



# **UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN  
ENERGÍAS RENOVABLES**

**TESIS**

**“FOTORREDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE ÓXIDO DE  
COBRE (Cu<sub>2</sub>O) PARA PRODUCCION DE  
COMBUSTIBLES”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN MATERIALES Y SISTEMAS  
ENERGÉTICOS RENOVABLES**

**PRESENTA**

**SOLEYDA TORRES ARELLANO**

**DIRECTOR**

**DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM**

**Tuxtla Gutiérrez, Chiapas**

**Marzo del 2023**



**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
**SECRETARÍA ACADÉMICA**  
**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 20 de abril de 2023  
Oficio No. SA/DIP/277/2023  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**C. Soleyda Torres Arellano**  
**CVU 619727**  
**Candidata al Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**  
**Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables**  
**UNICACH**  
**Presente**

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado Fotorreducción de CO<sub>2</sub> sobre óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O) para producción de combustibles cuyo Director de tesis es el Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph (CVU 13669) quien avala el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo autoriza la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

**Atentamente**  
**"Por la Cultura de mi Raza"**

**Dra. Carolina Orantes García**  
**Directora**



**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN**  
**y POSGRADO**

C.c.p. Dr. Pascual López de Paz, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.  
Dr. Héber Vilchis Bravo, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH.  
Para su conocimiento  
Archivo/minutario.

RJAG/COG/eco/ig/igr

**2023 AÑO DE FRANCISCO VILLA**  
**EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO**

**Dirección de**  
**Investigación**  
**y Posgrado**

Dirección de Investigación y Posgrado  
Libramiento Norte Poniente No. 1150  
Colonia Lajas Maciel C.P. 29039  
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Tel:(961)6170440 EXT.4360  
investigacionyposgrado@unicach.mx

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), en el Laboratorio de Hidrógeno, Temixco, Morelos.

TUTOR DE TESIS:

---

**Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom.**

## **Dedicatoria**

*A Dios, por fortalecer mi fe en todo momento.*

*A mi Madre, Petra por su apoyo, amor, paciencia y motivación.*

*A mis Tíos, por siempre contar con su apoyo incondicional y creer en mí.*

## Agradecimientos

A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH).

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM).

Al CONACYT por la beca otorgada de doctorado.

A DGAPA-UNAM, proyectos IN108922 y IN109319.

Al Dr. Joseph (Sebas), por la confianza, amistad, motivación y apoyo a lo largo de esta formación académica, para culminar esta etapa de Doctorado.

Al Dr. Joel Pantoja por su motivación, paciencia y consejos durante estos años de doctorado.

A la Dra. Leticia Torres (CIMAV), por aceptarme en su grupo de trabajo, por el apoyo y ofrecerme sus instalaciones del laboratorio de ecomateriales (UANL).

A la Dra. Edtñ Luévano (UANL), por su apoyo, motivación y amistad durante este proyecto en mi formación de Doctorado.

A la Mtra. María Luisa Ramón por las mediciones de XRD-(IER), a Mtro. José Campos por las mediciones EDS-(IER), así mismo a Mtro. Daniel Hernández (técnico) de los análisis FTIR y UV-Vis (UANL), y la Q.F.B. Silvia N. López por las mediciones SEM y EDS (UANL).

A si mismo compañeros del laboratorio de Ecomateriales (UANL), (Oscar Quintero, Angie y Daniel Hernández) que siempre me hicieron sentir en casa.

A mis compañeros del Laboratorio de H<sub>2</sub> (IER), ( Mónica, Diego, Pedro, Uriel y Sofía).

A Luis (Alemán), gracias a la amistad durante 10 años, motivación , compañerismo y apoyarme siempre en todos mis momentos por escucharme y por los consejos académicos y personales.

A Dulce y Fabi por conocerlos durante mi última etapa de estudios y establecer una amistad. Mis amigos Laura y Hugo por compartir horas de estudio gracias por la motivación.

A mis tíos y primos, por preguntarme siempre mi tema de Doctorado y el apoyo moral, cariño que siempre me dieron a lo largo de esta preparación.

## Índice de contenido

### Capítulo 1

1	Introducción	10
1.1	Problemática	12
1.2	Objetivos	12
1.3	Objetivo general	12
1.4	Objetivos particulares	13
1.5	Justificación	13
1.6	Hipótesis	14

### Capítulo 2

2	Fundamentos Teóricos	15
2.1	Reducción de CO <sub>2</sub>	15
2.2	Fotocatálisis heterogénea	16
2.3	Materiales semiconductores utilizados en fotocatalisis para reducción de CO <sub>2</sub>	16
2.4	Principios básicos de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub>	17
2.5	Tecnologías estudiadas para la conversión de CO <sub>2</sub>	17
2.6	Materiales estudiados en fotocatalisis de reducción de CO <sub>2</sub>	22
2.7	Potenciales termodinámicos de diferentes productos para la reducción de CO <sub>2</sub>	25
2.8	Métodos de síntesis generales	25
2.9	Materias empleadas en la síntesis verde de manera general	27
2.10	Óxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O) y su uso como fotocatalizador	28
2.11	Métodos de síntesis para obtener el Cu <sub>2</sub> O	31
2.12	El Cu <sub>2</sub> O en la reducción fotocatalítica del CO <sub>2</sub>	36
2.13	Métodos descritos para la caracterización del material	38
2.14	Difracción de rayos X	38
2.15	Microscopía electrónica de barrido/EDS	38
2.16	Espectroscopía de UV-Vis para determinación de brecha de energía (E <sub>g</sub> )	38
2.17	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	39
2.18	Microscopía Electrónica de Tansmisión (TEM)	39

### Capítulo 3

3	Biosíntesis de óxido cuproso utilizando extracto de desecho de pulpa de plátano como agente reductor	
3.1	Introducción	40
3.2	Detalles experimentales	41
3.3	Materiales	41
3.4	Síntesis química de partículas de Cu <sub>2</sub> O	42
3.5	Síntesis verde de partículas de Cu <sub>2</sub> O	42
3.6	Caracterización estructural de las partículas de Cu <sub>2</sub> O	42
3.7	Resultados y discusión	43
3.8	Análisis microscopía electrónica de barrido-SEM	45
3.9	Análisis UV-Vis	46

3.10	Análisis FT-IR.....	47
3.11	Análisis TEM .....	48
3.12	Prueba fotocatalítica para la reducción de CO <sub>2</sub> .....	49
3.13	Cuantificación de los productos obtenidos de la reducción de CO <sub>2</sub> .....	50
3.14	Resultados y discusión .....	50

#### **Capítulo 4**

4. Comprensión de la conversión de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos a través de un proceso fotorreductor apoyado en las facetas superficiales Cu<sub>2</sub>O (100), (110) y (111): un estudio de primeros principios.

4.1	Introducción .....	57
4.2	Detalles computacionales .....	61
4.3	Cálculos de potencial fotocatalítico .....	61
4.4	Cálculos de la vía de reacción .....	64
4.5	Resultados y discusión .....	65
4.6	Modelado de las estructuras de superficie de Cu <sub>2</sub> O .....	65
4.7	Potencial fotocatalítico de Cu <sub>2</sub> O .....	67
4.8	Ruta de reacción del CO <sub>2</sub> al metanol .....	72

**Conclusiones generales** ..... 80

**Logros de proyectos de tesis** ..... 83

**5 Anexos** ..... 84

5.1	Producción científica .....	85
5.2	Divulgación .....	84
5.3	Capítulos de libro .....	86
5.4	Participaciones en congresos .....	86
5.5	Formación de recursos humanos .....	88
5.6	Trabajos a futuro .....	89

**Referencias bibliográficas** ..... 90

## Índice de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las tecnologías de reducción de CO <sub>2</sub> .....	14
Tabla 2. Potenciales termodinámicos frente al electrodo de hidrógeno normal (NHE) a pH 7 en una solución acuosa a 25 °C y 1 atm.....	21
Tabla 3. Combustibles solares generados a partir de la reducción de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O con fotocatalizador de Cu <sub>2</sub> O.....	52
Tabla 4. Selectividad y estabilidad de fotocatalizadores a base de Cu aplicados a la reducción de CO <sub>2</sub> .....	53
Tabla 5. Propiedades a granel del óxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O). La constante de celosía $a$ (Å), longitudes de enlace Cu-O y Cu-Cu (Å), banda prohibida (eV) y energía cohesiva ( $E_{\text{coh}}$ ) .....	66
Tabla 6. Parámetros de la estructura electrónica de los sistemas modelo en estudio: energía de Fermi ( $E_F$ ), función de trabajo ( $\Phi$ ), banda de valencia máxima (VBM) y banda de conducción mínima (CBM).....	70



## Índice de figuras

Figura 1. Posiciones de la banda de conducción (cuadros rojos) y de la banda de valencia (cuadros azules) de algunos fotocatalizadores semiconductores candidatos y los potenciales redox versus NHE (electrodo de hidrógeno normal) de reducción de CO <sub>2</sub> y división de agua a pH 0 (N. Zhang et al., 2011), (Chang et al., 2016).....	22
Figura 2. Diagrama de los diferentes métodos de síntesis que existen (Kuppusamy et al., 2016).....	25
Figura 3. Proceso de los 12 principios de la química verde (Sharma et al., 2022).....	26
Figura 4. Estructura del Cu <sub>2</sub> O (Mohammed et al., 2021).....	28
Figura 5. Patrones de XRD de las partículas de óxido cuproso obtenidos utilizando glucosa y extracto de pulpa de plátano como agente reductor.....	43
Figura 6. Imágenes SEM de partículas de óxido cuproso obtenidas utilizando (a) glucosa y (b) extracto de pulpa de plátano como agentes reductores.....	45
Figura 7. Propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas. Espectros de absorción UV-Vis y determinación de brecha de energía óptica por método de Kubelka-Munk.....	47
Figura 8. Espectros FTIR de partículas de óxido cuproso obtenidas utilizando glucosa y extracto de pulpa de plátano como agente reductor.....	48
Figura 9. (a) Imagen TEM, (b) y (c) patrón SAED y (d) TEM de gran aumento de la partícula octaédrica de Cu <sub>2</sub> O sintetizada utilizando extracto de desechos de plátano .....	49
Figura 10. Sistema fotocatalítico de pruebas de reducción de CO <sub>2</sub> .....	50
Figura 11. (a) Estructura cúbica de cristales empaquetados cerrados de Cu <sub>2</sub> O a granel. (b) densidad total (DOS) y parcial de estados electrónicos (PDOS) y (c) estructura de bandas del Cu <sub>2</sub> O puro. Tenga en cuenta que los cálculos se realizaron al nivel PBE+U.....	65
Figura S1. Vista superior y lateral de los modelos de losa de superficie Cu <sub>2</sub> O (100), (110) y (111).....	66

Figura 12. Espectros de absorción para todos los sistemas modelo en estudio: Cu <sub>2</sub> O (100), Cu <sub>2</sub> O (110) y Cu <sub>2</sub> O (111). Teniendo en cuenta el espectro de luz visible en el rango de 400 a 750 nm .....	67
Figura S2. Espectros de absorción para todos los sistemas modelo en estudio: Cu <sub>2</sub> O (100), Cu <sub>2</sub> O (110) y Cu <sub>2</sub> O (111). Teniendo en cuenta el espectro de luz visible en el rango de 100 a 400 nm .....	67
Figura 13. Potencial electrostático simulado con las superficies: (a) Cu <sub>2</sub> O (100), (b) potencial corregido por dipolo a través del Cu <sub>2</sub> O (110) y (c) Cu <sub>2</sub> O (111), calculado a lo largo de z-eje con el método PBE+U.....	68
Figura 14. Potencial fotocatalítico de todas las facetas de Cu <sub>2</sub> O en estudio.....	70
Figura 15. Isosuperficies HOMO-LUMO de las superficies de Cu <sub>2</sub> O en estudio. Las isosuperficies se mapean con un valor de 0,0003 a.u.....	71
Figura 16. Perfil de la ruta de reacción del primer paso. Los números de imagen en el eje x muestran: (a) las especies reactivas, (b) primer paso de transición (TS), (c) segundo TS y (d) productos finales. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).....	74
Figura 17. Perfil de la ruta de reacción del segundo paso. Los números de imagen en el eje x muestran, (a) reactivo, (b) primer TS, (c) segundo TS y (d) producto final. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).....	75
Figura 18. Los perfiles de energía con los cambios de energía para el estado de transición. Ruta de reacción 03, (a) reactivo, (b) primer TS, (c) segundo TS y (d) producto final. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).....	76
Figura 19. Los perfiles de energía con los cambios de energía para el estado de transición. Ruta de reacción 04, (a) reactivo, (b) primer TS, (c) segundo TS y (d) producto final. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).....	77
Figura S3. Reacción química completa, partiendo de CO <sub>2</sub> a conversión en metano, utilizando Cu <sub>2</sub> O (100) en la reacción de fotocatalisis .....	78

## Capítulo 1

### 1 Introducción

La tarea que se enfrentan los gobiernos de todo el Mundo y la comunidad científica es intentar reducir la emisión de CO<sub>2</sub>. Para ello se han implementado tecnologías existentes y conocidas, tales como; captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS), conversión catalítica, termoquímica, reducción electroquímica y secuestro geológico de carbono (GCS) en el que se inyecta y almacena CO<sub>2</sub> en formaciones geológicas.

Sin embargo, existen tecnologías alternativas que se han propuesto para mitigar la alta concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y al mismo tiempo su aprovechamiento en la obtención de productos de alto valor agregado. Uno de ellos es la fotorreducción de CO<sub>2</sub> para la conversión de combustibles solares como: metano (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), isopropanol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>), formaldehído (HCHO) y ácido fórmico (HCOOH).

Todo esto es posible con diferentes semiconductores fotocatalíticos. La fotorreducción es un proceso fotocatalítico donde se utiliza un semiconductor tipo p o n, con el objetivo de generar huecos y electrones tras la excitación por la luz. Uno de los semiconductores con propiedades ideales aplicado a la reducción de CO<sub>2</sub> es el Cu<sub>2</sub>O (óxido cuproso), es un semiconductor de tipo p, que tiene una banda prohibida de aproximadamente 2.0 eV. No solo tiene una banda prohibida estrecha, exhibe una banda de conducción más negativa, lo que significa que puede reducir el CO<sub>2</sub> a una amplia variedad de hidrocarburos. Además, este material es ampliamente utilizado en el campo de la fotocatalisis debido a su bajo costo, alta abundancia, fácil separación y excelente capacidad de absorción de luz. Su potencial de banda de conducción alcanza -1 a 1 V/NHE (electrodo de hidrógeno normal), que es más negativo que el potencial de reducción de CO<sub>2</sub> de -0.61 V/NHE a (ácido fórmico) HCOOH y con una fuerte capacidad reductora.

Con base en el material propuesto existen artículos de investigación que discuten los diferentes métodos de síntesis, las propiedades ópticas y catalíticas del Cu<sub>2</sub>O, ofrece una revisión integral que se centra en el mecanismo de crecimiento, el proceso de eliminación de surfactantes, propiedades únicas dependientes de facetas y su aplicación fotocatalítica en la conversión de energía solar todavía falta.

La síntesis verde se puede lograr mediante el uso de un sistema solvente compatible con el medio ambiente con agentes reductores y estabilizantes ecológicos. Se han desarrollado grandes avances en este estudio de síntesis de nanopartículas con diferentes iones metálicos, empleando diferentes extractos de plantas, frutas, tejidos vegetales, algas marinas y microorganismos. Además de reducir el impacto ambiental de la síntesis, permite la producción de grandes cantidades de nanopartículas, que se obtienen definidas en tamaño y morfología, independientes de la contaminación del proceso. Por lo tanto, en este estudio el objetivo fue sintetizar  $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante biosíntesis y síntesis química en condiciones de reacción suaves y aplicado por primera vez la reducción de  $\text{CO}_2$  mediante la fotocatalisis para convertir productos de valor agregado.

## **1.1 Problemática**

El problema con la mayoría de los semiconductores como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_4$  y  $\text{TiO}_2$  etc. que se han estudiado para la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  respecto a sus potenciales de reducción ( $\text{CO}_2$ ) y oxidación ( $\text{H}_2\text{O}$ ), estos fotocatalizadores presentan limitaciones ya que solo se activan con luz UV, debido a su amplia energía de banda ancha, hace que no sean tan eficaz bajo la luz visible (Z. Zhang & Wang, 2012).

Se reconoce también que el óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) tiene problemas de corrosión y fotoestabilidad lo que hace que sea un reto para dichos estudios de reducción de  $\text{CO}_2$ .

## **1.2. Objetivos**

### **1.3 Objetivo general**

Evaluar fotocatalizadores basados en ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y procesos fotocatalíticos para la producción de combustibles limpios y productos de valor agregado mediante la fotorreducción de  $\text{CO}_2$ .

### **1.4 Objetivos particulares.**

1.4.1 Desarrollar fotocatalizadores basados en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , para la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  y su caracterización.

1.4.2 Evaluar el  $\text{Cu}_2\text{O}$  como semiconductor fotocatalítico y estudiar las posibles trayectorias de reacción para la reducción de  $\text{CO}_2$  en productos como metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ).

1.4.3 Determinar las energías libres de Gibbs ( $\Delta G$ ) para entender la trayectoria de reacción óptima para la reducción de  $\text{CO}_2$ .

1.4.4 Modelar la actividad de reducción del  $\text{CO}_2$  fotocatalítica mediante el modelado de las propiedades ópticas en estado excitado de los semiconductores bajo estudio.

1.4.5 Calcular los espectros de absorción.

1.4.6 Analizar los niveles energéticos para modular el tipo de semiconductor que empate con el nivel energético LUMO del CO<sub>2</sub> para facilitar la actividad catalítica.

1.4.7 Realizar los estudios de fotorreducción de CO<sub>2</sub>, sobre el Cu<sub>2</sub>O sintetizado.

## 1.5 Justificación

Aunque se ha demostrado que la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a otros compuestos químicos de valor agregado es factible, aun hay muchos retos en la investigación como lo son: mejorar la eficiencia de conversión, reducir los tiempos de reacción, mejorar la estabilidad de los fotocatalizadores, así como el aprovechamiento eficiente de la luz solar. Por lo tanto, el desarrollo de sistemas fotocatalíticos eficientes para la fotorreducción de CO<sub>2</sub> es un área de la investigación que se debe de seguir desarrollando.

Es por ello que el cobre (I) u óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) es un semiconductor de tipo p con una brecha de energía de 2.20 eV (Xiaoxia Zhang et al., 2010). Es un material fotocatalítico prometedor debido a su abundancia en la naturaleza, baja toxicidad y capacidad para aprovechar la luz visible (Zolfaghari-Isavandi & Shariatinia, 2018). El óxido cuproso posee una simetría de cristal cúbico y se sabe desde hace tiempo que este compuesto sólido se puede preparar en cristales cúbicos, cuboctaédricos y octaédricos en medios de solución (J. Xu & Xue, 2007). Para superar las limitaciones del Cu<sub>2</sub>O como catalizador, se han empleado varios intentos para mejorar la eficiencia de su actividad fotocatalítica, incluida la ingeniería de superficies para controlar las facetas expuestas (Su et al., 2017), el acoplamiento con semiconductores de tipo n por ejemplo: TiO<sub>2</sub> (X.-Y. Liu et al., 2016), ZnO (Yang Wang et al., 2012), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (J.-C. Wang et al., 2015) y TaON (Hou et al., 2014) y la formación del sistema binario con metales nobles por ejemplo (Au, Ag y Cu) (Shao et al., 2012). Mientras tanto, la evolución de los materiales carbonosos como los nanotubos de carbono (CNT), el grafeno y el C<sub>60</sub> se ha observado en el campo de la fotocatalisis, lo que abre perspectivas en el diseño de fotocatalizadores con mayor fotoestabilidad (Shearer et al., 2014),(Thangavel et

al., 2016). Esto ha inspirado la incorporación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con materiales a base de carbono para aumentar su actividad fotocatalítica (X. Yan et al., 2017), (Kulandaivalu et al., 2019).

## **1.6 Hipótesis**

Utilizando semiconductores fotocatalíticos es posible reducir  $\text{CO}_2$  en presencia de luz a combustibles y productos químicos, tales como: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ).

## Capítulo 2

### Fundamentos Teóricos

#### 2.1 Reducción de CO<sub>2</sub>

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O a varios productos químicos fue explorada tres décadas antes en 1970 donde surgieron investigaciones sobre la reducción fotoelectrocatalítica de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos (Hemminger et al., 1978). En 1978 surgieron estudios por Halmann acerca de la reducción fotoelectroquímica del CO<sub>2</sub>, usando una celda electroquímica (Halmann, 1978). Más tarde en 1979 Inoue y Fujishima et al. (Inoue et al., 1979). Informaron sobre la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O a hidrocarburos como: ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (HCHO), metanol (CH<sub>3</sub>OH) y trazas de metano (CH<sub>4</sub>), bajo las irradiaciones de lámparas de xenón (Xe) y mercurio (Hg) con semiconductores empleados como: óxido de wolframio (WO<sub>3</sub>), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), fosforo de galio (GaP) y carburo de silicio (SiC) (Inoue et al., 1979).

Actualmente la reducción de CO<sub>2</sub> por H<sub>2</sub>O para formar metanol, metano o otros productos es un proceso altamente endotérmico con un mayor cambio positivo en la energía libre de Gibbs de 818.3 kJ mol<sup>-1</sup> y 702.2 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente (Chang et al., 2016), (Meryem et al., 2018). Requiere una cantidad considerable de energía que se almacenará en el compuesto químico donde esta energía se liberará durante la oxidación del combustible. Hay varias formas en que los recursos renovables de energía primaria como la luz del sol, se puede utilizar para transformar el CO<sub>2</sub> en combustibles, de esta manera el término combustibles solares se refiere principalmente a la generación de hidrógeno a partir del agua y productos derivados del dióxido de carbono como metanol, metano, monóxido de carbono, ácido fórmico y otros productos químicos. Para la fotorreducción de CO<sub>2</sub>, con el uso de moléculas y complejos como los fotocatalizadores ha sido muy activo últimamente (Khalilzadeh & Shariati, 2018).



## **2.2 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Song, 2006)  $\text{ZnO}$  (Aresta et al., 2014),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Bhardwaj et al., 2016) y  $\text{TiO}_2$  (Chong Liu et al., 2016) Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y es un material no costoso (M.-Q. Yang & Xu, 2016). El último caso la utilización tecnológica no está estrechamente relacionada con la conversión de  $\text{CO}_2$  debido a su naturaleza física, incluida la comprensión, el reciclaje, la transición de fase, etc. (Z. Xiong et al., 2018).

## **2.3 Materiales semiconductores utilizados en fotocatálisis para la reducción de $\text{CO}_2$ .**

Se han usado varios semiconductores como fotocatalizadores que sus brechas de energía son adecuadas para la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono como  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO/InTaO}_4$  y  $\text{ZrO}_2$  (Ola & Maroto-Valer, 2015)(Tahir & Amin, 2013). Estos fotocatalizadores son adecuados para esta conversión debido al hecho de que su energía de banda de conducción (BC) es suficientemente negativa en comparación a los potenciales de reducción de  $\text{CO}_2$  (Tahir & Amin, 2013)(Yahaya et al., 2004). Aunque la energía de la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  es casi igual a los potenciales de reducción de  $\text{CO}_2$  (por ejemplo, este último es de 0.24 eV para la reducción de  $\text{CO}_2$  hacia  $\text{CH}_4$ ), el  $\text{TiO}_2$  es uno de los materiales semiconductores fotocatalíticos más ampliamente empleados. El  $\text{ZnO}$  es un semiconductor de banda prohibida directa con posiciones similares de banda prohibida y borde de banda como el  $\text{TiO}_2$  el cual ha sido también empleado en la reducción de  $\text{CO}_2$  (Mahmodi et al., 2013)(L. Zhang & Jaroniec, 2018).

Una eficiente fotoreducción de  $\text{CO}_2$  bajo radiación solar requiere el uso de fotocatalizadores sensibles a la luz, que se pueden lograr mediante el diseño, la modificación y/o la combinación de semiconductores nanoestructurados para lograr las características fisicoquímicas deseadas (Aresta et al., 2014).

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> puede llevarse a cabo en fase acuosa, así como fase gaseosa utilizando diferentes semiconductores, es decir, sulfuro de zinc (ZnS), fosfuro de galio (GaP), carburo de silicio (SiC) y dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (Ong et al., 2014)(Alves Melo Júnior et al., 2016). Se ha reportado que el CO<sub>2</sub> se puede reducir utilizando diferentes catalizadores metálicos en diversos soportes, es decir, rutenio (Ru)/ TiO<sub>2</sub>, paladio (Pd)/TiO<sub>2</sub>, rodio (Rh)/ TiO<sub>2</sub>, oro (Au) /TiO<sub>2</sub>, óxido de níquel (NiO) /InTaO<sub>4</sub>, plata (Ag)/TiO<sub>2</sub> y cobre-hierro (Cu-Fe/TiO<sub>2</sub>) (Hu et al., 2013). Sin embargo, la tarea desafiante es mejorar la conversión y la selectividad de los productos, así como la rentabilidad del catalizador sintetizado.

#### **2.4 Principios básicos de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>**

El proceso general de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> implica los siguientes pasos importantes:

- 1.- El fotocatalizador absorbe los fotones incidentes con una energía igual o superior a la brecha de energía y genera pares de electrón-hueco.
- 2.- Los pares de electrón-hueco fotogenerados se separan y los electrones migran a los sitios activos donde adsorben las moléculas de CO<sub>2</sub>.
- 3.- Los electrones fotogenerados se transfieren a las moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas e inician la reducción de CO<sub>2</sub>.

Simultáneamente, los huecos fotogenerados se consumen para oxidar el H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub> (Chang et al., 2016).

Durante los dos primeros pasos se puede consumir una gran fracción de electrones y huecos por recombinación.

Entre los tres pasos anteriores, los dos primeros son los mismos que en la descomposición del agua con la energía solar. La principal diferencia entre la descomposición del agua y la reducción de CO<sub>2</sub> podría ser la reacción de la superficie de los electrones fotogenerados. La reducción de protones a menudo ocurre en competencia con la reducción de CO<sub>2</sub> especialmente en presencia de H<sub>2</sub>O (Chang et al., 2016).

## 2.4 Tecnologías estudiadas para la conversión de CO<sub>2</sub>.

La necesidad de minimizar las emisiones de dióxido de carbono de la atmósfera está empujando a los científicos a investigar y establecer nuevas tecnologías para reducir el CO<sub>2</sub>. Conversión termoquímica, conversión electroquímica, la conversión fotoelectroquímica, la fijación biocatalítica, la captura y el almacenamiento de carbono y conversión fotocatalítica. La elección de tecnologías de mitigación de CO<sub>2</sub> adecuada es que sea rentable y de alto rendimiento ayudaría a crear una industria química sostenible. A continuación se presenta una Tabla 1 de ventajas y desventajas de las tecnologías empleadas para convertir el CO<sub>2</sub> en combustibles.

