

Síntesis y caracterización de $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ sol-gel asistida por ácido cítrico

Synthesis and characterization of $Ce_{1/2}CuTiO$ by citric acid assisted Sol-Gel

S. E. Negrete-Durán ^{a,b}, E. G. Villabona-Leal ^a, J. Alanís-Pérez ^a, H. R. Navarro-Contreras ^a, M. Quintana-Ruíz ^{b*},
H. J. Ojeda-Galván ^{a,b*}

^a Coordinación para la Innovación de la Ciencia y la Tecnología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, San Luis, S.L.P.

^b Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, San Luis, S.L.P.

Resumen

En el presente trabajo se elaboró una metodología de síntesis para producir la perovskita doble $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ a través de un proceso Sol-Gel asistido por ácido cítrico. Se varió la temperatura de calcinación del xerogel desde 670 °C hasta 1070 °C con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la formación del $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, encontrando una temperatura de tratamiento térmico igual a 1070°C y una considerable mejora en la pureza realizando doble proceso de calcinación. Las muestras obtenidas se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (XRD), HRTEM, espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) y espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis-NIR). Los difractogramas obtenidos de cada una muestra fueron tratados por el método Rietveld para identificar las fases cristalinas y el porcentaje de cada una, así como sus parámetros de red, el estudio de la espectroscopía infrarroja mostró la desorción de la materia orgánica, así como la consolidación de los enlaces M-O (M=Ce, Ti, Cu) en función del aumento de la temperatura de calcinación. Con el método gráfico Tauc, los datos de la Espectroscopía de Reflectancia Difusa mostraron una correlación entre la presencia de la fase y el ancho de brecha de cada material, reportando el característico de la estructura tipo $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO).

Palabras Clave:

$Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, Perovskitas dobles, Sol-Gel, Difracción de rayos X, Tierras raras

Abstract

In the present work, a synthesis methodology was made to produce $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ double perovskites by citric acid assisted Sol-Gel reaction, producing a metal-organic precursor with the stoichiometrically necessary ions to form the structure. Calcinations were made at different temperatures, varying from 670 °C to 1070 °C to optimize the thermal treatment. A two-cycle calcination at 1070 °C were standardized. X-ray diffraction (XRD), HRTEM, infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and diffuse reflectance UV-Vis-NIR spectroscopy were made to characterize the samples. The samples diffractograms were analyzed using the Rietveld method to identify the phases present in the samples, infrared spectrums showed information about metallic bonds in the temperature evolution. Tauc plot method revealed a correlation between the presence of the phase and the band gap in every sample, associating a band gap with the $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) structure.

Keywords:

$Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, Double perovskites, Sol-Gel, X-Ray diffraction, Rare earths

1. Introducción

Las perovskitas son una familia de materiales con fórmula general ABX_3 , donde por lo general A y B son cationes y X es un anión. Se sabe que varios compuestos toman la forma de perovskita, como la Bridgmanita, $(Mg,Fe)SiO_3$, la cual resultó ser la fase sólida más abundante en el interior de la tierra, abarcando un 38% del total (Tilley, 2016).

La importancia de las perovskitas ha sido evidente, como el titanato de bario, $BaTiO_3$, la cual tiene propiedades dieléctricas y ferroeléctricas con un uso muy relevante en la electrónica (como capacitor y como aislante) por ejemplo, tiene una permitividad relativa de $\sim 7000 \epsilon/\epsilon_0$ (Tilley, 2016).

Dentro de la familia de las perovskitas, se encuentra un grupo llamado *perovskitas dobles*, estas se pueden dividir en dos grupos: sitios A y B. Las perovskitas de sitios A son aquellas que

*Autor para la correspondencia: joazet.ojeda@uaslp.mx

Correo electrónico: a259046@alumnos.uaslp.mx (Sergio Eduardo Negrete-Durán), evillabona21@gmail.com (Edgar Giovanni Villabona-Leal), javier.alanis.perez@hotmail.com (Javier Alanís-Pérez), hnavarro@uaslp.mx (Hugo Ricardo Navarro-Contreras), quintanamildred@gmail.com (Mildred Quintana-Ruíz), joazet.ojeda@uaslp.mx (Hiram Joazet Ojeda-Galván)

sustituyen al catión A, de forma que entran en las vacancias cúbicas de estos materiales, y las de sitios B siguen una fórmula general $A_2(BB')O_6$, donde B se sustituye un catión y este toma un arreglo en forma de tablero de ajedrez, es decir, entran en la estructura con forma octaédrica (Tilley, 2016).

