obtenidas de www.lighting.philips.es).

Dentro de los materiales fotocatalíticos se busca que, a menores energías o bien a mayores longitudes de onda, sean capaces de efectuar la reacción y degradar los colorantes en una mayor concentración como sea posible, esto hará al material más eficiente y sostenible, pues se quiere tener un gran impacto con el mínimo de energía utilizada en el proceso.

Se prepararon muestras de películas delgadas de tamaño aproximado a 2.5 cm largo y 0.7 cm de ancho, estas películas se llevan a celdas de cuarzo donde se adicionaron 3.5 mL de solución de azul de metileno (AM) con una concentración inicial de 2.0×10^{-5} M. Se colocan las celdas de cuarzo dentro de un reactor cilíndrico en cuyo centro se ubica una lámpara la cual es intercambiable y permite recrear el experimento con distintas lámparas. La exposición a la luz se realizó durante 3 horas, pasado este tiempo se retiran las muestras y se determina la absorbancia de la solución de AM en un espectrofotómetro UV-Vis.

De manera análoga se trabajó con una solución de tartrazina (TZ) con una concentración inicial de 7.0×10^{-5} M, e igualmente se probaron las tres lámparas antes mencionadas con una exposición de 3 horas cada una por separado.

5.6 Fotocatálisis de AM y TZ con luz solar

En la Figura 14, se muestra una fotografía de uno de los experimentos realizados con luz solar. Se prepararon muestras de películas delgadas de tamaño aproximado a 2.5 cm largo por 6 cm de ancho (área aproximada de 16.25 cm^2). Estas películas se llevaron a tubos de cuarzo con capacidad para 100 mL, donde se adicionaron 60 mL de solución de AM a una concentración de 2.0×10^{-5} M. La exposición a la luz solar se realizó durante 3 horas, procurando una constante radiación solar (de entre 1000 W/m^2 a 1050 W/m^2 en un horario de 11 am a 14:00 pm) en los meses de abril, mayo y junio del 2022. Después de este tiempo se midió la absorbancia de la solución remanente en un espectrofotómetro UV-Vis.

Bajo el mismo arreglo del sistema anterior, se trabajó con 60 mL la solución de TZ a una concentración de 7×10^{-5} M. Exponiendo el sistema a luz solar durante 3 horas y procurando una constante radiación solar (de entre 1000 W/m^2 a 1050 W/m^2 en un horario de 11 am a

14:00 pm) en los meses de abril, mayo y junio del 2022. Las muestras utilizadas fueron de tamaño 2.5 cm por 6.5 cm (área aproximada de 16.25 cm²). La absorbancia de las soluciones se midió al final en un espectrofotómetro UV-Vis.



Figura 14. Fotografía de prueba de degradación de tartrazina con luz solar, en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la UAQ, unidad centro.

5.7 Fotoreducción de CO₂

Se prepararon tres películas delgadas para colocarlas en un tubo de cuarzo con capacidad de 100 mL. Una vez colocadas las tres películas de manera triangular (procurando que las superficies no se toquen entre sí), se adicionaron 60 mL de agua desionizada y 0.5 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH). Finalmente se colocaron en un reactor con lámparas de luz fluorescente y se burbujó CO₂ a una presión de 20 psi durante 30 minutos. Pasados los 30 minutos se encendieron las lámparas sin dejar de burbujear el CO₂ y se llevó a 5 horas. Se tomaron alícuotas en 1, 3 y 5 horas. Para cuantificar el metanol formado se procedió a oxidarlo en presencia de permanganato de potasio y posteriormente colorearlo con ácido cromotrópico para medir la absorbancia a 575 nm en espectrofotómetro UV-Vis con blanco de agua. Con el valor de absorbancia y la curva de calibración con estándares externos tratados de igual manera que las alícuotas, se estableció la concentración.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Espectroscopía UV-Vis

En la Figura 15 se pueden observar los espectros de transmisión de las películas para las tres composiciones y las tres temperaturas de sinterizado. De manera general, todas las películas presentan una transmisión entre 60 % y 80 %, con un borde de absorción alrededor de los 300 nm. Tienen un aspecto opaco con una coloración ligeramente rosada. Para las composiciones de 5050 (b) y 6040 (c), no se observa un cambio significativo con respecto a la variación de la temperatura. Los espectros de las películas 4060 (a), presentan oscilaciones entre los 300 y 600 nm, que se pueden atribuir al espesor y a la presencia de interfaces entre los recubrimientos debido a la técnica de depósito empleada (inmersión-remoción con un total de 5 recubrimientos).

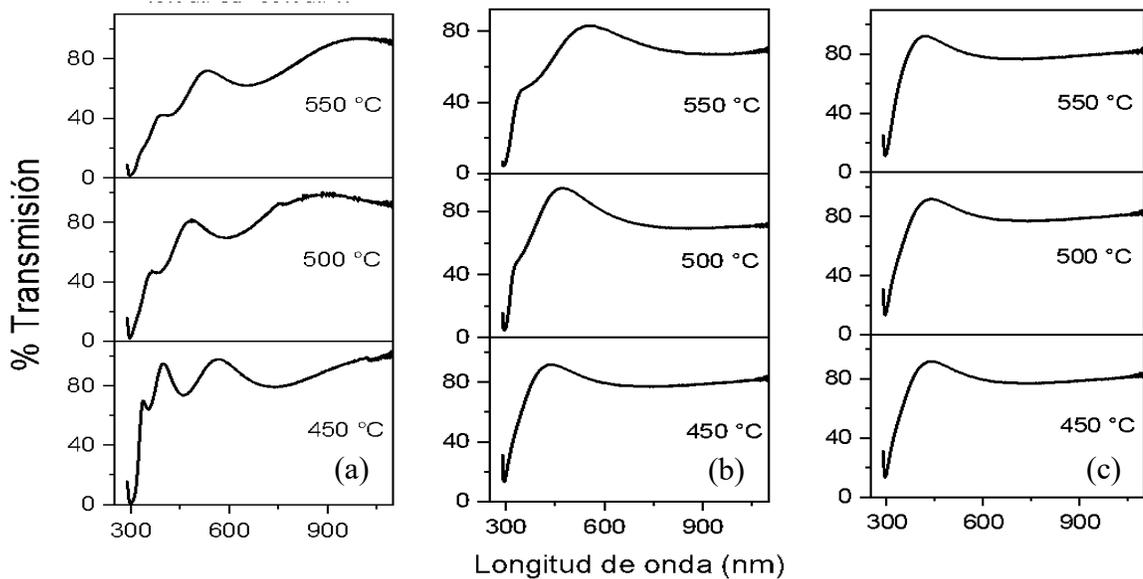


Figura 15. Espectros de transmisión de películas delgadas de composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 4060 a 450°C, 500°C y 550°C temperaturas de sinterizado.

6.1.1 Cálculo del ancho de banda prohibida (E_g) con el método de Tauc

A partir de los espectros de transmisión y los espesores se determinó el valor de E_g para todas las películas. En la Figura 16 se muestra un ejemplo de la aplicación del método de Tauc para conocer dicho valor.

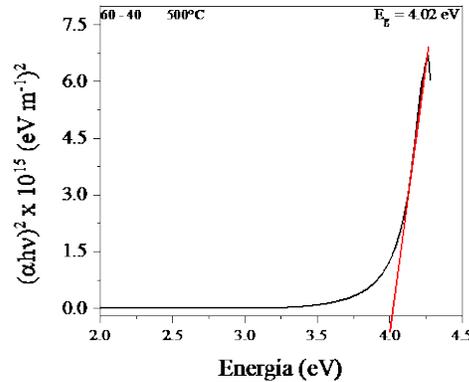


Figura 16. Ejemplo del cálculo de E_g en muestra 6040 a 500 °C de sinterizado.

En la Tabla 4 se muestran los valores de espesor y de E_g para cada película. Cabe mencionar que los espesores fueron determinados a partir de mediciones de microscopía electrónica de barrido. En general, los valores de E_g se encuentran hacia la región ultravioleta del espectro electromagnético. Están acordes a los reportados por otros autores que obtuvieron este mismo material en película delgada por sol-gel (Mayén et al., 2006). Se observa un ligero efecto de la temperatura, obteniéndose los menores valores de E_g para la temperatura de sinterizado de 550°C (Kabirov et al., 2001).

6.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman en la Figura 17 muestran las composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 6040 a 450°C, 500°C y 550°C respectivamente. De acuerdo con el análisis, para las tres composiciones y las tres temperaturas de sinterizado, solo se presenta la fase romboédrica

tipo ilmenita del CdTiO_3 . Esto es interesante ya que, aunque se utilizó una solución precursora de TiO_2 , no hay evidencia de que este óxido se encuentre presente en las películas, como lo muestran trabajos en donde se utilizaron estas mismas composiciones y temperaturas de sinterizado (Bersani et al., 1997). La principal diferencia es en la preparación de la solución precursora de TiO_2 , mientras en otros trabajos de investigación usaron ácido clorhídrico o ácido nítrico, en este se usó ácido fluorhídrico, el cual contribuye a que se forme el compuesto ternario sin la presencia de CdO o TiO_2 como se verá en difracción de rayos X. Los modos E_{g4} y A_{g4} son atribuidos a vibraciones de TiO_6 de estiramiento simétrico con respecto a Cd^{2+} .

Tabla 4. Anchos de banda prohibida de las películas.

No. Muestra	Película	T_s (°C)	Espesor (nm)	E_g (eV)
1	4060	450	174.79	3.91
2		500	149.95	3.96
3		550	124.82	3.83
4	5050	450	174.85	4.03
5		500	151.04	4.00
6		550	125.07	3.98
7	6040	450	175.81	4.00
8		500	150.10	4.02
9		550	124.98	3.94

Los modos A_{g3} y A_{g2} son causados por flexiones simétricas O-Cd-O en la red de CdTiO_3 (Bahloul et al., 2017). Mientras que los modos de estiramiento están representados por E_{g1} y A_{g1} . En la Tabla 5 se hace una comparación de los modos vibracionales del CdTiO_3 de este

trabajo con el de otros autores. Se puede observar que hay una buena correlación, por lo que se concluye que solo esta presente el CdTiO₃ en fase ilmenita.