**Tabla 1.** Ventajas y desventajas de las tecnologías de reducción de CO<sub>2</sub>.

Tecnología	Ventajas	Desventajas	Referencia
Conversión termocatalítica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La conversión termocatalítica de CO<sub>2</sub> es un método eficaz para reducir niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.</li> <li>• Tiene una tasa de conversión más alta que la mayoría de otros métodos.</li> <li>• Estos procesos son ambientalmente sostenibles y fácil de integrar a escala industrial.</li> <li>• Podría mejorar la eficacia de la producción de combustibles solares al proporcionar vías termodinámicamente favorables.</li> <li>• Maximizar la selectividad de la reacción termocatalítica puede reducir los costos de separación y los insumos de energía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La termocatalítica tiene altos costos de inversión inicial porque necesita usar reactores de alta temperatura.</li> <li>• Menos estabilidad y la mayoría de los catalizadores utilizados en esta tecnología están inactivos.</li> <li>• La química de la superficie, la morfología, los cambios químicos y estructurales no son claros a altas temperaturas.</li> </ul>	(Guzmán et al., 2021)

<p>Conversión electrocatalítica</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La principal fuente de energía en este proceso es la energía eléctrica fácilmente disponible.</li> <li>• El agua y el CO<sub>2</sub> son reactivos muy económicos.</li> <li>• La energía eléctrica no provoca ninguna emisión de CO<sub>2</sub>.</li> <li>• El sistema podría ampliarse para usarse en muchas aplicaciones para producir varios productos.</li> <li>• La conversión electroquímica podría crear productos químicos útiles como el monóxido de carbono.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El principal obstáculo es encontrar catalizadores estables y de bajo costo.</li> <li>• La corta vida del catalizador.</li> <li>• Los mecanismos de reacción para la electro-reducción de CO<sub>2</sub> son muy complicados.</li> <li>• Tecnología cara porque consume mucha energía y requerimiento de electricidad.</li> <li>• La selectividad del producto es difícil de lograr.</li> <li>• Baja estabilidad y actividad catalítica.</li> <li>• Los productos de conversión electroquímica de CO<sub>2</sub> se ven afectados por la presión y concentración de CO<sub>2</sub>, la temperatura, el nivel de pH y la solución electrolítica.</li> </ul>	<p>(Agarwal et al., 2011)</p>

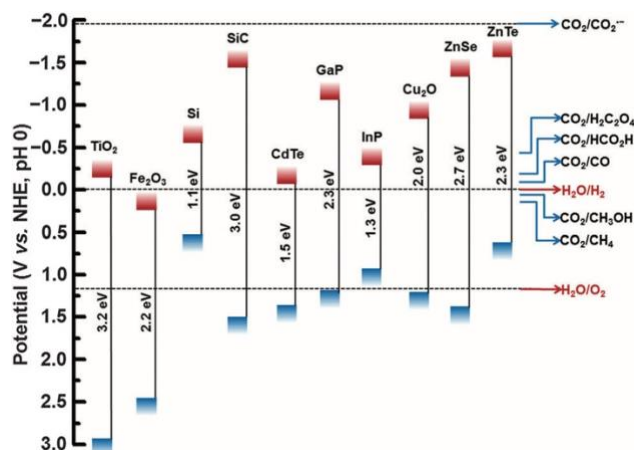
<p>Conversión fotoelectrocatalítica</p>	<p>La fotoelectrocatalítica combina las ventajas de la fotocatalisis y la electrocatalisis.</p> <p>El uso de energía solar en fotoelectrocatalisis podría ayudar a superar el alto consumo energético en electrocatalisis con CO<sub>2</sub>.</p> <p>La oxidación y la reducción del agua tienen lugar en varios lugares (electrodos) y pueden evitar la reacción inversa.</p> <p>La banda de conducción de los semiconductores es adecuada para reducción de CO<sub>2</sub> en presencia de potencial de polarización</p>	<p>La eficiencia de corriente baja para la selectividad del producto y los rendimientos del producto son bajos.</p> <p>La estabilidad y la cinética de los fotoelectrodos también son desafíos importantes.</p> <p>La fotoelectroquímica es costosa por la demanda de energía por irradiación simultánea y altos potenciales aplicados.</p>	<p>(C. W. Kim et al., 2018)</p>
<p>Conversión biocatalítica de CO<sub>2</sub></p>	<p>La conversión biocatalítica se basa en el uso de microbios en presencia de agua y CO<sub>2</sub>.</p> <p>Los reactivos son agua y CO<sub>2</sub> ambos económicos</p> <p>Los microbios deben estar activos.</p> <p>Un sistema biológico se considera un método respetuoso con el medio ambiente porque podría reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y utilizar energías renovables.</p> <p>La conversión biológica podría combinarse con el tratamiento de aguas residuales para reducir el CO<sub>2</sub> mediante el uso de microalgas.</p> <p>Caracteriza esa excelencia biodegradabilidad y la posibilidad de sintetizar combustibles líquidos.</p> <p>La conversión biocatalítica se utiliza para la reducción de CO<sub>2</sub> debido a su tolerancia a las contaminaciones que son venenosas para los catalizadores químicos y el uso de reactivos de baja pureza.</p> <p>Microbios, parámetros fisiológicos y biorreactor</p>	<p>La conversión biocatalítica es compleja y requiere un clima adecuado para lograr el proceso.</p> <p>El crecimiento de las microalgas se ve afectado por las altas concentraciones de CO<sub>2</sub>, las altas temperaturas y los niveles de pH.</p> <p>La capacidad de adsorción y la eficiencia del sistema de recolección de energía son limitadas.</p> <p>Baja estabilidad y selectividad del producto.</p>	<p>(Yaashikaa et al., 2019)</p>

	apropiado los modelos podrían aumentar el rendimiento		
Conversión catalítica	<p>La conversión catalítica se utiliza para convertir CO<sub>2</sub> en productos valiosos como CO, CH<sub>4</sub>, y CH<sub>3</sub>OH, etc.</p> <p>Puede usarse catalizador homogéneo o heterogéneo en este proceso.</p>	<p>Alta inversión operativa y requerimiento de energía</p> <p>Estas reacciones son exotérmicas y tienen lugar a altas temperaturas.</p> <p>La selectividad de un producto está determinada por los materiales catalíticos utilizados.</p>	(Gao et al., 2017)
Captura y almacenamiento de carbono	<p>La alta confiabilidad y la reciclabilidad también son fáciles.</p> <p>Mayor producción con excelente rendimiento.</p> <p>La tecnología más sencilla para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>.</p> <p>Es un método efectivo para recolectar CO<sub>2</sub> separado de otros gases.</p>	<p>Los costos operativos son extremadamente altos.</p> <p>Todos los procesos involucrados continuamente.</p> <p>Riesgo ambiental de fugas del almacenamiento geológico.</p>	(Leung et al., 2014)
Conversión fotocatalítica de CO <sub>2</sub>	<p>Alta eficiencia para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera mediante aproximadamente 80-90%.</p> <p>La fotocatalisis es el proceso que se produce en presencia de una fuente de irradiación con una sustancia adecuada (el fotocatalizador).</p> <p>Los reactivos son agua con CO<sub>2</sub> que se considera muy económico.</p> <p>Los catalizadores pueden estar hechos de materiales semiconductores modificados o uniones hetero/homo.</p> <p>La estabilidad del catalizador es alta y la reciclabilidad es fácil.</p> <p>Rentable y respetuoso con el medio ambiente.</p> <p>No hay productos ni residuos peligrosos.</p> <p>Condición de operación moderada.</p>	<p>Actividad limitada y baja selectividad del producto.</p> <p>Los materiales semiconductores puros son difíciles de usar para activar el CO<sub>2</sub>.</p> <p>La tasa de recombinación de huecos de electrones es mucho mayor que la tasa de separación.</p> <p>A veces se utilizan metales raros y costosos.</p> <p>El donante de sacrificio que se podría utilizar como donante para proporcionar los electrones para el proceso de reducción.</p> <p>Cinética lenta y diseño complejo de un fotorreactor.</p>	(Covinich et al., 2016)

En general, después de comparar todas las técnicas desde varios aspectos básicos, como las fuentes de energía, el mecanismo de reacción, las condiciones de operación y la tasa de producción, quedó claro que la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> es más favorable en comparación con los otros enfoques de conversión. Esto se debe a que la fotocatalisis se basa en la energía solar, por lo que es una tecnología fotocatalítica que tiene algunos problemas como la actividad del fotocatalizador, la selectividad de los productos y la estabilidad, la ingeniería estructural se considera una forma eficiente de resolver los problemas cruciales que restringen la actividad de fotorreducción del CO<sub>2</sub> (J. Xu & Xue, 2007),(S. Wang et al., 2021). Recientemente, la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> ha suscitado un interés significativo. Esta tecnología capturará el gas de efecto invernadero CO<sub>2</sub> y lo convertirá en materia prima química de valor agregado.

## **2.6 Materiales estudiados en fotocatalisis de reducción de CO<sub>2</sub>.**

La fotocatalisis basada en semiconductores es un enfoque prometedor debido a su economía, simplicidad y limpieza (Su et al., 2017),(Cao et al., 2015). Termodinámicamente, para las reacciones de fotorreducción, se requiere que el borde de la banda de conducción de los semiconductores esté por encima del potencial de reducción estándar, mientras que las reacciones de fotooxidación puede ocurrir solo cuando el borde de la banda de valencia de los semiconductores está por debajo del potencial de oxidación estándar. Se puede ver en la Figura 1, muestra las posiciones de la brecha de banda de algunos semiconductores típicos y los potenciales de reducción estándar para las reacciones de reducción de CO<sub>2</sub>. Que los electrones fotogenerados en el borde de la banda de conducción de todos los semiconductores candidatos no tienen suficiente fuerza motriz para llevar a cabo la reducción de un electrón de CO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. La dificultad termodinámica en la activación de la molécula de CO<sub>2</sub> conduciría a la baja eficiencia de la fotorreducción de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Posiciones de la banda de conducción (cuadros rojos) y de la banda de valencia (cuadros azules) de algunos fotocatalizadores semiconductores candidatos y los potenciales redox versus NHE (electrodo de hidrógeno normal) de reducción de CO<sub>2</sub> y división de agua a pH 0 (N. Zhang et al., 2011), (Chang et al., 2016).

Estas limitaciones en general requieren el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos, en particular como se mencionó anteriormente realizando heterouniones para recolectar la luz UV y visible de manera eficiente y para iniciar las reacciones químicas de manera eficiente (D. Chen et al., 2015). En comparación con la estructura de banda de varios fotocatalizadores, el Cu<sub>2</sub>O permite la absorción de luz visible y su posición de banda de conducción negativa puede impulsar la mayoría de las reacciones de reducción.

Desde que Fujishima informó sobre la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con la suspensión de polvos semiconductores, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se ha investigado intensamente debido a su economía y alta estabilidad. Desafortunadamente, este semiconductor solo puede utilizar luz ultravioleta (UV) debido a su gran banda prohibida (3.2 eV), lo que restringe su rendimiento fotocatalítico (Ioannidou et al., 2017). Por lo tanto, se han realizado enormes esfuerzos para desarrollar nuevos fotocatalizadores activos en luz visible, ya que la luz visible es abundante en el espectro solar. Hasta ahora, muchos semiconductores han sido reportados como fotocatalizadores sensibles a la luz visible, como g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Lin et al., 2014), WO<sub>3</sub>, (Grilla et al., 2018), BiVO<sub>4</sub> (J. H. Kim et al., 2015), Cu<sub>2</sub>O (J. Wang et al., 2014) y CdS (Z. Zheng et al., 2009) etc.

Actualmente se está dirigiendo un considerable esfuerzo de investigación hacia el desarrollo de fotocatalizadores de alto rendimiento, como CdSe, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, ZnO, CuInS<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Alhaddad et al., 2022). Recientemente, existen varios trabajos publicados sobre la



modificación de semiconductores con brecha de energía considera una forma válida de mejorar la separación de carga fotogenerada y ampliar el rango de adsorción óptica, como CdS y CdSe, son sulfuros de metales de transición que reciben atención debido a su estructura en capas y propiedades fotoeléctricas únicas. Con el fin de restringir eficazmente la reconstitución de los portadores fotogenerados, es necesario diseñar la heterounión entre semiconductores compuestos. Por ejemplo el MoS<sub>2</sub> (disulfuro de molibdeno) es similar al grafeno, MoS<sub>2</sub> es un típico dicalcogenuro de metal de transición en capas 2D compuesto por tres átomos (S-Mo-S). Estos tres átomos están apilados juntos por la fuerza de van der Waals y tienen tres fases: 1T, 2H y 3R. El MoS<sub>2</sub> como sulfuro de metal de tipo p bidimensional tiene excelentes propiedades físicas y ópticas, por tanto, su estructura de cristal en capas puede proporcionar sitios más activos para absorber la luz. El acoplamiento con semiconductor MoS<sub>2</sub> (1,9 eV) de banda estrecha puede compensar los defectos de banda ancha del TiO<sub>2</sub> por ejemplo para lograr el propósito de respuesta del espectro de luz visible. Se ha encontrado que la transición direccional de portadores entre las interfaces de heterounión MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> es ventajosa para inhibir la recombinación de pares electrón-hueco (X. Yan et al., 2017),(Sabarinathan et al., 2017).

En general, la heterounión pn debe construirse entre semiconductores de tipo n con semiconductores de tipo p con estructuras de bandas electrónicas coincidentes.

Además, la heterounión pn genera diferencia de potencial en el sistema fotocatalítico al establecer un campo eléctrico expuesto a la luz solar, que acelera la separación de las cargas fotogeneradas. Sin embargo, aún no está clara la heterounión entre los compuestos de MoS<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> para mejorar la eficiencia de separación de las cargas y el rendimiento fotocatalítico en la región de luz visible (Kulandaivalu et al., 2019),(Y. Li et al., 2021).

Estas limitaciones en general requieren el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos, en particular como se mencionó anteriormente realizando heterouniones para recolectar la luz UV y visible de manera eficiente y para iniciar las reacciones químicas de manera eficiente (D. Chen et al., 2015). En comparación con la estructura de banda de varios fotocatalizadores, el Cu<sub>2</sub>O permite la absorción de luz visible y su posición de banda de conducción negativa puede impulsar la mayoría de las reacciones de reducción.

## 2.7 Potenciales termodinámicos de diferentes productos para la reducción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 2.** Potenciales termodinámicos frente al electrodo de hidrógeno normal (NHE) a pH 7 en una solución acuosa a 25 °C y 1 atm.

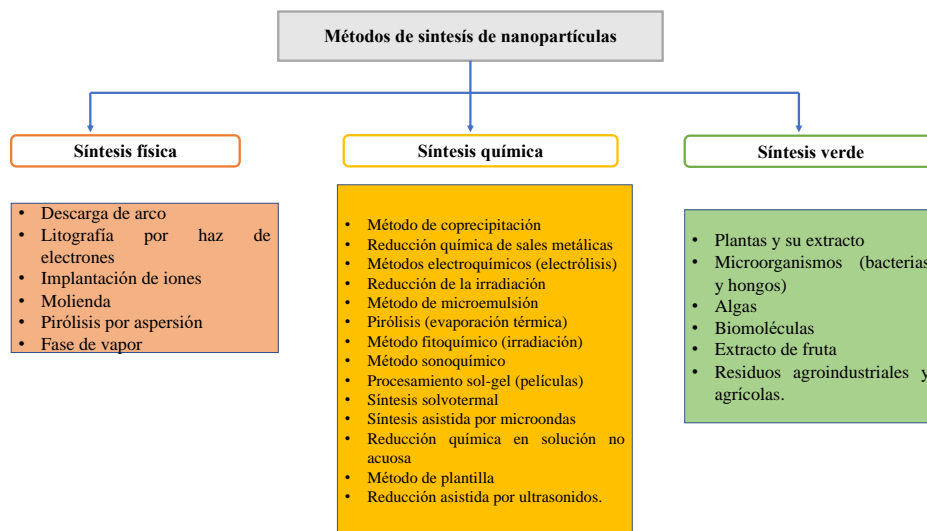
Producto	Reacción	E° (V vs NHE)
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51 V
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61 V
Formaldehído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.48 V
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38 V
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24 V

Muestra claramente que el potencial termodinámico para la reducción de CO<sub>2</sub> a radicales CO<sub>2</sub> es de 1.9 V por electrón, lo que indica que la reacción es muy desfavorable. Debido a las diferencias estructurales entre el CO<sub>2</sub> lineal y los radicales de CO<sub>2</sub> doblados, se requiere una gran sobretensión cinética para la reducción de un electrón, es evidente que las otras reacciones con múltiples pasos de transferencia de electrones acoplados a protones tienen potenciales estándar más bajos que un electrón, por lo tanto, las otras reacciones son más favorables. Además, el potencial termodinámico de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> es más factible que el requerido para reducir H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>. Por lo tanto, el principio para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> hacia los combustibles es relativamente complejo y asumimos que este proceso implica múltiples transferencias de electrones acoplados a protones en lugar de una sola transferencia de electrones. Con la excepción de las consideraciones termodinámicas enumeradas, también necesitamos considerar los desafíos cinéticos en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

## 2.8 Métodos de síntesis generales

Hay varios informes sobre la formación de nanopartículas, utilizando métodos químicos, físicos y síntesis verde como se observa en el diagrama. Sin embargo, estos métodos tienen una u otra desventaja como el uso de condiciones de síntesis drásticas como alta temperatura y presión, necesidad de instrumentos especializados, uso de reactivos tóxicos, tiempo de

reacción prolongado y necesidad de calcinación y requerimiento de aditivos externos durante la reacción como una plantilla o tensioactivo durante el proceso.

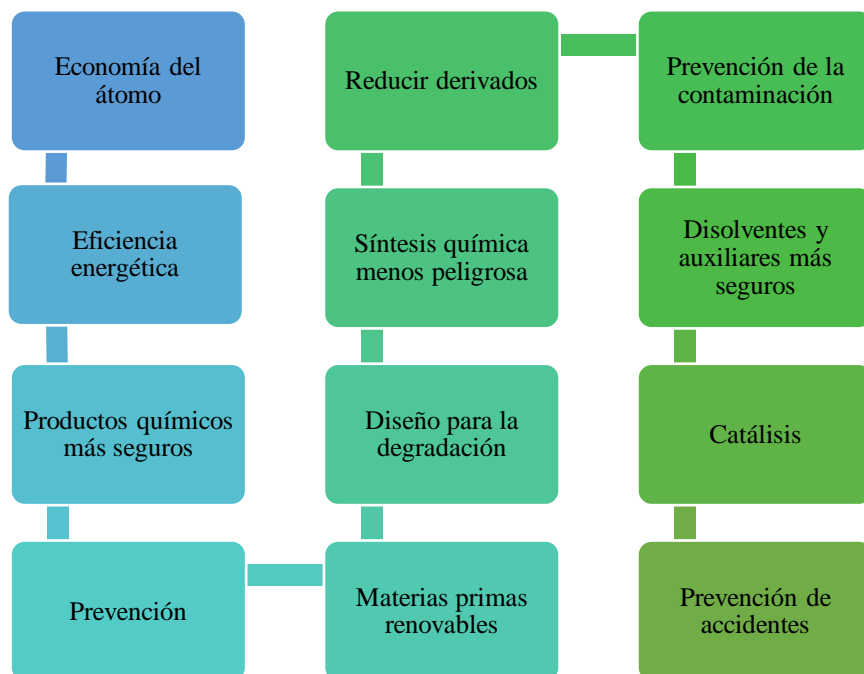


**Figura 2.** Diagrama de los diferentes métodos de síntesis que existen (Kuppusamy et al., 2016).

El interés por sintetizar materiales fotocatalíticos mediante métodos verdes ha aumentado considerablemente en la última década. El desarrollo de este nuevo enfoque y el gran interés en él está relacionado principalmente con la ausencia de productos químicos tóxicos o alta cantidad de energía aplicada a la síntesis verde, lo que lo hace que el proceso sea más rentable y ecológico. La biosíntesis o química verde tiene un enfoque ecológico y respetuoso con el medio ambiente, cubre el uso de bacterias, hongos o extractos de plantas, junto con las sales precursoras, con fines de biorreducción y cobertura. Las nanopartículas biosintetizadas poseen propiedades únicas y mejoradas que las hacen útiles en aplicaciones biomédicas, fotocatalíticas y antibacterianas (Kuppusamy et al., 2016).

Numerosos informes en la literatura indican que estos métodos biológicos se han vuelto más conocidos como síntesis verde. También se le dio este término porque va de acuerdo con los doce principios de la química verde, que se muestra en la figura 3.

Hoy en día, estos principios se consideran los fundamentos para contribuir a desarrollo sustentable y comprende instrucciones para implementar nuevos productos químicos, nuevas síntesis y nuevos procesos (Sharma et al., 2022).



**Figura 3.** Proceso de los 12 principios de la química verde (Sharma et al., 2022).

Estos 12 principios de la química verde proporciona un marco para aprender sobre química verde y diseñar o mejorar materiales, productos, procesos y sistemas, es lo suficientemente flexible como para abarcar los diversos productos que van desde la química hasta la biología y los productos basados en la ciencia de los materiales (Sharma et al., 2022).

## 2.9 Materias empleadas en la síntesis verde de manera general.

Esencialmente, la síntesis verde utiliza sustratos biológicos como plantas, bacterias, hongos y algas para reemplazar los solventes químicos y estabilizadores para disminuir la toxicidad tanto del producto como del proceso. Se ha informado de la biosíntesis de nanopartículas el empleo de plantas como alfalfa, cinnamomun camphora, neem, emblica officinalis, limoncillo, moringa, algas marrones, cianobacterias, levaduras y extracto de tamarindo.

En el caso de la biosíntesis para la obtención de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se han aplicado con éxito en la obtención del mismo algunos investigadores *Mokhtar Ali et al., 2016* utilizaron los azúcares simples de la pulpa de dátil (*Phoenix dactylifera*) y se empleó como agente reductor para la formación de partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en medio acuoso (Amrani et al., 2016).

El empleo de la hoja de *Camellia sinensi*, como agente reductor para la obtención de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Dou et al., 2021). Así mismo (N. Yang & Li, 2013), obtuvieron AgNPs utilizando extracto acuoso de cáscara de mango (*Mangifera indica L.*) estudiaron el efecto de la concentración del extracto, la concentración de sal de plata, la temperatura de incubación y el tiempo de reacción sobre los tamaños de las NPs obtenidas. Los investigadores evaluaron el potencial antimicrobiano de los materiales recubiertos contra *Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis*.

(Palajonnala Narasaiah et al., 2022). Fitosintetizaron NPs utilizando extracto acuoso de gel de Aloe vera (*Aloe vera L. Burm.f.*) utilizado para recubrir tejidos de algodón mediante un sistema de aplicación directa. Fue aplicado como efecto antibacteriano significativo frente a *S. aureus* (*E. Coli Gram-negativas*). Es así como se ha desarrollado un procedimiento biológico simple rápido para sintetizar nanopartículas de metales o semiconductores con propiedades ópticas ajustables dirigidas por el tamaño de partícula utilizando ciertas concentraciones variables de soluciones extraídas de los extractos.

## **2.10 Óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y su uso como fotocatalizador.**

El cobre (Cu) es un metal de transición que existe en más de un estado de oxidación cuando se combina con oxígeno (O). Entre las fases de óxido de cobre reconocidos es decir óxido cuprico ( $\text{CuO}$ ), óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y paramelaconita ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ), el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es uno de los semiconductores más identificado. (Toe et al., 2019).

El  $\text{Cu}_2\text{O}$  se considera uno de los candidatos más prometedores para la reducción de  $\text{CO}_2$ . Como semiconductor de tipo p, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  tiene una banda prohibida directa de aproximadamente de 2 a 2.20 eV; lo que garantiza una absorción eficiente de la luz visible. Además, este semiconductor posee posiciones de banda de energía favorables, donde la banda de conducción es más negativa que la necesaria para la reducción de  $\text{CO}_2$ , lo que hace posible la reducción de  $\text{CO}_2$  a combustibles de hidrocarburos (Ba et al., 2014) (N. Zhang et al., 2011). Su abundancia en la naturaleza, su baja toxicidad y su capacidad para absorber la luz visible lo convierten en un material fotocatalítico prometedor por lo consiguiente este material semiconductor ha atraído considerable atención en la investigación y las

nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  han sido ampliamente utilizado en varios campos de investigación en función de sus propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas únicas, tales como oxidación de  $\text{CO}_2$  (G. Wu et al., 2011), detección de gases, (Wan et al., 2014), fotodegradación, (Haolan Xu et al., 2006) fotocatalizador (Y. Pan et al., 2012) y así sucesivamente.

Como se muestra en la Figura 4, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  tiene una estructura cuprita; tiene una estructura tridimensional donde el  $\text{Cu}^{1+}$  está unido en una geometría lineal a dos átomos de  $\text{O}_2^-$  equivalentes. Las longitudes de ambos enlaces Cu-O son de  $1.86 \text{ \AA}$ , y el  $\text{O}_2^-$  está unido a cuatro átomos de  $\text{Cu}^{1+}$  equivalentes para formar tetraedros  $\text{OCu}_4$  que comparten las esquinas. Su banda de valencia máxima y la banda conductora mínima se derivan de orbitales 3d de cobre (Cu) no esféricos y superposición esférica de orbitales Cu 4s, respectivamente.

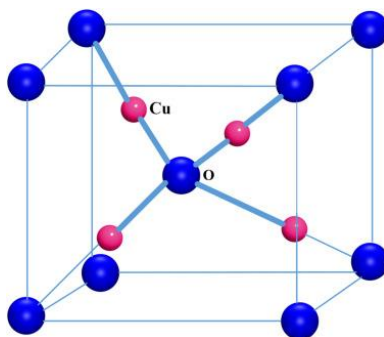


Figura 4. Estructura del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Mohammed et al., 2021).

Sin embargo, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  tiene sus propias desventajas, como la alta tasa de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados da como resultado una baja eficiencia de reducción de  $\text{CO}_2$ . Además, la fotocorrosión es también uno de los factores más importantes que limita su aplicación para la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  (Gerischer, 1977).

Los semiconductores activos de luz visible de la luz visible tienen un papel importante como es el  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la eliminación de contaminantes ambientales, capacidad de oxidación y reducción y bajo costo. Recientemente, diversos estudios han demostrado compuestos o uniones con otros materiales, para mejorar el rendimiento fotocatalítico como se describe a continuación (Moghanlou et al., 2021).

La reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) es la mejor alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con Cr (VI). El fotocatalizador clásico de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha sido ampliamente utilizado para la reducción debido a su estabilidad química, alta reactividad en la región UV y precios razonablemente bajos. Sin embargo, la obtención del fotocatalizadores que recolecten luz visible y la recombinación de pares de electrones de tiempo prolongado es una preocupación importante en este campo. Por lo tanto es indispensable introducir semiconductores de banda prohibida estrecha con bajas tasas de pares  $e^-/h^+$  para superar el problema. El  $\text{Cu}_2\text{O}$  ha sido empleado en la fotocatálisis mediante la reducción de Cr (VI) a Cr (III) bajo irradiación de luz visible, con una reutilización de 4 ciclos dentro de un nivel de 99.24% de reducción máxima de Cr (VI) (Tefera et al., 2022).

El  $\text{Cu}_2\text{O}$  como semiconductor absorbente de luz visible suele estar asociado con el  $\text{TiO}_2$ , para promover la formación del modo de transferencia de electrones, mejorando el rendimiento fotocatalítico, por lo que esos compuestos se han investigado en muchos campos como la producción de  $\text{H}_2$  (J.-L. Chen et al., 2022). Se evaluó como material compuesto de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ , bajo irradiación de 6 h mostrando una excelente actividad fotocatalítica de evolución de  $\text{H}_2$  de  $14.020 \text{ mmol g}^{-1}$ , mejorando la amplia absorción de luz y la separación de carga (Y.-H. Zhang et al., 2021).

Brevemente, la heterounión del esquema Z no solo puede mejorar la eficiencia de separación del portador de carga generado por fotones, si no también mejorar su rendimiento redox, lo que es favorable para la reducción de  $\text{CO}_2$ , como esta prueba de actividad fotocatalítica de  $\text{Ag-Cu}_2\text{O/TiO}_2$  exhibió la mayor tasa de producción de CO ( $13.19 \mu\text{mol /g/h}$ ) y  $\text{CH}_4$  ( $1.74 \mu\text{mol/g/h}$ ) bajo luz solar simulada. La incorporación de nanopartículas de Ag mejoró aún más la transferencia de portadores fotogenerados y la absorción de luz visible, evitando así la autorreducción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y mejorando el rendimiento de reducción fotocatalítico de  $\text{CO}_2$  (X. Wang et al., 2022).

Las propiedades y funciones dependen principalmente de la morfología de las partículas y tamaño desde que la prueba fue desarrollada por el químico alemán Hermann Von Fehling en 1849, se han reportado diversas estrategias para preparar nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con diferentes morfologías de cubos, nanoplacas, nanojaulas, nanoesferas, octaedros y

dodecaedros para diversas aplicaciones. Se sabe que los tamaños, estructuras y formas que pueden influir en el potencial las aplicaciones dependen de las condiciones y métodos de síntesis (Niu & Crooks, 2003), (Senthil kumaran et al., 2011).