Como caso particular de los sitios A, existe un subgrupo de perovskitas dobles cúbicas con fórmula general $AA'_3B_4O_{12}$, donde A es un catión pesado, A' un ion metálico de transición del bloque 3d, B un metal de transición como pueden ser Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Rh, Ir o Pt, así como no metales de transición Ga, Ge, Sb, o Sn, con una celda unitaria cúbica con lado aproximadamente de valor 2a. Todas las estructuras de perovskitas dobles con fórmula $AA'_3B_4O_{12}$ tienen propiedades físicas notorias; por ejemplo, la fase $SrCu_3Fe_4O_{12}$ tiene una contracción termal extraordinariamente grande ($\alpha = 2.26 \times 10^{-5} K^{-1}$) (Yamad, 2011), $LaCu_3Mn_4O_{12}$ tiene una magnetorresistencia colosal (30% a 5K, 20% a 1T) (J. A. Alonso, 2003), mientras que $CaCu_3Ti_4O_{12}$ tiene una permitividad relativa enorme ($\sim 10^5 \epsilon/\epsilon_0$) (Tilley, 2016).

Bajo las prometedoras propiedades físicas que muestra la familia perovskita, y más específicamente inspirados en la estructura $CaCu_3Ti_4O_{12}$, se inició la búsqueda de encontrar materiales con propiedades magnéticas similares a estas estructuras y que mantuvieran una composición química similar con el fin de conservar la forma de perovskita doble, además de usar las tierras raras como catión A, (Figura 1) debido a que sus propiedades magnéticas provienen de electrones no apareados en sus orbitales f (Cotton, 2006).

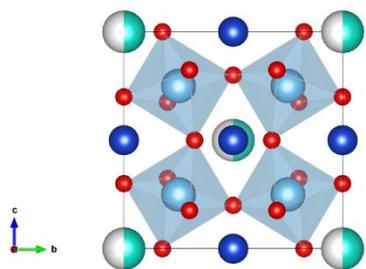


Figura 1. Celda cristalina del compuesto $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$.

Sin embargo, los perovskitas dobles son sintetizadas a través de reacciones del estado sólido, las cuales consisten en un proceso de secado de los reactivos con temperaturas de alrededor de 900 °C durante 9 horas, y la reacción principal que ocurre en dos ciclos: uno de 1000 °C durante 48 horas y otro de 1025 °C durante 48 horas, todo con su respectiva molienda y en presencia de aire (A. Dittl, 2011). Esto desde un punto de vista energético es un consumo excesivo e inviable para darle aplicación futura a estos materiales.

En el presente trabajo se propuso una metodología de síntesis basada en procesos Sol-Gel para la obtención de perovskitas dobles $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, además que sea sostenible energética y económica, como resultado se obtenga en buena pureza la fase deseada, de abrir su posible aplicación para recubrimientos por método spin-coating (Kamaruddin, 2010).

2. Metodología

2.1. Reactivos

Para la síntesis de los materiales $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ en este trabajo se usó nitrato de amonio y cerio ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, 98%, Sigma-Aldrich), solución de dihidróxibis(lactato de amonio) titanio (IV) ($C_6H_{18}N_2O_8Ti$, 50 wt % en H_2O , Aldrich), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 99%, Sigma-Aldrich), sulfato cúprico ($CuSO_4$, 98%, Jalmek),

alcohol etílico Absoluto (CH_3CH_2OH , J.T. Baker, 99.5%), agua desionizada (H_2O , Mapla).