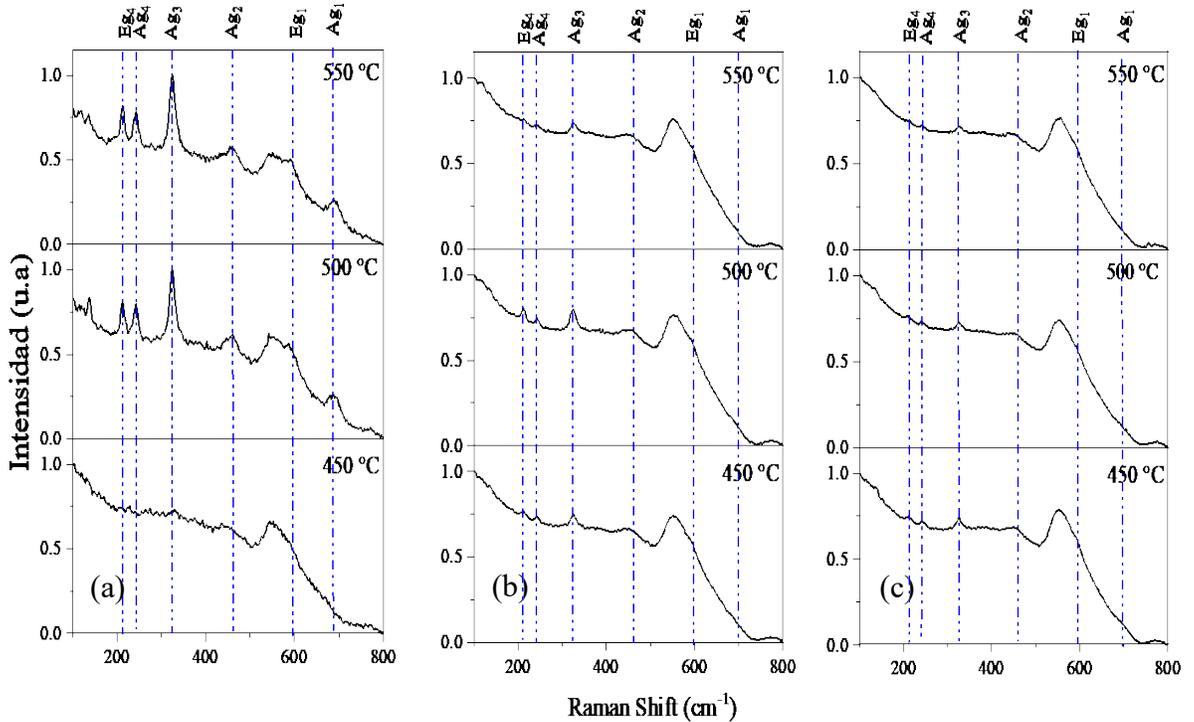


Figura 17. Espectros Raman de las películas delgadas de composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 6040 a 450°C, 500°C y 550°C temperaturas de sinterizado

6.3 Difracción de rayos X

En la Figura 18, se muestran los difractogramas de las composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 6040 a 450°C, 500°C y 550°C respectivamente. Se utilizó radiación CuK_{α1} a una longitud de onda de 1.5406 Å (Ángstroms) para la caracterización de DRX. Los patrones de difracción se compararon con la carta cristalográfica ICCD PDF 29-0277 correspondiente a CdTiO₃ con estructura romboédrica tipo ilmenita. Los difractogramas de las composiciones 4060 y 5050, muestran 10 difracciones, las cuales corresponden a los siguientes planos de Bragg: (003),

(101), (012), (104), (110), (113), (021), (107), (116) y (214). En ambas composiciones a 500° C se observa una mejor definición de los planos (003), (012), mientras que el plano (110) a diferencia del (104) muestra una mayor intensidad que en los difractogramas a 450°C y 550°C. En otras palabras, el plano (110) muestra orientación preferencial a 500 °C. Por otro lado, la composición 6040, mostró seis difracciones correspondientes a los siguientes planos de Bragg: (101), (012), (104), (110), (024), (214), respectivamente. En los tres lotes de muestras no hay evidencia de ninguna fase cristalina correspondiente al TiO₂ o bien a CdO, por lo que se confirma lo observado en espectroscopía Raman, solamente existencia de CdTiO₃ en fase ilmenita.

Tabla 5. Comparación de modos Raman

En este trabajo (cm⁻¹)	Bahloul et al., 2017 (cm⁻¹)	Bersani et al., 1997 (cm⁻¹)	Kharkwal, 2012 (cm⁻¹)	Lanki, 2016 (cm⁻¹)	Modos Raman
137	143	148	-	-	-
212	217	216	216	214	E _{g4}
242	246	246	246	246	A _{g4}
324	329	325	325	327	A _{g3}
460	465	460	461	463	A _{g2}
599	599	598	598	599	E _{g1}
688	700	700	694	700	A _{g1}

6.3.1 Tamaño de cristal y microestrés

Mientras se incrementa la temperatura, se presenta la evaporación y/o sublimación de algunos elementos contenidos en la película, debido a este aumento de temperatura, las fases del material no solamente se van convirtiendo en una red cristalina homogénea al fusionarse los átomos que la componen, sino también, estructuralmente cambia la orientación de sus átomos. A partir del método de Williamson-Hall y la medición del ancho a la mitad del plano

de reflexión máximo (FWHM) de cada pico presente, se determinó el tamaño de cristal y también el microestrés (Tabla 6) al que es sometida la red cristalina, por efectos de tipo térmico y de tensiones por factores de desacople entre el material y el sustrato (Ruden et al., 2009).

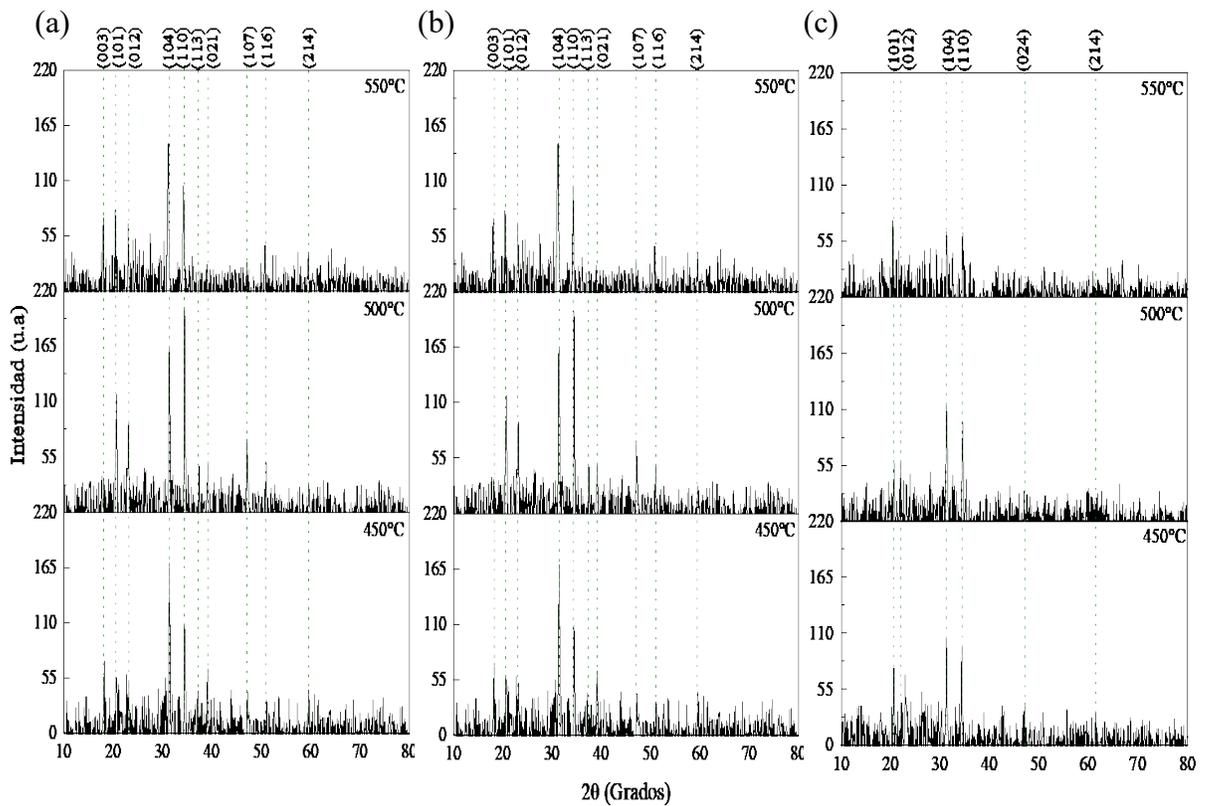


Figura 18. Difractogramas de las películas delgadas, composiciones (a) 4060, (b) 5050 y (c) 6040 a 450°C, 500°C y 550°C temperaturas de sinterizado.

En los difractogramas en la Figura 18 (a) y (b) a 500 °C se observan orientaciones preferenciales en el plano de difracción (110), presentando un aumento en el tamaño del cristal y microestrés de la red. Mientras que en la composición 6040 (Figura 18 (c)) el

digfractograma a 500°C se asemejan al patrón de difracción de polvos y el microestrés disminuye conforme disminuye el tamaño de cristal (Clauss et al., 2008).

Tabla 6. Tamaño de cristal y microestrés obtenido con el modelo Williamson Hall.