Un fotocatalizador efectivo debe tener una banda prohibida adecuada, una morfología ideal, un área de superficie alta, una estabilidad y reutilización (Khan et al., 2015). Es necesaria una banda prohibida que permita a un fotocatalizador absorber la irradiación de luz visible, debido a la abundancia de luz en la naturaleza y la consiguiente necesidad de reducción de costo. De manera similar, se necesita una morfología ideal, porque la actividad de un fotocatalizador depende de las propiedades de superficie. Para un fotocatalizador que tiene diferentes facetas, se sabe que cada faceta interactúa con una molécula cargada específicamente. Por ejemplo, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  octaédrico y hexápodos con faceta (111) expuesta con fotocatalíticamente activos en moléculas con carga negativa como colorantes de metileno, pero son inactivos con moléculas cargadas positivamente como azul de metileno (Kuo & Huang, 2010). Además, se sabe que los tamaños de partículas más pequeños producen áreas de superficie más grandes que dan como resultado una mayor actividad fotocatalítica, estabilidad y reutilización.

### **2.11 Métodos de síntesis para obtener el $\text{Cu}_2\text{O}$ .**

Numerosas literaturas han informado los métodos de síntesis de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  más utilizados incluyen reducción de alcohol de cadena larga, electrodeposición, sol gel, fase de solución y también reducción química (Gou & Murphy, 2003), (Zoolfakar et al., 2014). Para ello, el método más utilizado es la reducción química, reduciendo iones  $\text{Cu}$  (II) a iones  $\text{Cu}$  (I), seguido del paso de estabilización para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la solución. Sin embargo, los reactivos reductores comunes, como los polioles (Wiley et al., 2004), citrato de sodio, (Tejamaya et al., 2012), borohidruro de sodio (Elavarasi et al., 2014) u otras materias orgánicas, pueden presentar riesgos biológicos o toxicidad ambiental. A medida que el entorno global se enfrenta a crecientes desafíos causados por la actividad humana, es conveniente tener en cuenta el uso de energías renovables y no tóxicas (P. Li et al., 2016), (Nishikawa et al., 2016).



Se han utilizado varias rutas para sintetizar compuestos cuprosos, como la electroquímica, la sonoquímica y la irradiación de microondas. Sin embargo, estos métodos requieren una plantilla, un tensioactivo o pasos a alta temperatura.

Síntesis de reducción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en fase de solución, este método influye la concentración, el tipo de agente reductor, la presencia de tensioactivos, el tiempo, el pH de la solución y la temperatura, generalmente afectan la morfología y el tamaño de partícula del producto final. Sin embargo, el control del tamaño y la morfología de las partículas es algo difícil en los métodos de reducción en fase de solución y como tales las partículas suelen tener un tamaño relativamente grande. A parte de eso, el entorno de nitrógeno y la centrifugación suelen ser necesarios en el proceso de síntesis, lo que en conjunto lo dificulta.

*Kumar et al. 2016.* Sintetizaron nanocubos convencionales y jerárquicos mediante un método de fase de solución utilizando diferentes precursores de cobre (cloruro de cobre y sulfato de cobre). Se empleó hidróxido de sodio como disolvente, mientras que la glucosa y ácido ascórbico sirvieron como agentes reductores en presencia de polietilenglicol (PEG) como agente director de estructura. Afirmaron que las interacciones entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y el PEG habían influido en la disposición de los núcleos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que regulaban la morfología y el tamaño de las partículas alrededor de 375 nm (Kumar et al., 2016).

La técnica de irradiación implica el uso de partículas cargadas de alta energía para producir nanopartículas. Estas partículas pueden ser electrones; iones o fotones tales como rayos X, rayos gamma y algunas fuentes de radiación no ionizantes tales como ultrasonido, microondas y luz ultravioleta (UV) bajo condiciones específicas.

La irradiación de microondas provoca el calentamiento por dos mecanismos clave, teniendo en cuenta la polarización dipolar y la conducción iónica. El efecto de polarización dipolar es causado por los dipolos en la mezcla de reacción, mientras que la conducción iónica es causada por las partículas cargadas en la muestra. Como la mayoría de los métodos de síntesis, los agentes reductores, la fuente de irradiación, el solvente y el tiempo de irradiación en el método de síntesis de irradiación influyen en los productos finales. El efecto del solvente en la técnica de irradiación para sintetizar nanopartículas fue estudiado por *Luo et al. 2015*. Este trabajo utilizó radiación de microondas para sintetizar las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que tienen varias morfologías al variar la composición del solvente se utilizó nitrato de cobre

y etilenglicol como precursor y agente reductor, respectivamente, muestras que las proporciones de etilglicol varió en cada caso; etilenglicol: agua de 10:9, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 y 0:10. El resultado reveló que todas las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparadas con una proporción que oscilaba entre 9:1 y 0:10 tenían fases puras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristalino. Cuando se utilizó una mayor cantidad de etilenglicol, se obtuvo un tamaño de cristalito más pequeño; sin embargo, una concentración reducida de etilenglicol había llevado al aumento en el tamaño de los cristalitos de las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  similares a flores con un tamaño entre 200 y 3000 nm (Luo et al., 2015).

La síntesis solvotérmica es un proceso químico que se realiza utilizando solventes tanto acuosos como no acuosos con una temperatura superior al punto de ebullición de los solventes, generalmente en un sistema cerrado. La temperatura, la presión, los tipos de reactivos y los disolventes son factores que influyen en un proceso solvotérmico; estos parámetros también pueden denominarse parámetros termodinámicos y químicos. Se obtuvieron nanorods de óxido cuproso por el método solvotermal por *Wei y Huo 2010*, donde emplearon  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaOH}$  se usaron como precursores, mientras que la solución de etanol/agua desionizada se usó como agente reductor. El proceso se realizó a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6-10 h. Se obtuvieron nanorods con un tamaño medio de partícula entre 60 y 80 nm mientras que la variación de la proporción de etanol a agua desionizada dio como resultado nanorods con relaciones de aspecto variables (Wei & Huo, 2010).

La electrodeposición se refiere al proceso de crecimiento de la película utilizado en la formación de un revestimiento metálico sobre un material base (es decir, un sustrato) que se produce a través de la reducción electroquímica de iones metálicos de un electrolito para lograr el material deseado. Las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  generalmente se producen a partir del método de electrodeposición. La concentración de tampón, el tiempo de deposición, la temperatura, la frecuencia, el potencial aplicado y el pH del precursor son parámetros que afectan el producto final producido a través del método de síntesis (Brandt et al., 2017).

La síntesis electroquímica como películas delgadas y nanoestructuradas, tienen un proceso en crecimiento y propiedades eléctricas y ópticas en aplicaciones fotocatalíticas y fotovoltaicas.

El método de pulverización catódica se puede definir como un método sintético mediante el cual se liberan átomos sólidos y pasan a la fase gaseosa mediante el bombardeo con iones energéticos (es decir, iones de gases nobles). La energía de un plasma (es decir, gas parcialmente ionizado) se usa en la superficie de un objetivo (por ejemplo, un cátodo), para atraer los átomos del material uno por uno y depositarlos en el sustrato, por lo general la pulverización, la temperatura del sustrato y la proporción de Ar/O<sub>2</sub> son responsables del tipo del producto final.

Dolai et al 2017. Mostró el efecto de la temperatura en las películas de Cu<sub>2</sub>O depositadas, donde se varió la temperatura del sustrato manteniendo constante la relación Ar:O<sub>2</sub> en 90:10 durante el proceso de deposición. Descubrieron que las películas obtenidas a una temperatura de 300 °C contenían otros picos relacionados con Cu y otra fase de subóxido de cobre, mientras que las películas depositadas a una temperatura superior a 400 °C contenían picos adicionales de óxido de cobre (II) (CuO) en además de los picos de Cu<sub>2</sub>O. Por su parte, las películas depositadas a 350 °C contenían únicamente picos de Cu<sub>2</sub>O sin picos adicionales; esto se atribuye a la afirmación de que la temperatura óptima de un sustrato durante la deposición es de 350 °C para depositar películas de Cu<sub>2</sub>O sin defectos (Dolai et al., 2017).

Estas técnicas antes mencionadas como la electrodeposición y pulverización catódica suelen utilizarse en la síntesis de películas delgadas de Cu<sub>2</sub>O. Para la síntesis de partículas de tamaño variable y morfológicas se pueden utilizar técnicas de irradiación, pero la necesidad de una fuente externa de irradiación lo hace un poco costoso. Se pueden producir morfologías como nanocubos, escamas, nanocables, esféricos con tamaños promedio de 10 a 200 nm utilizando técnicas de irradiación. El método de fase de solución es el método más utilizado, con menos morfologías variables obtenidas por el proceso en comparación con el método solvotérmico. El último método produce partículas con tamaños pequeños y morfologías variables como nanobarras, nanoesferas, nanocubos, octaédricos, esféricas, microhojas y microbloques con tamaños promedio de 20-3000 nm.

Entonces, entre todos los métodos antes mencionados de síntesis de Cu<sub>2</sub>O, el método solvotérmico puede considerarse como el método de síntesis más simple y eficiente debido a su capacidad para formar nanoestructuras con morfología y tamaño variable al variar la composición o la naturaleza del solvente. Asimismo, no requiere ninguna plantilla tóxica o

tensioactivo en el proceso lo que lo hace seguro para el medio ambiente, adicionalmente, el proceso solvotermal no suele requerir post-tratamiento como calcinación, más sin embargo presenta una limitancia en el tiempo de reacción de la síntesis es largo que va de 6-10 h o menos por lo que lo hace ser un método no muy favorable.

Para superar las desventajas de los métodos antes mencionados, surgió una nueva técnica de procedimiento de síntesis verde está recibiendo más interés en la actual investigación.

Existen diversas rutas de síntesis conocidas para sintetizar nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tales como se mencionaron anteriormente. Es por ello que los enfoques biológicos utilizan materiales naturales como extractos de plantas, ya que son ecológicos, rentables, fáciles, rápidos y dan como resultado de subproductos más seguros. El enfoque biológico ha ganado un enorme entusiasmo entre los investigadores ya que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se ha incorporado ampliamente en diversos materiales con fines medicinales y de remediación ambiental. La utilización de diversas partes de las plantas, como hojas, pulpas, frutas, cortezas, flores, tallos, semillas y algunos microorganismos, como hongos y bacterias en la síntesis verde de  $\text{Cu}_2\text{O}$  surge como una estrategia confiable y ecobenigna. En la producción de estas nanopartículas se ha empleado sales precursoras de cobre como: Acetato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, disoluciones de Fehling y Barfoed; el extracto vegetal son responsables de la reducción de sales metálicas y actúan como agentes protectoras y estabilizadoras (Ghotekar et al., 2021).

(Borah et al., 2016). Estos autores plasmaron que con extractos de plantas los polifenoles y la vitamina C que se encuentran en el extracto de hoja de manzana rosa (*syzygium jambos*) son responsables de reducir y controlar la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Borah et al., 2016). Además se ha obtenido  $\text{Cu}_2\text{O}$  en forma de aguja utilizando extracto de hojas de maní (*Arachis hypogaea*) con solución de Benedict como precursor metálico. Sin embargo en el extracto hay fitocomponentes como: taninos, terpenoides, saponinas, flavonas, fenoles, esteroides y cumarinas, que están involucrados en el mecanismo; mientras que la reducción intermedia de los iones de cobre se debe a taninos, terpenoides, saponinas, flavonas, fenoles y esteroides, que son fitoquímicos solubles en agua. El mecanismo involucrado es la reducción de los iones metálicos (Suresh Ghotekar, A review on plant extract mediated biogenic synthesis of

CdO nanoparticles and their recent applications. Asian Journal of Green Chemistry. 3 (2019) 187-200), (Ahmed & Emam, 2020).

## 2.12 El Cu<sub>2</sub>O en la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>.

A continuación se describe algunos trabajos de investigación donde se ha estudiado el Cu<sub>2</sub>O, con otros materiales, en forma de polvo como fotocatalizadores para la reducción de CO<sub>2</sub>. *Xiaoqiang An et al 2014*. En un procedimiento fotocatalítico, de un material compuesto en un aumento lineal que pudo mantenerse más de 20 h. Los rendimientos de CO del fotocatalizador sobre Cu<sub>2</sub>O/RGO, se producen 46 ppm g<sup>-1</sup> de CO, que es 5.7 veces mayor que el Cu<sub>2</sub>O puro (8 ppm g<sup>-1</sup>), lo que existió una mejora de más de 50 veces. Mejorando la estabilidad de Cu<sub>2</sub>O. Lo que estos resultados solo conducen a la producción de CO (An et al., 2014a).

Por otra parte *M.L. Ovcharon et al por 2016*, emplearon un vidrio recubierto con FTO conductor con espuma de Cu<sub>2</sub>O, la reducción fotoquímica de CO<sub>2</sub> se llevo en fase gaseosa con vapor de agua y acetaldehído, variando el tipo de iluminación de irradiación: espectro completo de una lámpara (CH<sub>4</sub>: 19.2 μmol. g<sup>-1cat</sup> .h<sup>-1</sup>), (CH<sub>3</sub>CHO= 8.2 μmol. g<sup>-1cat</sup> .h<sup>-1</sup>), irradiación UV (CH<sub>4</sub>=16.1 μmol. g<sup>-1cat</sup> .h<sup>-1</sup>, (CH<sub>3</sub>CHO= 2 μmol. g<sup>-1cat</sup> .h<sup>-1</sup>) y luego a la luz visible obteniendo (CH<sub>4</sub>= 8.5 μmol. g<sup>-1cat</sup> .h<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>CHO no hubo registro de acetaldehído. Por primera vez que este material tiene una alta actividad fotocatalítica en la reducción de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa en presencia de vapor de agua a acetaldehído (Ovcharov et al., 2016).

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> se ha estudiado en presencia de H<sub>2</sub>O que aporta protones (H<sub>2</sub>O+h<sup>+</sup> → 2H<sup>+</sup> + ½ O<sub>2</sub>). Los productos reductores predominantes fueron el CO y el CH<sub>4</sub> (CO<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → CO + H<sub>2</sub>O; CO + 8H<sup>+</sup> + 8e<sup>-</sup> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O). No se detectaron productos cuando la prueba se realizó en condiciones de oscuridad, lo que sugiere que la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> implica fotoexcitación. Además, no detectaron productos cuando la prueba se realizó en una atmósfera de N<sub>2</sub>, lo que indica que el CO y CH<sub>4</sub> detectados procedían de la reducción de CO<sub>2</sub>. Empleando el fotocatalizador óptimo de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@InP/Cu<sub>2</sub>O, mostró un rendimiento de reducción de CO<sub>2</sub>, 20 veces mejor, con los productos de CO y CH<sub>4</sub>

alcanzaron 13.7 y 38.8  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectivamente, después de 5 h de iluminación (Yi Wang et al., 2022).

Del mismo modo se estudió la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a combustibles solares ( $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{HCOH}$ ), bajo luz visible del  $\text{Cu}_2\text{O}$  soportado de dolomita obtenido mediante una síntesis por método hidrotermal y de microondas. Estos resultados confirmaron el rendimiento fotocatalítico del  $\text{Cu}_2\text{O}$  solo dio como resultado la mayor producción de  $\text{HCHO}$  ( $419 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) con una pequeña cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  generada ( $11 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), tras la incorporación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con dolomita, la selectividad de la reacción cambio, la generación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $38 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) se vio favorecida 3-4 veces más por lo que está relacionado con varios factores, como los requisitos cinéticos y la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Así la incorporación de un material poroso inorgánico activo resulto ser una buena estrategia para incrementar la actividad fotocatalítica para productos de valor agregado y un futuro próximo contribuir la mitigación del cambio climático (Luévano-Hipólito & Torres-Martínez, 2020).

Finalmente *Yuke Zheng et al. 2022*. Realizaron reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  bajo irradiación de luz visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ), realizando una estabilidad en el fotocatalizador  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-0.2$  en forma esférica, se observo una tasa de evolución máxima de  $87.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  de ( $\text{CO}$ ),  $10.2 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  de ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y  $5.4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  ( $\text{H}_2$ ) respectivamente. Mientras aumentan la concentración de  $\text{NaOH}$  a  $X= 2.0$ , obteniendo una forma octaédrica del compósito  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2.0$ , mostró una actividad fotocatalítica más baja de  $\text{CO}$  ( $13.2 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $2.6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) y  $\text{H}_2$  ( $5.4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). La misma tendencia en las tasas de evolución también se puede observar para los fotocatalizadores de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El  $\text{Cu}_2\text{O}-0.2$  esférico generó  $22.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  de ( $\text{CO}$ ) y  $3.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  de ( $\text{H}_2$ ), que son superiores a los obtenidos sobre  $\text{Cu}_2\text{O}-2.0$  ( $4.0 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) de  $\text{CO}$  y ( $2.8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2$ . Aunque la morfología esférica del compósito  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-0.2$  y  $\text{Cu}_2\text{O}-0.2$  mostró la actividad fotocatalítica para el fotocatalizador basado en  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  mucho mayor que la de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Esta mejora se debe a la mejor separación de carga en la interfaz de contacto íntimo entre el  $\text{Cu}$  y el  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Los productos gaseosos se analizaron mediante un GC equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), un detector de ionización de llama (FID) y un metanizador que contiene un catalizador de  $\text{Ni}$  que puede convertir el  $\text{CO}$  en  $\text{CH}_4$  para el análisis FID (Y. Zheng et al., 2022).

## **2.13 Métodos descritos para la caracterización del material**

### **2.14 Difracción de rayos X**

Esta técnica permitió identificar las fases cristalinas presentes del material sintetizado, así como determinar el tamaño de cristalito. Se determinaron las fases cristalinas utilizando un difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 bajo Cu- K $\alpha$  radiación,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , en el rango  $2\theta$  de 20-60°. Para la identificación de las fases se compararon los difracogramas obtenidos con el estándar de difracción de la base de datos con el (PDF 05-0667).

### **2.15 Microscopía electrónica de barrido /EDS**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite el estudio superficial de un material, donde se logra apreciar con detalle la morfología y el tamaño de las partículas que componen la muestra. Adicionalmente, con el accesorio de microanálisis de rayos X se pueden determinar los elementos químicos constituyentes de la muestra y cuantificarlos.

El microscopio electrónico de barrido construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Para este estudio se utilizó un equipo marca JEOL modelo JSM-6490 LV equipado con EDS operado a 20 kV.

### **2.16 Espectroscopía de UV-Vis para determinación de la brecha de energía (Eg)**

Mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa es posible determinar el ancho de banda prohibida de los materiales semiconductores. El equipo mide la capacidad de los materiales para reflejar la radiación en el rango del UV-Vis (800-200 nm) y realiza un ajuste del porcentaje de energía reflejada mediante la función de Kubelka-Munk lo que permite una determinación más exacta de la brecha de energía.

Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera de integración para reflectancia difusa en el rango de longitudes de onda de 200-800 nm.

### **2.17 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).**

Esta técnica permitió analizar la presencia/ausencia de grupos funcionales de las muestras sintetizadas. Un espectro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $500\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra. Las frecuencias de resonancia (vibración) de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares. Un grupo funcional es simplemente un grupo de dos o más átomos, enlazados de una manera específica. En la molécula de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el grupo funcional O-H es el que contribuye a la frecuencia de resonancia (vibración), alrededor de los  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de las muestras se recolectaron usando un espectrómetro Perkin Elmer FTIR/FIR Frontier con accesorio ATR en un rango de  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.18 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

Esta técnica utiliza un haz de alta energía de electrones para examinar objetos en una escala nanométrica. Este microscopio genera imágenes de alta resolución y patrones de difracción. Es una herramienta analítica que permite observar características micro y nano estructurales de materiales sólidos. Permite determinar e identificar distribuciones de fases; la estructura cristalográfica mediante difracción de electrones, medidas de tamaños y morfología y estudiar defectos cristalinos. Las imágenes se adquirieron en el modo alta resolución (HR-TEM), utilizando un FEI-TITAN de  $80\text{-}300\text{ kV}$ .



## Capítulo 3

### Biosíntesis de óxido cuproso utilizando extracto de desecho de pulpa de plátano como agente reductor.

#### 3.1 Introducción

El óxido cuproso es un semiconductor natural de tipo p, que ha llamado la atención debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas, como el alto coeficiente de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), la alta movilidad de los agujeros ( $>100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) y la alta longitud de difusión de los portadores minoritarios (10–100 nm) (Rakhshani, 1986), (Hossain et al., 2015) (Reyes et al., 2018) (Ching et al., 1989) (Haiyan Xu et al., 2014) (Baran et al., 2021). Debido a su banda prohibida (2,1 eV), el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se ha propuesto para aplicaciones fotocatalíticas de luz visible (W. Ho et al., 2017). Varios estudios han demostrado su eficacia para la degradación de compuestos como: naranja de metilo (W. Ho et al., 2017), azul de metileno naranja ácido (Kuo & Huang, 2010),  $\text{CO}_2$  (An et al., 2014b), nitrofenol (L. Yang et al., 2010), reducción de Cr (VI) (Y. A. Wu et al., 2019) y otros. Además ha sido probado en reacción de evolución de hidrógeno solar (Carbó-Argibay et al., 2015). Otras aplicaciones reportadas son detección de gas (Jiatao Zhang et al., 2006), detección de glucosa (Xiaojun Zhang et al., 2009), baterías de iones de litio (Fu et al., 2007), separación de agua y aceite (Pi et al., 2017), células solares (Alsaad et al., 2020), antibacteriano (Ramesh et al., 2011), etc.

Se han reportado muchas estructuras morfológicas para el óxido cuproso, tales como: cubo, cubo truncado, cubo octaédrico, octaédrico, octaédrico truncado, esférico, tipo flor, dodecaédrico rómbico, poliédrico, hexápodo, etc, (W. Ho et al., 2017), (J.-Y. Ho & Huang, 2009), (Kuo & Huang, 2010). Estas morfologías están relacionadas con la orientación del crecimiento. Las partículas orientadas a lo largo de los planos (111) y (110) han mostrado una actividad fotocatalítica más intensa según varios estudios (J.-Y. Ho & Huang, 2009), (Ding et al., 2022), (M.-Q. Yang & Xu, 2016). En el caso de partículas orientadas a lo largo del plano (111) se atribuye a la presencia de enlaces colgantes de los átomos de cobre superficiales (J.-Y. Ho & Huang, 2009) ya la anisotropía de la masa efectiva del hueco siendo más ligera en esta dirección (Dasbach et al., 2005). Entonces, estas facetas de partículas con la superficie expuesta al plano (111) son más conductoras que en otras direcciones (Kuo & Huang, 2010). La síntesis química del óxido cuproso ha sido reportada principalmente por

métodos hidrotermales (W. Ho et al., 2017), micro-emulsión (Dodoo-Arhin et al., 2010), asistidos por microondas (An et al., 2014b), (S. Liu et al., 2018), solvotérmicos (Kuo & Huang, 2010), (Handoko & Tang, 2013) y sonoquímicos (Bhosale & Bhanage, 2016) Durante la síntesis se ha utilizado una gran diversidad de disolventes, agentes reductores, complejantes, de protección y tensioactivos para controlar la morfología y el tamaño de las partículas (J.-Y. Ho & Huang, 2009), (Qin et al., 2015), (Jiatao Zhang et al., 2006), (Ding et al., 2022), (Z. Zhang & Wang, 2012), (Sawant et al., 2016). Sin embargo, algunos de ellos son tóxicos y explosivos, lo que limita su uso (J.-Y. Ho & Huang, 2009), (Jiatao Zhang et al., 2006). La propuesta de procesos verdes como la biosíntesis a partir de residuos de frutas, que contienen azúcares (agentes reductores), abre una nueva forma de sintetizar partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a través de procesos amigables con el medio ambiente (Prasad et al., 2012), (Kerour et al., 2018), (Shelar & Katkar, 2018). Además de los azúcares, la pulpa de la fruta contiene cantidades muy bajas de fitoquímicos como polifenoles, folatos, flavonoides y otros, los fitoquímicos están presentes en mayor concentración en la cáscara de plátano (Someya et al., 2002). Estos fitoquímicos funcionan como agentes estabilizadores al controlar el tamaño y la morfología de las partículas al evitar su aglomeración, como se ha informado en la síntesis de partículas metálicas y de óxido metálico a través del proceso de biosíntesis (Y. Park et al., 2011), (Mohamad et al., 2013).

En este capítulo presentamos la sustitución de  $\text{NaBH}_4$  e hidrazina convencionales por extracto de pulpa de plátano (*Musa paradisiaca L.*), el cual está compuesto por fructosa y glucosa y se extraen de los desechos de pulpa de plátano por percolación. Se analizan las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizadas por una ruta mas amigable al medio ambiente.

### 3.2. Detalles experimentales

### 3.3. Materiales

Los reactivos químicos empleados utilizados en los experimentos fueron Cloruro de cobre (II) dihidrato ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Acetato de cobre (II) o acetato cúprico ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), hidroxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ).

### **3.4. Síntesis química de partículas de Cu<sub>2</sub>O**

En una síntesis típica se pesó 0.5 g de CuCl<sub>2</sub> en 250 mL de agua desionizada y luego se añadió 1.5 g de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. En un vaso de precipitado se disolvió 1.5 g de NaOH en 40 mL de agua desionizada. La solución de la sal precursora con la glucosa y el NaOH se mezclaron para llevar a cabo esta síntesis se calentó a 75 °C durante 10 minutos bajo agitación magnética. Al terminó del tiempo el precipitado color rojo ladrillo se sometió a lavados por centrifugación a 2500 rpm con agua desionizada y con etanol. Finalmente estos productos se llevaron a un horno de secado a 70 °C durante 7 h. Y se colectó el polvo para su respectivo análisis.

### **3.5. Síntesis verde de partículas de Cu<sub>2</sub>O**

El proceso fue similar pero usando Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> en lugar de CuCl<sub>2</sub>. Por otro lado, se utilizaron 10 ml de extracto de desecho de pulpa de banano (concentración de 0,54 y 2,16 g/L de glucosa y fructosa respectivamente) como agente reductor en lugar de glucosa. Las condiciones de síntesis y el proceso de lavado del precipitado fueron los mismos.

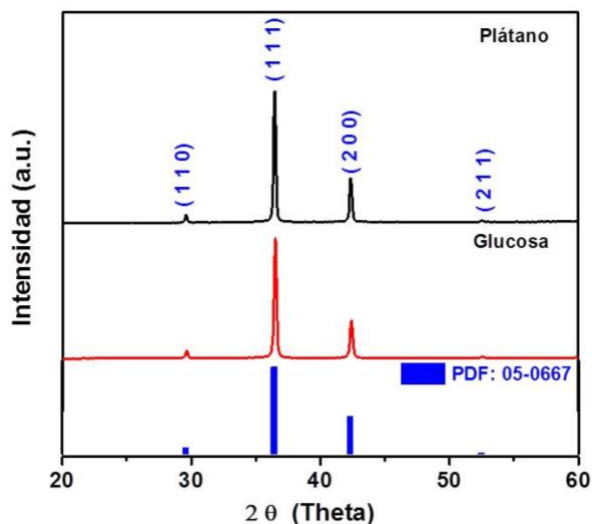
### **3.6. Caracterización estructural de las partículas Cu<sub>2</sub>O**

La caracterización estructural se realizó empleando difracción de rayos X fue realizada con un difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 bajo radiación Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , en el rango  $2\theta$  de 20–60°. la morfología de las muestras se observó mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un JEOL 6490 LV operado a 20 kV. La caracterización por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó con un FEI-TITAN de 80–300 kV. Las propiedades ópticas de las muestras se registraron en el rango de 200 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis. Las mediciones espectrales de FTIR se llevaron a cabo utilizando un Perkin Elmer FTIR/FIR Frontier con accesorio ATR en un rango de 500–4000 cm<sup>-1</sup>.

