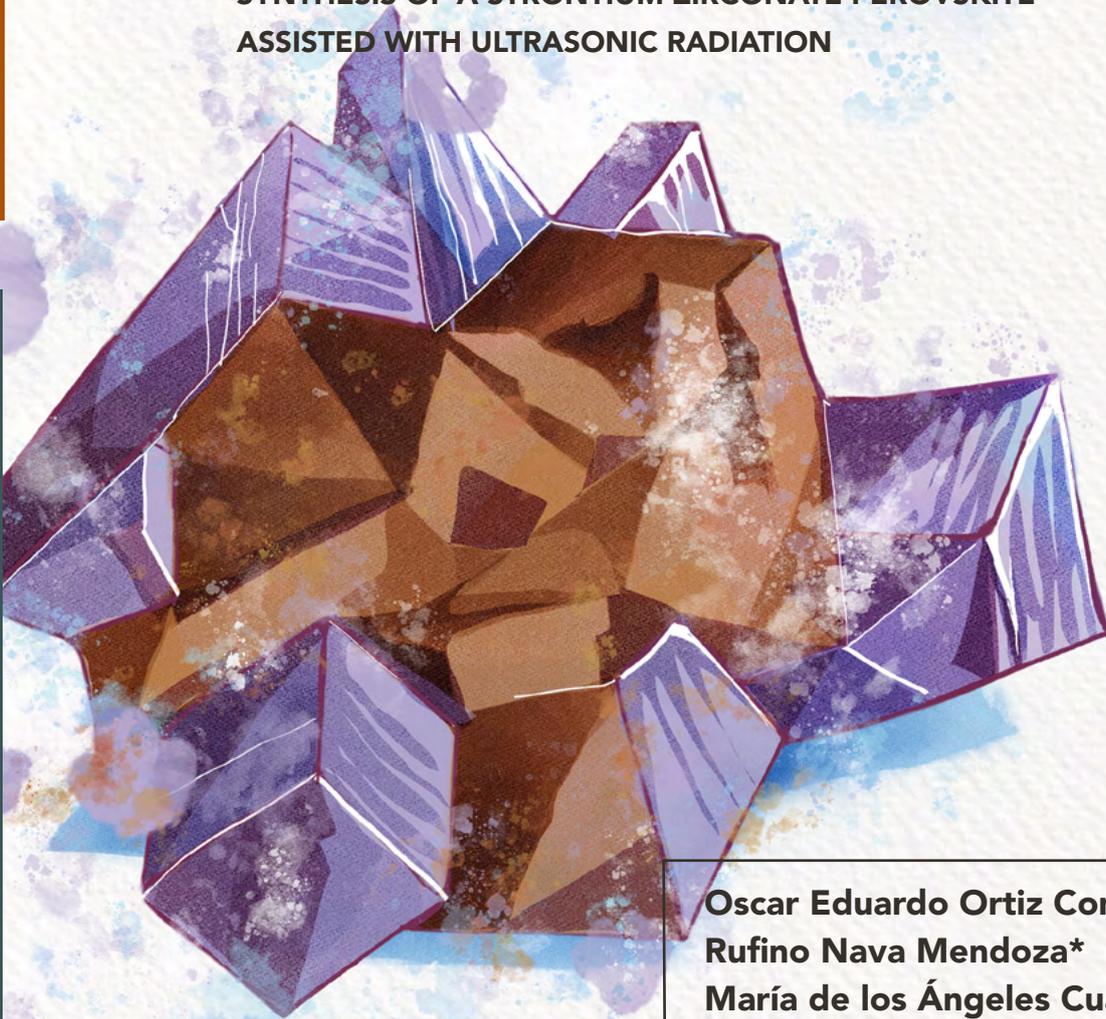


# SÍNTESIS DE UNA PEROVSKITA DE ZIRCONATO DE ESTRONCIO ASISTIDA CON RADIACIÓN ULTRASÓNICA

SYNTHESIS OF A STRONTIUM ZIRCONATE PEROVSKITE  
ASSISTED WITH ULTRASONIC RADIATION



**Oscar Eduardo Ortiz Contreras**  
**Rufino Nava Mendoza\***  
**María de los Ángeles Cuán Hernández**  
**Ricardo Antonio Escalona Villalpando**  
**Alejandra Martínez Lázaro**

Universidad Autónoma de Querétaro,  
Santiago de Querétaro, México

\*rufino@uaq.mx

# Resumen

Las perovskitas basadas en zirconatos son materiales de gran potencial en el campo de la fotocatalisis debido a sus magnas propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas. Empero, su eficiencia aún está lejos de ser óptima debido a la falta de fotorrespuesta a la luz visible y al gran porcentaje de recombinación de portadores de carga, lo que acaece en un bajo rendimiento en la reacción de evolución del hidrógeno. Como resultado, se sintetizaron materiales tipo perovskita de zirconato de estroncio dopados con cobre y con asistencia de radiación ultrasónica "mediante el método sol-gel" para examinar la factibilidad de su aplicación en la reducción de hidrógeno. Las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y electroquímicas fueron evaluadas a través de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), y caracterización electroquímica. Los resultados develaron que el  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  SO es ideal para la aplicación del HER, el cobre y el uso de radiación ultrasónica generan cambios favorables en los parámetros de red, tipo de brecha energética del semiconductor (indirecta a directa), porcentaje de absorción de materiales, potencial de reducción y densidad de corriente del catalizador.

**Palabras clave:** combustible solar, fotocatalisis, perovskita, semiconductor, sonoquímica.



# Abstract

Zirconate-based perovskites are materials with great potential in the field of photocatalysis due to their excellent electronic, optical, and catalytic properties. The absence of photoresponse to visible light and high percentage of charge carrier recombination make it far from optimal, leading to low yields in reactions like the hydrogen evolution one. Strontium zirconate perovskite-type materials, doped with copper and assisted by ultrasonic radiation were synthesized by the sol-gel method, for their possible application in hydrogen reduction. The structural, electronic, optical, and electrochemical properties were evaluated through X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and electrochemical characterization. The results strongly suggested that the best candidate for the application in HER is  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  SO, since both copper and the application of ultrasonic radiation generate changes in lattice parameters, type of band gap semiconductor (from indirect to direct), light absorption percentage, and finally, the reduction potential and current density of the catalyst.