2.2. Reacción Sol-Gel

Se preparó en un vaso de precipitado la solución A, con 50 mL de alcohol etílico absoluto, precursor de titanio (dihidróxibis(lactato de amonio) titanio (IV)), con agitación una barra agitadora y de nitrato de amonio cerio (IV). Esta adición cambió a la solución A de un color lechoso blanco a un color lechoso naranja. Por otro lado, se preparó la solución B diluyendo una cantidad de sulfato cúprico en 50 mL de agua desionizada agitándolo con una barra magnética a una temperatura de 60 °C, hasta alcanzar la homogeneidad. Terminando este proceso, se vertió la solución B sobre la A, causando cambios de coloración de un naranja lechoso a un verdoso traslúcido. A la mezcla de A+B se le añadieron 3.75 g de ácido cítrico (1 mol ácido cítrico: 1 mol de metales en la solución) con 50 mL de alcohol etílico absoluto, cambiando el color de la sustancia a un azul claro lechoso. La mezcla total se colocó en agitación a 600 rpm con una temperatura de 185 °C hasta evaporar la mayor parte de los líquidos, quedando aproximadamente 50 mL. El gel de color azul y aspecto transparente es calentado en horno a 150 °C durante 8 horas, formando un espumado de color marrón, o xerogel, que se denominó como “complejo organometálico”. El complejo organometálico se recuperó, se molió con un mortero de ágata hasta tener un polvo fino y se almacenó para posteriores análisis.

2.3. Tratamiento térmico

El complejo organometálico obtenido en la metodología mencionada anteriormente fue dividido en diferentes lotes y a cada uno se le asignó y trató con una determinada temperatura de calcinación (670, 770, 870, 970 y 1070 °C) durante 8 horas con una rampa de 2 °C/min. A 1070 °C se brindó una re-calcinación con una rampa de 8 °C/min y un tiempo de calcinación de 8h. Entre cada calcinación se realizó una rigurosa molienda, empleando un mortero ágata, de aprox. 30 minutos hasta obtener un polvo fino.

2.4. Equipos y Software

Se realizó difracción de rayos X usando el difractómetro PANalytical, usando una fuente emisora de Cu-K α . Los datos recopilados se procesaron usando el software PANalytical Xpert Highscore Plus 3. Los modelos estructurales se realizaron con el software VESTA. Se midió espectroscopía infrarroja usando el espectrómetro Agilent Cary 600 Series FTIR. Se midió espectro de reflectancia difusa UV-Vis-NIR usando el espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3600 Plus. Se tomó microscopía electrónica de transmisión en alta resolución usando el microscopio electrónico JEOL JEM-2100 y las imágenes se procesaron con el software Gatan GMS 3.

3. Resultados

3.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras con diferentes temperaturas de calcinación se muestran en la Figura 2. Mediante el uso de la base de datos PDF-4 se encontró que las muestras tienen una mezcla de fases, las posiciones de los picos coinciden con lo reportado para las fases $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ (04-023-4937), TiO_2 en fase brookita, anatasa y rutilo (04-004-3579, 04-014-5764 y 01-079-6029 respectivamente), CuO en fase tenorita (00-041-0254) y CeO_2 (04-016-4615). En la Tabla 1, se muestran

los resultados del refinamiento Rietveld de los difractogramas, donde se obtuvieron índices ponderados de acuerdo (R_{wp}) menores a 9 y un valor de grado de ajuste (G.O.F.) cercanos a 1 (véase Tabla 1), los cuales son indicadores de la confiabilidad de un refinamiento Rietveld (Pecharsky, 2009).