### 3.7. Resultados y discusión

En la figura 5, se muestra el difractograma obtenido a través del análisis por difracción de rayos X del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sintetizado por ambos procesos químico y verde. Los picos de difracción de los planos (110), (111), (200) y (211) son los más característicos y se ajustan bien con el patrón de referencia de la cuprita (PDF 05-0667), sin picos de difracción de óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) o cobre ( $\text{Cu}$ ).

Es muy común que la glucosa se usa para reducir iones  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  en la síntesis de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que esto sucede en la reacción de Benedict que inicialmente se propuso para la detección de dextrosa en orina y actualmente se utiliza en química analítica y orgánica para la detección y cuantificación colorimétrica de azúcares reductores en forma de cadena abierta, que contiene formilo (por ejemplo glucosa) o grupo funcional  $\alpha$ -hidroxi-cetona (por ejemplo fructosa) (Sui et al., 2010). Como se puede observar en la figura 5, se confirma que el extracto de desecho de pulpa de plátano puede reemplazar a la glucosa como agente reductor, debido a que se observa el mismo patrón de difracción. Los picos difractados con extracto de plátano son ligeramente más intensos, lo que significa una mayor cristalinidad.



**Figura 5.** Patrones de XRD de las partículas de óxido cuproso obtenidos utilizando glucosa y extracto de pulpa de plátano como agente reductor.

La orientación preferencial se determinó utilizando la ecuación de coeficiente de textura (Ecuación. (1), empleando las intensidades registradas en el análisis XRD.

$$T_{c(hkl)} = \frac{\frac{I_i(hkl)}{I_o(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i(hkl)}{I_o(hkl)}} \quad \text{Ecu. (1)}$$

Donde,  $T_c(hkl)$  es el coeficiente de textura u orientación preferencial a lo largo del plano  $(hkl)$ ,  $I_i(hkl)$  es la intensidad del pico  $i$ -ésimo del plano  $(hkl)$ ,  $I_o(hkl)$  es la intensidad relativa del pico del plano  $(hkl)$  reportado en el patrón (PDF 05-0667), y  $n$  es el número de planos considerados en el cálculo (Reyes et al., 2018). Ambas muestras presentan la misma tendencia a cristalizar en el plano  $(111)$ , calculándose 0.77 y 0.76 en TC  $(111)$  para muestras sintetizadas con glucosa y extracto de pulpa de plátano respectivamente. Estos valores indican que estas partículas son adecuadas para la exploración en aplicaciones fotocatalíticas según los resultados observados en partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con orientación preferencial similar (Qin et al., 2015), (L. Pan et al., 2014), (M.-Q. Yang & Xu, 2016) (Dasbach et al., 2005), (Kuo & Huang, 2010), (Handoko & Tang, 2013).

El tamaño de los cristalitas de las muestras se calculó utilizando la ecuación de Scherrer Ecuación. (2) teniendo en cuenta el pico más intenso del plano  $(111)$ , donde:  $D$  es el tamaño de los cristalitas,  $k$  es un factor de forma (0.8-1.39) y su valor es 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X (1.5405 Å),  $\theta$  es el ángulo de Bragg, y  $b$  es el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico en (radianes) (Reyes et al., 2018).

$$D = \frac{\kappa * \lambda}{b * \cos \theta} \quad \text{Ecu. (2)}$$

Ambas muestras presentan valores  $D$  similares de 45 y 49 nm para glucosa y extracto de pulpa de plátano. Estos valores concuerdan con el análisis XRD ya que la muestra sintetizada con extracto de pulpa de plátano presenta picos de difracción más intensos. Valores similares han sido reportados en otros estudios (Ramesh et al., 2011) (Prasad et al., 2012).

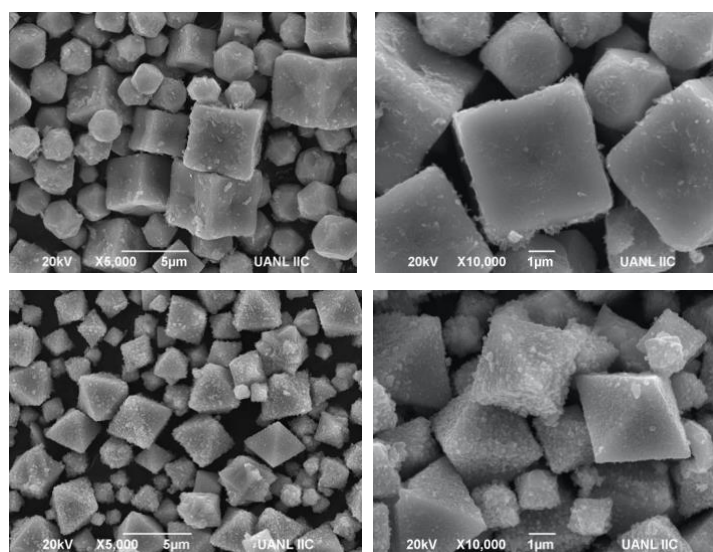
El parámetro de red  $a$  de los polvos se calculó utilizando la ecuación (3) y los datos obtenidos del análisis XRD,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ecu. (3)}$$

Donde, h,k y l son los índices de Miller,  $a$  es el parámetro de la red (en un sistema cúbico  $a=b=c$ ),  $d(hkl)$  es el espacio interplanar entre los planos del cristal (hkl). Los valores de las muestras son 4.266 y 4.265 para glucosa y extracto de pulpa de plátano respectivamente y están cerca del valor del patrón estándar (4.26 Å).

### 3.8 Análisis de microscopía electrónica de barrido-SEM.

Se observó la morfología de los materiales sintetizados mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes magnitudes de 100, 500 y 1000 X. Las imágenes SEM de los polvos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se presentan en la figura 6.



**Figura 6.** Imágenes SEM de partículas de óxido cuproso obtenidas utilizando (a) glucosa y (b) extracto de pulpa de plátano como agents reductores.

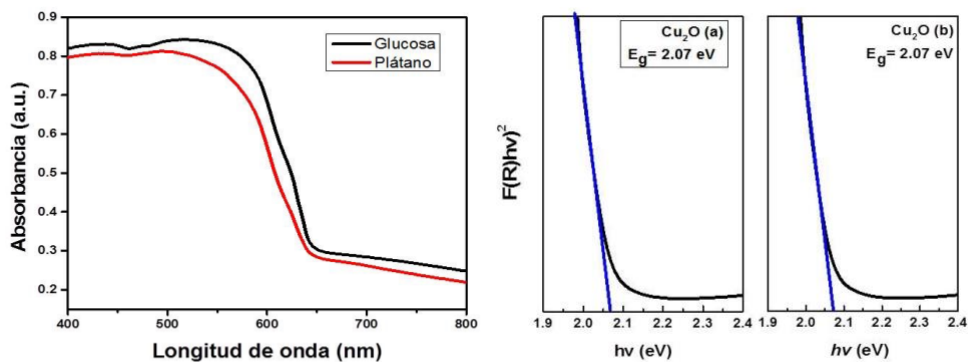
Las partículas sintetizadas con glucosa obtuvieron una mezcla de estructuras cúbicas y octaédricas truncadas, con un tamaño en el rango de 3-6  $\mu\text{m}$ , siendo las partículas cúbicas más grandes, mientras que las partículas sintetizadas con extracto de pulpa de plátano son presentaron una forma octaédrica con un tamaño en el rango de 1 a 4  $\mu\text{m}$ . Este tamaño de estas partículas está asociado a la alta concentración de reactivos y la falta de agentes acomplejantes y tensioactivos, que evitan la aglomeración y limitan su crecimiento (Reyes et al., 2020). Las partículas con extracto de pulpa de plátano son más pequeñas debido a la

menor concentración de agente reductor que fue por la glucosa y fructuosa presentes, lo que limita la velocidad de reacción ya que el proceso de nucleación se lleva a cabo en un volumen mayor, alejando las partículas entre sí, lo que limita su crecimiento. Al mismo tiempo, la menor concentración de azúcares y fitoquímicos promueve el cambio en la morfología como se describe en estudios similares, que se relaciona con las variaciones de concentración del agente reductor y el efecto estabilizador de los fitoquímicos, evitando la aglomeración de partículas (Y. Park et al., 2011),(Mohamad et al., 2013). Se ha informado que estas morfologías se difractan principalmente a lo largo del plano (111) y en menor intensidad a lo largo de (110) y (200), lo que es consistente con los patrones XRD observados en la figura 5. (Ding et al., 2022),(Handoko & Tang, 2013). Las partículas octaédricas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  han mostrado mayor actividad fotocatalítica que las cúbicas y otras morfologías según algunos informes y esto se explica porque sus caras expuestas están orientadas a lo largo del plano (111) (Qin et al., 2015),(Ding et al., 2022)(M.-Q. Yang & Xu, 2016),(Kuo & Huang, 2010),(Haolan Xu et al., 2006).

### **3.9 Análisis UV-Vis.**

La absorbancia y la brecha de energía óptica se determinaron de los polvos sintetizados, la curva del espectro de absorción en función de la longitud de onda que se muestra en la figura 7, se deriva la transformación de la reflectancia difusa, de los polvos en absorbancia utilizando la teoría de la reflectancia de Kubelka-Munk (KM). Ecuación (4) a través de mediciones de reflectancia difusa registradas con el espectrofotómetro.

Los espectros de absorbancia se presentan en la figura 7. La absorbancia en ambos casos es similar, siendo ligeramente menor para el extracto de plátano que para la glucosa. Esta es otra evidencia de la posible sustitución de glucosa convencional por azúcares de extractos de residuos de frutas. El borde de absorción es de alrededor de 600 nm (Handoko & Tang, 2013), (Jiye Zhang et al., 2013).



**Figura 7.** Propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas. Espectros de absorción UV-Vis y determinación de brecha de energía óptica por método de Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Para calcular los valores de la brecha de energía óptica de las muestras sintetizadas, se utilizó la relación Tau dada con la siguiente ecuación.

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^n$$

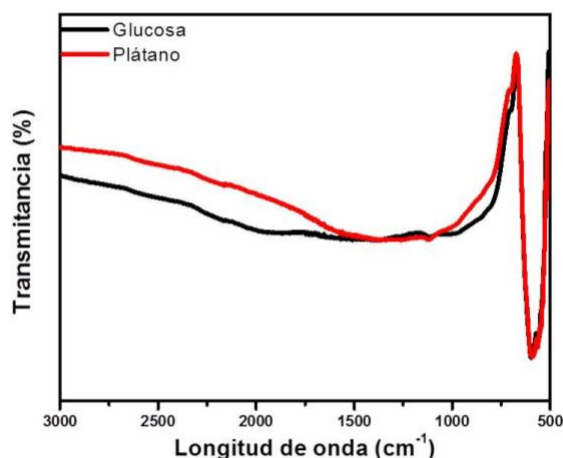
Donde  $\alpha$  es el coeficiente de extinción y corresponde a  $F(R)$  en el método de Kubelka-Munk. Las otras variables de  $h$ ,  $v$ ,  $A$  y  $E_g$  en la ecuación son la constante de Planck (Js), la frecuencia de la luz ( $s^{-1}$ ), la constante de proporcionalidad y la brecha de energía óptica del material (eV) respectivamente. Por lo tanto, los valores de brecha de energía de las partículas sintetizadas se determinaron a partir de la gráfica de  $(F(R)/hv)^2$  frente a  $hv$  mediante la extrapolación de la procién recta al eje de energía en  $\alpha = 0$  para la transición directa. Se encontró que los valores de brecha de energía calculados fueron de alrededor de 2.07 eV para las partículas cúbicas y octahédricas que estos valores están de acuerdo con el borde de absorción, el cual es similar al más reportado en la literatura (2.1 eV) (An et al., 2014b)(Carbó-Argibay et al., 2015)(Q. Zhu et al., 2011).

### 3.10 Análisis FTIR

Los patrones FTIR de ambas muestras en la figura 8. Los resultados muestran las bandas de absorción se ubican principalmente alrededor de  $600 \text{ cm}^{-1}$  para estas nanopartículas sintetizadas indican vibraciones del enlace Cu-O características de la estructura cuprita del



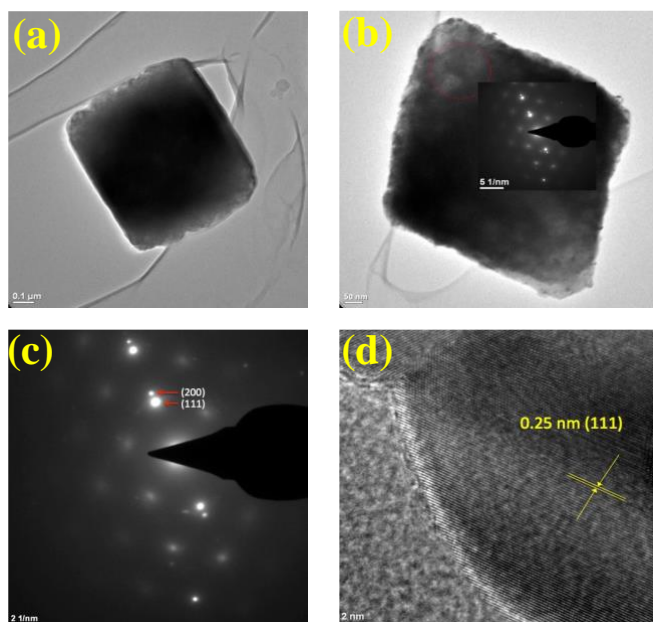
Cu<sub>2</sub>O (Qin et al., 2015), (Ramesh et al., 2011), (Bhosale et al., 2013), (Jiye Zhang et al., 2013), (Sawant et al., 2016). No se detectaron otros picos, lo que significa que no hay restos de agentes reductores u otros productos. No hay informes sobre los componentes químicos exactos responsables de la reducción de los iones Cu<sup>2+</sup>. Se puede interpretar que la mayoría de los fitoquímicos actúan como agentes reductores.



**Figura 8.** Espectros FTIR de partículas de óxido cuproso obtenidas utilizando glucosa y extracto de pulpa de plátano como agente reductor.

### 3.11 Análisis TEM

Las imágenes TEM y HRTEM se presentan en la figura 9, en la que se observa que se logra una alta cristalinidad para las partículas octaédricas de Cu<sub>2</sub>O sintetizadas con extracto de desecho de pulpa de plátano como agente reductor. Las figuras 9 (a) y (b) muestran partículas octaédricas bien definidas con un tamaño mayor a 1 μm y una separación interplanar o espaciado de la red  $d = 0.25$  nm, correspondiente al plano (111) del patrón cuprita. En las figuras 9 (b) y (c), los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) confirman la alta cristalinidad del material; se indican los planos (111) y (200), estos resultados concuerdan con los planos de difracción observados en el análisis XRD (Jiye Zhang et al., 2013), (Borah et al., 2016). La imagen HRTEM de un solo octaedro se presenta en la figura 9 (d), lo que indica claramente que el Cu<sub>2</sub>O.



**Figura 9.** (a) Imagen TEM, (b) y (c) patrón SAED y (d) TEM de gran aumento de la partícula octaédrica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizada utilizando extracto de desechos de plátano.

### 3.12 Prueba fotocatalítica para la reducción de $\text{CO}_2$ .

Para que la reacción fotocatalítica de reducción de  $\text{CO}_2$  pueda ocurrir es necesario contar con un sistema de reacción (reactor) conteniendo el material semiconductor dispersado en un medio reductante como  $\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{CO}_2$  saturando el sistema, además de una fuente de luz de una energía capaz de activar al material semiconductor.

Las reacciones fotocatalíticas para la producción de combustibles solares de la reducción de  $\text{CO}_2$  se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio discontinuo Pyrex bajo condiciones de temperatura ambiente y a una presión de 2 psi, sin el uso de agentes de sacrificio en donde se suspendieron 0.1 g del fotocatalizador de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en un volumen de 100 mL de agua destilada que se mantuvieron en agitación constante de 280 rpm durante toda la reacción. Previo a iniciar la reacción se burbujeó con  $\text{N}_2$  para eliminar el oxígeno disuelto en el medio de reacción por 5 min. Con el fin de saturar el sistema se burbujeó el gas  $\text{CO}_2$  de grado investigación al 99.99 % por 15 minutos. Con el fin de saturar el sistema.

Posteriormente se inició la reacción se irradió con una lámpara LED de 20 W, con una longitud de onda de 400 nm que se colocó al lado exterior del reactor. La reacción se llevó a cabo durante un periodo de 60 minutos, del cual se fueron tomando muestra en un intervalo de 10 minutos, (ver figura 10).

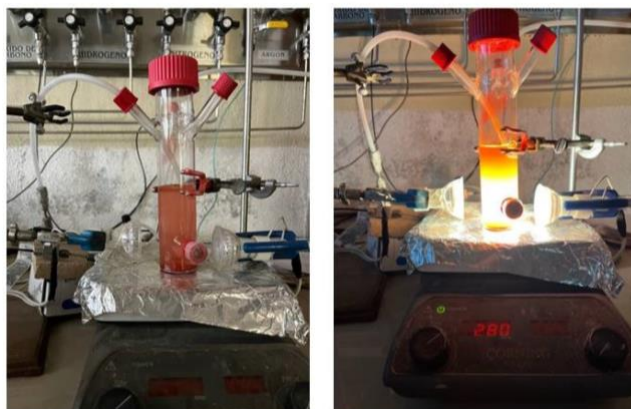


Figura 10. Sistema fotocatalítico de pruebas de reducción de CO<sub>2</sub>.

Una vez finalizada la reacción, el material semiconductor fue separado de la solución mediante centrifugación por 20 min para su respectiva recuperación se sometió a un horno de secado a 70° C por 7 h.

### 3.13 Cuantificación de los productos obtenidos de la reducción de CO<sub>2</sub>

Los productos se filtraron y se guardo para su respectivo análisis los productos líquidos se identificó mediante análisis HPLC para cuantificar ácido fórmico (HCOOH) y formaldehído (CH<sub>2</sub>O). Y los productos gaseosos como metanol (CH<sub>3</sub>OH) generado se cuantificó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 Ultra equipado con detector de conductividad térmica (GC/TCD)

### 3.14 Resultados y discusión

Ambas muestras convirtieron CO<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>OH bajo irradiación con diferentes eficiencias, como se muestra en la Tabla 3. La concentración de CH<sub>3</sub>OH generado se cuantificó mediante cromatografía de gases, en este caso, la actividad fotocatalítica del producto líquido fue

analizado por HPLC para identificar otros productos líquidos como CH<sub>2</sub>O y HCOOH, que se generaron durante la reducción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.** Combustibles solares generados a partir de la reducción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O con fotocatalizador de Cu<sub>2</sub>O.

<b>Muestra</b>	<b>Acido fórmico (HCOOH) (<math>\mu\text{mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}</math>)</b>	<b>Metanol (CH<sub>3</sub>OH) (<math>\mu\text{mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}</math>)</b>	<b>Formaldehído (HCOH) (<math>\mu\text{mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}</math>)</b>
S1 Cu <sub>2</sub> O (biosíntesis)	26554.0	354.7	0.3
S2 Cu <sub>2</sub> O con glucosa	15160.2	384.2	0.6

La reducción de CO<sub>2</sub>, se puede indentificar a través del FTIR que estas especies pueden convertirse en el radical carboxilo (COOH) después de la activación con el Cu<sub>2</sub>O con luz visible. Se puede interpretar que el radical carboxilo reacciona con h<sup>+</sup> para formar ácido fórmico (HCOOH), que se deshidrata a HCO, por lo que este intermedio es fácil de adsorber en la superficie del fotocatalizador y podría determinar la selectividad de la reacción. Luego, HCO, acepta un par de electrones y h<sup>+</sup> para generar formaldehído (HCOH), por consiguiente puede reducirse a metanol (CH<sub>3</sub>OH) mediante una reacción de hidrogenación adicional. Cada paso va acompañado de la transferencia de electrones (e<sup>-</sup>) y protones (h<sup>+</sup>). Debido a que la generación predominante de HCOOH requiere una menor cantidad de protones (2h<sup>+</sup>) y electrones (2 e<sup>-</sup>) en comparación el metanol requiere (6 h<sup>+</sup>) y (6 e<sup>-</sup>).

En un trabajo similar enfocado a la reducción de CO<sub>2</sub>, aplicando catalizadores bimetalicos (BMC), informaron que la faceta de cristal expuesta del catalizador (111), exhibe una excelente actividad catalítica. Por ejemplo el Pb (111) tuvo una excelente actividad en la formación de ácido fórmico (HCOOH) (B. Xiong et al., 2022).

*Hui Wang et al., 2022.* Sintetizaron catalizadores por Core-shell Cu@Cu<sub>2</sub>O aplicado a la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, logrando una tasa de producción de HCOOH de 31  $\mu\text{g/h}$  sin ningún aditivo a temperatura ambiente. Este trabajo reportado no solo proporciona un fotocatalizador activo para la reducción de CO<sub>2</sub> a HCOOH, sino que también abre una vía para el desarrollo de fotocatalizadores económicos basados en cobre (Cu). A continuación en la Tabla 4 se encuentran datos sobre el tipo de fotocatalizador empleado principalmente Cu<sub>2</sub>O, obteniendo productos de la reducción de CO<sub>2</sub> como fue el metanol en diferentes condiciones de reacción (H. Wang et al., 2022).

**Tabla 4.** Selectividad y estabilidad de fotocatalizadores a base de Cu aplicados a la reducción de CO<sub>2</sub>.

<b>Composición del fotocatalizador</b>	<b>Fuente de luz, condiciones de reacción</b>	<b>Productos de la reducción de CO<sub>2</sub></b>	<b>Referencias</b>
Cu <sub>2</sub> O/WO <sub>3</sub>	Lámpara de arco de xenón de 300 W con filtro de corte UV ( $\lambda > 400$ nm) CO <sub>2</sub> puro (99,99%), 85 mg del fotocatalizador, durante 24 h.	CO 11.7 $\mu$ mol H <sub>2</sub> 5.7 $\mu$ mol	(Ali et al., 2021).
GO-Cu <sub>2</sub> O	Lámpara halógena (300 W, 100 mW/cm <sup>2</sup> ). Se empleó CO <sub>2</sub> húmedo, 100 mg de fotocatalizador en un reactor de 300 mL durante 2 h.	CH <sub>3</sub> CHO 3.88 $\mu$ mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> OH 2.94 $\mu$ mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Shown et al., 2014).
Cu <sub>2</sub> O-SiC	Lámpara de Xe de 500 W. Se disolvieron NaOH (0,8 g) y sulfito de sodio absoluto (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 2,52 g) en 200 ml de agua destilada. Luego, esta solución se colocó en un instrumento de reacción fotoquímica. Antes de la irradiación, se burbujeó CO <sub>2</sub> ultrapuro y la reacción se llevó a cabo utilizando 200 mg de fotocatalizador durante 5 h.	CH <sub>3</sub> OH 191.0 $\mu$ mol g <sup>-1</sup>	(H. Li et al., 2011)
Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2-x</sub>	Simulador solar Xe de 100 W	CH <sub>4</sub> 462 nmol g <sup>-1</sup>	(Bi et al., 2015).

Cu <sub>2</sub> O	<p>Lámpara de Xe de 300 W operada a 204 W.</p> <p>Se dispersó 0.01 g de fotocatalizador en 5 mL de agua DI, luego se enjuagó CO<sub>2</sub> durante 30 min y luego se llevó a cabo la reacción a fase líquida.</p>	CH <sub>3</sub> OH 1.2 mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Y. A. Wu et al., 2019)
ZnO-Cu <sub>2</sub> O Nanoestructura híbrida de esquema Z.	<p>Lámpara 300 W de Xe.</p> <p>Se probó una solución saturada de CO<sub>2</sub> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 0.2 M en fase líquida durante 4 h.</p>	CH <sub>4</sub> 1080 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Bae et al., 2017)
Cu <sub>2</sub> O biosíntesis	<p>Lámpara LED de 20 W.</p> <p>Se dispersé 0.1 g de fotocatalizador en 100 mL de agua DI, se burbujeó con N<sub>2</sub> para eliminar el oxígeno disuelto.</p>	<p>HCOOH 26554.0 (μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)</p> <p>CH<sub>3</sub>OH 354.7 (μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)</p> <p>HCOH 0.3 (μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)</p>	Este trabajo
Cu <sub>2</sub> O glucosa	<p>Lámpara LED de 20 W.</p> <p>Se dispersé 0.1 g de fotocatalizador en 100 mL de agua DI, se burbujeó con N<sub>2</sub> para eliminar el oxígeno disuelto.</p>	<p>HCOOH 15160.2 (μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)</p> <p>CH<sub>3</sub>OH 384.2 (μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)</p> <p>HCOH 0.6 (μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)</p>	Este trabajo

La activación de CO<sub>2</sub> es generalmente un paso determinante en la conversión de CO<sub>2</sub>, cuando las moléculas de CO<sub>2</sub> se adsorben en la superficie del catalizador, pueden ser activadas por

el electrón/protón para formar intermediarios inestables que luego pueden convertirse en productos. El cálculo de DFT generalmente se usa para explorar la relación entre la capacidad de adsorción intermedia y la vía de reacción. De acuerdo con el principio de Sabatier, una interacción demasiado fuerte o débil entre los catalizadores y el intermedio no es beneficiosa para la reacción catalítica que puede describirse mediante gráficos de volcanes utilizando el cálculo DFT.

La teoría funcional de la densidad (DFT), es método computacional de mecánica cuántica, se ha implementado ampliamente en la fotocatalisis, ya que puede proporcionar un buen equilibrio entre la precisión y el gasto de cálculo. Se han realizado algunas modificaciones a la DFT para imitar mejorar las situaciones reales de reducción de CO<sub>2</sub>, como la influencia de la fuerza de van der Waals en la adsorción, la temperatura ambiental y el solvente. El cálculo de DFT también se puede utilizar para racionalizar la dependencia de la selectividad de la reacción y explorar la vía de reacción dominante. Para la reducción de CO<sub>2</sub>, se sabe que la dimerización de \*CO, \*COOH, \*COH, y \*CO son los intermediarios significativos según los resultados de la DFT, el espectro in situ y el experimento. En cuanto a los productos C1, \*CO y \*COOH son los intermediarios clave. Por lo tanto, es necesario explorar el proceso de activación del CO<sub>2</sub> para disminuir la energía de reducción y la energía de activación del paso determinante de la velocidad. Se cree que la combinación de sitios catalíticos de metal y óxido puede activar el CO<sub>2</sub> y estabilizar el intermedio, optimizando así el rendimiento para la reducción de CO<sub>2</sub> (Hussain et al., 2022)(Baloğlu et al., 2022).

*Huazhong Liu et al., 2022*, en una exploración actual, describen la adsorción de CO<sub>2</sub> en las superficies de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-rGO, se han investigado a fondo, donde las energías de interacción para varias orientaciones de adsorción se calcularon con el marco de la teoría funcional de densidad corregida por dispersión (DFT) y se compararon. Sus resultados de simulación mostraron que para la configuración más estable, es la dirección (001), el CO<sub>2</sub> absorbido se desvió hacia la superficie con unión simultánea de átomos de C y O a los átomos de O y Ti de la superficie. Los hallazgos de su trabajo demuestran que el nano-TiO<sub>2</sub>-rGO podría mejorar significativamente las propiedades de adsorción del CO<sub>2</sub> y, por lo tanto, se prevé que desempeñe un papel importante en la fotocatalisis, la fotorreducción y la conversión selectiva del CO<sub>2</sub> en combustibles (Huazhong Liu et al., 2022).

A medida que los avances y estudios teóricos de cálculos DFT generalmente, se implementan como un método de simulación computacional para calcular las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los materiales. Sin embargo, para sistemas fuertemente correlacionados como los óxidos de metales de transición, en su mayoría subestima el valor de la energía de banda prohibida y otras propiedades relacionadas.

*Farman Ullah et al., 2022.* Realizaron estudio del efecto de la adición de GQD a la superficie de TiO<sub>2</sub> rutilo (110) mediante el cálculo de su efecto sobre la estructura electrónica, la transferencia de carga interfacial y las propiedades ópticas con la técnica de simulación DFT. Se empleó el funcional correlacional de intercambio GGA+ *U modificado de Hubbard para calcular las propiedades optoelectrónicas*. El valor de energía de banda prohibida estimado para la superficie de rutilo (110) de TiO<sub>2</sub> puro fue de 2,95 eV, acercándose mucho al valor experimental de 3 eV y, por lo tanto, respaldando la precisión del enfoque modificado de Hubbard (Ullah et al., 2022).