**Keywords:** solar fuels, photocatalysis, perovskite, semiconductor, sonochemistry.



## Introducción

Durante los últimos dos siglos, la abrumadora demanda del consumo energético ha condenado al planeta a una crisis climática. En las últimas décadas, aproximadamente el 75 % de las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y otros gases de efecto invernadero son provocadas por el hombre a través de la quema de combustibles fósiles [1], en la actualidad la participación de estos materiales representa más del 80 % de la matriz energética. En consecuencia, uno de los desafíos más urgentes de la sociedad es sustituir estos combustibles por fuentes alternativas que contribuyan a atenuar el cambio climático [1], [2].

La generación de energía mediante fotocatalizadores es una tendencia emergente y se considera una estrategia prometedora para satisfacer la creciente demanda mundial [3]. Los fotocatalizadores son principalmente materiales semiconductores que absorben fotones de la radiación electromagnética proveniente de la luz de acuerdo con su energía de banda prohibida ( $E_g$ ) [4]. Cuando la energía de un fotón es mayor que  $E_g$  en el fotocatalizador, un electrón ( $e^-$ ) se excitará de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un hueco ( $h^+$ ) en la BV del catalizador (Figura 1).

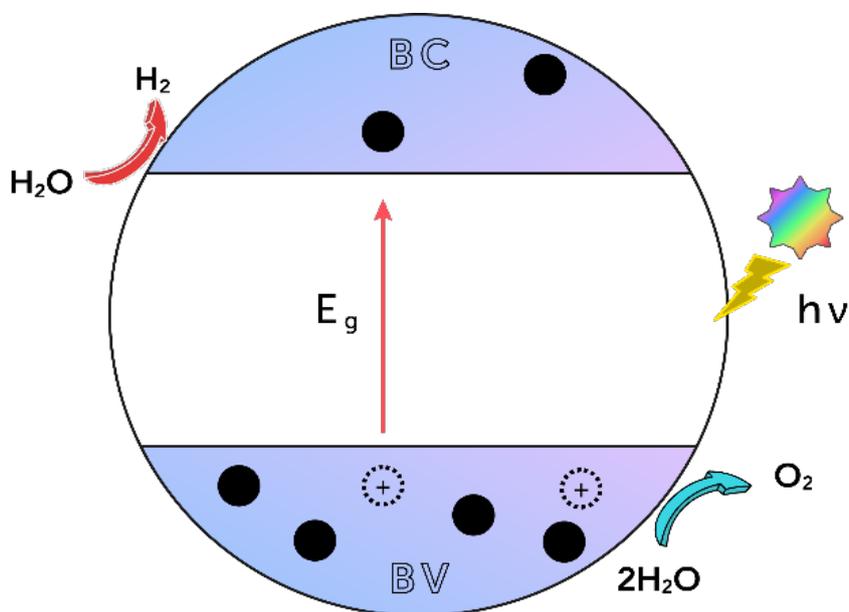


FIGURA 1. Diagrama esquemático de energía de un sistema de fotoexcitación. Adaptado de [5].

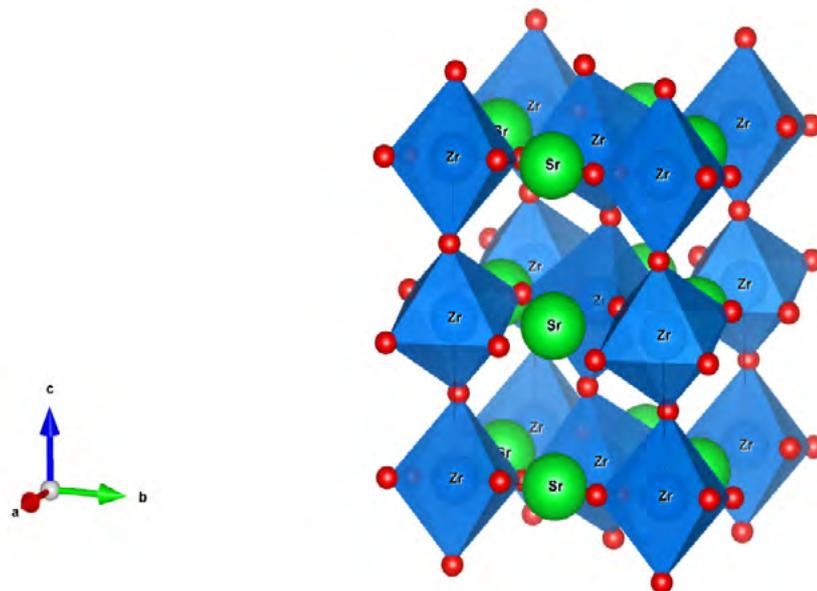
Si los portadores de carga fotoinducidos presentan suficiente actividad, se pueden generar especies químicas [5] utilizables para procesos de oxidación-reducción (fotólisis de la molécula de agua y fotorreducción de  $\text{CO}_2$ ) aplicados a la síntesis de combustibles solares (hidrógeno, metanol) [1], [6]. Dentro del amplio espectro de materiales fotocatalizadores, los de tipo perovskita han llamado la atención durante la última década debido a sus

propiedades ópticas únicas [7]. Las perovskitas se caracterizan por su fórmula  $ABX_3$ , donde A y B son cationes, mientras que X es un anión. Cuando los aniones de esta estructura cristalina se conforman por átomos de oxígeno, se tienen compuestos del tipo  $ABO_3$ , donde A es un alcalinotérreo o un lantánido, y B es un metal de transición [7]. Un ejemplo de estos son los zirconatos ( $AZrO_3$ ), conocidos por sus propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y fotocatalíticas [8].

En fotocatalisis, la producción de  $H_2$  empleando  $AZrO_3$  permanece baja debido a su limitada absorción de luz ( $E_G > 4$  eV) asociada a su escasa generación de portadores de carga [8]. En ese sentido, se requieren estrategias para mejorar la absorción de fotones y aumentar la producción de  $H_2$ . Una forma de avanzar es producir un semiconductor por medio de un desplazamiento catiónico ( $A = Ba, Ca, Sr$ ) en  $AZrO_3$ . Al introducir estroncio (Sr) en un zirconato se produce  $SrZrO_3$  y se genera una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$  (Figura 2). El compuesto resultante demuestra un gran potencial como material dieléctrico, luminiscente, refractario, catalítico, fotoactivo y conductor protónico a alta temperatura [8], [9].