Tabla 1.- Parámetros de ajuste obtenidos del refinamiento de las CCTO

Temperatura (°C)	G.O.F	R_{wp}	Tamaño del cristalito para la fase CCTO (nm)
670	8.38	0.96	--
770	7.60	1.95	--
870	7.48	1.05	16.627
970	7.96	0.8	17.934
1070	8.26	0.97	16.373
1070*	9.08	1.06	18.464

*Calcinación realizada en dos ciclos

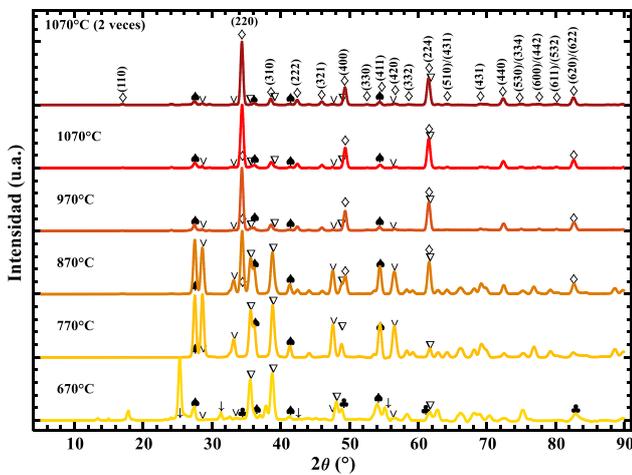


Figura 2. Difractogramas de las muestras del barrido de temperaturas. Se marcan los principales picos de difracción para las fases: \diamond $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ en fase perovskita doble, \spadesuit óxido de titanio (IV) fase rutilo, \clubsuit óxido de titanio (IV) fase anatasa, \downarrow óxido de titanio (IV) fase brookita, ∇ óxido de cobre fase tenorita y \triangledown óxido de cerio (IV).

Tabla 2.- Parámetros obtenidos del Refinamiento Rietveld.

Temp. (°C)	Composición de la fase (w/w%)				Parámetro de celda CCTO (a=b=c) (Å)
	CCTO	TiO ₂	CuO	CeO ₂	
670	---	47(1)	32(1)	0.33(9)	---
770	---	46.6(3)	40.1(3)	13.27(9)	---
870	27.5(4)	40(1)	24.7(4)	7.8(2)	7.3827(6)
970	78(1)	18(1)	4(4)	0.5(1)	7.3807(4)
1070	80.6(4)	14.3(4)	4.5(3)	0.58(5)	7.3902(3)
1070*	87.9(5)	11(1)	0.20(9)	0.8(2)	7.3903(3)

*Calcinación realizada en dos ciclos

Con el aumento de la temperatura de calcinación se observa que el porcentaje de composición de la fase CCTO también aumenta. Los parámetros de celda obtenidos por refinamiento Rietveld revelan que la muestra CCTO (1070*) muestra un ligero incremento de 0.11% con respecto a otros autores (A. Dittl, 2011). También, mediante el uso del ancho a media altura (FWHM) y la fórmula de Scherrer (Pecharsky, 2009) se obtuvo que el tamaño de cristalito promedio de la fase CCTO es de ~17 nm, como se

puede apreciar en la Tabla 1. Los principales picos de difracción asignados en la Figura 2 corresponden a las fases mostradas en la Tabla 2. En la Figura 2 se indexan los planos correspondientes a los picos de difracción, los cuales se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3.- Difracciones principales correspondientes a las distintas fases cristalinas.

Ángulo 2θ (°)	Índices de Miller			Fase
	h	k	l	
25.304	1	0	1	TiO ₂ (Anatasa)
25.51	1	1	0	TiO ₂ (Brokita)
27.424	1	1	0	TiO ₂ (Rutilo)
28.55	1	1	1	CeO ₂ (Óxido de Cerio IV)
31.365	1	1	1	TiO ₂ (Brokita)
33.084	2	0	0	CeO ₂ (Óxido de Cerio IV)
34.28	2	2	0	Ce _{1/2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (Perovskita)
35.438	0	0	2	CuO (Tenorita)
36.074	1	0	1	TiO ₂ (Rutilo)
37.796	0	0	4	TiO ₂ (Anatasa)
38.731	1	1	1	CuO (Tenorita)
41.23	2	0	0	TiO ₂ (Rutilo)
42.604	1	2	1	TiO ₂ (Brokita)
47.487	2	2	0	CeO ₂ (Óxido de Cerio IV)
48.037	2	0	0	TiO ₂ (Anatasa)
48.743	-2	0	2	CuO (Tenorita)
49.263	4	0	0	Ce _{1/2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (Perovskita)
53.888	1	0	5	TiO ₂ (Anatasa)
54.302	2	1	1	TiO ₂ (Rutilo)
55.847	2	2	1	TiO ₂ (Brokita)
56.347	3	1	1	CeO ₂ (Óxido de Cerio IV)
61.386	4	2	2	Ce _{1/2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (Perovskita)
61.549	-1	1	3	CuO (Tenorita)
82.447	6	2	0	Ce _{1/2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (Perovskita)