*Nihal et al., 2022.* Estudiaron el comportamiento de detención del compuesto gCN y gCN-ZnO prístino hacia los gases CO y CO<sub>2</sub> mediante DFT. Investigando las propiedades estructurales y electrónicas como la energía de adsorción, la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) (Nihal et al., 2022).

Así pues *Tianwu Liu et al., 2022,* se enfocaron en las vacantes de oxígeno que se originan de la capa (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> en la superficie BWO (010) del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a CO se aclaró definitivamente al combinar el experimento y el cálculo de DFT, este estudio arrojó luz que las vacantes de oxígeno en el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> a CO ayudando a diseñar sistemas catalizadores más eficientes (T. Liu et al., 2022).

De manera que *Tanabat Mudchimo et al., 2022,* estudiaron teóricamente 26 nanoláminas de nitruro de boro divacantes dopadas con átomos de metales de transición para investigar su potencial catalítico para la reacción electroquímica de reducción de CO<sub>2</sub> utilizando el cálculo DFT-D3. Los metales fueron: Cu-, Zn-, Ag- y Au-DVBN, selectivos para el producto de dos electrones como CO y HCOOH, pero requiere de un alto potencial externo de -0,79 a -2,18 V. Entre otros metales de transición como ( Fe, Ni, Pd y Co). Estas investigaciones teóricas proporcionan una comprensión básica de la reactividad, que creemos ayudará a la realización



experimental de catalizadores activos para reacciones electroquímicas de reducción de CO<sub>2</sub> (Mudchimo et al., 2022).

Por lo tanto la interacción entre el CO<sub>2</sub> y la superficie de Cu<sub>2</sub>O se desconoce en gran medida y faltan mediciones experimentales detalladas. Se han realizado estudios cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) para identificar la estequiometría superficial de Cu<sub>2</sub>O (110) que favorece la reducción de CO<sub>2</sub>, para facilitar la interacción se requiere microscopía de túnel de barrido (STM) y mediciones de estructuras cercanas al borde de absorción de rayos X (XANES), que es útil para caracterizar reacciones catalíticas, así mismo simulaciones basadas en morfologías de superficie derivadas de DFT con varios tipos de adsorbato. Se encontró que los átomos de Cu en la superficie deficiente en oxígeno pueden tener carga adicional en comparación con otros tipos de superficie y son los sitios más activos para la adsorción de CO<sub>2</sub> (L. Li et al., 2018).

## Capítulo 4

### **Comprensión de la conversión de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos a través de un proceso fotorreductor apoyado en las facetas superficiales Cu<sub>2</sub>O (100), (110) y (111): un estudio de primeros principios.**

#### **4.1 Introducción**

La alta demanda de combustible ha atraído varios problemas de contaminación del aire, afectando principalmente a quienes viven en áreas urbanas. Esto se debe a la producción de gases contaminantes (CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) emitidos a la atmósfera que causan graves problemas a la salud humana, como enfermedades respiratorias (Ogen, 2020) y el impacto nocivo al medio ambiente (Manisalidis et al., 2020), (Opoku et al., 2017). Las emisiones de estos gases contaminantes están relacionadas con una concentración de partículas de materia particular inferior a 2,5 μM (*PM<sub>2,5</sub>*) (Schwartz et al., 2018). En el caso de las áreas urbanas en USA, por ejemplo la alta concentración por año de PM<sub>2.5</sub> (para 12 μg/m<sup>3</sup> y 7.5 μg/m<sup>3</sup>), induce efectos en la esperanza de vida (Agency EE. 2018), (Kapalo et al., 2018). Para los hombres menores de 76 años, el porcentaje de muerte oscila entre el 23,5 % y el 20,1 %. En el caso de las mujeres corresponde al 19,6 % y 16,9 %, para 12 μg/m<sup>3</sup> y 7,5 μg/m<sup>3</sup>, respectivamente (Schwartz et al., 2018). La organización mundial de la salud (OMS) establece PM<sub>2.5</sub> de 10 μg/m<sup>3</sup> por año en promedio (Agency EE. 2018). Mientras que para algunos contaminantes del aire como: CO, NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, la recomendación de concentración es de 17 μg/m<sup>3</sup> por 24 h, 40 μg/m<sup>3</sup> por año y 24 μg/m<sup>3</sup> por día, respectivamente (E.S.S), (Agency EE. 2018). Por otro lado, el aumento exponencial en millones de toneladas métricas de CO<sub>2</sub>, también se suma a este problema (E.P. Agency).

Por lo tanto, para resolver estos problemas globales es necesario atacar cada punto específico. Una estrategia para mitigar tales procesos sigue siendo un desafío, y la conversión de algunos gases contaminantes como el CO<sub>2</sub> en combustibles (An et al., 2014a), podría representar una solución sostenible. Esto abre preguntas de investigación a la comunidad científica para desarrollar nuevas técnicas de síntesis y rutas de reacción en nanomateriales novedosos, que pueden ayudar a resolver este problema actual. Por otro lado, la fotorreducción de CO<sub>2</sub> gaseoso a través de diferentes materiales semiconductores ha sido ampliamente estudiada. Principalmente, el uso de materiales bidimensionales basados en carbono como el óxido de

grafeno (GO) (Celaya et al., 2020) y el nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y otros derivados (B. Zhu et al., 2021), (Bie et al., 2021). Estos materiales prometen ser candidatos adecuados para la fotocatalisis eficiente para reducir el CO<sub>2</sub> en moléculas de hidrocarburos (B. Zhu et al., 2021), (Fei et al., 2021), (Bie et al., 2021). Además, el óxido de metal de transición es otro material interesante para la conversión de energía que ha atraído una atención considerable en las últimas décadas como una solución para la mitigación de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> (Ba et al., 2014), (Bendavid & Carter, 2013a), (L. Li et al., 2018). Por lo tanto, el desarrollo de nuevos óxidos metálicos nanoestructurados representa una solución para ser utilizada en estas aplicaciones. Los candidatos potenciales que representan estos sistemas son materiales semiconductores que se han utilizado para reducir la presencia de gases contaminantes y el efecto invernadero. En particular, las nanoestructuras de Cu<sub>2</sub>O (óxido cuproso) se han identificado como fotocatalizadores eficientes basados en semiconductores (L.-N. Wu et al., 2018), (He et al., 2005). Debido al bajo impacto ambiental en el proceso de síntesis (Torres-Arellano et al., 2021) y la abundancia natural, el Cu<sub>2</sub>O está ganando cada vez más atención como materiales potenciales y prometedores para muchas aplicaciones, como la purificación de agua, la degradación de metilo, la conversión de CO a metanol y la catálisis de la reacción redox (Scuderi et al., 2016), (Sun et al., 2018), Cu<sub>2</sub>O es un semiconductor con banda prohibida de energía directa, cuyo valor se estima en un rango de 2.17 a 2.40 eV, y una banda prohibida óptica de 2.62 eV (Opoku et al., 2017), (Torres-Arellano et al., 2021), (Kuo & Huang, 2010), (W. Wu et al., 2015). Su absorción cubre un amplio rango del espectro UV-vis, que depende de las diferentes facetas superficiales de las nanoestructuras de Cu<sub>2</sub>O (Meyer et al., 2012), (Haolan Xu et al., 2006). El desarrollo de varias técnicas que se han empleado para la síntesis de la arquitectura Cu<sub>2</sub>O ha llamado la atención en los últimos años (Torres-Arellano et al., 2021), (Sun et al., 2018) (Verma & Kumar, 2019), (Zhou et al., 2018). Entre los métodos más destacados se encuentran: la reducción química húmeda, la electrodeposición, la síntesis solvotérmica, la pulverización catódica, el tratamiento a alta presión y las técnicas de irradiación (Kuo & Huang, 2010). (Zhou et al., 2018). Sintetizaron los electrodos policristalinos de Cu<sub>2</sub>O mediante el método de electrodeposición. Fabricaron un fotoelectrodo con una gran superficie y buena conductividad eléctrica. (Sun et al., 2018) sintetizaron nanocubos de Cu<sub>2</sub>O mediante una reacción de reducción química en solución acuosa. La superficie de los nanocubos de Cu<sub>2</sub>O

presenta propiedades semiconductoras con una banda prohibida de 2,42 eV. (Ayyub et al., 2001), utilizó el método de pulverización catódica para fabricar nanocristales. De acuerdo con el espectro de absorción óptica, estas estructuras tienen un amplio rango espectral de luz visible para aplicaciones fotovoltaicas. (He et al., 2005), utilizaron el método de irradiación  $\gamma$  para controlar el tamaño de los nanocristales octaédricos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , menores de 100 nm. Además, los espectros de absorción óptica en nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  mostraron un desplazamiento hacia el azul debido a los efectos del tamaño cuántico (Borghain et al., 2002), cuando el tamaño de los nanocristales disminuye. Numerosas investigaciones experimentales han desarrollado novedosas técnicas de síntesis que ayudan a modificar la morfología y las propiedades de la estructura electrónica del material (Sun et al., 2018), (Zhou et al., 2018), (H. Y. Zhao et al., 2008), (Hui Liu et al., 2013). Por lo tanto, debido a las propiedades semiconductoras de todas las posibles facetas de la nanoestructura de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se abre una amplia ventana de investigación para las posibles aplicaciones de este óxido.

Sobre la base de técnicas experimentales recientes, se ha logrado una plétora de nanoestructuras de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , incluidos nanocables de dimensión cero (0D), unidimensionales (1D) y películas delgadas bidimensionales (2D) (Opoku et al., 2017), (X.-G. Yan et al., 2014), (Scuderi et al., 2016), (W. Wu et al., 2015), (Zhou et al., 2018), (P. Wang et al., 2021). Hasta el momento, numerosos trabajos teóricos también han explorado los materiales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con diferentes morfologías y dimensiones. Sin embargo, estos cambios describen y exhiben diferencias en sus propiedades fisicoquímicas. Como consecuencia, la investigación a escala nanométrica de estos materiales ayudaría a comprender el cambio de las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y magnéticas. Se han utilizado cálculos DFT para comprender las propiedades del  $\text{Cu}_2\text{O}$  a nivel atómico (Bendavid & Carter, 2013a), (L. Li et al., 2018), (Bendavid & Carter, 2013b), (Su et al., 2017). Es importante resaltar que las propiedades de la estructura electrónica de un material semiconductor están directamente relacionadas con su estructura de bandas electrónicas. En la literatura, la banda prohibida de energía ha sido estimada mediante DFT tradicional, aproximada por energías de correlación de intercambio (XC), como la aproximación de densidad local (LDA) (Nie et al., 2002) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) (Z.-Y. Zhao et al., 2014), (Z. Zhao et al., 2013). Estos métodos reportan valores pequeños para la brecha de banda (0.52 eV para ambos casos). Recientemente, (Doumont et al., 2019), utilizó el método DFT-1/2 o la técnica de

media ocupación de Slater (Ferreira et al., 2008), para proporcionar valores de banda prohibida precisos para este semiconductor. Encontraron para los cálculos de LDA-1/2 y PBE-1/2 un aumento significativo del valor de la brecha de banda de 1,09 y 1,14 eV, respectivamente. El uso de funcionales XC, como el híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE), parece ser más preciso para las propiedades del estado fundamental del Cu<sub>2</sub>O (2,02 eV para energía de banda prohibida) (Isseroff & Carter, 2012). Sin embargo, este método demanda una gran cantidad de recursos computacionales. Otra opción para obtener la banda prohibida correcta es la implementación del método GW de perturbación de muchos cuerpos (Isseroff & Carter, 2012), DFT y la combinación con parámetros semiempíricos pueden describir con precisión la energía de banda prohibida sin demandar un esfuerzo computacional. Además, el método de corrección Hubbard U (DFT+U) (Dudarev et al., 1998), también se ha utilizado para describir con mayor precisión la estructura electrónica en óxidos metálicos (Nolan & Elliott, 2006), (Z. Zhao et al., 2013), (Méndez-Galván et al., 2021) y ha demostrado ser una metodología teórica fiable (Nolan & Elliott, 2006), (Scanlon et al., 2009), en sistemas análogos. Varios trabajos teóricos han descrito la naturaleza semiconductora del Cu<sub>2</sub>O empleando diferentes valores de U (U = 3–11 eV) asignados al átomo de Cu (Meyer et al., 2012). La aproximación de densidad local con el parámetro de Hubbard (LDA + U) realizada por Nolan y Elliot (Nolan & Elliott, 2006), reportó una brecha de banda directa de 2.1 eV (U = 9 eV). (Han Xu et al., 2017), utilizó el funcional PBE con el parámetro de Hubbard (PBE + U) para modelar la brecha de banda del Cu<sub>2</sub>O en la fase masiva. En ese trabajo se determinaron los parámetros Hubbard U para átomos de Cu y O (10 y 6 eV, respectivamente). Del mismo modo, Gupta et al. (Gupta et al., 2018), utilizó una U de 8,5 eV y 8,0 eV, para los átomos de Cu y O, respectivamente. Ambos modelos describen una brecha de banda directa de 2,01 eV, que están muy de acuerdo con los valores experimentales. Además, la comprensión de la catálisis realizada en la faceta Cu<sub>2</sub>O (111) se ha estudiado ampliamente a través del enfoque DFT + U (Bendavid & Carter, 2013a), (Bendavid & Carter, 2013b), (L. Liu et al., 2022), (L. Li et al., 2018), (Ahmad et al., 2020). Además, el estudio se extiende a la activación de CO<sub>2</sub> (L. Li et al., 2018) y los procesos de adsorción-disociación de moléculas seleccionadas (Bendavid & Carter, 2013a), (Bendavid & Carter, 2013b), (L. Liu et al., 2022), (Ahmad et al., 2020). La aproximación de gradiente generalizada con el parámetro de Hubbard (GGA + U) es un nivel adecuado de teoría en

precisión y rendimiento computacional; lo que ayuda a comprender las propiedades fisicoquímicas de las estructuras de Cu<sub>2</sub>O. Debido al atractivo potencial fotocatalítico en las diferentes facetas cristalinas y también a las diferentes morfologías del Cu<sub>2</sub>O (100), (110) y (111) (W. Wu et al., 2015),(Su et al., 2017),(Xie et al., 2017), la comprensión de los pasos de reacción a nivel atómico en el proceso de conversión de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos representan un desafío. La faceta (100) tiene una alta densidad de átomos de Cu expuestos, lo que da lugar a una baja densidad de huecos. Aparentemente le da a dicha faceta una actividad fotocatalítica moderada, en contraste con la faceta (111), que parece ser la más estable (Torres-Arellano et al., 2021). Sin embargo, en el estado del arte, la actividad fotocatalítica de la faceta (100) aún no se comprende completamente (Su et al., 2017). Debido a las dificultades para reconocer la producción de productos intermedios durante el desempeño fotocatalítico de Cu<sub>2</sub>O, resulta imperativo comprender y obtener una imagen clara del mecanismo de reacción involucrado a nivel superficial de Cu<sub>2</sub>O. El objetivo de este estudio es explorar las propiedades fotocatalíticas en diferentes facetas de la superficie de los sistemas Cu<sub>2</sub>O (100), (110) y (111) usando cálculos DFT + U. Además, también se propone la elucidación de nuevas vías de reacción para la posible reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a metanol (CH<sub>3</sub>OH), y también a metano (CH<sub>4</sub>) en la superficie de Cu<sub>2</sub>O (100). Estos resultados pueden ayudar a mejorar el desempeño del proceso de reacción involucrado.

#### **4.2 Detalles computacionales**

#### **4.3 Cálculos de potencial fotocatalítico.**

Los cálculos de potencial fotocatalítico se realizaron parcialmente utilizando el método de campo autoconsistente de onda plana (PWSCF) implementado en el código computacional Quantum-ESPRESSO (Giannozzi et al., 2017). Usamos DFT basado en la interacción intercambio-correlación descrita por GGA en el nivel de teoría PBE (Perdew et al., 1996) (Perdew et al., 1997). Para la descripción de la interacción entre el núcleo y los electrones de valencia, consideramos el pseudopotencial con norma conservadora descrito por Vanderbilt (Garrity et al., 2014). H 1s<sup>1</sup>, C 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>, O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> y Cu 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup> se toman como orbitales de valencia. Se utilizó el método DFT + U para calcular las propiedades del estado fundamental de la estructura cristalina de Cu<sub>2</sub>O. El corte de energía se fijó en 30 Ry. La convergencia de energía electrónica se fijó en  $1 \times 10^{-4}$  Ry. El requisito de precisión consideró que todas las

fuerzas eran inferiores a  $0,05 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ . Se utilizó una malla de puntos k de Monkhorst-Pack de  $3 \times 3 \times 1$  (Monkhorst & Pack, 1976), para describir la zona de Brillouin. Como se sugirió anteriormente, la morfología del  $\text{Cu}_2\text{O}$  afecta sus propiedades fotocatalíticas, las cuales están relacionadas con la posición de la energía redox. El potencial fotocatalítico se puede evaluar mediante el cálculo del mínimo de la banda de conducción (CBM) y el máximo de la banda de valencia (VBM), que determinan el potencial de oxidación-reducción. En este estudio, realizamos cálculos de PBE +U (Dudarev et al., 1998), para tres modelos tipo losa en las facetas (100), (110) y (111). Algunas de estas estructuras han mostrado un excelente rendimiento fotocatalítico de acuerdo con la evidencia combinada teórico-experimental (P. Wang et al., 2021), (Su et al., 2017). Los bordes de la banda del semiconductor se calcularon estableciendo un potencial de vacío de referencia (con un potencial de vacío en la dirección z de  $25 \text{ \AA}$ ), que simula un potencial electrostático en la superficie. También se calculó la función de trabajo teórico ( $\Phi$ ). Se define como la energía necesaria para transferir un electrón desde el nivel de Fermi de la superficie de un material al vacío. Por lo tanto,  $\Phi$  se define como (Ahmad F. Renew Energy 1), (Düzenli et al., 2015),  $\Phi = V_\infty - E_F$

Donde  $v_\infty$  es el potencial electrostático en una región de vacío lejos de la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $E_F$  es la energía de Fermi de las placas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) y (111). Además, se calcularon el máximo de la banda de valencia (EVBM) y el mínimo de la banda de conducción (ECBM) para evaluar las posiciones adecuadas del borde de la banda en las superficies de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que coinciden con el potencial de  $\text{CO}_2$ /hidrocarburos. Estos parámetros se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$E_{\text{VBM}} = -\Phi + 0.5 E_{\text{gap}}$$

$$E_{\text{CBM}} = -\Phi - 0.5 E_{\text{gap}}$$

$$E'_{\text{CBM/VBM}} = -E_{\text{CBM/VBM}}(\text{pH}=7) - 4.5$$

En el que  $E_{\text{gap}}$  es la energía de la banda prohibida y  $E'_{\text{CBM/VBM}}$  es el potencial frente al electrodo de hidrógeno normal (pH=7) (Opoku et al., 2017), (Opoku et al., 2018).

Además, también se calculó el espectro de absorción óptica para los sistemas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para dilucidar el rango de absorción y el posible rendimientos fotocatalítico cuando se activan por diferentes fuentes calculamos los espectros de absorción óptica mediante el enfoque de respuesta lineal de la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)

(Tsolakidis et al., 2002). El cálculo de la TDDFT de respuesta lineal se realiza obteniendo la parte imaginaria de la función dieléctrica dada por la siguiente ecuación (Gajdoš et al., 2006):

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 + \sum_k |p_{c,v}|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \times [f(E_c(k)) - f(E_v(k))]$$

Donde v y c representan las bandas de valencia y conducción.  $E_c, v(k)$  corresponden a las energías de banda con vectores k, y  $\hbar\omega$  es la energía del fotón. La parte real de la función dieléctrica  $\epsilon_1(\omega)$  se puede extraer de la parte imaginaria de la función dieléctrica  $\epsilon_2(\omega)$  utilizando las transformaciones de Kramers-Kronig (Melrose & Stoneham, 1977):

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

P corresponde al valor principal de Cauchy. Las propiedades ópticas, como el coeficiente de absorción, se pueden deducir de  $\epsilon_1(\omega)$  y  $\epsilon_2(\omega)$ . La absorción óptica se obtuvo utilizando la parte imaginaria de la función dieléctrica (Gajdoš et al., 2006), que contiene la parte real de  $\epsilon_1(\omega)$ . Se estimó calculando los elementos de la matriz de transición dipolar entre estados propios de un solo

electrón ocupados y desocupados. El coeficiente de absorción  $\alpha(\omega)$  se calcula mediante la siguiente relación (Lalitha et al., 2007) :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} + \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}$$

Donde  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  es la expresión compleja de la función dieléctrica, que se promedia sobre tres vectores de polarización a lo largo de las direcciones x, y y z. se utilizó el ensanchamiento óptico de 0,25 eV para los cálculos de propiedades dieléctricas. Los cálculos de propiedades ópticas se realizaron con el código computacional ab initio SIESTA (Soler et al., 2002), con la forma no local de Troullier-Martins de pseudopotenciales conservantes de normas y conjuntos de bases atómicas localizadas (Troullier & Martins, 1991). El código SIESTA se utilizó debido a su éxito para describir las propiedades ópticas de los materiales semiconductoras (Méndez-Galván et al., 2021), (Morales-Gallardo et al., 2021). El corte de la malla espacial real se estableció en 250 Ry. El conjunto de base de polarización double- $\zeta$  más (DZP) se utilizó con una energía de confinamiento de 200 meV.



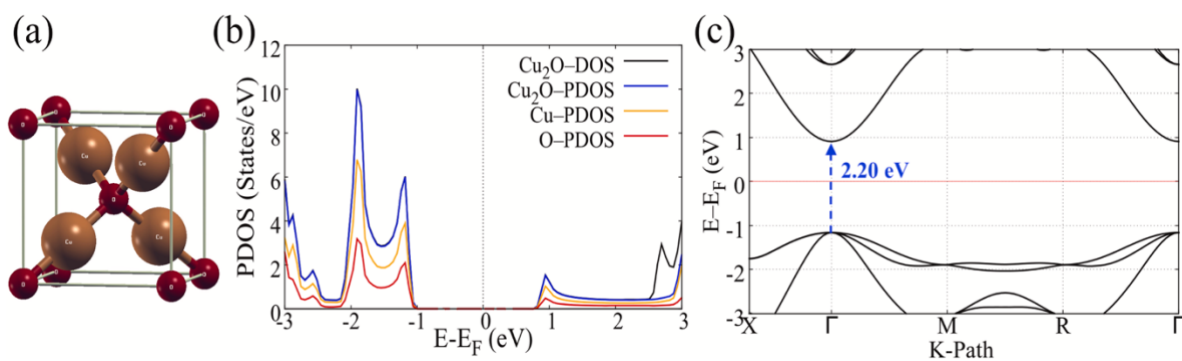
#### 4.4 Cálculos de la vía de reacción

Con el fin de obtener las trayectorias de reacción para la conversión de CO<sub>2</sub> en la superficie de Cu<sub>2</sub>O (100), se utilizó la ruta de energía mínima (MEP) junto con el método string (E et al., 2002), para diferentes propuestas de semirreacciones. El método de la cuerda representa una trayectoria de reacción por un grupo de imágenes que interactúan por segmentos lineales, en el que se considera una imagen de escalada para identificar el punto de silla correspondiente. Además, se evitan las fuerzas del resorte y las imágenes se ubican en las mismas posiciones con el mismo espacio en cada iteración a lo largo de la trayectoria. Los cálculos de cadenas se realizaron utilizando el código computacional de simulaciones moleculares ab initio del Instituto Fritz Haber (Blum et al., 2009). La función PBE+vdW (Perdew et al., 1996), (Tkatchenko & Scheffler, 2009), se consideró en esta serie de cálculos para describir adecuadamente las interacciones intermoleculares entre el CO<sub>2</sub> y otros intermediarios durante la reacción con el óxido metálico. Además, también se utilizó el efecto relativista escalar en el nivel del enfoque relativista de orden cero (ZORA), con una base de nivel 1 establecida. El enfoque de ZORA (Poggel & Frenking, 2018), modela los efectos relativistas debidos a la presencia de átomos de Cu y también describe las interacciones en el enlace Cu-H (Kuang et al., 2015), que también están presentes en los cálculos realizados en este trabajo. Para los criterios de convergencia, se consideró 0.01 eV Å<sup>-1</sup> para las fuerzas finales en las relajaciones geométricas, 10<sup>-5</sup> electrones para la densidad de electrones y 10<sup>-4</sup> eV en la energía total de los sistemas en estudio (E et al., 2002), (E et al., 2007). Las trayectorias de reacción se calcularon utilizando el método de cuerdas y las imágenes de escalada con 0,5 eV de energía como fuerza umbral para ambos. Para los criterios de convergencia de la energía de barrera, utilizamos 10 imágenes de los reactivos a los productos (Henkelman et al., 2000).

## 4.5 Resultados y discusión.

### 4.5.1 Modelado de las estructuras de superficies de Cu<sub>2</sub>O.

Las propiedades de la estructura electrónica de las facetas de Cu<sub>2</sub>O se estudiaron considerando la estructura cúbica que tiene una simetría (grupo de puntos:  $O_h$ ; grupo espacial #224,  $Pn3m$ ). La estructura atómica se muestra en la figura 11 (a). Los parámetros U de Hubbard para los orbitales Cu 3d fueron 11,5 eV y para los orbitales Cu 2p, 8 eV. Los parámetros estructurales obtenidos a nivel teórico PBE+U están de acuerdo con el valor experimental de 4.31 Å (Meyer et al., 2012),(Heinemann et al., 2013), correspondientes al parámetro de celosía  $a$ , como se presenta en la Tabla 5. Es importante señalar que es un parámetro de red de 4.14 Å se obtuvo utilizando la función PBE, excluyendo el efecto del parámetro U. Esto ciertamente justifica el uso del método PBE con la corrección de Hubbard (4.31 Å). En el caso de la longitud de enlace entre átomos de oxígeno-cobre (Cu-O) y átomos cercanos de cobre-cobre (Cu-Cu), el PBE funcional presenta poca precisión con respecto a tales distancias de enlace. En consecuencia, el método PBE+U presenta poca precisión con respecto a la evidencia experimental. También se calculó la energía cohesiva, que describe la energía liberada para disponer los átomos en un estado cristalino. Según el parámetro experimental (-3,54 eV/átomo) (Meyer et al., 2012), encontramos que el método PBE sobreestima este valor (-4.76 eV/átomo) en comparación con el cálculo realizado por la teoría del nivel PBE + U (-3.93 eV/átomo) Por tanto, es evidente que los resultados obtenidos con el enfoque PBE + U proporcionan una mayor precisión con los parámetros estructurales del Cu<sub>2</sub>O a granel. Por otro lado, las propiedades semiconductoras intrínsecas del Cu<sub>2</sub>O a granel, como la energía de banda prohibida (2.27 eV), se reproducen claramente con el enfoque PBE+ U (2.20 eV). Esto contrasta con el resultado obtenido con el nivel teórico PBE (0.67 eV). Por lo tanto, el potencial de Hubbard es necesario para describir adecuadamente el efecto de interacción electrón-electrón en una capa atómica localizada en este sistema. Se implementó la metodología PBE+U para mostrar el comportamiento intrínseco del semiconductor a través de la densidad parcial de estados electrónicos (PDOS), y también con la estructura de banda correspondiente para Cu<sub>2</sub>O como se ve en la figura 11 (b)-(c).



**Figura 11.** (a) Estructura cúbica de cristales empaquetados cerrados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a granel. (b) densidad total (DOS) y parcial de estados electrónicos (PDOS) y (c) estructura de bandas del  $\text{Cu}_2\text{O}$  puro. Tenga en cuenta que los cálculos se realizaron al nivel PBE+U.