Muestra	Composición	T _t (°C)	TC (nm)	Microestres
1	4060	450	62.73	9.348 x10 ⁻⁴
2		500	68.98	22.9 x10 ⁻⁴
3		550	93.68	27.4 x10 ⁻⁴
4	5050	450	53.74	143.8 x10 ⁻⁴
5		500	53.22	135.9 x10 ⁻⁴
6		550	12.80	4.558x10 ⁻⁴
7	6040	450	31.94	403.3 x10 ⁻⁴
8		500	23.58	15.1 x10 ⁻⁴
9		550	17.46	2.08 x10 ⁻⁴

6.4 Pruebas de fotodegradación de azul de metileno (AM) con películas intrínsecas

Para dar seguimiento a la degradación de AM, se realizó una curva de calibración con estándares externos utilizando un espectrofotómetro UV-Vis de acuerdo con la ley de Beer. En la Figura 19 se muestra la banda de absorción de los cinco estándares utilizados y la correspondiente curva de calibración, donde se relaciona de manera lineal el área integrada bajo la curva de los espectros de absorción con la concentración molar. En cada experimento se midió la absorbancia del colorante remanente después del proceso de fotodegradación, se determinó el área bajo la curva y la concentración se calculó con la ecuación de la recta de la curva de calibración.

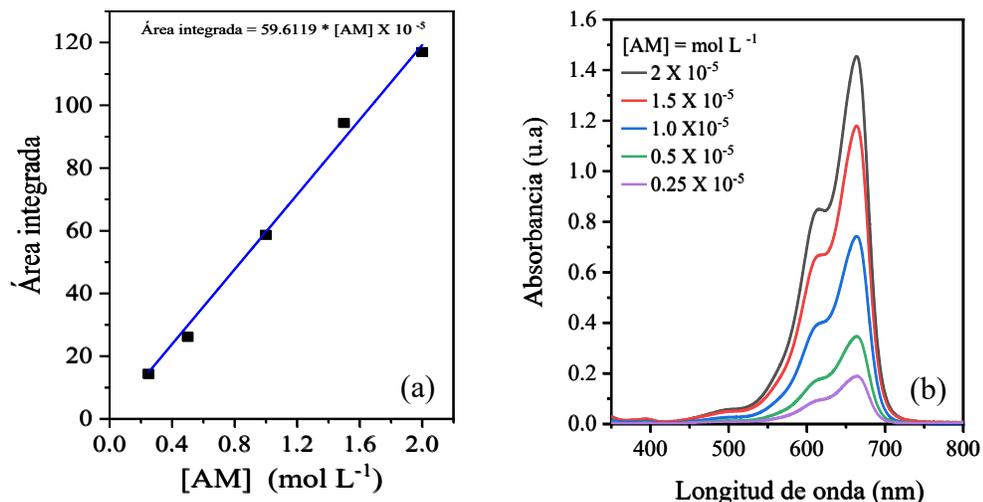


Figura 19. (a) Modelo lineal para la curva de calibración y (b) absorbancia vs longitud de onda de los estándares de AM.

Las pruebas de fotodegradación de AM, con las tres composiciones a las tres temperaturas de sinterizado se realizaron con tres tipos de lámparas: germicida, luz negra y fluorescente, como se muestran el Figura 20. Cabe mencionar que estas pruebas se efectuaron a 3 horas y sirvieron para explorar el comportamiento catalítico con diferentes fuentes de luz. En las gráficas se muestran, además, las líneas de fotólisis, que corresponden a el efecto de la luz sobre el colorante sin presencia de catalizador.

La lámpara germicida fue la que más favoreció la degradación del AM, destacan las muestras 6040 a 450°C con 69 % degradado, mientras que a 500 °C un 68 % y 550 °C, con un porcentaje de degradación del 80 %. Con las lámparas de luz fluorescente y la de luz negra se presentó una menor actividad fotocatalítica.

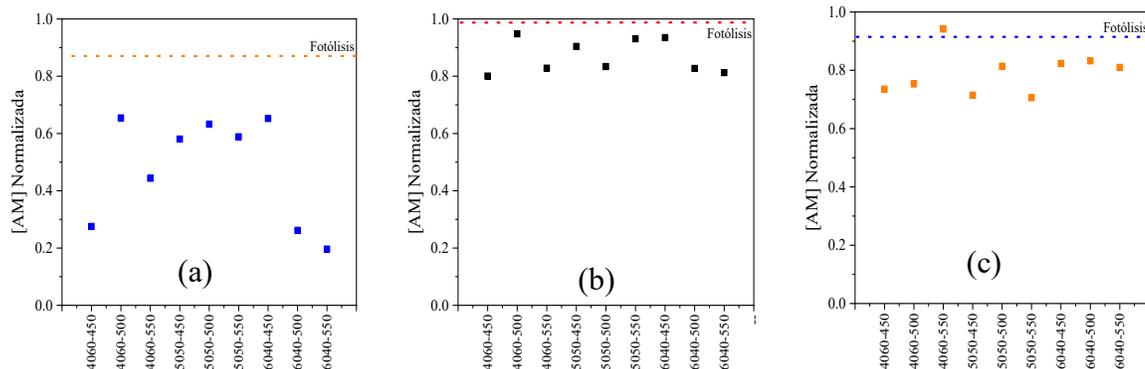


Figura 20. Fotodegradación AM a 3 horas de irradiación con: (a) lámpara germicida, (b) lámpara de luz negra y (c) lámpara fluorescente.

6.4.1 Películas decoradas con nanopartículas de oro

Debido a que con lámpara germicida se obtuvieron los porcentajes más altos en degradación del colorante AM, se realizaron pruebas de fotodegradación con dicha lámpara y los tres lotes de composiciones a las tres temperaturas de sinterizado, pero con películas decoradas con NP Au. Se probaron películas decoradas con NP dispersadas en diferentes solventes: agua, agua-isopropanol y agua-hexanol. Las películas delgadas de composiciones 6040 a 450°C y 500°C temperaturas de sinterizado con NP Au dispersadas en agua (Figura 21, (a)), mostraron una degradación de alrededor del 50 % de la concentración del AM inicial (2.0×10^{-5} M). Por otro lado, en la muestra de composición 4060 a 450°C decorada con NP Au dispersadas en agua-isopropanol (Figura 21, (b)), muestra aproximadamente el 61% de degradación de AM. Finalmente, la composición (Figura 21, (c)) 4060 a 450°C decorada con NP Au dispersadas en agua-hexanol mostro una fotodegradación del 62.5% respecto al AM inicial. Está claro que la relación de las nanopartículas de oro con el tipo de mezcla de solventes tiene un impacto en el efecto fotocatalítico para la degradación del colorante, debido a su polaridad. Pero no todas las muestras se ven favorecidas, en general se aprecia

una disminución de la degradación del colorante comparado con las películas intrínsecas expuestas a la misma lámpara germicida.

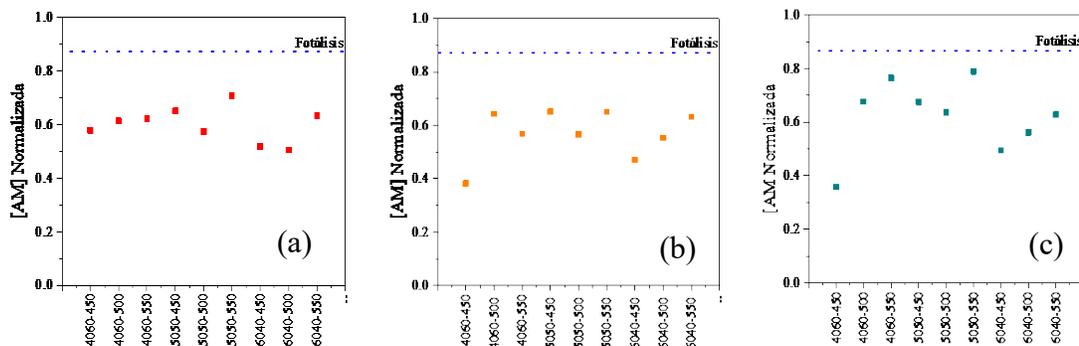


Figura 21. Fotodegradación de AM con lámpara germicida, usando películas delgadas de CdTiO_3 decoradas con nanopartículas de oro dispersadas en (a) agua, (b) agua-isopropanol y (c) agua-hexanol, para las tres composiciones y temperaturas de sinterizado.

6.4.2 Influencia del tiempo en fotodegradación

6.4.2.1 Películas intrínsecas

Se realizó el experimento de fotodegradación de AM con la muestra 4060 a 450°C de sinterizado, bajo las condiciones de exposición a lámpara germicida durante seis horas. En la Figura 22 (a) notamos que la disminución de la concentración del colorante es lineal con el paso del tiempo. En una hora se presentó una considerable reducción de la concentración, un 30 % en comparación de la concentración inicial ($2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$, el 100%). Para las seis horas se observa que se rebasa el 70 % de degradación del colorante. Como se esperaba, a mayor tiempo de exposición mayor degradación del colorante; lo interesante es ver como se mantiene una relación lineal de degradación con respecto del tiempo. La degradación no se llevo a más de seis horas para tener un remanente de colorante que permitiera medir su absorbancia.

6.4.2.2 Películas decoradas con nanopartículas de oro dispersadas en agua

También se realizó el experimento de fotodegradación de AM con la muestra 4060 a 450°C de sinterizado decorada con NP Au dispersadas en agua, bajo las condiciones de exposición a lámpara germicida durante seis horas. En la Figura 22 (b), se puede notar que la disminución de la concentración del colorante sigue una curva de decaimiento exponencial en función del tiempo. A pesar de que en la primera hora degrada un 25 % del colorante en comparación de la concentración inicial ($2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$, 100%), pasada ésta la fotodegradación se acelera de tal manera que a las dos horas rebasa el 50 % de la degradación del colorante. Para la hora seis obtenemos un 90 % de la degradación total del colorante, lo cual resulta en un aumento en la degradación del colorante, a diferencia de la película delgada sin decoración. Aquí notamos que existe una mejora en el material debido a las decoraciones con nanopartículas de oro.