Tabla 4.- Difracciones correspondientes a la fase Ce_{1/2}Cu₃Ti₄O₁₂ obtenidas por el refinamiento Rietveld (calculado).

Ángulo 2θ (°)	Índices de Miller			Distancia interplanar (Å)
	h	k	l	
17.0	0	1	1	5.21134
24.1	0	0	2	3.68803
29.6	1	1	2	3.01239
34.3	0	2	2	2.60939
38.5	0	1	3	2.33427
38.5	0	3	1	2.33427
42.3	2	2	2	2.13114
45.9	1	2	3	1.97323
45.9	1	3	2	1.97323
49.3	0	0	4	1.84592
52.5	0	3	3	1.74046
52.5	1	1	4	1.74046
55.6	0	2	4	1.65124
55.6	0	4	2	1.65124
58.5	2	3	3	1.57447
61.4	2	2	4	1.5075
64.2	0	1	5	1.44841
64.2	0	5	1	1.44841
64.2	1	3	4	1.44841
64.2	1	4	3	1.44841
69.7	1	5	2	1.34848
69.7	1	2	5	1.34848
72.3	0	4	4	1.3057
74.9	0	3	5	1.26675
74.9	0	5	3	1.26675

74.9	3	3	4	1.26675
77.5	0	0	6	1.23109
77.5	2	4	4	1.23109
80	1	1	6	1.19828
80	2	3	5	1.19828
80	2	5	3	1.19828
82.5	0	2	6	1.16796
82.5	0	6	2	1.16796
87.5	2	2	6	1.11365

3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

Se realizó microscopía electrónica de alta resolución, con fin de observar la estructura perovskita doble. Las imágenes fueron procesadas para revelar planos cristalográficos. En la Figura 2, se muestran dos planos encontrados en las imágenes.

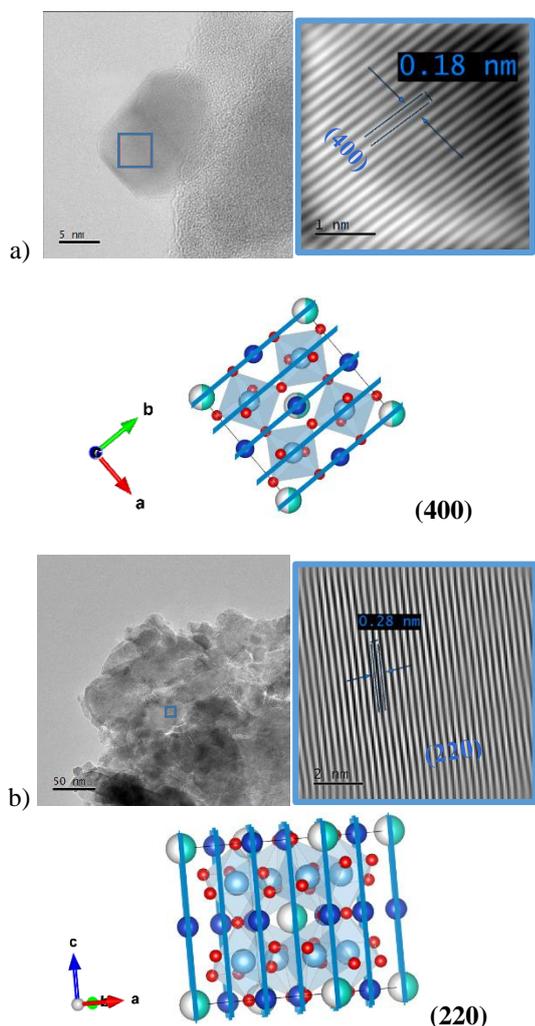


Figura 2. Planos encontrados en la microscopía electrónica de alta resolución.