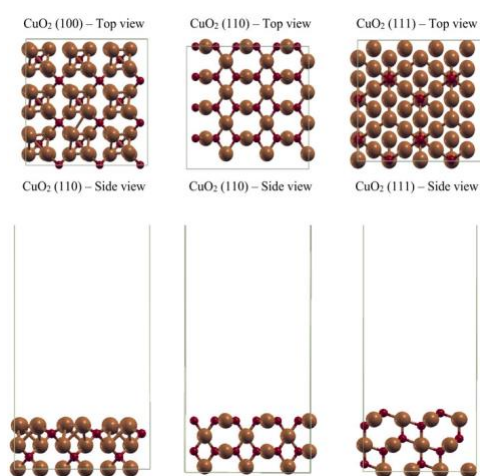
**Tabla 5.** Propiedades a granel del óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). La constante de celosía  $a$  (Å), longitudes de enlace Cu-O y Cu-Cu (Å), banda prohibida (eV) y energía cohesiva ( $E_{\text{coh}}$ ).

	<b>PBE</b>	<b>PBE +U</b>	<b>Experimento</b>
$a$ (Å)	4.14	4.31	4.27
Cu-O vínculo (Å)	1.79	1.86	1.85
Cu-Cu vínculo (Å)	2.93	3.06	3.02
Banda prohibida (eV)	0.67	2.20	2.27
$E_{\text{coh}}$ (eV/átomo)	-3.93	-4.76	-3.54

La contribución de los estados electrónicos de los orbitales Cu 3d y O 2p, se muestra en el borde de la banda de valencia (VB). Además, también se observa una pequeña contribución de los estados O y Cu en el borde de la banda de conducción. El cálculo de la estructura de la banda muestra una clara transición directa de VB a CB (2.20 eV) en el punto  $\Gamma$ . Esta contribución electrónica se ha observado en la literatura anterior (Meyer et al., 2012), (Gupta et al., 2018). Con base en resultados anteriores, la celda unitaria de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se expandió en tres modelos tipo losa de las facetas (100), (110) y (111), que son importantes para comprender el potencial fotocatalítico de este material.

#### 4.7 Potencial fotocatalítico de Cu<sub>2</sub>O.

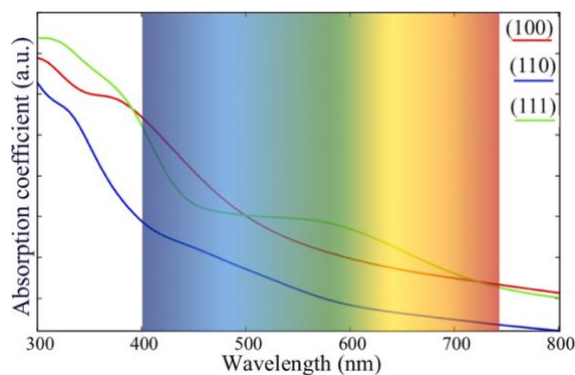
Se estudió la selectividad fotocatalítica hacia la conversión de CO<sub>2</sub> en los tres modelos tipo placa (100), (110) y (111). Las estructuras moleculares se describen en detalle en la Figura. S1. El modelo de losa de Cu<sub>2</sub>O (100) tiene una superficie terminada en Cu y mostró una superficie con una formación de dímero Cu-Cu. La superficie (110) muestra 4 capas atómicas formadas por una superficie terminada en dos CuO, dos Cu-Cu y Cu-O. Así, la superficie terminada en dos CuO, dos Cu-Cu y Cu-O. Así, la superficie de la losa (111) presenta una superficie terminada en O y está formada por siete capas atómicas. Para todos los modelos de losas, se fijó un espacio de vacío de aproximadamente 24 Å, a lo largo de la dirección z.



**Figura S1.** Vista superior y lateral de los modelos de losa de superficie Cu<sub>2</sub>O (100), (110) y (111).

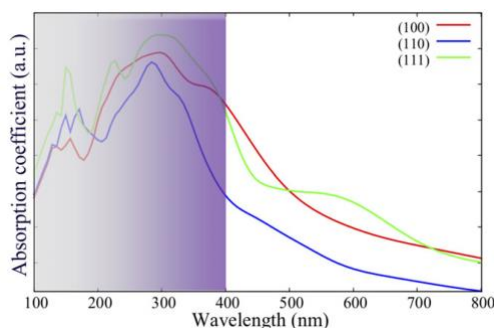
Las propiedades ópticas se calcularon a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica. Los espectros de absorción de los tres modelos tipo placa (100), (110) y (111) se muestran en la Figura.10. Este análisis determina si un material semiconductor absorbe en un amplio rango de luz visible y su posible relación con la eficiencia del fotocatalizador. Todos los sistemas absorben radiación solar en el rango de longitud de onda. Sin embargo, el sistema (110) presenta un desplazamiento hacia el azul en el espectro de absorción. Esto contrasta con las facetas (100) y (111), que mostraron un corrimiento al rojo característico del espectro de absorción. En la faceta (110), se presenta un coeficiente de absorción relativamente bajo en la longitud de onda que varía entre 500 y 700 nm. Además, la curva del coeficiente de absorción de las facetas (100) y (111) relevó un comportamiento decreciente más allá de 700 nm. Esto indicativo de transiciones electrónicas a valores de energía muy bajos. El

comportamiento descendente en la curva del coeficiente de absorción de todo el espectro de luz visible está de acuerdo con las observaciones experimentales de un material semiconductor (Meyer et al., 2012), (Gupta et al., 2018), (J.-W. Park et al., 2011). En consecuencia, el sistema  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) podría ser un fotocatalizador adecuado, sensible a la luz visible (Su et al., 2017). Es importante resaltar que los coeficientes de absorción para las tres superficies semiconductoras estudiadas en este estudio.



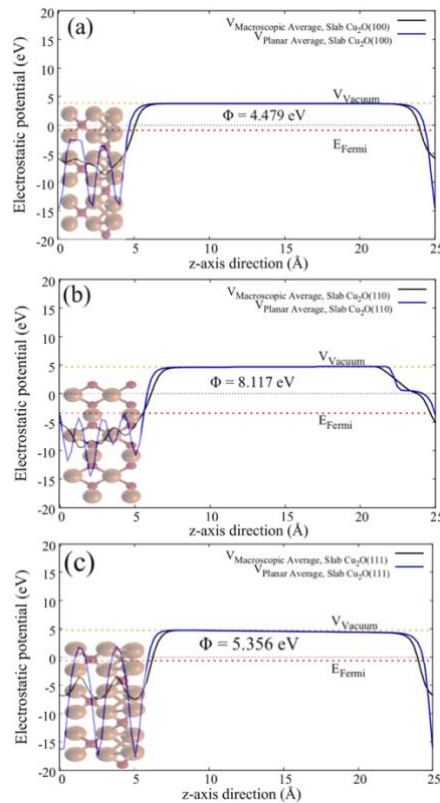
**Figura 12.** Espectros de absorción para todos los sistemas modelo en estudio:  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111). Teniendo en cuenta el espectro de luz visible en el rango de 400 a 750 nm.

La figura S2, presentaron mayores contribuciones para longitudes de onda por debajo de 300 nm. Tal comportamiento no limitaría el rendimiento fotocatalítico de las superficies de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Por el contrario, un rango más amplio de absorción mejoraría el potencial fotocatalítico, ya que el material podría permitir interacciones cooperativas de longitudes de onda provenientes de la luz visible y aquellas del rango UV. En este sentido, se esperaría que una reacción fotocatalítica procediera con una eficiencia mejorada, como se ha observado previamente con otros sistemas semiconductores, como óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) (T.-S. Wu et al., 2019).



**Figura S2.** Espectros de absorción para todos los sistemas modelo en estudio: Cu<sub>2</sub>O (100), Cu<sub>2</sub>O (110) y Cu<sub>2</sub>O (111). Tomando el espectro ultravioleta en el rango de 100 a 400 nm.

Para verificar si los tres modelos tipo placa (100), (110) y (111) mostraron alineación de borde de banda para reacciones fotocatalíticas; se calculó la función de trabajo ( $\Phi$ ) considerando la interacción de un potencial electrostático promedio simulado a lo largo del eje z. La figura 13, muestra el comportamiento de la función de trabajo para todos los sistemas, que son sensibles al potencial de vacío en la superficie del material. El valor de  $\Phi$  (5.36 eV) obtenido para faceta (111) es similar al informado por cálculos de DFT realizados por (Chiter et al., 2020), (5.03 eV). La faceta (110) presenta una función de trabajo mayor que las facetas (100) y (111). La faceta  $\Phi$  para (110), se calculó con la corrección dipolar (Bengtsson, 1999), debido a la terminación Cu-O y una densidad dipolar que no desaparece en la superficie. Esta corrección permite un perfil de potencial electrostático adecuado. La faceta (100), con una función de trabajo menor, aborda la presencia de más oxígeno que se adsorbería en los átomos de Cu de la faceta de la superficie (100). Esto indica que las variaciones de los valores de  $\Phi$  están fuertemente influenciados por la terminación del átomo en la superficie.

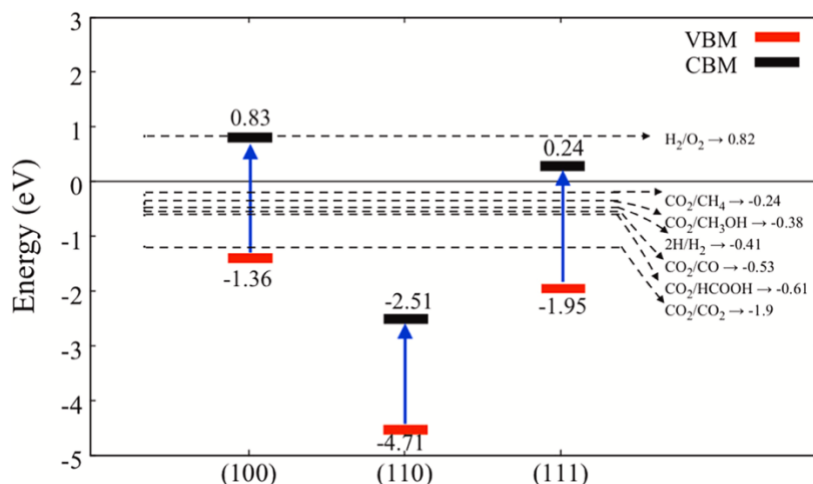


**Figura 13.** Potencial electrostático simulado con las superficies: (a) Cu<sub>2</sub>O (100), (b) potencial corregido por dipolo a través del Cu<sub>2</sub>O (110) y (c) Cu<sub>2</sub>O (111), calculado a lo largo de z-eje con el método PBE+U.

La disponibilidad de los valores teóricos para las funciones de trabajo ( $\Phi$ ) y la banda prohibida de energía, permitió calcular las posiciones de los bordes de las bandas (VBM y CBM), que se utilizan para determinar el potencial fotocatalítico. La Tabla 6 y la Figura 14. Muestran los potenciales redox de todos los sistemas en estudio, comparados con el potencial redox de la fotorreducción de CO<sub>2</sub>. A partir de los resultados, podemos aclarar que el modelo de superficie del Cu<sub>2</sub>O (110) muestra disponibilidad mínima para ser utilizado en fotocatalisis, ya que está fuera del rango de potenciales redox. Las posiciones de las bandas descritas en la Figura. 14, están de acuerdo con los informes experimentales por (Kramm et al., 2012). De lo contrario, las facetas (100) y (111) representaron bordes de banda apropiados con la capacidad de reducir el CO<sub>2</sub> para formar un hidrocarburo. En consecuencia, dos modelos de facetas (100) y (111) podrían usarse como fotocatalizadores para la reacción de fotorreducción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.** Parámetros de la estructura electrónica de los sistemas modelo en estudio: energía de Fermi (EF), función de trabajo ( $\Phi$ ), banda de valencia máxima (VBM) y banda de conducción mínima (CBM).

Estructura de modelo	Ef (eV)	$\Phi$ (eV)	VBM (eV)	CBM (eV)
Cu <sub>2</sub> O (100)	-0.919	4.479	-1.369	0.830
Cu <sub>2</sub> O (110)	-2.230	7.730	-4.330	-2.130
Cu <sub>2</sub> O (111)	-0.606	5.356	-1.956	0.244
Exp	–	–	-1.470	0.240



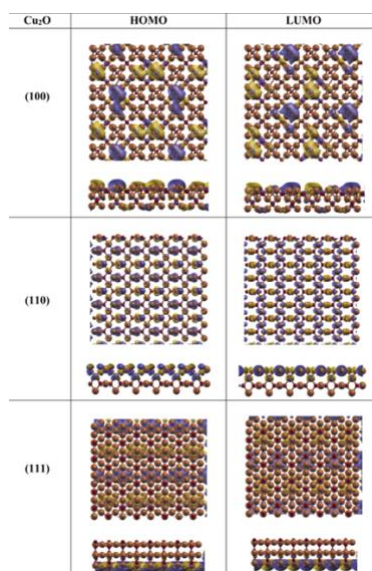
**Figura 14.** Potencial fotocatalítico de todas las facetas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en estudio.

Todos los resultados cuantitativos que describen las propiedades fotocatalíticas (valores de EF,  $\Phi$ , VBM y CMB) se resumen en la Tabla 6. La concordancia en las propiedades fotocatalíticas de la faceta (111) con respecto a la evidencia experimental, podría atribuirse a la abundancia de la estructura cúbica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El plano cristalino (111) corresponde a la mayor intensidad observada en los patrones de difracción de rayos X. Las mismas propiedades fotocatalíticas interesantes también se muestran para la faceta (100). En este sentido, se ha desarrollado evidencia experimental reciente de la actividad fotocatalítica del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100), pero no se dispone de apoyo teórico. En efecto, el modelo  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) podría considerarse como un soporte para evaluar una ruta de reacción en la conversión de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos.

Con el fin de explicar la actividad de la superficie generada por la terminación del átomo en cada faceta, se mapearon el orbital molecular más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de todas las facetas en estudio (figura.15). Las contribuciones de HOMO y LUMO se presentan en dos capas atómicas de la superficie (100). El HOMO se asigna en los dos dímeros Cu-Cu de la faceta de la superficie (100). Además, la distribución LUMO muestra la capacidad de atrapar más electrones, formando orbitales moleculares de enlace en la superficie. Este comportamiento HOMO-LUMO promovería la fotogeneración del par electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) en la faceta (100). En cuanto a la faceta (100), las distribuciones HOMO-LUMO están ubicadas específicamente en los átomos de Cu y dirigidas a los átomos



de O. Sin embargo, se manifiesta en presencia de las contribuciones de los orbitales moleculares en la superficie debilita la actividad fotocatalítica en la faceta (100), debido a la ausencia de pares  $e^-/h^+$ . Podemos corroborar este comportamiento con el valor en la función trabajo (7.73 eV). Esto concuerda con los resultados sobre el potencial fotocatalítico encontrados en la (figura. 14). Finalmente, el HOMO-LUMO muestra una distribución uniforme en la faceta (111), que se asigna en la región superior del modelo de losa, en dos capas atómicas. Esto facilita la generación de los pares ( $e^-/h^+$ ) para el potencial fotocatalítico calculado (ver Figura. 14). Asimismo, se sabe que la faceta (111) tiene una alta estabilidad química lo que favorece su alta eficiencia para aplicaciones fotocatalíticas (Bendavid & Carter, 2013a), (L. Liu et al., 2022). Las grandes contribuciones de HOMO-LUMO en las facetas (100) y (111) son evidentes en sus contribuciones de PDOS y en efecto, en la generación de pares  $e^-/h^+$ . En efecto con la faceta (110) y (111) parecen ser candidatos potenciales de acuerdo con el rango del potencial fotocatalítico.

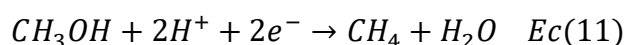
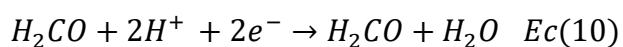
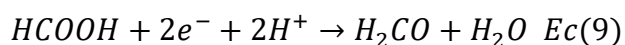
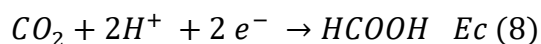


**Figura 15.** Isosuperficies HOMO-LUMO de las superficies de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en estudio. Las isosuperficies se mapean con un valor de 0,0003 a.u.

#### 4.8 Ruta de reacción del $\text{CO}_2$ al metanol

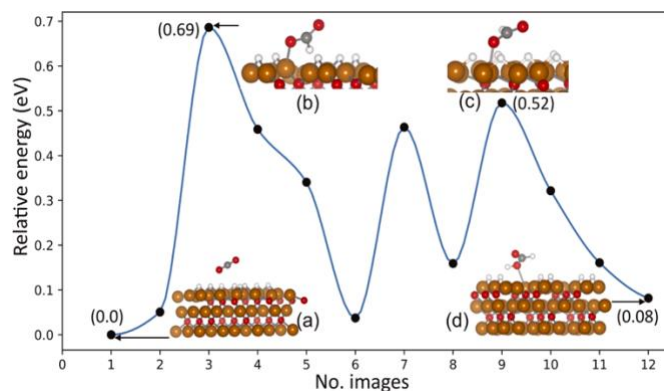
La superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) presenta un perfil de espectro de absorción adecuado, indicativo de una absorción eficiente de las longitudes de onda de la luz visible, con un pico ubicado a

400 nm y que se extiende hasta 800 nm. Esto también es comparable con el perfil de absorción del sistema Cu<sub>2</sub>O (111), que reveló un comportamiento semejante que también se extiende con una cola hasta 800 nm. Se espera que en este caso la absorción sea menos efectiva que la del Cu<sub>2</sub>O (100). Esto se debe a la ausencia de los máximos ubicados a 400 nm (ver figura.12). No obstante, se espera que la superficie de Cu<sub>2</sub>O (110) de un mecanismo de absorción moderado, ya que se observó un mínimo poco profundo aproximadamente a 380 nm. Tal comportamiento es indicativo de un desempeño menos efectivo para la absorción de luz visible, que se requiere para mecanismos de fotocatalisis. Este análisis está totalmente de acuerdo con el potencial fotocatalítico presentado anteriormente en la figura. 14, en la que el sistema Cu<sub>2</sub>O (110) está fuera del rango del potencial redox requerido para reducir el CO<sub>2</sub> para formar un hidrocarburo. Además, como se informó anteriormente en otro lugar, los sistemas Cu<sub>2</sub>O (100) y (111) podrían considerarse como excelentes candidatos para participar en el proceso fotocatalítico para la formación de hidrocarburos a partir de la reducción de CO<sub>2</sub>. En este sentido, se seleccionó el sistema Cu<sub>2</sub>O (100) como estudio de caso, que hasta donde sabemos, no se ha realizado ningún estudio sistemático que utilice cálculos de primer principio. Con base en los resultados obtenidos para la explicación del potencial fotocatalítico discutido en la anteriormente. Se indentifico la faceta (100) como una superficie potencial para obtener información sobre la actividad fotocatalítica relacionada con la conversión de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos. Basándonos en resultados anteriores, identificamos la faceta (100) como una superficie potencial para obtener información sobre la actividad fotocatalítica relacionada con la conversión de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos. Modelados el mecanismo de reacción de acuerdo con las ecuaciones correspondientes de 8-11, en el que se consideró la conversión de CO<sub>2</sub> en metanol. Además, también se estudió la conversión en metano como paso de reacción final.



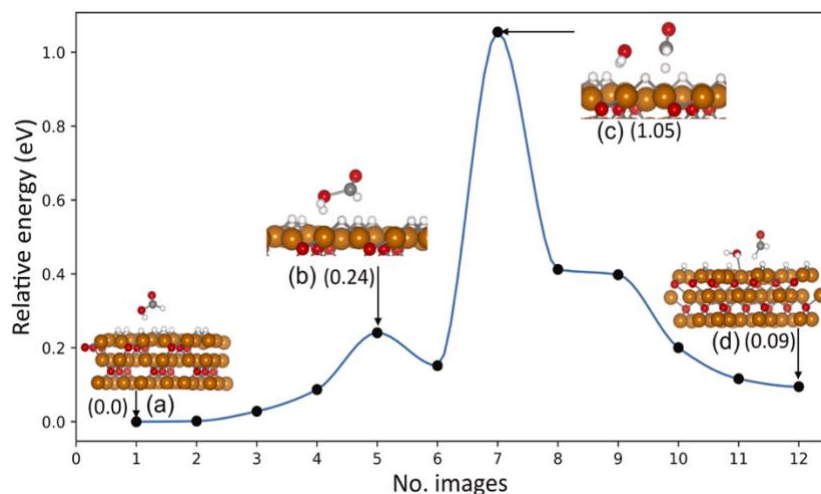
A continuación, se introdujo el modelo de placa anterior para simular el mecanismo de reducción de CO en la formación de metanol y metano. Dicho modelo contiene 3 capas de Cu para reproducir la simetría Cu<sub>2</sub>O (100), con un tamaño de celda de 12.8 x 12.8 x 3.96 Å y un espacio de vacío de 25.0 Å apuntando en la dirección z para evitar efectos espurios causados por la imagen átomos en la replicación de la celda. Para incluir el entorno fotocatalítico en los cálculos, se injertaron átomos de hidrógeno en la superficie de Cu<sub>2</sub>O (100) para simular la presencia de electrones y protones de banda de conducción para el proceso de fotorreducción.

Esto se basa en el hecho de que en la fotocatalisis artificial, la adición de H<sub>2</sub>O y su oxidación a través del agujero fotogenerado a O<sub>2</sub> y protones, representa una alternativa experimental (Dimitrijevic et al., 2011), (Uner & Oymak, 2012). Es decir, los electrones y protones fotogenerados estarían disponibles para el proceso de reducción de CO<sub>2</sub>. En consecuencia, esta alternativa se aplica en nuestros cálculos, ya que representa un proceso análogo en el que los átomos de hidrógeno se absorben en la superficie del Cu<sub>2</sub>O. En consecuencia, la superficie de Cu<sub>2</sub>O (100) se saturó con H-átomos para simular la presencia de aniones disponibles que participan en la reducción de CO<sub>2</sub> y facilita en la formación de los intermedios. Los mecanismos de reacción que se muestran en la ecuación 6 durante este trabajo. La geometría de los reactivos correspondientes a la superficie de Cu<sub>2</sub>O (100); con la presencia de una molécula de CO<sub>2</sub>, también se optimizó completamente con la metodología ya anteriormente plasmada, se obtuvo una simetría D<sub>∞h</sub>. Se encontró una longitud de enlace CO de 1.168 Å, que corresponde a los valores informados en otros trabajos (Slanina et al., 1993). El perfil de la ruta reactiva completa se representa en la figura 16, en la que la imagen representa la molécula de CO<sub>2</sub> absorbida en la superficie de el Cu<sub>2</sub>O (100). Se observa la presencia de dos estados de transición, con una pequeña barrera de potencial de 0.69 y 0.5 eV, respectivamente. Los valores de energía de activación permitieron un proceso de reacción factible a través de esta trayectoria. La geometría molecular del primer estado de transición se muestra en la figura. 16, en la que se forma un enlace de hidrógeno con el átomo de C y un átomo de O se enlaza en un átomo de Cu en la superficie del semiconductor. Tal atracción es responsable de la flexión del ángulo diedro O-C-O de 180 °C a 133 °C.



**Figura. 16.** Perfil de la ruta de reacción del primer paso. Los números de imagen en el eje x muestran: (a) las especies reactivas, (b) primer paso de transición (TS), (c) segundo TS y (d) productos finales. Las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).

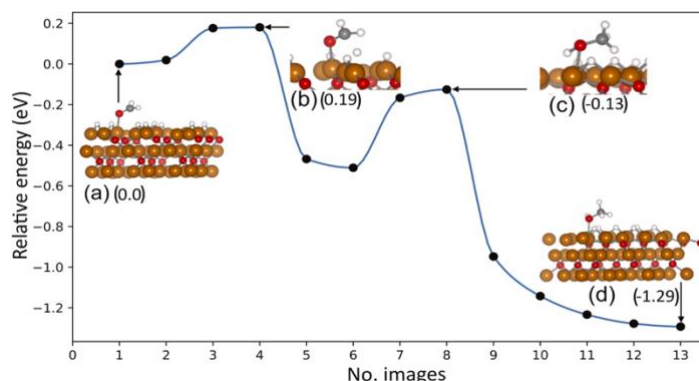
En consecuencia, el levantamiento de los  $\text{CHO}_2^-$  se genera el anión formiato; como se muestra en el primer estado de transición (TS) en la figura. 16, un átomo de Cu se separa ligeramente de la superficie, lo que revela su papel en la formación del intermedio (ver figura. 16). Esto indica que la molécula de  $\text{CO}_2$  requiere el  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la superficie para cambiar su geometría e iniciar el proceso fotocatalítico. En el segundo estado de transición, se observó el desprendimiento de un segundo átomo de H y la estructura molecular del formiato en este paso permaneció fija. En el paso final de la ruta de reacción, el átomo de H separado se adsorbió en uno de los átomos de O del formiato y se observó una elongación de la distancia del enlace OC. Como consecuencia, se evidenció la formación de ácido fórmico ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), (ver figura. 16), como intermedio de la reacción, lo cual está de acuerdo con la ecuación. 8, la interacción del ácido fórmico con la superficie correspondió a una energía de adsorción de 0.46 eV (10.6 kcal/mol); que podría atribuirse a una atracción electrostática, presumiblemente del tipo van der Waals.



**Figura. 17.** Perfil de la ruta de reacción del segundo paso. Los números de imagen en el eje x muestran, (a) reactivo, (b) primer TS, (c) segundo TS y (d) producto final. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).

El primer estado de transición corresponde a una pequeña barrera potencial de aproximadamente 0.2 eV, en la que se adsorbe un segundo átomo de H en la ubicación de un átomo de O en la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (figura.17). El segundo estado de transición presenta una barrera de energía de aproximadamente 1.0 eV, indicativo de una reacción factible. En esta configuración, se espera la formación de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) con agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como subproducto, lo que está de acuerdo con la ecuación 9. Tenga en cuenta que la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  está sujeta a una modificación en las longitudes de enlace de esos pares Cu-Cu en la superficie, cerca de la molécula de formaldehído. Esto podría tener un efecto cooperativo entre los átomos de Cu en el nivel de la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que desencadena la formación de formaldehído. Al final de esta ruta de reacción, los subproductos ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) finalmente se estabilizan, como se muestra en la Figura. 18. El formaldehído presenta una distancia de enlace promedio desde la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 2.38 Å; lo que también podría estar asociado a una atracción dispersiva, mientras que podría esperarse una interacción de tipo covalente para la molécula de agua, que se absorbe a 2.1 Å de la superficie. El tercer paso del proceso (ver Figura 17) considera la ruta de reacción a partir del formaldehído adsorbido en la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100). En la Figura. 17 se identificaron dos estados de transición, en los que un átomo de H de la superficie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se separa espontáneamente (ver Figura 17) y se absorbe un formaldehído en un átomo de O. La longitudes de los enlaces Cu-Cu en la superficie están claramente modificadas en la región de interacción con el

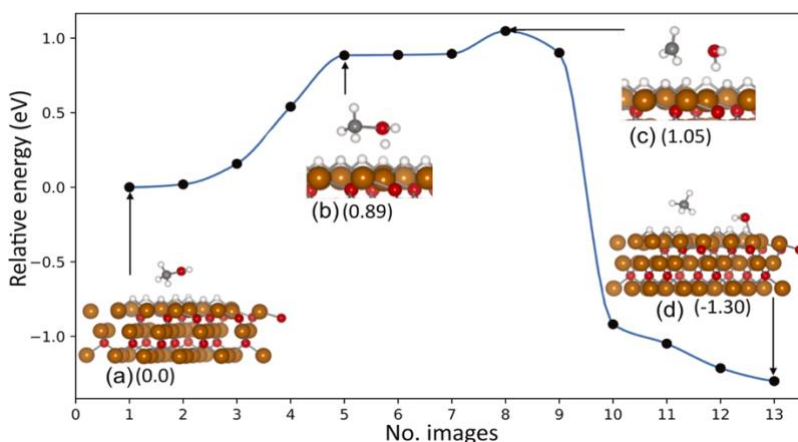
formaldehído, lo que evidencia la contribución de los átomos de Cu en el proceso de reacción. En el paso final del camino, el aumento de CH<sub>4</sub>O (metanol) es eminente. Estabilizó la energía total del sistema a -1.2 eV. La separación superficial de metanol a Cu<sub>2</sub>O asciende a 2.13 Å. Esto podría estar asociado a una atracción dispersiva del tipo van der Waals. Permite la posibilidad de disponer fácilmente el producto de metanol en condiciones experimentales, en las que se está realizando un proceso fotocatalítico.