Debido a que la fotólisis de agua con este tipo de materiales requiere radiación electromagnética de alta energía ( $\lambda < 400$  nm) es menester modificar la estructura electrónica del material y con ello mejorar el rendimiento de la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés). Una de las rutas para realizar dicha modificación es la incorporación de metales abundantes de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [10].

FIGURA 2. Ilustración de la estructura cristalina ortorrómbica tipo perovskita del  $SrZrO_3$ . Los sólidos de color verde representan los átomos de Sr; los de color azul simulan cationes de Zr; los de color rojo simbolizan aniones de oxígeno. Los poliedros corresponden a la estructura octaédrica  $BX_6$  característica de los materiales tipo perovskita.





Se ha demostrado que diversos dopajes metálicos permiten capturar y liberar rápidamente portadores de carga fotogenerados, extender la vida útil de pares electrón-hueco, generar vacancias de oxígeno y especies  $Zr^{3+}$ , optimizar la absorción de luz y reducir la cantidad de energía necesaria para promover electrones; de este modo, se obtienen materiales fotocatalizadores comparables con los basados en metales nobles. No obstante, a la fecha es desconocida la influencia de este tipo de dopantes en zirconatos tipo perovskita para la producción de combustibles solares. Adicionalmente, debe considerarse la morfología del material, ya que de ella depende el área superficial específica, defectos con electrones o huecos adicionales, modificación en los sitios activos, así como de los potenciales de BV y BC.

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto del cobre a baja concentración como dopante en la síntesis, sobre las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales del fotocatalizador tipo perovskita basado en zirconato de estroncio. Asimismo, se busca observar el efecto de la radiación ultrasónica de baja frecuencia aplicada durante la síntesis de este tipo de materiales en su morfología y propiedades, para evaluar su potencial en el rendimiento de la HER.

## Materiales y métodos

### Síntesis de la perovskita

La perovskita de zirconato de estroncio ( $SrZrO_3$ ) fue sintetizada a través de un proceso sol-gel a partir de una solución de propóxido de zirconio [IV] (70 % en peso en 1-propanol, Merck) disuelta en etilenglicol (99.8 %, Merck). En una síntesis típica, la solución de propóxido se disuelve en un volumen de etilenglicol en condiciones estándar bajo agitación vigorosa durante 60 minutos. Posteriormente se adiciona una cantidad de nitrato de estroncio (99 %, Merck) y se deja reaccionar para homogeneizar los cationes  $Sr^{2+}$ . A continuación, se agrega ácido cítrico (99 %, Merck) como agente complejante, y la mezcla se mantiene en agitación a 120 °C a lo largo de 24 horas. Una vez cumplido el plazo, la solución obtenida es esterificada a 130 °C durante 24 horas. Después de la formación del gel de Sr-Zr-O se lleva a cabo una primera etapa de calcinado a 450 °C por 8 horas, y finalmente se procede a una segunda etapa a 650 °C por 8 horas.

...La generación de energía mediante fotocatalizadores es una tendencia emergente y se considera una estrategia prometedora para satisfacer la creciente demanda mundial. Las perovskitas basadas en zirconatos son materiales de gran potencial en el campo de la fotocatalisis debido a sus magnas propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas.



## Síntesis de la perovskita modificada

La obtención de la perovskita de  $\text{SrZrO}_3$  dopada con cobre se realizó por el método sol-gel descrito anteriormente, al cual se adicionó una dosis de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99 %, Merck) y  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , para obtener una perovskita con un dopado teórico estequiométrico del 3 % de Cu ( $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$ ). A su vez, la adición del ultrasonido de baja frecuencia (26 kHz) se realizó después de dejar la solución a 120 °C por 24 horas y antes de la esterificación a 130 °C. Para tal fin se implementó un sonotrodo modelo UP200HT de la marca Hiel-scher a 50 % de amplitud, con un pulso 1:0 durante 30 minutos.

## Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X por polvos se realizaron empleando un voltaje de 20 kV y una radiación  $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ . Las mediciones se efectuaron en el rango 20-80° de  $2\theta$  (ángulos convencionales) en un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker.

## Caracterización óptica

Las propiedades ópticas fueron analizadas a través de los espectros de reflectancia difusa en un rango de 200-800 nm a temperatura ambiente con un espectrómetro Cary 5000 de la marca Varian.

## Caracterización fotoelectroquímica

Las distintas mediciones fotoelectroquímicas se realizaron en una celda de cuarzo de tres electrodos conectada a un potenciostato vSP de la marca Biologic. Se utilizó un contraelectrodo de platino y un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como referencia. El electrodo de trabajo se fabricó depositando 20  $\mu\text{l}$  de una tinta del catalizador sobre una terminal de carbono vítreo de 0.071  $\text{cm}^2$  y se dejó secar a temperatura ambiente durante diez minutos. Para la preparación de la tinta se suspendió una cantidad del catalizador en 8 % volumen de una solución de Nafion® 117 (5 %, Merck) e isopropanol (99.5 %, Merck). Se dispuso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito en solución a 0.5 M.