Estos planos se asociaron a la fase perovskita doble. En base a su distancia interplanar se les asignaron índices de Miller, siendo (220) para la distancia de 0.26 nm y (400) para la distancia de 0.18 nm, como puede apreciarse en la Tabla 4.

3.3. Espectroscopía Infrarroja

En la Figura , se muestran los espectros FTIR-ATR para las diferentes muestras, empezando por el ácido cítrico, el complejo organometálico (ácido cítrico coordinado con los iones de Ce^{2+} , Cu^{2+} y Ti^{4+}) y las muestras obtenidas en las diferentes temperaturas de calcinación ($T_c=670, 770, 870, 970, 1070^\circ\text{C}$).

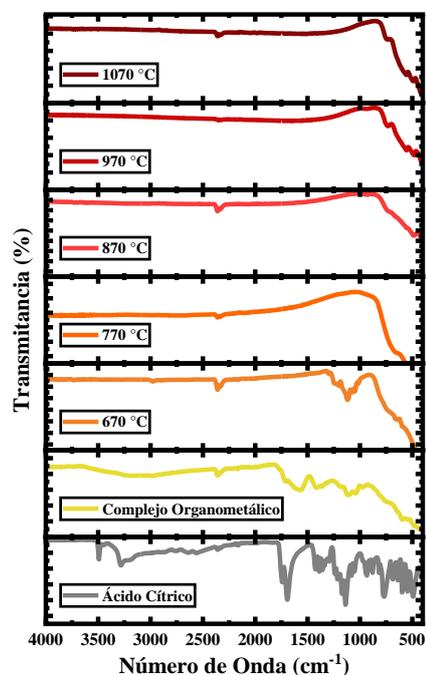


Figura 4. Espectros Infrarrojos del barrido de temperatura, el precursor organometálico y el ácido cítrico.

Al comparar los modos vibracionales del ácido cítrico respecto al complejo organometálico (Ver Figura) se puede apreciar un ensanchamiento además de una baja en la intensidad (o desaparición) en todas las señales. atribuido a la formación de un complejo organometálico entre los iones en solución y los iones citrato, la hipótesis de la formación de un complejo organometálico se fortalece con la aparición de una banda ancha e intensa alrededor de 500cm^{-1} , la cual es asignada a la aparición de enlaces metal-oxígeno (M-O, donde $M= \text{Ce}^{4+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$).

En el complejo organometálico se observa una banda ancha entre $3500\text{-}2500\text{cm}^{-1}$, característica del modo vibracional $\nu\text{-OH}$, la deformación de este modo comparado con el ácido cítrico es característico de la sustitución de H por M (donde $M= \text{Ce}^{4+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$) además de la hidratación previa a la formación del xerogel (espumado del material). Las bandas centradas en 1580 y 1410cm^{-1} son relacionadas a las vibraciones ν_{asy} y ν_{sy} del grupo C-O. Los desplazamientos a mayores energías del modo vibracional $\nu\text{-C-OH}$ de alrededor de 1240cm^{-1} para el ácido cítrico a $1120\text{-}1026\text{cm}^{-1}$ para el complejo organometálico es relacionado a la formación de enlaces $\nu\text{-C-O-M}$ (donde $M= \text{Ce}^{4+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$). A medida que la temperatura de calcinación sube se puede apreciar que los modos vibracionales asignados al complejo organometálico se hacen menos intensos, evidenciando la oxidación de los grupos orgánicos y la consolidación del óxido metálico ternario, lo anterior se evidencia con la formación una banda alrededor 500cm^{-1} bien estructurada con variaciones mínimas a partir de 970°C .