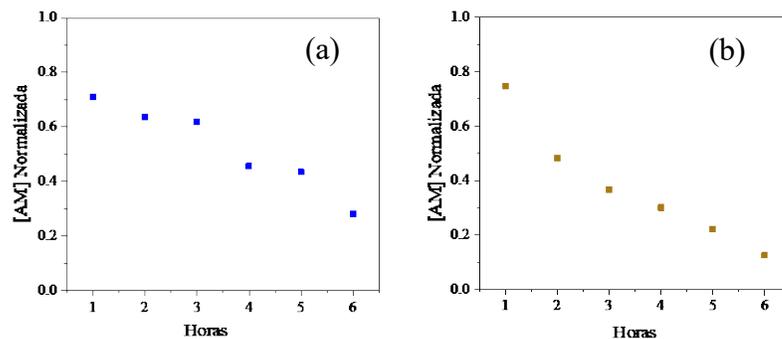


Figura 22. Fotodegradación de AM en función del tiempo con película delgada de CdTiO_3 y composición 4060 a 450°C de sinterizado, (a) película intrínseca y (b) película decorada con nanopartículas dispersadas en agua.

6.4.3 Fotodegradación de AM con luz solar

6.4.3.1 Películas decoradas con NP Au

Se realizaron pruebas experimentales con la película de composición 4060 a 450°C de sinterizado, decorada con NP Au. Las nanopartículas a su vez fueron dispersadas en agua, agua-isopropanol y agua-hexanol por separado. En la Figura 23, se observa la degradación de AM con película de concentración 4060 a 450 °C y decorada NP de Au dispersadas en agua. Se logró una fotodegradación del 63 % en comparación con la concentración inicial (2.0×10^{-5} M, 100%). Por otro lado, con la muestra de concentración 4060 a 450°C decorada con NP Au dispersadas en agua-isopropanol (al centro de la Figura 23), se alcanzó un 72% de degradación del colorante y finalmente la película delgada decorada con NP Au dispersadas en agua-hexanol (Figura 23, derecha) se logró un 74%. Aquí notamos el efecto activado con luz solar de resonancia plasmónica de las NP Au. La relación con el tipo de solvente utilizado para su crecimiento y deposición en la película delgada, lo cual representa un impacto positivo en la degradación del AM en exposición de tres horas a luz solar.

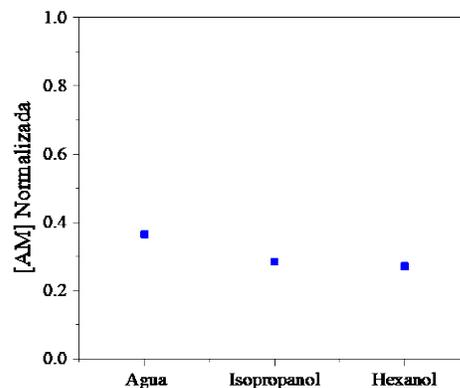


Figura 23. Fotodegradación de AM con luz solar y película de composición 4060 sinterizado a 450° C de sinterizado, decorada con NP Au dispersadas en agua, agua-isopropanol y agua-hexanol.

Con los tres tipos de lámparas, se logró degradar el AM. Con la lámpara germicida y la película de composición 6040 sinterizada a 550 °C, se logró una degradación del 80 % del colorante. Mientras que para una película de composición 4060 a 450 °C la degradación fue del 69 %. En los experimentos con lámparas de luz negra y fluorescente, se consiguieron un 30 % y 20 % de degradación del colorante respectivamente. Es decir, a medida que la luz incidente disminuía su capacidad energética, la degradación del colorante también disminuía.

Por otro lado, al decorar las películas delgadas de CdTiO₃ con NP Au dispersadas en los distintos solventes y exponerlas a radiación incidente de lámpara germicida, se mostraron fotodegradaciones del 50 % con películas de concentración 6040 a 500°C y NP Au dispersadas en agua. Con la película 4060 a 450°C y NP Au dispersadas en agua-isopropanol y agua-hexanol se consiguió poco más de un 60 % de la fotodegradación del colorante. Lo cual nos indicó una disminución en el efecto fotodegradante del material con las decoraciones de las NP Au. Esto probablemente se debe a una gran densidad y tamaño en de las NP sobre la superficie de la película, haciendo una obstrucción en la absorción de luz en el visible – IR.

Las pruebas realizadas con luz solar para la fotodegradación de AM se vieron favorecidas al decorar las películas 4060 a 450°C de sinterizado con NP Au dispersadas en los diferentes solventes. Se obtuvieron resultados con inntervalo de degradación del colorante de 60 % al 74 % de la concentración inicial. Este resultado nos permite asegurar que el material obtenido funciona de manera óptima para la fotodegradación del colorante con luz solar.

6.5 Pruebas de fotodegradación de tartrazina (TZ) con películas intrínsecas

Análogo a la degradación de AM, se elaboró una curva de calibración para la TZ a partir de la integración bajo la curva de los espectros de absorbancia y la concentración molar de los estándares, como que se muestran en la Figura 24.

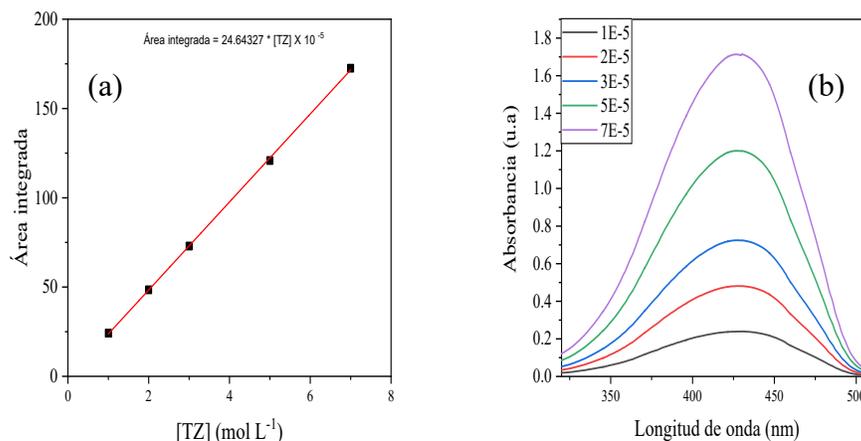


Figura 24. (a) Modelo lineal para la curva de calibración y (b) absorbancia vs longitud de onda de disoluciones de tartrazina.

En la Figura 25 se muestran los resultados de las pruebas de fotodegradación de TZ, con las películas de las tres composiciones, a las tres temperaturas de sinterizado y con los tres tipos de lámparas. Se observa un comportamiento análogo a la degradación de AM, ya que la lámpara que más favoreció la degradación de la TZ fue la germicida, seguida de la fluorescente y por último la de luz negra. Destaca la película 4060 a 450 °C con una degradación alrededor del 45 % con respecto a la concentración inicial del colorante (Figura 25 (a)). Se puede observar que, a pesar de ser un colorante complejo para degradar por las propiedades químicas de sus enlaces, se obtuvieron resultados prometedores con luz fluorescente llegando a degradar con las muestras 6040 a 500 °C y 550 °C alrededor de 40 % del colorante con respecto a la concentración inicial (Figura 25 (c)).

6.5.1 Influencia del tiempo en fotodegradación

6.5.1.1 Intrínsecas

En el experimento de fotodegradación de TZ con la película delgada de concentración 4060 a 450 °C de sinterizado, bajo las condiciones de exposición a lámpara germicida durante seis

horas, se muestra en la Figura 26 (a). La disminución de la concentración en función del tiempo sigue una curva lineal hasta la hora cuatro, alcanzando un máximo de degradación de un 46 % en comparación de la concentración inicial (7.0×10^{-5} M, 100%). Para las horas cinco y seis se nota que se detiene la degradación del colorante.

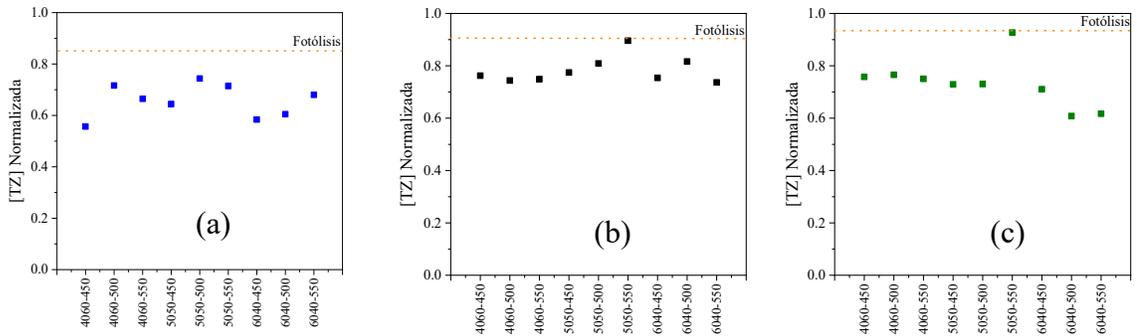


Figura 25. Fotodegradación de TZ a 3 horas de irradiación con: (a) lámpara germicida, (b) lámpara de luz negra y (c) lámpara fluorescente.

6.5.1.2 Decoradas con NP Au dispersadas en agua

El experimento de fotodegradación de TZ con película delgada de composición 4060 a 450° C de sinterizado, decoradas con NP Au dispersadas en agua, con exposición a lámpara germicida durante seis horas se presenta en la Figura 26 (b). Se puede notar que la disminución de la concentración se encuentra en un intervalo de 20 % a 30 %, a excepción de la tercera hora donde se rebasa un poco el 30 % de degradación del colorante.

6.5.2 Fotodegradación de tartrazina con luz solar

6.5.2.1 Películas decoradas con NP Au

Con los resultados previamente obtenidos, se escogió la muestra con composición 4060 a 450°C. Las caracterizaciones y pruebas de degradación anteriormente realizadas muestran

estadísticamente que esta película resulta ser más eficiente en la degradación de colorantes a nivel experimentación en laboratorio. Por lo que se hizo uso de dicha película decorada con NP Au para la experimentación con luz solar durante tres horas para la degradación de TZ.