# Resultados y discusión

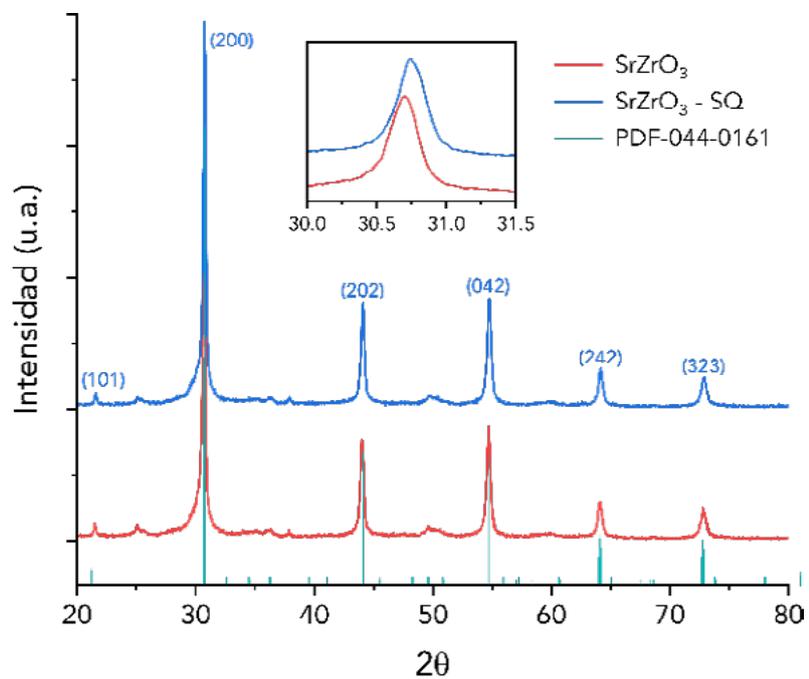
## Difracción de rayos X a ángulos convencionales

**TABLA 1.** Parámetros de red experimentales empleados en la difracción de rayos X para szo y szo sq.

	A	B	C
szo	5.82 Å	8.22 Å	5.79 Å
szo sq	5.81 Å	8.21 Å	5.78 Å

Los patrones de difracción obtenidos de las perovskitas de SrZrO<sub>3</sub> (szo) y SrZrO<sub>3</sub> sq (szo sq) (Figura 3) muestran una alta cristalinidad y fase única cristalina, ortorrómbica, con los parámetros de red experimentales mostrados en la Tabla 1:

**FIGURA 3.** Patrones de difracción de las perovskitas SrZrO<sub>3</sub> (rojo) y SrZrO<sub>3</sub> asistida con ultrasonido (azul) a ángulos convencionales.



Los patrones de difracción muestran las reflexiones características en  $2\theta$  en  $21.26^\circ$ ,  $30.79^\circ$ ,  $44.07^\circ$ ,  $54.78^\circ$ ,  $64.12^\circ$  y  $72.76^\circ$  (PDF-044-0161) correspondientes a los planos (101), (200), (202), (042), (242) y (323). El tamaño de cristalito fue calculado por medio del modelo de deformación uniforme (UDM) de Williamson-Hall (W-H) [11] descrito en la ecuación siguiente:

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

Donde:

$\beta_{(hkl)}$  es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de las reflexiones de Bragg (radianes);

**TABLA 2.** Tamaños de cristalito y valores de microesfuerzo para las muestras de *szo* y *szo sq*.

	TAMAÑO DE CRISTALITO	MICROESFUERZO
<i>szo</i>	46.71 nm	$1.12 \times 10^{-3}$
<i>szo sq</i>	51.35 nm	$1.34 \times 10^{-3}$

$\theta$  es el ángulo de la posición de las reflexiones (radianes);

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X;

$k$  es la constante de Scherrer (0.89);

$\varepsilon$  es el microesfuerzo;

$D$  es el tamaño del cristalito.

A partir del modelo anterior se registraron los tamaños de cristalito reportados en la Tabla 2:

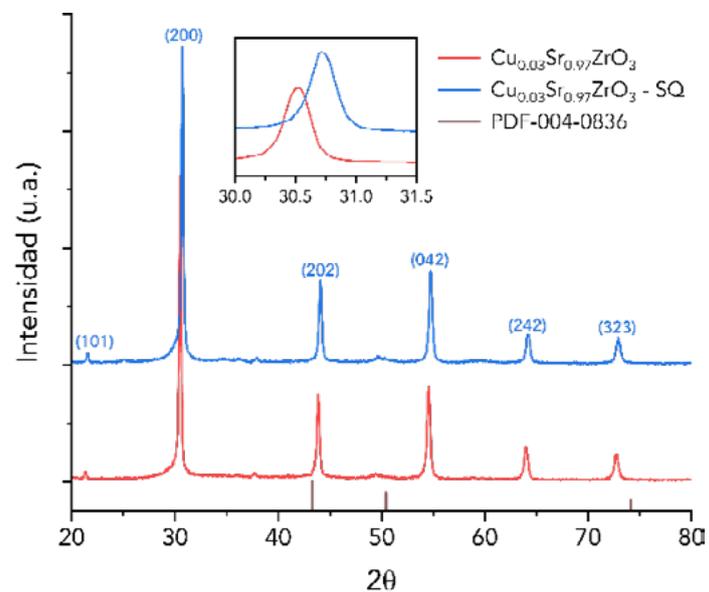
**TABLA 3.** Parámetros de red experimentales empleados en la difracción de rayos X para *Cuszo* y *Cuszo sq*.

	a	b	c
<i>Cuszo</i>	5.84 Å	8.23 Å	5.82 Å
<i>Cuszo sq</i>	5.81 Å	8.20 Å	5.79 Å

Al aplicar la radiación ultrasónica aumenta tanto el tamaño del cristalito como el microesfuerzo de compresión, a su vez se genera un desplazamiento hacia la derecha (Figura 3). Tales incrementos sugieren que la radiación ultrasónica aplicada provee la energía necesaria para unir cristalitas de menor tamaño. Lo anterior se refleja en la disminución de los parámetros de la red del cristal como un esfuerzo de compresión debido a un óptimo empaquetamiento de los átomos.

En cuanto al dopaje con cobre, los patrones de difracción de las perovskitas de  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  (*Cuszo*) y  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  asistida con ultrasonido (*Cuszo sq*) (Figura 4) conservan la calidad cristalina y fase ortorrómbica de la perovskita *szo*. Los parámetros de red experimentales correspondientes se muestran en la Tabla 3.

**FIGURA 4.** Patrones de difracción de las perovskitas  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  (rojo) y  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  asistida con ultrasonido (azul) a ángulos convencionales.