3.4. Espectroscopía UV-Vis-NIR de reflectancia difusa

Se realizó espectroscopía UV-Vis-NIR de reflectancia difusa con el fin de caracterizar ópticamente las muestras obtenidas por el barrido de temperatura. Los espectros obtenidos se trataron con método gráfico Tauc (J. Tauc, 1968). La energía de banda prohibida (E_g) para estas muestras se puede estimar a partir de la banda de absorción fundamental y está relacionada con las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción del compuesto $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$. Para estimar el valor de la energía band-gap (E_g) en las muestras de $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, es necesario construir las gráficas de Tauc. Con los valores de %R medidos y λ , obtenidos desde un espectro de reflectancia difusa del UV-Vis, deben transformarse con las ecuaciones 1-4, mostradas a continuación:

$$S = 2 \times R \quad (1)$$

$$K = (1 - R)^2 \quad (2)$$

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

$$(F(R) \times hv)^n = f(hv) \quad (4)$$

Donde R es la reflectancia, S el factor de dispersión de la luz, K es el factor de absorción, f es una función de la energía y F es la ecuación de Kubelka-Munk (Rodríguez-Aranda, 2021). En el siguiente análisis asumimos que ocurre una transición directa entre las bandas ($n = 2$, ver ecuación 4). La energía de banda prohibida de los materiales se puede estimar extrapolando la región lineal a $(F(R) \times hv)^2 = 0$ (ver Figura 5). Este procedimiento reveló la presencia de dos anchos de brechas en todas las muestras E_{g1} y E_{g2}

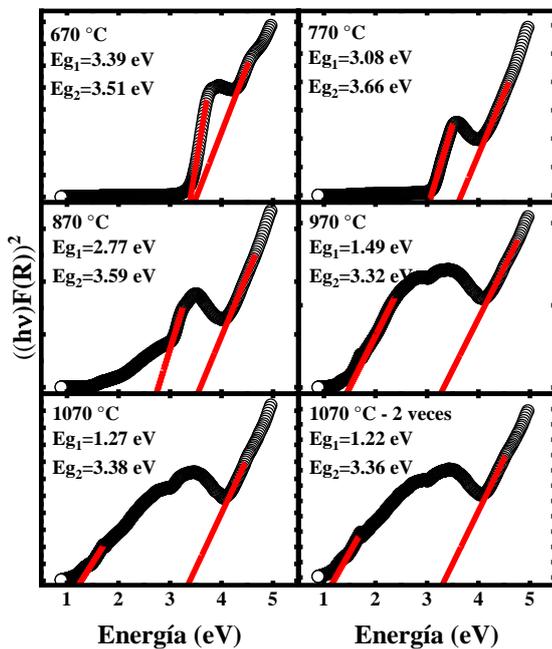


Figura 5. Gráficos Tauc de las muestras del barrido de temperatura

Para las muestras sin presencia de la fase $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, se asoció sus anchos de brecha energética a la presencia de Óxido de Titanio en fase anatasa, este óxido presenta un ancho de brecha en 3.2 eV (Janczarek, 2017). En la Figura se observó que el E_{g2} no presentó un cambio importante en todo el experimento de variación de temperatura, por lo anterior se podría asignar este ancho energético a los poliedros de titanio presentes en las estructuras cristalinas, dado que estos en las diferentes estructuras cristalinas que se encuentre el titanio asociado con oxígenos

presenta valores superiores a 3 eV (Janczarek, 2017). Por otro lado, en el ancho de brecha E_{g1} se aprecia un corrimiento a menores energías en función de la temperatura, es decir, conforme incrementaba la pureza de la fase Perovskita doble tipo $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ en la muestra.

Se descartó que el corrimiento sea relacionado a impurezas como la tenorita tiene un ancho de brecha de 1.7 eV (Janczarek, 2017) o al óxido de cerio (IV) el cuál presenta un ancho de brecha de 3.19 eV (Ansari Sajid Ali, 2014). Lo dicho anteriormente se puede observar mejor en la Figura 6.