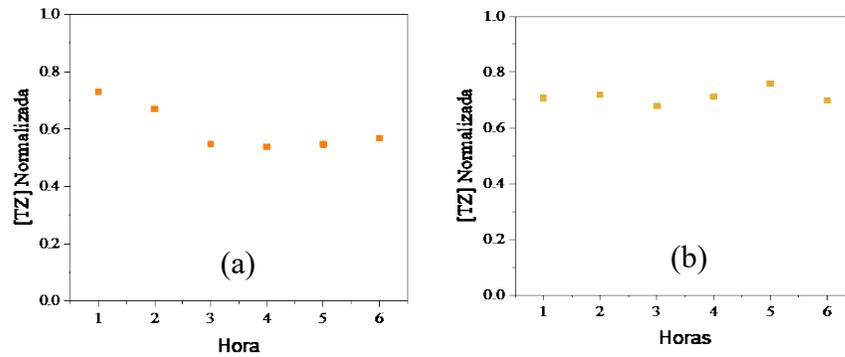


Figura 26. Fotodegradación de TZ en función del tiempo con película de composición 4060 a 450° C de sinterizado, (a) películas intrínsecas y (b) películas decoradas con NP Au dispersadas en agua.

Las películas fueron decoradas con NP dispersadas en agua (Figura 27, izquierda), agua-isopropanol (Figura 27, centro) y agua-hexanol (Figura 27, derecha) por separado. En la Figura 27 se observa la degradación de alrededor del 35 % con la película decorada con NP dispersadas en agua. Para la película con NP dispersadas en agua-isopropanol se logró degradar un 32.5 % del colorante. Y por último para la película con NP dispersadas en agua-hexanol la degradación estuvo alrededor del 35 %. Es claro que la presencia de las NP y del tipo de solvente utilizado para su dispersión en la película tienen un impacto positivo en el efecto fotocatalítico para la degradación del colorante.

Para el caso de fotodegradación de tartrazina con películas delgadas sin decoración, con lámpara germicida se obtuvieron resultados de hasta un 45 % en comparación con la concentración inicial de tartrazina (7.0×10^{-5} M). Con la lámpara fluorescente un 40 % y con

lámpara de luz negra cerca de un 30 %. A pesar de ser un colorante complejo para su fotodegradación por las propiedades químicas de sus enlaces, se obtuvieron resultados prometedores con luz fluorescente que es la menos energética.

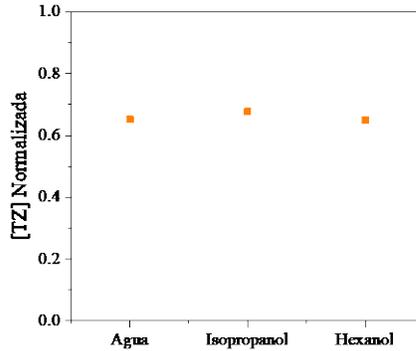


Figura 27. Fotodegradación con luz solar de TZ, decoradas con NP.Au

En el caso de la prueba de fotodegradación de TZ en función del tiempo con película delgada de composición 4060 a 450° C de sinterizado, decorada con NP Au dispersadas en agua y expuestas a seis horas a lámpara germicida, no hubo una mejora en la fotodegradación. En todo el intervalo de tiempo la degradación se mantuvo alrededor del 30 %.

En las pruebas de fotodegradación del colorante tartrazina con exposición de luz solar por tres horas con película delgada de composición 4060 a 450°C de sinterizado, decorada con NP Au dispersadas en agua, agua-isopropanol y agua-hexanol, mostraron una degradación del colorante en un intervalo de 30 % a 40 %. Resultado que no proporciona una mejora contundente en el material para la degradación de TZ en comparación con las películas intrínsecas.

6.6 Efectos de resonancia plasmónica y resonancia dieléctrica

En la Figura 28, se tienen las gráficas de transmisión (%) vs longitud de onda (nm) de las películas delgadas con composición 4060. Las líneas de color rojo, azul y verde representan a las temperaturas 450 °C, 500°C y 550°C de sinterizado, respectivamente. Nos atrevemos a decir que el material funciona en un intervalo de radiación desde los 200 nm de donde parte la luz germicida (UV) de las lámparas utilizadas, hasta los 750 nm que es donde alcanza la luz fluorescente a emitir (IR), abriendo así la posibilidad de la degradación del colorante con luz solar.

El efecto de resonancia de plasmón de superficie localizado para nanopartículas de oro (Au) con tamaños de entre 10 nm y 100 nm, normalmente tiene un máximo de absorción en un intervalo de 500 a 550 nm de longitud de onda en el espectro electromagnético. En la Figura 28 (a), las películas de composición 4060 a 500 °C y 550 °C, presentan un intervalo de absorción entre los 500 y 650 nm del 40 %. También podemos observar en dichas películas un desplazamiento de la banda de máxima absorción hacia el intervalo de 600 a 700 nm, comparado con el intervalo de máxima absorción de la película a 450°C de sinterizado que se ubica entre 375 y 425 nm, con un porcentaje de absorción de aproximadamente 40 %. Estos resultados son explicados gracias a la existencia de resonancia “dieléctrica” antes mencionada. La película a 450°C tiene una nanoestructuración en su superficie con un tamaño aproximado de 145 nm (ver caracterización SEM, Figura 32).

Las películas decoradas con NP Au (Figura 28 (b)) y composición 4060 a 500°C y 550°C de sinterizado presentan un 30 % de absorción en un intervalo de 500 a 650 nm de longitud de onda. Contrastando la absorción con la película de la misma composición pero a 450°C de sinterizado y decorada NP Au. Es evidente la atenuación de la transmisión en todo el espectro, presentando aproximadamente un 52 % de máxima absorción en un intervalo de 530 a 580 nm (Figura 28 (a)). Dicho resultado se traduce en la mejora de la capacidad de absorción de entre 300 a 1100 nm.

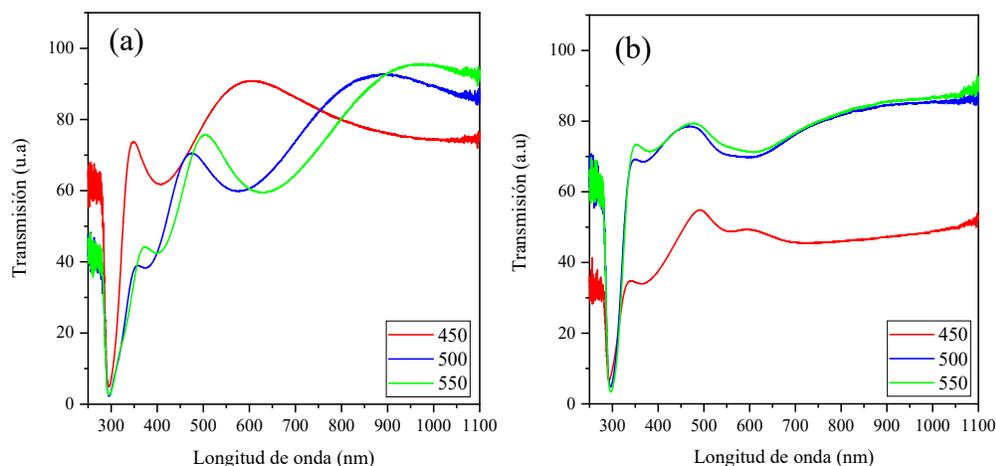


Figura 28. Gráficas de transmisión vs longitud de onda de películas con composición 4060 (a) intrínsecas y (b) con decoración de NP Au.

6.7 Pruebas de fotorreducción de CO₂ para obtención de metanol

6.7.1 Película intrínseca

En la realización de pruebas de fotorreducción de CO₂ para obtención de metanol, se destacó la película delgada de concentración 4060 a 450°C de sinterizado. En estos experimentos se utilizó lámpara fluorescente, que es la que más se asemeja a la luz solar. En las alícuotas a las tres y cinco horas (Figura 29, (a)), se ve una marcada diferencia con el paso del tiempo (horas). Hay una disminución del porcentaje en volumen de metanol sobre volumen de agua contenida en dichas alícuotas. A la tercera hora se obtuvo la máxima concentración de metanol con 3.1 % v/v (% v/v expresa el volumen de soluto por cada cien unidades de la disolución), mientras que en la hora cinco aproximadamente un 1.5 % v/v. Esta disminución en la concentración de metanol depende del factor intensidad de radiación incidente y su estabilización en tiempo y también de la velocidad de recombinación del par electrón-hueco.

6.7.2 Película decorada con nanopartículas de Au

Al obtener en la prueba de fotorreducción de CO_2 la máxima concentración de metanol con la película delgada de concentración 4060 a 450°C sin decorar; se tomó a esta misma como base pero decorada con NP Au y en los 3 medios de dispersión solventes (agua, agua-isopropanol y agua-hexanol). Obteniendo un máximo de concentración de metanol con la decorada en dispersión de agua en la hora tres de la prueba, como se puede apreciar en la Figura 29 (b).

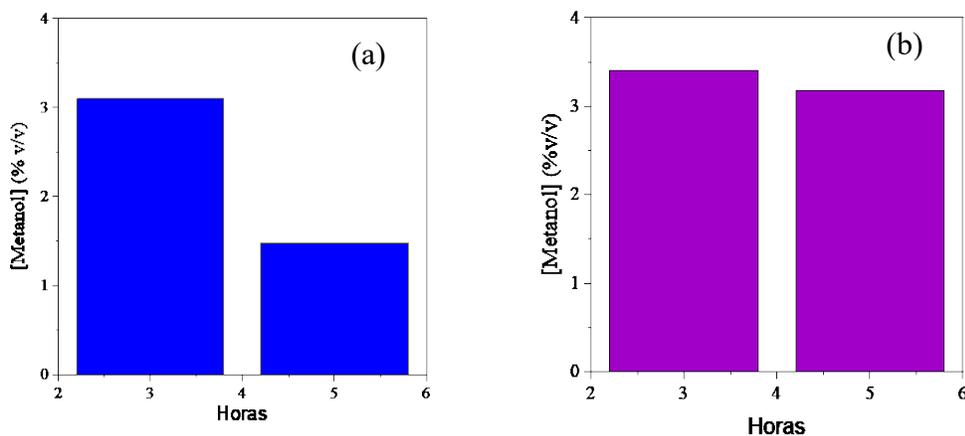


Figura 29. Gráficas metanol vs tiempo. Prueba de fotorreducción de CO_2 con película delgada de composición 4060 a 450°C , (a) intrínseca y (b) decorada con NP Au dispersadas en agua.