**TABLA 4.** Tamaños de cristalito y valores de microesfuerzo para las muestras de Cuzso y Cuzso sq.

	TAMAÑO DE CRISTALITO	MICROESFUERZO
Cuzso	70.29 nm	$1.61 \times 10^{-3}$
Cuzso sq	58.86 nm	$1.29 \times 10^{-3}$

Los patrones de difracción para las perovskitas con cobre no muestran las reflexiones características en  $2\theta$  en  $43.29^\circ$ ,  $50.43^\circ$  y  $74.13^\circ$  (PDF-004-0836) correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de la estructura FCC del cobre. La falta de reflexiones se atribuye a la baja concentración teórica del dopado de cobre (3 %). De acuerdo con la Figura 4, existe un desplazamiento hacia la derecha derivado de la incorporación y la asistencia del ultrasonido. Al aplicar el modelo W-H se obtuvieron tamaños de cristalito de 70.29 y 58.86 nm con microesfuerzos de  $1.61 \times 10^{-3}$  y  $1.29 \times 10^{-3}$  para Cuzso y Cuzso sq (Tabla 4).

Al incorporar el cobre se advierte un incremento en los parámetros de red, y por consiguiente del volumen de la celda, a pesar de que el átomo del mismo presente un menor tamaño en comparación con el átomo de estroncio. Es posible que el cobre se encuentre en forma de impurezas intersticiales que aumentan el volumen de celda y al mismo tiempo los esfuerzos de compresión; en consecuencia, su señal se desplaza a la derecha con respecto al material sin dopar.

En contraste, al aplicar la radiación ultrasónica se disminuye el tamaño de cristalito, y se mantienen los parámetros de red de la perovskita pura. Asimismo, se proporciona energía suficiente al cristal para que los átomos de Cu se acomoden en la estructura cristalina, aumentando el empaquetamiento. Igualmente, hay desplazamiento en el ángulo de reflexión, pero disminución del volumen de la celda.

### Espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa uv-vis de los catalizadores puros en polvo se presentan en la Figura 5. Estos materiales exhiben una banda de reflectancia en el rango uv ( $\lambda < 400$  nm), que se atribuyen a los orbitales 3d del Zr y su amplia brecha energética ( $E_g$ ).

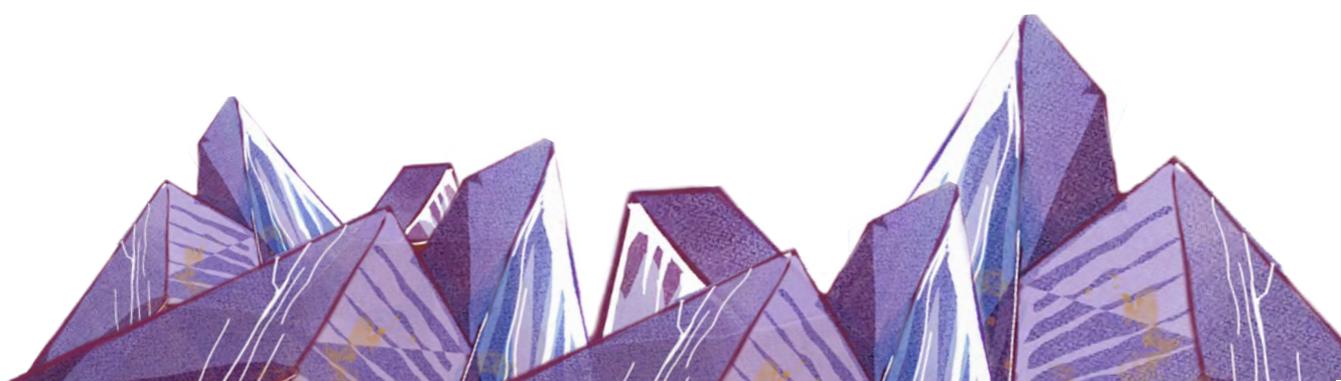
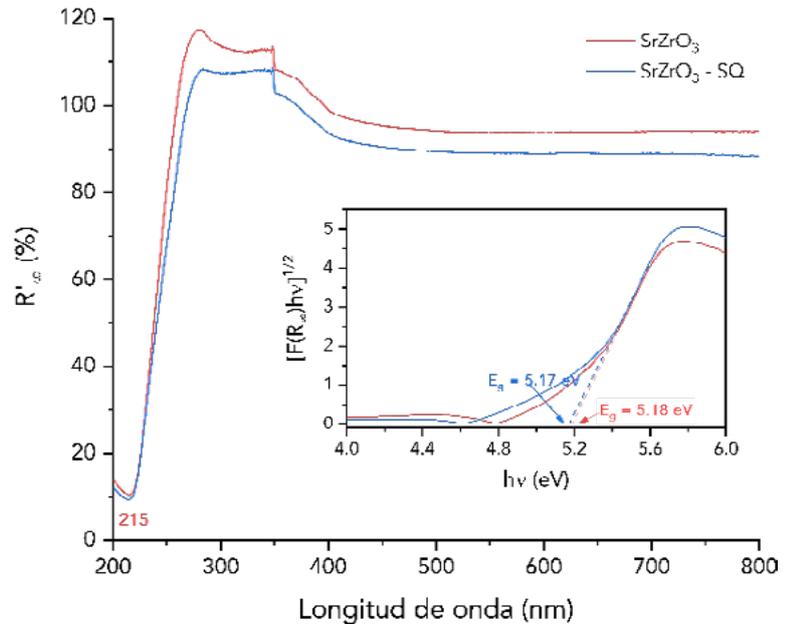




FIGURA 5. Espectros de reflectancia uv-vis de las perovskitas SrZrO<sub>3</sub> (rojo) y SrZrO<sub>3</sub> asistida con ultrasonido (azul) en el rango de 200-800 nm de longitud de onda.