**Figura. 18.** Los perfiles de energía con los cambios de energía para el estado de transición. Ruta de reacción 03, (a) reactivo, (b) primer TS, (c) segundo TS y (d) producto final. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).

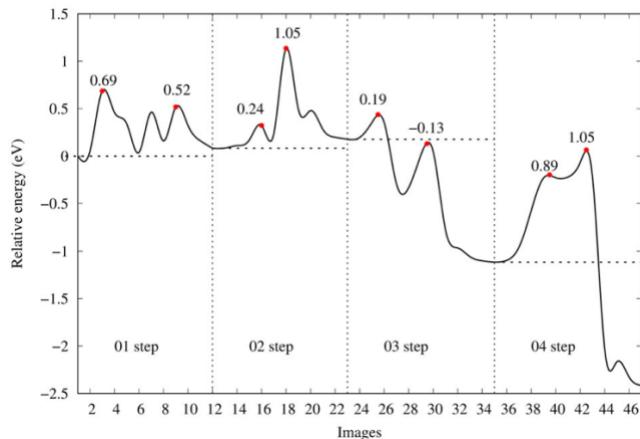
Finalmente se exploró la posibilidad de obtener metano a partir de la producción de metanol. La ruta de reacción se representa en la figura. 18, en la que solo se describe un estado de transición. La figura. 18 muestra la reacción de evolución del metanol; es decir, reveló una adsorción de H en la superficie de Cu<sub>2</sub>O con una atracción de tipo covalente y la formación de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. El estado de transición, mostró que la superficie de Cu<sub>2</sub>O participa en la ruptura de los enlaces C-O, en el esqueleto central del CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (ver figura. 18). En este paso de la reacción, se modificaron los enlaces Cu-H en la superficie se modificaron con la distorsión de la red ( ver figura. 18) para permitir la ruptura del CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Además, un átomo de Cu modificó la planitud de la superficie y separa aproximadamente 0.70 Å en la dirección z (ver figura. 18). Además, el átomo de H interactúa con el fragmento CH<sub>3</sub> con un enlace débil ya 2.82 Å del átomo de C (ver imagen 18). A medida que avanza la reacción de evolución, el H separado finalmente es adsorbido por el intermedio CH<sub>3</sub> y desencadena la formación de metano (CH<sub>4</sub>) con una molécula de agua como subproducto (ver Figura. 19). Esta configuración estabilizó significativamente el sistema general y certificó que la formación de

metano es muy probable en la superficie de Cu<sub>2</sub>O (100) con una barrera potencial de aproximadamente -1.0 eV. Tenga en cuenta que la superficie de Cu<sub>2</sub>O recupera la planitud de la red en este paso final, lo que reveló que se espera la integridad de la estructura del catalizador durante toda la reacción. Además, la distancia de separación del CH<sub>4</sub> de la superficie del Cu<sub>2</sub>O asciende a 2.860 Å en promedio, lo que también podría deberse a una atracción débil del tipo de van der Waals.



**Figura 19.** Los perfiles de energía con los cambios de energía para el estado de transición. Ruta de reacción 04, (a) reactivo, (b) primer TS, (c) segundo TS y (d) producto final. Tenga en cuenta que las energías de activación se dan entre paréntesis (eV).

Esto también puede estar asociado a una fácil accesibilidad en el semiconductor Cu<sub>2</sub>O (100) al producto de metano. Para resumir la serie de cálculos que describen cada uno de los pasos de reacción, presentamos un perfil de energía en la figura S3, el que se incluyen todos los pasos durante la reacción de evolución de CO<sub>2</sub>.



**Figura S3.** Reacción química completa, partiendo de CO<sub>2</sub> a conversión en metano, utilizando Cu<sub>2</sub>O (100) en la reacción de fotocatalisis.

También se estudió la transferencia de carga en las geometrías inicial y final de los 4 pasos de reacción. Adicionalmente, dicha transferencia también fue analizada en los estados de transición de cada uno de los pasos de evolución. La transferencia electrónica se evaluó mediante la evaluación de la diferencia de densidad electrónica, dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho_{diff} = \rho_T - \rho_{Cu_2O} - \rho_{org}$$

Donde  $\rho_T$  representa la densidad electrónica total del sistema;  $\rho_{Cu_2O}$  y  $\rho_{org}$  se refieren a la densidad electrónica de la superficie Cu<sub>2</sub>O (100) y los diferentes restos orgánicos, respectivamente.

Es decir, la acumulación de carga electrónica en la superficie de Cu<sub>2</sub>O también podría ser parcialmente responsable de la formación o ruptura de enlaces en los estados de transición. En consecuencia, esto certifica que la reacción de evolución de CO<sub>2</sub> es mediado por una gran contribución de densidad electrónica proveniente de la superficie de Cu<sub>2</sub>O, lo que indica que el catalizador de Cu<sub>2</sub>O juega un papel fundamental en la reducción de la molécula de CO<sub>2</sub>.



## Conclusiones generales

Los objetivos principales del estudio estuvieron enfocados a:

- Sintetizar y caracterizar el  $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante el método de biosíntesis.
- Evaluar el  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizado aplicado a la reducción de  $\text{CO}_2$ .
- Estudiar las posibles trayectorias de reacción para la reducción de  $\text{CO}_2$  en productos como metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ).

Los resultados obtenidos del trabajo de investigación se dividieron en 3 partes fundamentales:

- La primera parte fue sintetizar y caracterizar el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , por el método de química verde (biosíntesis), empleando extracto de pulpa de plátano como residuo agroindustrial, para reemplazar el uso de agentes reductores convencionales como el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). Así mismo las condiciones de reacción fueron suaves a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min.
- La caracterización permitió identificar el material por análisis XRD, SEM, FTIR, UV-Vis y TEM. Teniendo los siguientes resultados favorables en base a la caracterización del material se obtuvieron planos muy característicos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobresaliendo el plano principal (111), presentando una morfología octaédrica de naturaleza policristalina, ya que en la literatura se ha reportado que en la química verde se obtienen diferentes morfologías su mérito depende de la composición de el extracto, que se esta utilizando que se liga a las concentraciones del extracto, de eso puede variar la forma esférica o truncadas octaédricas.
- Así mismo mediante el ajuste de Kubelka-Munk se obtuvo una brecha de 2.07 eV, lo que permitió ser adecuado este material para las aplicaciones fotocatalíticas. Además, esta metodología abre la posibilidad de utilizar extractos de otras frutas como agente reductor en la síntesis de cuprita y otros materiales de interés.

- Como resultados el  $\text{Cu}_2\text{O}$  como fotocatalizador, fue ideal para la producción de combustibles solares mediante la reducción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  bajo irradiación de luz visible.
- El material exhibió una excelente actividad fotocatalítica, obteniendo como productos de la reducción de  $\text{CO}_2$ , ácido fórmico ( $26554.0 \mu\text{mol/g}^{-1} \text{HCOOH}$ ), metanol ( $354.7 \mu\text{mol/g}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ ) y formaldehído ( $0.3 \mu\text{mol/g}^{-1} \text{HCOH}$ ); estos valores fueron significativos a otras investigaciones en la literatura principalmente en la obtención de metanol, que ha sido reportado por si solo del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , obteniendo un valor muy bajo de metanol ( $1.2 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) y en composito con otros materiales como ( $\text{GO-Cu}_2\text{O}$ ), se ha obtenido  $2.94 \mu\text{mol/g}^{-1}$  de metanol, por lo que mediante este método de síntesis fue muy favorable y rentable para la obtención de productos.
- Por lo tanto, los resultados del  $\text{Cu}_2\text{O}$  como fotocatalizador se pueden asociar por el efecto de mejora en la absorción de la luz visible, a su morfología y su brecha de energía. Por lo consiguiente su eficiencia fotocatalítica es prometedora para la producción de combustibles solares y puede usarse a mayor escala.
- En base a la mención de la eficiencia fotocatalítica del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se concluyó que el cristal octaédrico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizado con plano (111) es más fotocatalíticamente activo que la morfología cubica truncada mayormente tiene el plano (100), sus hallazgos sugieren que los actaedros de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , interactúan fuertemente, mejorando todo proceso fotocatalítico.
- Se realizó por primera vez un estudio sistemático sobre las propiedades de la estructura electrónica a nivel de DFT de los óxidos metálicos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Se consideraron las facetas de superficie (100), (110) y (111).
- La evaluación de la brecha de banda de energía se calculó para dichas facetas en excelente acuerdo con los valores experimentalmente disponibles tales brechas de banda de energía se obtuvieron teóricamente con la inclusión de la corrección del parámetro de Hubbard, que son inexistentes si se omite el parámetro de Hubbard. La densidad electrónica, distribuida en los orbitales moleculares de frontera, reveló estados accesibles en las facetas superficiales (111) y (100) para donar carga

electrónica y activar una posible reacción. Sin embargo, este comportamiento está ausente en la faceta de superficie (110).

- Estos resultados también están de acuerdo con los rangos en los que dichos sistemas absorben la luz visible, de acuerdo con los espectros de adsorción obtenidos computacionalmente.
- También se calculó el potencial fotocatalítico para todas las facetas. En particular, la faceta  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) se probó como sonda de superficie para iniciar la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  en la que se obtuvo la conversión a hidrocarburos, como metanol y metano.
- La magnitud de las barreras de energía de activación mostró la viabilidad de reducir el  $\text{CO}_2$  en dichos subproductos y reveló el alto potencial de la faceta (100) para lograr dicha reacción fotocatalítica. Esta metodología teórica podría extenderse para adaptar nuevos materiales fotocatalíticos y ayudar a producir hidrocarburos a partir de la reducción a  $\text{CO}_2$ .

### **Logros del proyecto de tesis**

Generación de nuevos conocimientos, mediante investigaciones originales u otro aprendizaje avanzado de una calidad que llevo a logros alcanzados durante este estudio de doctorado: la publicación de artículos de investigación sobre la biosíntesis propuesto para la fotocátalisis en reducción de CO<sub>2</sub>, lo que conlleva a escribir más artículos que estan enviados a revistas internacionales, la contribución de colaboración en varios artículos publicados en revistas de Fuel y Industrial Crops and Products, se participó en congresos nacionales e internacionales con poster y ponencia oral, dando a conocer el trabajo realizado durante este estudio. También se contribuyo a la escritura de 2 capítulos de libro, del cual esta en proceso de publicación y 1 artículo de divulgación. Finalmente se asesoraron estudiantes de ingeniería.

## 5 Anexos

### 5.1 Producción científica

Nombre de la revista: Materials Chemistry and Physics.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127640>

Nombre del artículo: *Biologically mediated synthesis of CuO nanoparticles using corn COB (Zea Mays) ash for photocatalytic hydrogen production.* **S. Torres-Arellano**, L. M. Torres-Martinez, E. Luévano-Hipólito, J.L. Aleman-Ramirez and P.J. Sebastian (2023).

Nombre de la revista: Fuel

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119152>

Nombre del artículo: *Biosynthesis of cuprous oxide using banana pulp waste extract as reducing agent.* **S. Torres-Arellano**, O. Reyes-Vallejo, J. Pantoja Enriquez, J.L. Aleman-Ramirez, A.M. Huerta-Flores, Joel Moreira, Jesús Muñiz, Laura Vargas-Estrada, P.J. Sebastian (2021).

Nombre de la revista: Materials Science in Semiconductor Processing

Nombre del artículo: *Facile and green synthesis of Cu/Cu<sub>2</sub>O composite for photocatalytic H<sub>2</sub> generation.* Dulce K. Becerra-Paniagua, **S. Torres-Arellano**, Claudia Martínez-Alonso, E. Luévano-Hipólito, P. J. Sebastian. (2023).

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107485>.

Nombre de la revista: International Journal of Hydrogen Energy.

Nombre del artículo: *Evaluation of hydrogen evolution reaction on chemical bath deposited Cu<sub>2</sub>O thin films: Effect of copper source and triethanolamine content.* Odín Reyes-Vallejo, R. Sánchez-Albores, A. Fernández-Madrigal, **S. Torres-Arellano**, P.J. Sebastian (2022).

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.105>

Nombre de la revista: Fuel

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118598> [Get rights and content](#)

Nombre del artículo: *Role of nanoparticles on microalgal cultivation: A review.* Laura Vargas-Estrada, **S. Torres-Arellano**, Adriana Longoria, Dulce M. Arias, Patrick U. Okoye, P.J. Sebastian (2020).

Nombre de la revista: Fuel

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118983>

Nombre del artículo: *Preparation of a heterogeneous catalyst from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production.* J.L. Aleman-Ramirez, Joel Moreira, **S. Torres-Arellano**, Adriana Longoria, Patrick U. Okoye, P.J. Sebastian (2021).

Nombre de la revista: Fuel

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121643>

Nombre del artículo: *Understanding CO<sub>2</sub> conversion into hydrocarbons via a photoreductive process supported on the Cu<sub>2</sub>O (100), (110) and (111) surface facets: A first principles study*. Autores: Christian A. Celaya, Cornelio Delesma, **S. Torres-Arellano**, P.J. Sebastian, Jesús Muñiz (2021).

Nombre de la revista: Industrial Crops & Products.

Nombre del artículo: *A review on bioenergetic applications of Leucaena leucocephala*. J.L. Alemán-Ramírez, Patrick U. Okoye, **S. Torres-Arellano**, M. Mejía-Lopez, P.J. Sebastian (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114847>

Nombre de la revista: Fuel

Nombre del artículo: *Development of reusable composite eggshell-moringa leaf catalyst for biodiesel production*. J.L. Aleman-Ramirez, Patrick U. Okoye, **S. Torres-Arellano**, F. Paraguay-Delgado, M. Mejía-López, Joel. Moreira, P.J. Sebastian (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124601>

Nombre de la revista: Catalysis Today

Nombre del artículo: *Bioethanol production from Ataulfo mango supplemented with vermicompost leachate*. J.L. Aleman-Ramires, B.Y. Pérez-Sariñana, S. Torres-Arellano, S. Saldaña-Trinidad, Adriana Longoria, P.J. Sebastian. (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.028>

Artículos enviados

*CO<sub>2</sub> photoreduction on cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) nanoparticles synthesized using Psidium guajava extract*. **S. Torres-Arellano**, J.L. Aleman-Ramirez, L.M. Torres-Martinez, E. Luévano-Hipólito and P.J. Sebastian (2022).

## 5.2 Divulgación

Título del Trabajo: *Fotocatálisis para la producción de combustibles solares*, Revista de Energías Renovables, 2022

Institución organizadora: ANES (Asociación Nacional de Energía Solar)

Dirigido a: Público en general.

Registro ISSN: 2395-9304.

Título de trabajo: **Residuos de cáscara e huevo, una alternativa de catalizador verde para obtención de biodiésel**. Autores: J. L. Aleman-Ramirez, **Soleyda Torres Arellano**, Dulce

K. Becerra-Paniagua, P.J. Sebastian. Este artículo se encuentra en proceso de publicación en la revista de divulgación ANES.

### 5.3 Capítulos de libro

- Libro: **Photovoltaics Beyond Silicon: Innovative Materials, Sustainable Processing Technologies, and Novel Device Structures**. Capítulo: *Green Chemical Synthesis of Photovoltaic Materials*. Autores: O. Reyes-Vallejo, J. L. Aleman-Ramirez, **S. Torres-Arellano** and P.J. Sebastian. Editorial: Elsevier Publications.
- Libro: **Plant Biomass Derived Materials: Sources, Extractions, and Applications**. Capítulo: Plan-based materials for Energy application. Autores: P.J. Sebastian, J.L. Aleman-Ramirez, M. Mejía-López, **S. Torres-Arellano** and Dulce maría Arias. Editorial: Nova Science Publishers.

### 5.4 Participaciones en congresos

- Se participo en el congreso internacional XXVIII International Materials Research Congress, celebrado en Cancún, México del 18 al 23 de agosto del 2019. Dicha participación lleva como título: *CO<sub>2</sub> fotoreduction on Cu<sub>2</sub>O for fuel production*.
- Taller de tratamiento de agua con tecnologías sustentables  
Poster: *Biosíntesis de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O para fotorreducción de CO<sub>2</sub>*. Autores: S. Torres-Arellano, J. Pantoja Enríquez, J.L. Alemán-Ramírez, A. M. Huerta-Flores and P.J. Sebastian. 2020.
- Se propuso en iniciativas solidarias CONACYT durante los inicios del COVID-19. En la que se desarrolló una propuesta para apoyar a las personas más vulnerables del sector obrero durante los inicios del COVID-19.
- Participación a conferencias impartidas durante el V Seminario Regional de Materiales Avanzados.  
Poster: *Residuos agroindustriales y la importancia de la biosíntesis del Cu<sub>2</sub>O*. Del 6 al 8 de Octubre de 2021. Perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.

- Participación Oral de *Uso de la biosíntesis para obtener Cu<sub>2</sub>O y la aplicación a la reducción de CO<sub>2</sub>* en el 12º Congreso Internacional de Investigación UVM, realizado con sede digital en Campus Tuxtla. 07 de Octubre, 2021.
- Poster: *Reducción de CO<sub>2</sub>, con óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O)*. 1<sup>er</sup> Congreso Estatal Queretano de Materiales 2022. Del 25 al 29 de Abril del 2022.
- Modalidad Oral: *Síntesis de fotocatalizadores por química verde y su aplicación en la fotorreducción de CO<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>*. S. Torres-Arellano, Edith Luévano-Hipólito, J. L. Alemán-Ramírez, Dulce K. Becerra Paniagua, Leticia M. Torres-Martínez and P.J. Sebastian. 4º Simposio de Nanotecnología, del 2 al 5 de Agosto del 2022. Universidad Mayor, Santiago, Chile.
- *Use of agroindustrial residues in biosynthesis of Cu<sub>2</sub>O with applications to the reduction of CO<sub>2</sub>*. XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials, 14 al 19 de Agosto, 2022.
- Oral presentation: *Green synthesis of reduced graphene oxide/cuprous oxide composite for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>*. Dulce Kristal Becerra, **Soleyda Torres Arellano**, Joseph Sebastian Pathiyamattom, Hailin Zhao Hu. Materials and the Environment. XXX International Materials Research Congress, 14 al 19 de Agosto, 2022.
- Poster: *Moringa oleifera leaves as heterogeneous catalyst for biodiesel production*. José Luis Alemán Ramirez, **Soleyda Torres Arellano**, Mónica Patricia Mejía López, Joseph Sebastian Pathiyamattom. Advances on Biofuels: Materials, Characterization, Processing and Testing. XXX International Materials Research Congress, 14 al 19 de Agosto, 2022.
- Poster: *Residuo del olote de maíz como catalizador heterogéneo verde para la producción de biodiesel*. Mejía López Mónica P. **Torres Arellano Soleyda**, Moreira Joel, Sebastian P.J.
- XVI Reunión Nacional y el Encuentro Iberoamericano de Redes de Biomasa y Bioenergía IBERO-REDES, del 13 al 15 de Octubre de 2021.
- Ponencia: V forum: Advances Nanotechnology in Biomedicine and Environment. 2<sup>nd</sup> International Symposium on Nanotechnology. *Moringa oleifera como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel*. J. L. Aleman-Ramirez, M. Mejía-López, **S. Torres-Arellano**, Joel Moreira, P.J. Sebastian. Villahermosa, Tabasco, del 1 al 3 de Diciembre del 2021.
- Ponencia: 2DO Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental. Dr Mario Molina Henriquez. *Catalizadores heterogéneos verdes en la*



*producción de biodiésel*. J. L. Aleman-Ramirez, M. Mejía-López, **S. Torres-Arellano**, P.J. Sebastian. Cunduacán, Tabasco, México, 10 de Diciembre, 2021.

- Poster: VI Seminario Regional de Materiales Avanzados. *Development of a highly reusable basic nanocatalyst for biodiesel production*. J.L. Aleman-Ramirez, M. Mejía-López, **S Torres-Arellano** and P.J. Sebastian. Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. Del 05 al 07 de Octubre del 2022.

## 5.5 Formación de recursos humanos

Alumno: Miriam Areli Bahena Slozar. Institución: Universidad Politécnica del estado de Guerrero. Carrera: Ingeniería en Tecnología Ambiental. Tema: *Fotocatalizador de Cu<sub>2</sub>O asistido por microondas para fotorreducción de CO<sub>2</sub>*. Estadía. Año: 2018.

Alumno: Miranda Mendiola Jesús Adrián. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero. Carrera: Ingeniería en Energía. Tema: *Síntesis verde empleando residuos de fruta (Mango y guayaba) para obtener nanopartículas de cobre (I)*. Estancia. 2019.

Alumno: Román Ocampo Edwin Jair. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero. Carrera: Ingeniería en Energía. Carrera: Ingeniería en Energía. Tema: *Síntesis verde empleando residuos de fruta (plátano-cáscara de granada), para obtener nanopartículas de cobre (I)*. Estancia. Año: 2019.

Alumno: Pablo Arines Abraham. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero. Carrera: Ingeniería en Energía. Tema: *Síntesis de CuO/Cu<sub>2</sub>O a base de extractos verdes*. Estancia. Año: 2019.

Alumno: Villalba Medel Manuel. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero. Carrera: Ingeniería en Energía. Tema: *Composición de los hongos, levaduras y macroalgas (sargazo)*. Estancia. Año: 2019.

Alumno: Hernandez Castro Ma. Trinidad. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero. Carrera: Ingeniería en Tecnología Ambiental. Tema: *Agentes reductores verdes para sintetizar nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O*. Estadía. 2021.

Alumno: Uriel Arizmedi Chávez. Intitución: Instituto de Energías Renovables-UNAM. Carrera: Ingeniería en Energía. Tema: Reducción de CO<sub>2</sub> por fotocatalisis. Servicio social. Año: 2022.

Alumna: Sofía Santamaía Lemus. Institución: Instituto de Energías Renovables-UNAM. Carrera: Ingeniería en Energía. Tema: Producción de hidrógeno por fotocatalisis. Servicio social. Año: 2022.

## 5.6 Trabajos a futuro

- Estudiar el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , empleando todas las sales precursoras de cobre por el método de biosíntesis para identificar los diferentes planos que orienten a entender el proceso de fotorreducción de  $\text{CO}_2$ , logrando obtener varios compuestos.
- Evaluar el ciclo de vida del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , obtenido por biosíntesis mediante la fotocatalisis de reducción de  $\text{CO}_2$ .
- Estudiar nanocompositos o core-shell, con el método hidrotermal o microondas, con  $\text{Cu}_2\text{O}$ , empleando diferentes fotocatalizadores por el método de biosíntesis empleando un solo extracto como agente reductor.

## Referencias bibliograficas

- Agarwal, A. S., Zhai, Y., Hill, D., & Sridhar, N. (2011). The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate/Formic Acid: Engineering and Economic Feasibility. *ChemSusChem*, 4(9), 1301–1310. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100220>.
- Ahmad, F., Agusta, M. K., Maezono, R., & Dipojono, H. K. (2020). DFT + U study of H<sub>2</sub>O adsorption and dissociation on stoichiometric and nonstoichiometric CuO(1 1 1) surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(4), 045001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4b34>.
- Ahmed, H. B., & Emam, H. E. (2020). Seeded growth core-shell (Ag–Au–Pd) ternary nanostructure at room temperature for potential water treatment. *Polymer Testing*, 89, 106720. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106720>.
- Alhaddad, M., Ismail, A. A., Alghamdi, Y. G., Al-Khathami, N. D., & Mohamed, R. M. (2022). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Accommodated Mesoporous TiO<sub>2</sub> framework as an Excellent Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Properties. *Optical Materials*, 131, 112643. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112643>.
- Ali, H., Guler, A., Masar, M., Urbanek, P., Urbanek, M., Skoda, D., Suly, P., Machovsky, M., Galusek, D., & Kuritka, I. (2021). Solid-State Synthesis of Direct Z-Scheme Cu<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub> Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *Catalysts*, 11(2), 293. <https://doi.org/10.3390/catal11020293>.
- Alsaad, A. M., Ahmad, A. A., Al-Bataineh, Q. M., Bani-Salameh, A. A., Abdullah, H. S., Qattan, I. A., Albataineh, Z. M., & Telfah, A. D. (2020). Optical, Structural, and Crystal Defects Characterizations of Dip Synthesized (Fe-Ni) Co-Doped ZnO Thin Films. *Materials*, 13(7), 1737. <https://doi.org/10.3390/ma13071737>.
- Alves Melo Júnior, M., Morais, A., & Nogueira, A. F. (2016). Boosting the solar-light-driven methanol production through CO<sub>2</sub> photoreduction by loading Cu<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub>-pillared K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.043>.
- Amrani, M. A., Srikanth, V. V. S. S., Labhsetwar, N. K., Al-Fatesh, A. S., & Shaikh, H. (2016). Phoenix dactylifera mediated green synthesis of Cu<sub>2</sub>O particles for arsenite uptake from water. *Science and Technology of Advanced Materials*, 17(1), 760–768. <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1244472>.
- An, X., Li, K., & Tang, J. (2014a). Cu<sub>2</sub>O/reduced graphene oxide composites for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*.

<https://doi.org/10.1002/cssc.201301194>.

- An, X., Li, K., & Tang, J. (2014b). Cu<sub>2</sub>O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 7(4), 1086–1093. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301194>
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Angelini, A. (2014). Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*, 114(3), 1709–1742. <https://doi.org/10.1021/cr4002758>.
- Ayyub, P., Chandra, R., Taneja, P., Sharma, A. K., & Pinto, R. (2001). Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 73(1), 67–73. <https://doi.org/10.1007/s003390100833>.
- Ba, X., Yan, L.-L., Huang, S., Yu, J., Xia, X.-J., & Yu, Y. (2014). New Way for CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light by a Combination of a Cu Electrode and Semiconductor Thin Film: Cu<sub>2</sub>O Conduction Type and Morphology Effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(42), 24467–24478. <https://doi.org/10.1021/jp5063397>.
- Bae, K.-L., Kim, J., Lim, C. K., Nam, K. M., & Song, H. (2017). Colloidal zinc oxide-copper(I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane. *Nature Communications*, 8(1), 1156. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01165-4>.
- Baloğlu, E. C., Ustunel, H., & Dal, H. (2022). Temperature-dependent thermoelastic properties of GaSb and InSb semiconductors: Identification through ab initio DFT simulations. *Physica B: Condensed Matter*, 643, 414135. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414135>.
- Baran, T., Visibile, A., Busch, M., He, X., Wojtyła, S., Rondinini, S., Minguzzi, A., & Vertova, A. (2021). Copper Oxide-Based Photocatalysts and Photocathodes: Fundamentals and Recent Advances. *Molecules*, 26(23), 7271. <https://doi.org/10.3390/molecules26237271>.
- Bendavid, L. I., & Carter, E. A. (2013a). First-principles predictions of the structure, stability, and photocatalytic potential of Cu<sub>2</sub>O surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(49), 15750–15760. <https://doi.org/10.1021/jp406454c>.
- Bendavid, L. I., & Carter, E. A. (2013b). CO<sub>2</sub> Adsorption on Cu<sub>2</sub>O(111): A DFT+U and DFT-D Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49), 26048–26059. <https://doi.org/10.1021/jp407468t>.
- Bengtsson, L. (1999). Dipole correction for surface supercell calculations. *Physical Review B*, 59(19), 12301–12304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12301>.
- Bhardwaj, R., van Ommen, J. R., Nugteren, H. W., & Geerlings, H. (2016). Accelerating

- Natural CO<sub>2</sub> Mineralization in a Fluidized Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(11), 2946–2951. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04925>.
- Bhosale, M. A., & Bhanage, B. M. (2016). A simple approach for sonochemical synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles with high catalytic properties. *Advanced Powder Technology*, 27(1), 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.12.008>.
- Bhosale, M. A., Bhatte, K. D., & Bhanage, B. M. (2013). A rapid, one pot microwave assisted synthesis of nanosize cuprous oxide. *Powder Technology*, 235, 516–519. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.11.006>.
- Bi, F., Ehsan, M. F., Liu, W., & He, T. (2015). Visible-Light Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide into Methane Using Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Hollow Nanospheres. *Chinese Journal of Chemistry*, 33(1), 112–118. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400476>.
- Bie, C., Cheng, B., Fan, J., Ho, W., & Yu, J. (2021). Enhanced solar-to-chemical energy conversion of graphitic carbon nitride by two-dimensional cocatalysts. *EnergyChem*, 3(2), 100051. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2021.100051>.
- Blum, V., Gehrke, R., Hanke, F., Havu, P., Havu, V., Ren, X., Reuter, K., & Scheffler, M. (2009). Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. *Computer Physics Communications*, 180(11), 2175–2196. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.06.022>.
- Borah, R., Saikia, E., Bora, S. J., & Chetia, B. (2016). On-water synthesis of phenols using biogenic Cu<sub>2</sub>O nanoparticles without using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *RSC Advances*, 6(102), 100443–100447. <https://doi.org/10.1039/C6RA22972G>.
- Borgohain, K., Murase, N., & Mahamuni, S. (2002). Synthesis and properties of Cu<sub>2</sub>O quantum particles. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1292–1297. <https://doi.org/10.1063/1.1491020>.
- Brandt, I. S., Tumelero, M. A., Pelegrini, S., Zangari, G., & Pasa, A. A. (2017). Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O: growth, properties, and applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(7), 1999–2020. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3660-x>.
- Cao, S., Low, J., Yu, J., & Jaroniec, M. (2015). Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Materials*, 27(13), 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>.
- Carbó-Argibay, E., Bao, X.-Q., Rodríguez-Abreu, C., Fátima Cerqueira, M., Petrovykh, D. Y., Liu, L., & Kolen'ko, Y. V. (2015). Up-scaling the synthesis of Cu<sub>2</sub>O submicron particles with controlled morphologies for solar H<sub>2</sub> evolution from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.014>.