El máximo obtenido fue de 3.4 % v/v de concentración de metanol a tres horas de reacción. A pesar de haber una disminución en las composiciones de metanol con el paso del tiempo, de tres a cinco horas, la prueba indica que esta disminución es lenta y también se observa un aumento en dicha concentración en comparación con la película sin decorar.

En las pruebas de fotoreducción de CO_2 , se destacó un aumento en la concentración de metanol (% v/v) al utilizar la película de composición 4060 a 450°C de sinterizado, decorada con NP Au dispersadas en agua. Se observó un incremento en la producción de metanol en un tiempo de tres horas de la exposición del sistema con la luz fluorescente, en comparación de la película no decorada. También se notó una leve disminución de la concentración de metanol a la hora cinco, pero no demasiada como en el caso de la película sin decorar. Lo cual aportó un mejor rendimiento en el proceso de fotoreducción de CO_2 para la obtención de metanol.

6.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización SEM se seleccionaron las muestras sin decorar de composición 4060 a 450°C de sinterizado y la muestra de composición 6040 a 550°C de sinterizado. Además de la composición 4060 a 450°C de sinterizado decoradas con NP Au dispersadas en agua-isopropanol y la muestra 4060 a 450°C de sinterizado con NP Au dispersadas en agua-hexanol. En particular la muestra de composición 4060 a una temperatura de sinterizado de 450°C presentó un su espectro de UV-Vis una absorción en el intervalo visible (Figura 14). También los espectros de la caracterización Raman nos indican modos vibracionales correspondientes a fase ilmenita y posteriormente la caracterización de difracción de rayos X corrobora dicha información en Raman. Todas las muestras seleccionadas para SEM demostraron ser las más eficientes en pruebas preliminares de fotodegradación de colorantes y fotoreducción de CO_2 para obtención de metanol. Cabe mencionar que las aproximaciones de tamaños de grano o cristal se obtuvieron a través de la aplicación ImageJ.

6.8.1 Películas delgadas intrínsecas

6.8.1.1 Composición de 60 % at. Cd y 40 % at. Ti a 550°C

En las imágenes SEM de la película 6040 a 550°C de sinterizado (Figura 30), las partículas de CdTiO_3 se aglomeran en formas alargadas. Notamos una distribución homogénea a lo largo del sustrato (vidrio) que contiene a la película delgada. También es posible apreciar pequeños huecos o intersticios en donde existe ausencia de material debido al tipo de

crecimiento polimorfo. El tamaño de grano del material se obtuvo de aproximadamente 155 nm.

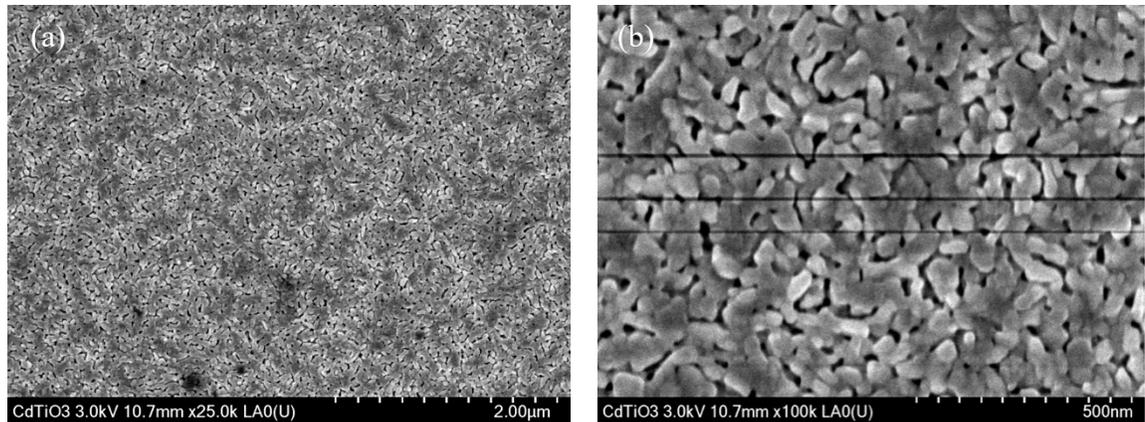


Figura 30. Imágenes SEM, muestra de composición 6040 a 550°C de sinterizado, sin decorar, (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.

6.8.1.2 Composición 40 % at. Cd y 60 % at. Ti a 450°C

En la Figura 31 se puede apreciar la morfología de la película 4060 a 450 °C. La película es homogénea con regiones en donde el material forma agregados alargados. En la imagen a la derecha a 100000 aumentos se puede apreciar la superficie mesoporosa (diámetros entre 2 y 50 nm), es decir contiene poros, lo cual puede ser un factor importante del material. Se ha visto en varios estudios reportados de fotodegradación de AM un incremento en dicho efecto, con el aumento de la porosidad (Ku et al., 2019).

6.8.2 Películas decoradas con nanopartículas de oro

6.8.2.1 Composición 40 % at. Cd - 60 % at. Ti a 450°C (NP Au, agua-isopropanol)

En la Figura 32 se muestran las imágenes SEM para esta película decorada. Se observa una morfología de la NP Au amorfa ≥ 100 nm en la mayor parte del área. En la Figura 32 (b), se

observan partículas más pequeñas de forma triangular ≈ 50 nm y finalmente se aprecian nanoesferas con un diámetro entre 10 nm y 25 nm. En algunos puntos de la película se aprecian cúmulos de nanopartículas con una ligera tendencia a una estructura triangular.

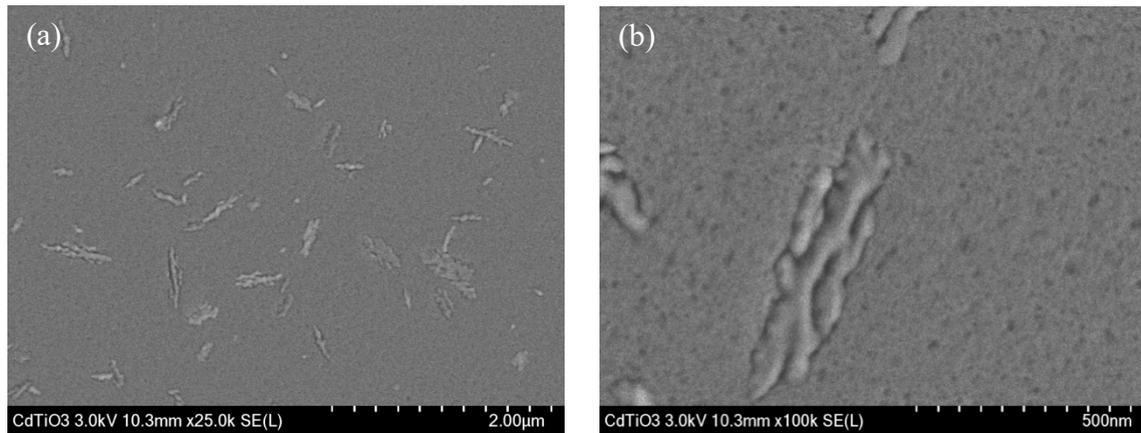


Figura 31. SEM de película sin decorar de composición 4060 a 450°C de sinterizado (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.

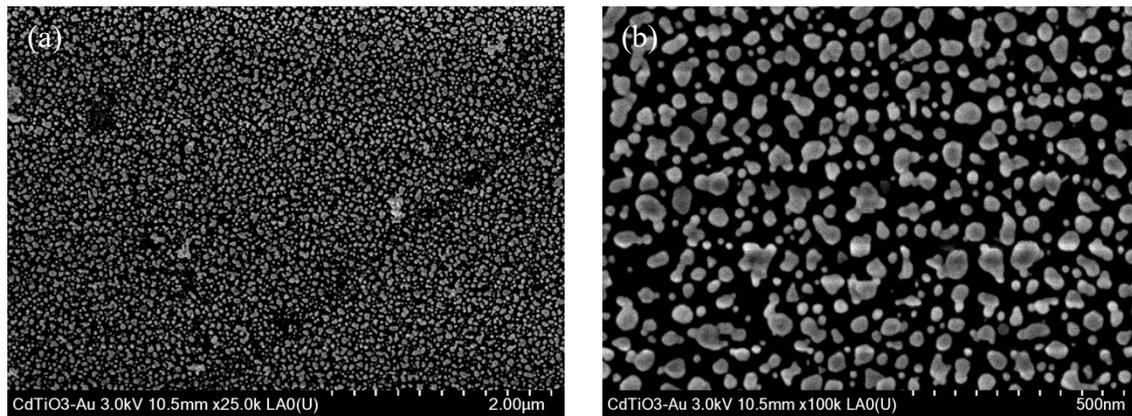


Figura 32. Imágenes SEM, película con composición 4060 a 450°C de sinterizado, decoradas con NP Au dispersadas en agua-isopropanol (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.

6.8.2.2 Composición de 40 % at. Cd y 60 % at. Ti a 450°C (NP Au, agua-hexanol)

En la Figura 36 se presentan las imágenes SEM de la muestra a 4060 a 450°C de sinterizado con decoración de NP Au dispersadas en agua-hexanol. La morfología de las NP es apreciablemente clara, tendiendo a la formación de rombos, triángulos y también crecimientos no completados de formas hexagonales. Aquí a diferencia de la anterior película con de NP Au dispersadas en agua-isopropanol, se aprecia un gran tamaño de NP Au de forma laminar (≤ 500 nm) y con orientaciones aleatorias en tres dimensiones.