La Figura 5 muestra la función de Kubelka-Munk ( $KM$ ) para  $szo$  y  $szo sq$  en función de la energía del fotón ( $h\nu$ ) [12], calculada a través de la siguiente ecuación:

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

Donde:

$R_{\infty}$  es la reflectancia de una muestra semi infinitamente gruesa;

$\infty$  es el coeficiente de absorción;

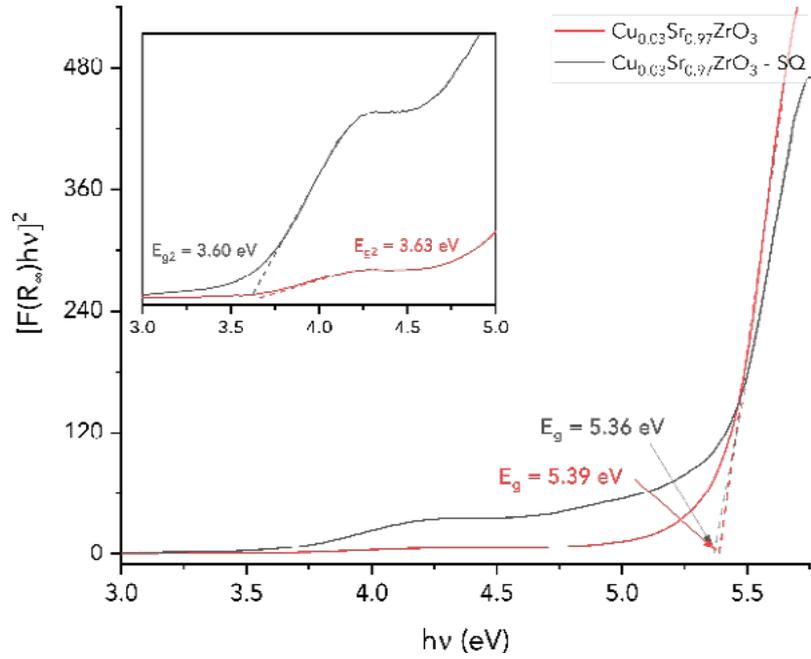
$S$  el coeficiente de dispersión.

Como se puede observar se encontraron brechas  $E_G$  de 5.18 y 5.17 eV para  $szo$  y  $szo sq$ , respectivamente. Es decir, la aplicación de radiación ultrasónica de baja frecuencia parece afectar ligeramente la reflectancia del material. En principio, esto se atribuye a los cambios estructurales, ya que un mejor acomodo y empaquetamiento de los átomos permite una mejor absorción de radiación electromagnética.

En la Figura 6 se presentan las perovskitas dopadas con cobre, así como tres bandas de reflectancia debido a los orbitales d del átomo cúpreo; se aprecia que la reflectancia resultante de la incorporación de cobre es menor, sobre todo en la parte visible del espectro electromagnético. Al igual que con la perovskita pura, la aplicación de radiación ultrasónica resulta en una disminución de la reflectancia, lo que sugiere que la energía proporcionada por las ondas de sonido optimiza el acomodo de los átomos en la estructura cristalina, mejorando las propiedades ópticas del material.

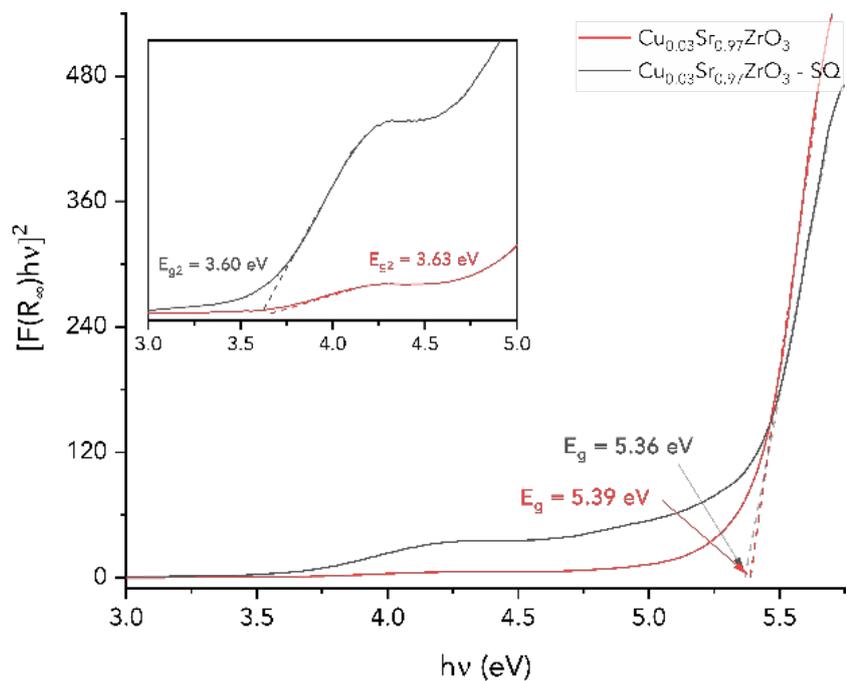


FIGURA 6. Espectros de reflectancia uv-vis de las pervoskitas  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  (rojo) y  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  asistida con ultrasonido (negro) en el rango de 200-800 nm de longitud de onda.



La Figura 7 muestra la función  $\kappa M$  para las pervoskitas dopadas con cobre; se exhibe la función ajustada a un semiconductor de banda directa con brechas  $E_g$  de 5.39 y 5.36 eV. Entonces, resulta que la incorporación de un bajo porcentaje de cobre es suficiente para modificar la estructura electrónica de esta pervoskita de semiconductor de banda indirecta a banda directa. Lo anterior puede relacionarse con el cambio en los parámetros estructurales. Sin embargo, para confirmar esta suposición, es necesario realizar pruebas de fotoluminiscencia, asimismo se logra apreciar una segunda banda  $E_{g2} = 3.60$  y  $3.63$  eV para uszo y Cuszo SQ, respectivamente. Tales valores están relacionados con los estados electrónicos que el cobre incorpora en la estructura tipo pervoskita del zirconato de estroncio.

FIGURA 7. Función Kulbelka-Munk contra la energía del fotón para determinar la brecha energética de  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  (rojo) y  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3$  SQ (negro) utilizando los gráficos de Tauc.