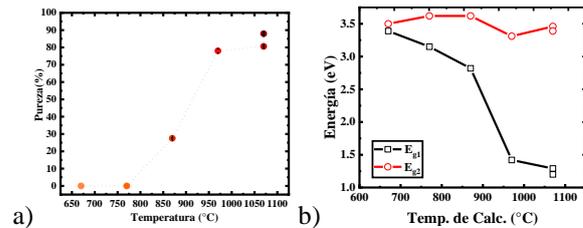


Figura 6. a) Relación de la Pureza con la temperatura. b) relación de los anchos de brecha con la temperatura.

En la Figura (izquierda), se observa la dependencia de la pureza de la Perovskita tipo $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ con respecto a la temperatura de calcinación. Al comparar con la Figura (derecha) podemos observar un comportamiento inverso entre la energía E_{g1} y el % de pureza del óxido ternario, indicándonos una “metalización” o alejamiento del comportamiento semiconductor del material, consecuencia a la suma efectiva de orbitales f de los iones de cerio con los orbitales d de los iones de titanio y cobre. Es importante destacar que a temperaturas superiores a 1070°C la doble Perovskita se destruye, formando otras fases no deseadas además de una pérdida significativa de iones Cu^{2+} por la no se incluye en este análisis.

4. Conclusiones

Se lograron sintetizar las perovskitas dobles $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ a través de Método Sol-Gel asistido por ácido cítrico. Los análisis Rietveld de los difractogramas de Rayos X cuantificaron la pureza de la fase deseada en las distintas muestras y así se optimizó la temperatura de calcinación a 1070 °C en dos ciclos. Esto permite introducir una metodología simple y eficiente energéticamente para la síntesis de sistemas complejos tal y como son las Perovskitas Dobles de $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$. Por medio de espectroscopía UV-Vis-NIR de reflectancia difusa y método gráfico Tauc, se logró reportar por primera vez el ancho de brecha característico de la estructura $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$, con un valor de 1.22 eV. Como prospectiva, una vez hecha la estructura $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ a través de Sol-Gel con una metodología bien definida, se plantea sustituir el catión del Cerio por otras tierras raras de la línea de los lantánidos, con el fin de caracterizarlos óptica y estructuralmente tal y como se hizo con la $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$.

Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio de Nanoestructurados Multifuncionales y al departamento de Microscopía de Alta Resolución del Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina por los recursos, el espacio y los equipos prestados. A la Dra. Harumi Moreno García por el apoyo técnico para la caracterización UV-Vis-NIR, Al Dr. César Fernando Azael

Gómez Durán el soporte técnico brindado. El autor Eduardo Negrete agradece a CONACyT por el apoyo de ayudante SNI III del Dr. Hugo Ricardo Navarro Contreras (CVU: 2128).

Referencias

- A. Dittl, e. a. (2011). On the magnetism of $\text{Ln}_2/3\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Ln = lanthanide). *The European Physical Journal B*, 391-400. doi:10.1140/epjb/e2010-10796-1
- Ansari Sajid Ali, e. a. (2014). Band gap engineering of CeO_2 nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. *RCS Advances*, 32. doi:10.1039/c4ra00861h
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide and Actinide Chemistry*. London, United Kingdom: Macmillan.
- J. A. Alonso, e. a. (2003). Enhanced magnetoresistance in the complex perovskite $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. *Applied Physics Letters*, 83(13), 2623. doi:10.1063/1.1611647
- J. Tauc, e. a. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8
- Janczarek, e. a. (2017). On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems. *Catalysts*, 7, 317. doi:10.3390/catal7110317
- Kamaruddin, S. A. (2010). Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating technique. *Applied Physics A*, 263-268. doi:10.1007/s00339-010-6121-2
- Pecharsky, e. a. (2009). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer.
- Rodríguez-Aranda, M. C. (2021). One-pot hydrothermal synthesis and formation mechanism of SrNb_2O_6 - $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ lamellar perovskites in highly concentrated NaOH solutions. *Ceramics International*.
- Tilley, R. J. (2016). *Perovskites Structure-Property Relationships*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons. doi:10.1002/9781118935651
- Yamad, e. a. (2011). Giant Negative Thermal Expansion in the Iron Perovskite $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50, 6579-82. doi:10.1002/anie.201102228.