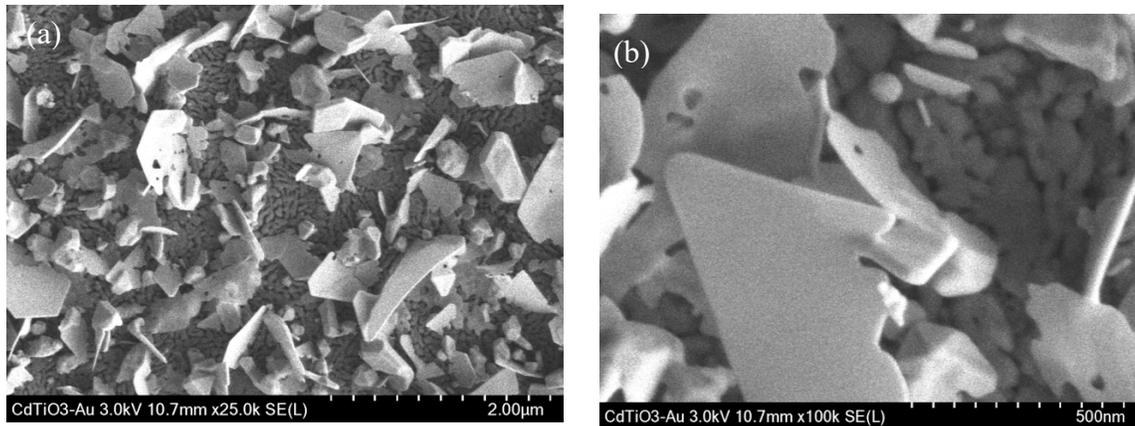


Figura 33. Imágenes SEM, muestra de composición 4060 a 450°C de sinterizado, decoradas con NP Au dispersadas en agua-hexanol (a) 25000 aumentos y (b) 100000 aumentos.

Con caracterización SEM se pudo constatar la morfología del material de manera polimorfa pero uniforme y homogénea a lo largo del sustrato en las películas intrínsecas de CdTiO₃. Mientras que las películas delgadas decoradas con NP Au dispersas en agua-isopropanol muestran las morfologías de las nanopartículas, su distribución y densidad contenidas en la superficie de la película delgada de CdTiO₃, de tal manera que encontramos estructuras de forma esférica y triángulos de tamaños que van desde los 10 nm hasta 100 nm. Para el caso

del decorado con NP Au dispersas en agua-hexanol, se encontraron crecimientos laminares de tipos triangular y hexagonal de tamaños considerables y otros más pequeños de morfología romboédrica. El análisis del tamaño de nanopartícula y su distribución en la superficie del material, se realizó con ImageJ. Sin embargo, las orientaciones en el espacio son aleatorias y en tres dimensiones, lo cual resulta complejo para que el programa realice de manera adecuada una distribución de densidad de partículas en el material y lo mismo sucede para calcular el tamaño de las nanopartículas.

7 CONCLUSIONES

Se sintetizaron películas delgadas de CdTiO_3 mediante técnica sol-gel a partir de mezclar volúmenes de soluciones precursoras de TiO_2 y CdO . Con la técnica de inmersión-remoción se recubrieron los sustratos y se sintetizaron tres composiciones; 40 % at. Cd – 60 % at. Ti, 50 % at. Cd – 50 % at. Ti y 60 % at. Cd – 40 % at. Ti, a temperaturas 450°C, 500°C y 550°C en cada una de ellas.

Con los espectros de absorción UV-Vis y aplicando el método de Tauc, se determinaron los anchos de banda prohibida de las películas para las tres composiciones y las tres temperaturas de sinterizado respectivamente, con valores que oscilan entre 3.83 a 4.03 eV. El espesor de las películas fue determinado mediante la técnica SEM.

Los valores de E_g o ancho de banda prohibida se acercan más al intervalo de luz ultravioleta, sin embargo las películas con composición 60/40 a 500 °C y 550°C de sinterizado presentaron actividad fotocatalítica en presencia de luz fluorescente, al obtener la mayor actividad fotodegradante del colorante azul de metileno, esto se atribuye a que la lámpara utilizada presenta aportes en la región del espectro electromagnético visible.

Por espectroscopía Raman se observaron los modos vibracionales del material CdTiO_3 para la fase ilmenita, de los cuales E_{g4} y A_{g4} se atribuyen a vibraciones de traslación de TiO_6 con respecto a Cd^{2+} . También se obtuvieron los modos A_{g2} y A_{g3} , los cuales son causados por flexiones simétricas O-Cd-O en la red del CdTiO_3 . Finalmente, E_{g1} y A_{g1} que representan modos de estiramiento de Ti-O. Se cotejaron los seis modos vibracionales reportados en literatura para fase ilmenita pura. No hay evidencia de TiO_2 en alguna de sus fases cristalinas.

Por técnica de difracción de rayos X se determinó que se encuentra presente la fase ilmenita pura, es decir solo se observaron planos de difracción característicos del CdTiO_3 sin la presencia de CdO o de TiO_2 .

A partir del método de Williamson-Hall y la medición del ancho a la mitad del plano de reflexión máximo (FWHM) de cada pico presente, se determinó el tamaño de cristalito y el

microestrés al que es sometida la red cristalina por efectos de tipo térmico y de tensiones por factores de desacople entre el material y el sustrato.

En las composiciones 40 % at. Cd – 60 % at. Ti y 50 % at. Cd – 50 % at. Ti a 500 °C se observan orientaciones preferenciales en el plano de difracción (110), presentando un aumento en el tamaño del cristal y microestrés de la red. Mientras que en la composición 60 % at. Cd – 40 % at. Ti a 500°C se asemejan al patrón de difracción de polvos y el microestrés disminuye conforme disminuye el tamaño de cristal.

Mediante la caracterización SEM se logro observar la superficie de las películas intrínsecas y con NP de Au. Dependiendo del medio de dispersión que se usó para depositarlas las NP en las películas la forma de éstas cambia. En agua-isopropanol a distribución de las nanopartículas es homogénea y de tamaños mayores o iguales a 100 nm en la mayor parte del área. Se observaron partículas de aproximadamente 50 nm de forma triangular y finalmente se aprecian nano-esferas con una longitud de entre 10 nm y 25 nm.

En agua-hexanol, las NP forman nanoestructuras triangulares y hexagonales, que en varias partículas no se llegan a completar. Se aprecian también estructuras laminares mayores o iguales a 500 nm y con orientaciones aleatorias en tres dimensiones.

En este trabajo se reportaron tamaños de NP Au entre 10 nm y 25 nm, dispersadas en agua-isopropanol, lo cual se aproxima al tamaño sugerido por otros autores.

La película intrínseca de composición 40 % at. Cd – 60 % at. Ti a 450°C de sinterizado, mostro el mayor rendimiento al degradar el 80 % del colorante azul de metileno con luz UV. Al decorar dicha película con NP Au dispersadas en agua-hexanol y exponer a luz solar demostró un óptimo desempeño fotocatalítico, obteniendo un 74 % de degradación del colorante azul de metileno.

La película delgada intrínseca de composición 40 % at. Cd – 60 % at. Ti a 450°C fue la película que presento la mayor eficiencia en la fotorreducción del CO₂ para la obtención de

metanol, con un 3.1% (v/v) con película intrínseca y un 3.4 % (v/v) con película decorada con NP Au.

En el caso del colorante tartrazina, las películas intrínsecas de composición 4060 a 450°C y composición 6040 a 500°C y 550°C mostraron una degradación de 45 % y 40 % respectivamente en comparación con la solución inicial. Lo cual indica el vector para la mejora del material.

Comprobamos y damos afirmación a la hipótesis propuesta de manera parcial, ya que el efecto HEI de los plasmones no se comprueba, ni tampoco una combinación con el efecto PIRET simultáneamente. Solamente podemos atribuir los resultados de efecto PIRET dada la resonancia plasmónica en las películas decoradas con nanopartículas de oro y a la resonancia dieléctrica en las películas sin decorar.

El CdTiO₃ nos da oportunidad de cerrar un ciclo con el elemento cadmio, ya que su toxicidad para el medio ambiente y seres vivos resulta altamente nociva para la salud. Aún se tiene un largo trabajo para desarrollar procesos como la fotodegradación y fotoreducción de contaminantes y convertirlos en aplicaciones a gran escala, contribuyendo de manera limpia y sostenible a la remediación del medioambiente.

Finalmente, cabe mencionar que gracias a la nanoestructuración del CdTiO₃ y el decorado de superficie con NP Au logrado en este trabajo, se obtiene una absorción UV-Vis-NIR que no solo posibilita aplicaciones fotocatalíticas, sino que puede integrarse a celdas solares entre otras aplicaciones.

8 REFERENCIAS

- Abeledo, M., Sánchez, P., de la Peña, M., Primo, C., & Paule Maribel Núñez, R. (2021). *El papel del hidrógeno en la transición energética*. www.fundacionrenovables.org
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 135–175). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Amir Arroyave-Rojas, J., Fernando Garces Giraldo, L., & Arango Ruíz, Á. (2015). *Degradación del colorante tartrazina mediante fotocatalisis heterogénea empleando lámpara de luz ultravioleta Degradation of dye for advanced oxidation processes View project*. <https://www.researchgate.net/publication/277038940>
- Bahloul, R., Sayouri, S., Limame, K., Mustapha Yahyaoui, M., Jaber, B., & Laanab, L. (2017). Temperature effect on the structural and the optical properties of sol gel CdTiO₃ nanopowders. *Journal of Ceramic Processing Research*, 18(4), 329–335.
- Bengt G. Svensson. (2013). Oxide Semiconductors Vol.88. *English Edition, Kindle Edition*.
- Bersani, D., Lottici, P. P., Canali, M., & Montenero, A. (1997a). Sol-Gel Preparation and Raman Characterization of CdTiO₃. In *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (Vol. 8). Kluwer Academic Publishers.
- Bersani, D., Lottici, P. P., Canali, M., & Montenero, A. (1997b). Sol-Gel Preparation and Raman Characterization of CdTiO₃. In *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (Vol. 8). Kluwer Academic Publishers.
- Betancourth, Diana. G., Fernando Gomez, José. C., Mosquera, Julio. C., & Tirado-Mejía, Liliana. (2010). Análisis por difracción de rayos X de rocas provenientes de región

esmeraldífera X-ray diffraction analysis on rocks from Emerald mining region. *Scientia et Technica Año XVI, 44*, 257–260.