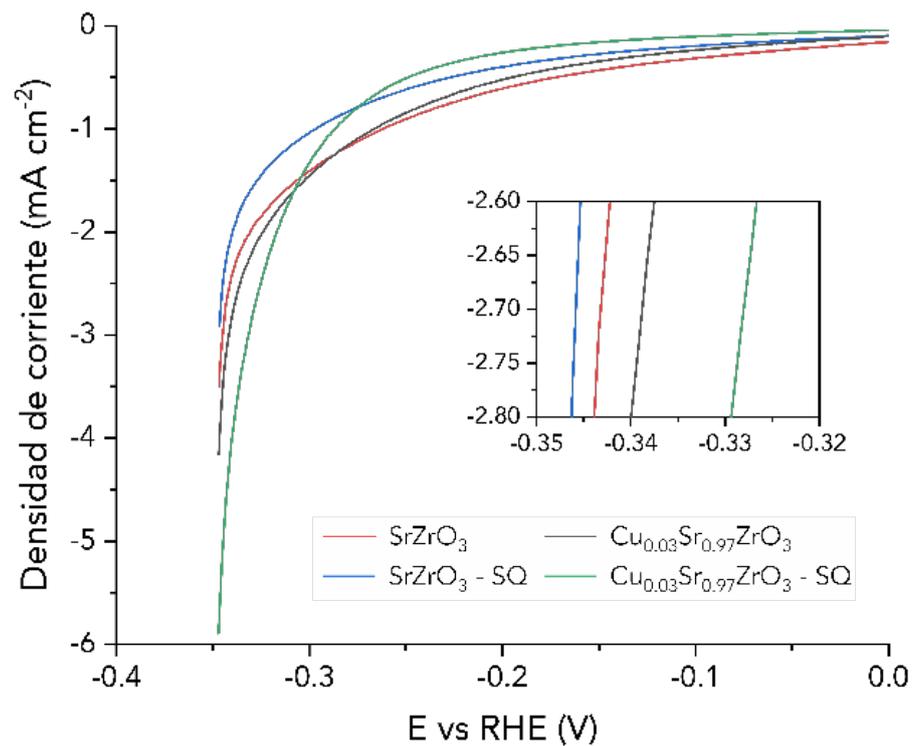


## Caracterización electroquímica

El rendimiento de los materiales fue probado para la reacción de evolución de hidrógeno antes de la aplicación de radiación electromagnética, para conocer las propiedades intrínsecas de los distintos fotocatalizadores sintetizados. La Figura 8 muestra las curvas de polarización en oscuro para los distintos materiales. Se puede destacar que todas las muestras requieren más de 300 mV para alcanzar una densidad de corriente igual o mayor a los 3 mA/cm<sub>2</sub>.

Es evidente que tanto la incorporación de cobre como la aplicación de radiación ultrasónica disminuyen el potencial requerido para alcanzar la densidad de corriente mencionada. En otras palabras, ambos tratamientos incrementan la densidad de corriente del material. Este aumento se atribuye a los cambios electrónicos y morfológicos generados por el cobre y la aplicación de ultrasonido.

FIGURA 8. Curvas de polarización en oscuro para la reacción de evolución de hidrógeno con una velocidad de barrido de 100 mV/s.



La ecuación de Tafel permite cuantificar la actividad del sistema mediante un parámetro denominado pendiente de Tafel, el cual se calcula ajustando las curvas de polarización de todas las muestras. Como se puede observar en la Tabla 5, tales pendientes oscilan entre 0.21 y 0.30 mV/década, con el mayor valor para *szo*. No obstante, ya que diferentes pendientes pueden conducir al mismo potencial para una densidad de corriente dada, es necesario analizar el área superficial activa electroquímica (ECSA) de todas las muestras.



MATERIAL	E (V)	PENDIENTE DE TAFEL (mV/DÉCADA)	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	( $cm^2$ $ecsa$ )
szo	-0.343	0.306	0.33	$1.18 \cdot 9$
szo sq	-0.346	0.285	0.27	$1.15 \cdot 9$
Cuszo	-0.339	0.252	0.39	$1.26 \cdot 9$
Cuszo sq	-0.329	0.216	0.41	$1.31 \cdot 9$

**TABLA 5.** Parámetros electroquímicos de las perovskitas de zirconato de estroncio en oscuro.

Para cada muestra se tomó la diferencia en la densidad de corriente a un potencial de 750 mV contra la velocidad de barrido:

$$\Delta j = (j_a - j_c)/2$$

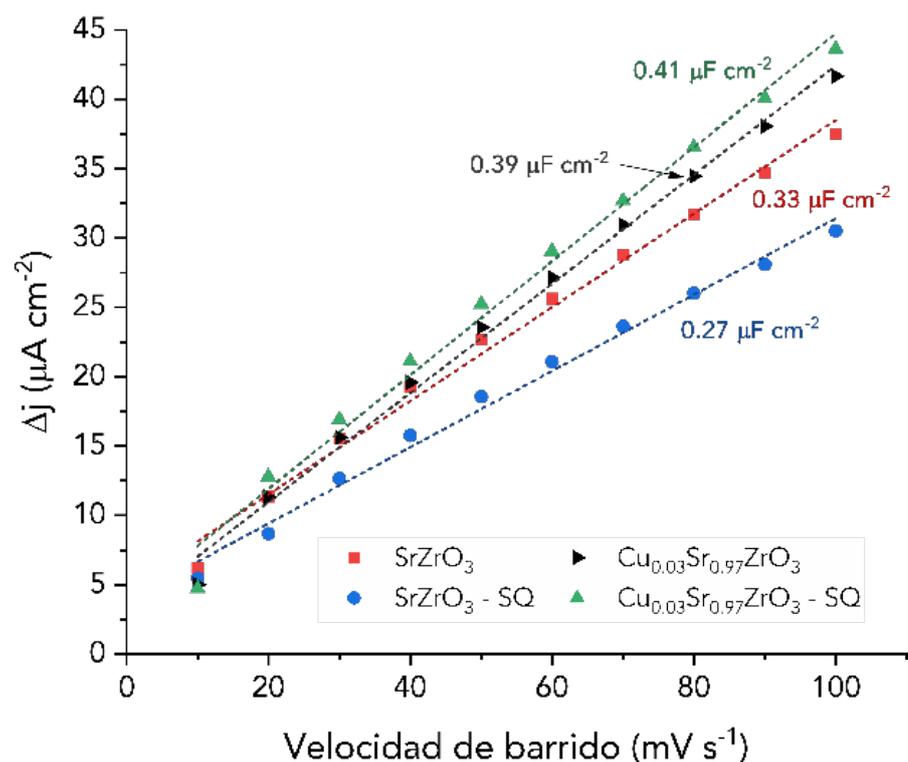
Donde:

$j_a$  representa la corriente anódica;

$j_c$  denota la corriente catódica.

De estas curvas se extrajo la constante de difusión de línea ( $C_{dl}$ ) de la pendiente del ajuste lineal (Figura 9). Los valores elevados de  $C_{dl}$  en los materiales  $Cu_{0.03}Sr_{0.97}ZrO_3$  y  $Cu_{0.03}Sr_{0.97}ZrO_3 - SQ$  se relacionan con una mayor cantidad de sitios electroactivos, lo que se puede traducir como un aumento en la actividad de HER. Posteriormente, los valores  $ECSA$  (la capacitancia de la doble capa dividida por la capacitancia específica de cada material) muestran una baja área superficial electroactiva en oscuro para todos los materiales (Tabla 1).

**FIGURA 9.** Capacitancia electroquímica de la doble capa y el ajuste lineal de  $C_{dl}$  a diferentes velocidades de barrido de 10 a 100 mV/s.





Es importante destacar que estos parámetros también deben repetirse con la aplicación de radiación electromagnética para obtener la cantidad de sitios fotoactivos disponibles de cada material.

---

## Conclusiones

Se sintetizaron perovskitas de zirconato de estroncio utilizando el método sol-gel asistido con ultrasonido para la generación de fotocatalizadores. De acuerdo con los resultados de *XRD*, los polvos obtenidos presentan una alta calidad cristalina con una única fase ortorrómbica y tamaños de cristalito de 46.71, 51.35, 70.29 y 58.86 nm para *SZO*, *SZO SQ*, *Cu<sub>0.03</sub>SZO* y *Cu<sub>0.03</sub>SZO SQ*, respectivamente. Tanto la incorporación de cobre como la aplicación de radiación ultrasónica incitan cambios estructurales en los materiales. Estas perovskitas presentan brechas energéticas entre 5.17 y 5.39 eV, acorde a los análisis *DRS*. Además, se sugiere que el dopado con cobre genera cambios electrónicos, ya que pasa de tener un material de banda indirecta a uno de banda directa. Por otro lado, la aplicación de radiación ultrasónica solo parece aumentar la absorción de los materiales, atribuible a los cambios estructurales observados en *XRD*. Las caracterizaciones electroquímicas en oscuro revelan que, efectivamente, la aplicación de ultrasonido a baja frecuencia y los orbitales d del cobre presentan un menor potencial y una mayor densidad de corriente; estos efectos se ven amplificados cuando se aplica luz para activar los materiales, lo que indica su capacidad como materiales fotoactivos para *HER*. Al momento, las propiedades intrínsecas de los materiales indican que la perovskita  $\text{Cu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{ZrO}_3 \text{SQ}$  es la que tendrá más influencia en la reducción de hidrógeno, ya que presenta el menor potencial, la mayor densidad de corriente, así como el área superficial electroquímica más extensa, a lo que sugiere un aumento en el efecto de transferencia de carga.

---

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) campus Aeropuerto y al Laboratorio de Micro y Nano Fluídica (LabMyN) sede Querétaro, por apoyar esta investigación a través de la evaluación y asistencia técnica en las caracterizaciones *DRS* y *XRD*, así como las respectivas pruebas electroquímicas.





## Referencias

- [1] S. Ezendam, M. Herrán, L. Nan, C. Gruber *et al.*, "Hybrid Plasmonic Nanomaterials for Hydrogen Generation and Carbon Dioxide Reduction", *ACS Energy Lett*, vol. 7, no. 2, pp. 778-815, 2022, DOI: 10.1021/acsenerylett.1c02241
- [2] R. Marschall, "50 Years of Materials Research for Photocatalytic Water Splitting", *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2021, no. 25, pp. 2435-2441, 2021, DOI: 10.1002/ejic.202100264
- [3] S. Luo, X. Ren, H. Lin, H. Song y J. Ye, "Plasmonic photo-thermal catalysis for solar-to-fuel conversion: current status and prospects", *Chem Science*, vol. 12, no. 6, pp. 5701-5719, 2021, DOI: 10.1039/D1SC00064K
- [4] S. C. Shit, I. Shown, R. Paul, K. H. Chen, J. Mondal y L. C. Chen, "Integrated nano-architected photocatalysts for photochemical CO<sub>2</sub> reduction", *Nanoscale*, vol. 12, no. 46, pp. 23301-23332, 2020, DOI: 10.1039/d0nr05884j
- [5] C. Wang, Z. Sun, Y. Zheng y Y. H. Hun, "Recent progress in visible light photocatalytic conversion of carbon dioxide", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, no. 3, pp. 865-887, 2019, DOI: 10.1039/C8TA09865D
- [6] J. H. Kim, D. Hansora, P. Sharma, J. W. Jang y J. S. Lee, "Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge", *Journal Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 7, pp. 1908-1971, 2019, DOI: 10.1039/C8CS00699G
- [7] M. Irshad, Q. tul Ain, M. Zaman y M. Z. Aslam, "Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future", *RCS Advances*, vol. 12, no. 12, pp. 7009-7039, 2022, DOI: 10.1039/D1RA08185C
- [8] A. M. H. Flores, F. R. Zepeda, C. Eyovge y J. Winczewski, "Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SrZrO<sub>3</sub> Heterostructures Decorated with Cu<sub>x</sub>O/RuO<sub>2</sub> Cocatalysts", *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*, vol. 14, no. 28, pp. 31767-31781, jul. 2022, DOI: 10.1021/acsami.2c02520
- [9] Z. Guo, B. Sa, B. Pathak, J. Zhou, R. Ahuja y Sun, "Band gap engineering in huge-gap semiconductor SrZrO<sub>3</sub> for visible-light photocatalysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 2042-2084, feb. 2015, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.055



- [10] J. Zhu, G. Cheng, J. Xiong, W. Li, y S. Dou, "Recent Advances in Cu-Based Co-catalysts toward Solar-to-Hydrogen Evolution: Categories and Roles", *Solar RRL*, vol. 3, no. 10, 2019, DOI: 10.1002/solr.201900256
- [11] B. Himabindu, N. S. M. P. Latha Devi y B. Rajjini Kanth, "Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review", *Materials Today Proceedings*, vol. 47, no. 11, pp. 4891-4896, jul. 2021, DOI: 10.1016/j.matpr.2021.06.256
- [12] S. Landi, I. R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro y C. J. Tavares, "Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements", *Solid State Communications*, vol. 341, no. 1, 2021, DOI: 10.1016/j.ssc.2021.114573