C. Jeffrey Brinker, G. W. S. (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic Press*.

Camelino, S. O., Minchiotti, M., Bariles, R., Padilla, R. L., & Colazo, J. (2018). Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis. *Revista Materia, 23*(2). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0342>

Clauss, A. D., Nelsen, S. F., Phan, J., & Kantardjieff, K. A. (2008). The Incorporation of a Single-Crystal X-Ray Diffraction Experiment into the Undergraduate Physical Chemistry Laboratory. In *J. Chem. Educ* (Vol. 85, Issue 11). <http://revistas.pucp.edu.pe/quimica>

Corrales Ramírez, L. C., & Caycedo Lozano, L. (2020). Principios fisicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología Principios fisicoquímicos de los colorantes. *Nova, 18*(33). <https://doi.org/10.22490/24629448.3701>

Covadonga, V., Ana, M., M^a, I., De, S., & Susana, S. (2010). Técnicas básicas de Microbiología Observación de bacterias. *Reduca (Biología). Serie Microbiología, 3*(5), 15–38.

Dara Mateos Luque José Rafael Ruiz, L. (2000). *Análisis de pigmentos por espectroscopia Raman de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)*. Vaquerizo y Carrillo.

Domingo, C., & Santoro, G. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono Raman spectroscopy of carbon nanotubes. In *www.sedoptica.es Opt. Pura Apl* (Vol. 40, Issue 2). www.sedoptica.es.

- Fang, L., Chen, C., Sundaresan, A., Narayana, C., Ter-Oganessian, N., Pyatakov, A. P., Cao, S., Zhang, J., & Ren, W. (2021). The CdTiO₃/BaTiO₃ superlattice interface from first principles. *Nanoscale*, 13(18), 8506–8513. <https://doi.org/10.1039/d1nr00374g>
- Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. In *Comptes Rendus Chimie* (Vol. 9, Issues 5–6, pp. 750–760). <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- González Mancera, Guillermina., & Noguez Amaya, M. E. (2006). *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*. UNAM, Facultad de Química.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The Sol-Gel Process. In *Chem. Rev* (Vol. 90).
- Hesse, M. (2005). *Métodos espectroscópicos en química*.
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. In *Catalysts* (Vol. 3, Issue 1, pp. 189–218). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
- Juan Carlos Duran Álvarez, R. (2014). Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. *The Royal Society of Chemistry*.
- Jubu, P. R., Yam, F. K., Igba, V. M., & Beh, K. P. (2020). Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β -Ga₂O₃. *Journal of Solid-State Chemistry*, 290. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. In *Journal of*

Environmental Management (Vol. 219, pp. 189–207). Academic Press.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>

Kaur, R., & Pal, B. (2015). Physicochemical and catalytic properties of Au nanorods micro-assembled in solvents of varying dipole moment and refractive index. *Materials Research Bulletin*, 62, 11–18.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.012>

Kennedy, B. J., Zhou, Q., & Avdeev, M. (2011). The ferroelectric phase of CdTiO₃: A powder neutron diffraction study. *Journal of Solid-State Chemistry*, 184(11), 2987–2993. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.028>

Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>

Khurana, K., & Jaggi, N. (2021). Localized Surface Plasmonic Properties of Au and Ag Nanoparticles for Sensors: A Review. In *Plasmonics* (Vol. 16, Issue 4, pp. 981–999). Springer. <https://doi.org/10.1007/s11468-021-01381-1>

Ku, J. H., Kim, H. S., Cho, M. H., Ahn, J. Y., & Kim, S. H. (2019). Tuning the porosity of TiO₂ nanoparticles via surfactant-templated aerosol process for enhanced photocatalytic reactivity. *Chemical Physics Letters*, 715, 134–140.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.11.029>

Lin, L., Zhong, Q., Zheng, Y., Cheng, Y., Qi, R., & Huang, R. (2021). Size effect of Au nanoparticles in Au-TiO_{2-x} photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 770 (December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138457>

M. Kharkwal, S. U. R. N. (2012). Synthesis and optical properties of pure CdTiO₃ and Ni²⁺ and Zn²⁺ ion substituted CdTiO₃ obtained by a novel precursor route. *Indian and Journal of Chemistry*.

- M. Lanki, A. N. S. M. H. F. and E. R. A. A. (2016). Application of lower temperature for crystallization of PbTiO₃ nanopowders by the Sol-gel method. *Journal of Ceramic Processing Research*.
- Mäntele, W., & Deniz, E. (2017). UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. In *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Vol. 173, pp. 965–968). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>
- Marco Antonio Uscanga Olea, J. de J. P. B. A. X. M. P. (2021). Nanometric and surface properties of semiconductors correlated to photocatalysis and photoelectrocatalysis applied to organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Martha Eloísa Aparicio Ceja, G. G. C. Arizaga. (2021). Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias . *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*.
- Mayén-Hernández, S. A., Santos-Cruz, J., Torres-Delgado, G., Castanedo-Pérez, R., Márquez-Marín, J., Mendoza-Alvarez, J. G., & Zelaya-Angel, O. (2006b). CdTiO₃ thin films prepared by sol-gel method using a simpler route. *Surface and Coatings Technology*, 200(11), 3567–3572. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.024>
- Mayerhöfer, T. G., Pipa, A. v., & Popp, J. (2019). Beer's Law-Why Integrated Absorbance Depends Linearly on Concentration. *ChemPhysChem*, 20(21), 2748–2753. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900787>
- Mohammadi, M. R., & Fray, D. J. (2009). Low-temperature perovskite-type cadmium titanate thin films derived from a simple particulate sol-gel process. *Acta Materialia*, 57(4), 1049–1059. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.10.040>
- Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., & Fujishima, A. (2012). Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: new materials and recent applications. In *Electrochimica*

Acta (Vol. 84, pp. 103–111). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.035>

Neacșu, I. A., Nicoară, A. I., Vasile, O. R., & Vasile, B. Ș. (2016). Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. In *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering: Applications of Nanobiomaterials* (pp. 271–295). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2>

Niu, B., Wang, X., Wu, K., He, X., & Zhang, R. (2018). Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology. In *Materials* (Vol. 11, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma11101910>

Ramchiary, A. (2020). Metal-oxide semiconductor photocatalysts for the degradation of organic contaminants. In *Handbook of Smart Photocatalytic Materials* (pp. 23–38). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819049-4.00006-4>

Ruden, A., Restrepo, J. S., Muñoz, M., González, J. M., Neira, A., & Sequeda, F. (2009). EFECTO DEL FLUJO DE NITRÓGENO EN LA ESTRUCTURA, ORIENTACIÓN PREFERENCIAL Y ANÁLISIS DFT DE ZrN DEPOSITADO POR PULVERIZACIÓN MAGNETRÓNICA REACTIVA. In *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (Vol. 1, Issue 3). www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Spadaro, L., Arena, F., & Palella, A. (2018). Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂, the New Challenge in the Solar Energy Exploitation. In *Methanol: Science and Engineering* (pp. 429–472). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00016-9>

Sun, J., Wang, H., Zhang, Y., Zheng, Y., Xu, Z., & Liu, R. (2014). Structure and luminescent properties of electrodeposited Eu³⁺ doped CaF₂ thin films. *Thin Solid Films*, 562, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.019>

- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). J. TAUC et al.: Optical Properties and Electronic Structure of Ge Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. In *phys. stat. sol* (Vol. 15).
- Tavakoli-Azar, T., Mahjoub, A. R., Sadjadi, M. S., Farhadyar, N., & Hossaini Sadr, M. (2020a). The effect of temperature on the formation of CdTiO₃ structures for enhancing photocatalytic property. *Tavakoli-Azar, Tayebah Mahjoub, Ali Reza Sadjadi, Mirabdullah Seyed Farhadyar, Nazanin Hossaini Sadr, Moayad Chemical Physics Letters*, 755(May), 137779. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137779>
- Tavakoli-Azar, T., Mahjoub, A. R., Sadjadi, M. S., Farhadyar, N., & Hossaini Sadr, M. (2020b). The effect of temperature on the formation of CdTiO₃ structures for enhancing photocatalytic property. *Chemical Physics Letters*, 755. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137779>
- Valenti, M., Jonsson, M. P., Biskos, G., Schmidt-Ott, A., & Smith, W. A. (2016). Plasmonic nanoparticle-semiconductor composites for efficient solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(46), 17891–17912. <https://doi.org/10.1039/c6ta06405a>
- Veiga, S., Romero, M., Faccio, R., Segobia, D., Duarte, H., Apesteguía, C., & Bussi, J. (2019). Hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores de níquel para la producción de gas natural renovable. *II CONGRESO DE AGUA, AMBIENTE Y ENERGIA*.
- Veziroglu, S., Obermann, A. L., Ullrich, M., Hussain, M., Kamp, M., Kienle, L., Leißner, T., Rubahn, H. G., Polonskyi, O., Strunskus, T., Fiutowski, J., Es-Souni, M., Adam, J., Faupel, F., & Aktas, O. C. (2020). Photodeposition of Au Nanoclusters for Enhanced Photocatalytic Dye Degradation over TiO₂ Thin Film. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(13), 14983–14992. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18817>

- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V. D. (2019). Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles* (pp. 7–27). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X>
- Wheeler, A., Teja Tirumala, R. A., Gyawali, S., Sooriyagoda, R., Bhardwaj Ramakrishnan, S., Mohammadparast, F., Tan, S., Kaan Kalkan, A., Bristow, A. D., & Andiappan, M. (n.d.). (2022). *Dielectric Mie Resonance-Enhanced Photocatalysis on Cuprous Oxide Nanostructures*.
- Wu, J. C. S., & Lin, H. M. (2005). Photo reduction of CO₂ to methanol via TiO₂ photocatalyst. *International Journal of Photoenergy*, 7(3), 115–119. <https://doi.org/10.1155/S1110662X05000176>
- Wu, N. (2018). Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: A review. In *Nanoscale* (Vol. 10, Issue 6, pp. 2679–2696). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7nr08487k>
- Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. In *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (Vol. 12). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>