- Celaya, C. A., Delesma, C., Valadés-Pelayo, P. J., Jaramillo-Quintero, O. A., Castillo-Araiza, C. O., Ramos, L., Sebastian, P. J., & Muñoz, J. (2020). Exploring the potential of graphene oxide as a functional material to produce hydrocarbons via photocatalysis: Theory meets experiment. *Fuel*, *271*, 117616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117616>.
- Chang, X., Wang, T., & Gong, J. (2016). CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, *9*(7), 2177–2196. <https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>.
- Chen, D., Zhang, X., & Lee, A. F. (2015). Synthetic strategies to nanostructured photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction to solar fuels and chemicals. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(28), 14487–14516. <https://doi.org/10.1039/C5TA01592H>.
- Chen, J.-L., Liu, M.-M., Xie, S.-Y., Yue, L.-J., Gong, F.-L., Chai, K.-M., & Zhang, Y.-H. (2022). Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> heterojunction composites for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Journal of Molecular Structure*, *1247*, 131294. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131294>.
- Ching, W. Y., Xu, Y.-N., & Wong, K. W. (1989). Ground-state and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and CuO crystals. *Physical Review B*, *40*(11), 7684–7695. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7684>.
- Chiter, F., Costa, D., Maurice, V., & Marcus, P. (2020). DFT-Based Cu(111)||Cu<sub>2</sub>O(111) Model for Copper Metal Covered by Ultrathin Copper Oxide: Structure, Electronic Properties, and Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, *124*(31), 17048–17057. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04453>.
- Covinich, L. G., Massa, P., Fenoglio, R. J., & Area, M. C. (2016). Oxidation of hazardous compounds by heterogeneous catalysis based on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in Fenton-type reactions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *46*(23–24), 1745–1781. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1267449>.
- Dasbach, G., Fröhlich, D., Stolz, H., Klieber, R., Suter, D., & Bayer, M. (2005). Anisotropic effective exciton mass in Cu<sub>2</sub>O. *Physica Status Solidi (C)*, *2*(2), 886–889. <https://doi.org/10.1002/pssc.200460331>.
- Dimitrijevic, N. M., Vijayan, B. K., Poluektov, O. G., Rajh, T., Gray, K. A., He, H., & Zapol, P. (2011). Role of Water and Carbonates in Photocatalytic Transformation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> on Titania. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(11), 3964–3971. <https://doi.org/10.1021/ja108791u>.
- Ding, Y., Guo, X., Zhou, Y., He, Y., & Zang, Z. (2022). Copper-based metal oxides for chemiresistive gas sensors. *Journal of Materials Chemistry C*. <https://doi.org/10.1039/D2TC03583A>.

- Dodoo-Arhin, D., Leoni, M., Scardi, P., Garnier, E., & Mittiga, A. (2010). Synthesis, characterisation and stability of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles produced via reverse micelles microemulsion. *Materials Chemistry and Physics*, *122*(2–3), 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.053>.
- Dolai, S., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2017). Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique. *Vacuum*, *141*, 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.033>.
- Dou, L., Zhang, X., Zangeneh, M. M., & Zhang, Y. (2021). Efficient biogenesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles using extract of *Camellia sinensis* leaf: Evaluation of catalytic, cytotoxicity, antioxidant, and anti-human ovarian cancer properties. *Bioorganic Chemistry*, *106*, 104468. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104468>.
- Doumont, J., Tran, F., & Blaha, P. (2019). Limitations of the DFT–1/2 method for covalent semiconductors and transition-metal oxides. *Physical Review B*, *99*(11), 115101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.115101>.
- Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., & Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, *57*(3), 1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- Düzenli, D., Atmaca, D. O., Gezer, M. G., & Onal, I. (2015). A density functional theory study of partial oxidation of propylene on Cu<sub>2</sub>O(001) and CuO(001) surfaces. *Applied Surface Science*, *355*, 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.155>.
- E, W., Ren, W., & Vanden-Eijnden, E. (2002). String method for the study of rare events. *Physical Review B*, *66*(5), 052301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.052301>.
- E, W., Ren, W., & Vanden-Eijnden, E. (2007). Simplified and improved string method for computing the minimum energy paths in barrier-crossing events. *The Journal of Chemical Physics*, *126*(16), 164103. <https://doi.org/10.1063/1.2720838>.
- Elavarasi, M., Rajeshwari, A., Alex, S. A., Nanda Kumar, D., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2014). Simple colorimetric sensor for Cr(III) and Cr(VI) speciation using silver nanoparticles as a probe. *Analytical Methods*, *6*(14), 5161. <https://doi.org/10.1039/c4ay00877d>.
- Fei, X., Zhang, L., Yu, J., & Zhu, B. (2021). DFT Study on Regulating the Electronic Structure and CO<sub>2</sub> Reduction Reaction in BiOBr/Sulphur-Doped G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-Scheme Heterojunctions. *Frontiers in Nanotechnology*, *3*. <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.698351>.
- Ferreira, L. G., Marques, M., & Teles, L. K. (2008). Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. *Physical Review B*, *78*(12),

125116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.125116>.

- Fu, L. J., Gao, J., Zhang, T., Cao, Q., Yang, L. C., Wu, Y. P., Holze, R., & Wu, H. Q. (2007). Preparation of Cu<sub>2</sub>O particles with different morphologies and their application in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, *174*(2), 1197–1200. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.030>.
- Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., & Bechstedt, F. (2006). Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B*, *73*(4), 045112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045112>.
- Gao, J., Jia, C., & Liu, B. (2017). Direct and selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethylene and propene by bifunctional catalysts. *Catalysis Science & Technology*, *7*(23), 5602–5607. <https://doi.org/10.1039/C7CY01549F>.
- Garrity, K. F., Bennett, J. W., Rabe, K. M., & Vanderbilt, D. (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Computational Materials Science*, *81*, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>.
- Gerischer, H. (1977). On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, *82*(1–2), 133–143. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80253-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80253-2).
- Ghotekar, S., Dabhane, H., Tambade, P., & Medhane, V. (2021). Plant-based green synthesis and applications of cuprous oxide nanoparticles. In *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds* (pp. 201–208). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822446-5.00009-5>.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *29*(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
- Gou, L., & Murphy, C. J. (2003). Solution-Phase Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocubes. *Nano Letters*, *3*(2), 231–234. <https://doi.org/10.1021/nl0258776>.
- Grilla, E., Petala, A., Frontistis, Z., Konstantinou, I. K., Kondarides, D. I., & Mantzavinos, D. (2018). Solar photocatalytic abatement of sulfamethoxazole over Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, *231*, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.011>.
- Gupta, D., Meher, S. R., Illyaskutty, N., & Alex, Z. C. (2018). Facile synthesis of Cu<sub>2</sub>O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, *743*, 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.181>.



- Guzmán, H., Salomone, F., Batuecas, E., Tommasi, T., Russo, N., Bensaid, S., & Hernández, S. (2021). How to make sustainable CO<sub>2</sub> conversion to Methanol: Thermocatalytic versus electrocatalytic technology. *Chemical Engineering Journal*, 417, 127973. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127973>.
- Handoko, A. D., & Tang, J. (2013). Controllable proton and CO<sub>2</sub> photoreduction over Cu<sub>2</sub>O with various morphologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(29), 13017–13022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.128>.
- He, P., Shen, X., & Gao, H. (2005). Size-controlled preparation of Cu<sub>2</sub>O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 510–515. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.060>.
- Heinemann, M., Eifert, B., & Heiliger, C. (2013). Band structure and phase stability of the copper oxides Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 87(11), 115111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111>.
- Hemminger, J. C., Carr, R., & Somorjai, G. A. (1978). The photoassisted reaction of gaseous water and carbon dioxide adsorbed on the SrTiO<sub>3</sub> (111) crystal face to form methane. *Chemical Physics Letters*, 57(1), 100–104. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)80359-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80359-5).
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- Ho, J.-Y., & Huang, M. H. (2009). Synthesis of Submicrometer-Sized Cu<sub>2</sub>O Crystals with Morphological Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14159–14164. <https://doi.org/10.1021/jp903928p>.
- Ho, W., Tay, Q., Qi, H., Huang, Z., Li, J., & Chen, Z. (2017). Photocatalytic and Adsorption Performances of Faceted Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O) Particles for the Removal of Methyl Orange (MO) from Aqueous Media. *Molecules*, 22(4), 677. <https://doi.org/10.3390/molecules22040677>.
- Hossain, M. I., Alharbi, F. H., & Tabet, N. (2015). Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells. *Solar Energy*, 120, 370–380. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.07.040>.
- Hou, J., Yang, C., Cheng, H., Jiao, S., Takeda, O., & Zhu, H. (2014). High-performance p-Cu<sub>2</sub>O/n-TaON heterojunction nanorod photoanodes passivated with an ultrathin carbon sheath for photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.*, 7(11), 3758–3768. <https://doi.org/10.1039/C4EE02403F>.

- Hu, B., Guild, C., & Suib, S. L. (2013). Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 1, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.004>.
- Hussain, S., Wang, Y., Guo, L., & He, T. (2022). Theoretical insights into the mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over semiconductor catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 52, 100538. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100538>.
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor . powders Highly efficient quantum conversion at chlorophyll a-lecithin mixed monolayer coated electrodes. *Nature*, 277(22), 637–638.
- Ioannidou, E., Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., Kondarides, D. I., & Mantzavinos, D. (2017). Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 318, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.012>.
- Isseroff, L. Y., & Carter, E. A. (2012). Importance of reference Hamiltonians containing exact exchange for accurate one-shot  $\langle \text{mrow} \langle \text{mi} \rangle \text{G} \langle \text{mi} \rangle \langle \text{mi} \rangle \text{W} \langle \text{mi} \rangle \langle \text{mrow} \rangle \langle \text{math display} = \text{"inline"} \rangle \langle \text{msub} \langle \text{mn} \rangle 2 \langle \text{mn} \rangle \langle \text{msub} \rangle \langle \text{math} \rangle \text{O}$  calculations of Cu  $\langle \text{math display} = \text{"inline"} \rangle \langle \text{msub} \langle \text{mn} \rangle 2 \langle \text{mn} \rangle \langle \text{msub} \rangle \langle \text{math} \rangle \text{O}$ . *Physical Review B*, 85(23), 235142. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235142>.
- Kapalo, P., Domnița, F., Bacoțiu, C., & Spodyniuk, N. (2018). The Impact of Carbon Dioxide Concentration on the Human Health - Case Study. *Journal of Applied Engineering Sciences*, 8(1), 61–66. <https://doi.org/10.2478/jaes-2018-0008>.
- Kerour, A., Boudjadar, S., Bourzami, R., & Allouche, B. (2018). Eco-friendly synthesis of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) nanoparticles and improvement of their solar photocatalytic activities. *Journal of Solid State Chemistry*, 263, 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.04.010>.
- Khalilzadeh, A., & Shariati, A. (2018). Photoreduction of CO<sub>2</sub> over heterogeneous modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study. *Solar Energy*, 164, 251–261. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.063>.
- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462–464. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>.
- Kim, C. W., Kang, M. J., Ji, S., & Kang, Y. S. (2018). Artificial Photosynthesis for Formaldehyde Production with 85% of Faradaic Efficiency by Tuning the Reduction Potential. *ACS Catalysis*, 8(2), 968–974. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02953>.

- Kim, J. H., Magesh, G., Kang, H. J., Banu, M., Kim, J. H., Lee, J., & Lee, J. S. (2015). Carbonate-coordinated cobalt co-catalyzed BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite photoanode tailored for CO<sub>2</sub> reduction to fuels. *Nano Energy*, *15*, 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.022>.
- Kramm, B., Laufer, A., Reppin, D., Kronenberger, A., Hering, P., Polity, A., & Meyer, B. K. (2012). The band alignment of Cu<sub>2</sub>O/ZnO and Cu<sub>2</sub>O/GaN heterostructures. *Applied Physics Letters*, *100*(9), 094102. <https://doi.org/10.1063/1.3685719>.
- Kuang, X.-J., Wang, X.-Q., & Liu, G.-B. (2015). All-Electron Scalar Relativistic Calculations on the Adsorption of Small Gold Clusters Toward Methanol Molecule. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*(2), 1269–1279. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9044>.
- Kulandaivalu, T., Abdul Rashid, S., Sabli, N., & Tan, T. L. (2019). Visible light assisted photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to ethane using CQDs/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite photocatalyst. *Diamond and Related Materials*, *91*(June 2018), 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.002>.
- Kumar, S., Parlett, C. M. A., Isaacs, M. A., Jowett, D. V., Douthwaite, R. E., Cockett, M. C. R., & Lee, A. F. (2016). Facile synthesis of hierarchical Cu<sub>2</sub>O nanocubes as visible light photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *189*, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.038>.
- Kuo, C.-H., & Huang, M. H. (2010). Morphologically controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals and their properties. *Nano Today*, *5*(2), 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.02.001>.
- Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P., & Govindan, N. (2016). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report. *Saudi Pharmaceutical Journal*, *24*(4), 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.013>.
- Lalitha, S., Karazhanov, S. Z., Ravindran, P., Senthilarasu, S., Sathyamoorthy, R., & Janabergenov, J. (2007). Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films. *Physica B: Condensed Matter*, *387*(1–2), 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.04.008>.
- Leung, D. Y. C., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *39*, 426–443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.
- Li, H., Lei, Y., Huang, Y., Fang, Y., Xu, Y., Zhu, L., & Li, X. (2011). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol by Cu<sub>2</sub>O/SiC nanocrystallite under visible light irradiation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, *20*(2), 145–150. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60166-1](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60166-1).

- Li, L., Zhang, R., Vinson, J., Shirley, E. L., Greeley, J. P., Guest, J. R., & Chan, M. K. Y. (2018). Imaging Catalytic Activation of CO<sub>2</sub> on Cu<sub>2</sub>O (110): A First-Principles Study. *Chemistry of Materials*, 30(6), 1912–1923. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04803>.
- Li, P., Lv, W., & Ai, S. (2016). Green and gentle synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles using lignin as reducing and capping reagent with antibacterial properties. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(1), 18–27. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1015462>.
- Li, Y., Tang, J., Wei, Y., He, W., Tang, Z., Zhang, X., Xiong, J., & Zhao, Z. (2021). The heterojunction between 3D ordered macroporous TiO<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> nanosheets for enhancing visible-light driven CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 51, 101648. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101648>.
- Lin, J., Pan, Z., & Wang, X. (2014). Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> by Graphitic Carbon Nitride Polymers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(3), 353–358. <https://doi.org/10.1021/sc4004295>.
- Liu, Huazhong, He, W., Ming, J., Xu, H., & Zheng, J. (2022). Interaction of CO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide as superior catalysts: Dispersion-corrected density functional theory simulation. *Diamond and Related Materials*, 128, 109279. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109279>.
- Liu, Hui, Zhou, Y., Kulinich, S. A., Li, J.-J., Han, L.-L., Qiao, S.-Z., & Du, X.-W. (2013). Scalable synthesis of hollow Cu<sub>2</sub>O nanocubes with unique optical properties via a simple hydrolysis-based approach. *J. Mater. Chem. A*, 1(2), 302–307. <https://doi.org/10.1039/C2TA00138A>.
- Liu, L., Gong, P., Shao, G., Liu, P., & Wang, J. (2022). Density Functional Theory plus U Study of Methanol Adsorption and Decomposition on CuO Surfaces with Oxygen Vacancy. *Aerosol and Air Quality Research*, 22(1), 210253. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210253>.
- Liu, S., Yang, Z., Liu, X., Liu, R., Wang, G., Wang, Q., Li, H., & Guo, P. (2018). Evolution of a Cu<sub>2</sub>O Cube to a Hollow Truncated Octahedron and Their Photocatalytic and Electrocatalytic Activity. *ACS Applied Nano Materials*, 1(11), 6038–6045. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01084>.
- Liu, T., Li, H., Gao, J., Ding, S., Liu, X., Jia, H., & Xue, J. (2022). Effect of oxygen vacancies on the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: DFT and experimental studies. *Applied Surface Science*, 579, 152135. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152135>.
- Liu, X.-Y., Wei, W.-D., Cui, S.-C., & Liu, J.-G. (2016). A Heterojunction Cu<sub>2</sub>O/N–TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Highly Efficient Visible Light-Driven Hydrogen Production. *Catalysis Letters*, 146(9), 1655–1662. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1790>.

- Luévano-Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. M. (2020). Dolomite-supported Cu<sub>2</sub>O as heterogeneous photocatalysts for solar fuels production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 116, 105119. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105119>.
- Luo, X.-L., Wang, M.-J., & Chen, Y. (2015). Morphological evolution of Cu<sub>2</sub>O based on a solvent effect in a microwave-assisted system. *Solid State Sciences*, 50, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.013>.
- Mahmodi, G., Sharifnia, S., Madani, M., & Vatanpour, V. (2013). Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> over TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts. *Solar Energy*, 97, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.08.027>.
- Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. *Frontiers in Public Health*, 8. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>.
- Melrose, D. B., & Stoneham, R. J. (1977). Generalised Kramers-Kronig formula for spatially dispersive media. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 10(1), L17–L20. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/10/1/004>.
- Méndez-Galván, M., Celaya, C. A., Jaramillo-Quintero, O. A., Muñiz, J., Díaz, G., & Lara-García, H. A. (2021). Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M = Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study. *Nanoscale Advances*, 3(5), 1382–1391. <https://doi.org/10.1039/D0NA00932F>.
- Meryem, S. S., Nasreen, S., Siddique, M., & Khan, R. (2018). An overview of the reaction conditions for an efficient photoconversion of CO<sub>2</sub>. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(3), 409–425. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0016>.
- Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., Sander, T., Reindl, C., Benz, J., Eickhoff, M., Heiliger, C., Heinemann, M., Bläsing, J., Krost, A., Shokovets, S., Müller, C., & Ronning, C. (2012). Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Physica Status Solidi (B)*, 249(8), 1487–1509. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>.
- Moghanlou, A. O., Sadr, M. H., Bezaatpour, A., Salimi, F., & Yosefi, M. (2021). RGO/Cu<sub>2</sub>O-CuO nanocomposite as a visible-light assisted photocatalyst for reduction of organic nitro groups to amines. *Molecular Catalysis*, 516, 111997. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111997>.
- Mohamad, N. A. N., Arham, N. A., Jai, J., & Hadi, A. (2013). Plant Extract as Reducing Agent in Synthesis of Metallic Nanoparticles: A Review. *Advanced Materials Research*, 832, 350–355. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.832.350>.
- Mohammed, A. M., Mohtar, S. S., Aziz, F., Mhamad, S. A., & Aziz, M. (2021). Review of

- various strategies to boost the photocatalytic activity of the cuprous oxide-based photocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105138. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105138>.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- Morales-Gallardo, M. V., Pascoe-Sussoni, J. E., Delesma, C., Mathew, X., Paraguay-Delgado, F., Muñiz, J., & Mathews, N. R. (2021). Surfactant free solvothermal synthesis of Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> nanoparticles and the study of band alignments with n-type window layers for applications in solar cells: Experimental and theoretical approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 866, 158447. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158447>.
- Mudchimo, T., Takahashi, K., Mano, P., Sanghiran Lee, V., Rungrotmongkol, T., & Namuangruk, S. (2022). Understanding the effect of transition metals and vacancy boron nitride catalysts on activity and selectivity for CO<sub>2</sub> reduction reaction to valuable products: A DFT-D3 study. *Fuel*, 319, 123808. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123808>.
- Nie, X., Wei, S.-H., & Zhang, S. B. (2002). First-principles study of transparent p -type conductive SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and related compounds. *Physical Review B*, 65(7), 075111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.075111>.
- Nihal, Sharma, R., Kaur, N., Choudhary, B. C., & Goswamy, J. K. (2022). DFT based comparative study of pristine gCN and gCN-ZnO composite as a sensor for CO and CO<sub>2</sub> gases. *Materials Letters*, 324, 132649. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132649>.
- Nishikawa, M., Fukuda, M., Nakabayashi, Y., Saito, N., Ogawa, N., Nakajima, T., Shinoda, K., Tsuchiya, T., & Nosaka, Y. (2016). A method to give chemically stabilities of photoelectrodes for water splitting: Compositing of a highly crystalized TiO<sub>2</sub> layer on a chemically unstable Cu<sub>2</sub>O photocathode using laser-induced crystallization process. *Applied Surface Science*, 363, 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.002>.
- Niu, Y., & Crooks, R. M. (2003). Preparation of Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles Using Organic Solvents. *Chemistry of Materials*, 15(18), 3463–3467. <https://doi.org/10.1021/cm034172h>.
- Nolan, M., & Elliott, S. D. (2006). The p-type conduction mechanism in Cu<sub>2</sub>O: a first principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(45), 5350. <https://doi.org/10.1039/b611969g>.
- Ogen, Y. (2020). Assessing nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) levels as a contributing factor to coronavirus (COVID-19) fatality. *Science of The Total Environment*, 726, 138605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138605>.

- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
- Ong, W.-J., Tan, L.-L., Chai, S.-P., Yong, S.-T., & Mohamed, A. R. (2014). Self-assembly of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> with exposed {001} facets on a graphene scaffold as photoactive hybrid nanostructures for reduction of carbon dioxide to methane. *Nano Research*, 7(10), 1528–1547. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0514>.
- Opoku, F., Govender, K. K., Sittert, C. G. C. E. van, & Govender, P. P. (2018). Insights into the photocatalytic mechanism of mediator-free direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>(010) and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(010) heterostructures: A hybrid density functional theory study. *Applied Surface Science*, 427, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.019>.
- Opoku, F., Govender, K. K., van Sittert, C. G. C. E., & Govender, P. P. (2017). Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants. *Advanced Sustainable Systems*, 1(7), 1700006. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700006>.
- Ovcharov, M. L., Mishura, A. M., Shcherban, N. D., Filonenko, S. M., & Granchak, V. M. (2016). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using nanostructured Cu<sub>2</sub>O with foam-like structure. *Solar Energy*, 139, 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.10.010>.
- Palajonnala Narasaiah, B., Banoth, P., Bustamante Dominguez, A. G., Mandal, B. K., Kumar, C. K., Barnes, C. H. W., De Los Santos Valladares, L., & Kollu, P. (2022). Biogenic Photo-Catalyst TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Remediation of Environment Pollutants. *ACS Omega*, 7(30), 26174–26189. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01763>.
- Pan, L., Zou, J.-J., Zhang, T., Wang, S., Li, Z., Wang, L., & Zhang, X. (2014). Cu<sub>2</sub>O Film via Hydrothermal Redox Approach: Morphology and Photocatalytic Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16335–16343. <https://doi.org/10.1021/jp408056>.
- Pan, Y., Deng, S., Polavarapu, L., Gao, N., Yuan, P., Sow, C. H., & Xu, Q.-H. (2012). Plasmon-Enhanced Photocatalytic Properties of Cu<sub>2</sub>O Nanowire–Au Nanoparticle Assemblies. *Langmuir*, 28(33), 12304–12310. <https://doi.org/10.1021/la301813>.
- Park, J.-W., Jang, H., Kim, S., Choi, S.-H., Lee, H., Kang, J., & Wei, S.-H. (2011). Microstructure, optical property, and electronic band structure of cuprous oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 110(10), 103503. <https://doi.org/10.1063/1.3660782>.

- Park, Y., Hong, Y. N., Weyers, A., Kim, Y. S., & Linhardt, R. J. (2011). Polysaccharides and phytochemicals: a natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles. *IET Nanobiotechnology*, 5(3), 69. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2010.0033>.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7), 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- Pi, P., Hou, K., Zhou, C., Li, G., Wen, X., Xu, S., Cheng, J., & Wang, S. (2017). Superhydrophobic Cu<sub>2</sub>S@Cu<sub>2</sub>O film on copper surface fabricated by a facile chemical bath deposition method and its application in oil-water separation. *Applied Surface Science*, 396, 566–573. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.198>.
- Poggel, C., & Frenking, G. (2018). Relativistic Effects on Donor–Acceptor Interactions in Coinage Metal Carbonyl Complexes [TM(CO)<sub>n</sub>] + (TM=Cu, Ag, Au; n=1, 2). *Chemistry – A European Journal*, 24(45), 11675–11682. <https://doi.org/10.1002/chem.201801410>.
- Prasad, M. H., Ramesh, C., Jayakumar, N., Ragunathan, V., & Kalpana, D. (2012). Biosynthesis of Bimetallic Ag/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposites Using *Tridax procumbens* Leaf Extract. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 4(1), 85–88. <https://doi.org/10.1166/ase.2012.1124>.
- Qin, B., Zhao, Y., Li, H., Qiu, L., & Fan, Z. (2015). Facet-dependent performance of Cu<sub>2</sub>O nanocrystal for photocatalytic reduction of Cr(VI). *Chinese Journal of Catalysis*, 36(8), 1321–1325. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60877](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60877).
- Rakhshani, A. E. (1986). Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review. *Solid-State Electronics*, 29(1), 7–17. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(86\)90191](https://doi.org/10.1016/0038-1101(86)90191).
- Ramesh, C., HariPrasad, M., & Ragunathan, V. (2011). Antibacterial Behaviour of Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles Against *Escherichia coli*; Reactivity of Fehling’s Solution on *Manihot esculenta* Leaf Extract. *Current Nanoscience*, 7(5), 770–775. <https://doi.org/10.2174/157341311797483763>.
- Reyes, O., Maldonado, D., Escorcía-García, J., & Sebastian, P. J. (2018). Effect of temperature and pH on direct chemical bath deposition of cuprous oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15535–15545. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9110-4>.
- Reyes, O., Pal, M., Escorcía-García, J., Sánchez-Albores, R., & Sebastian, P. J. (2020).



- Microwave-assisted chemical synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 108, 104878.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104878>.
- Sabarinathan, M., Harish, S., Archana, J., Navaneethan, M., Ikeda, H., & Hayakawa, Y. (2017). Highly efficient visible-light photocatalytic activity of MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixtures hybrid photocatalyst and functional properties. *RSC Advances*, 7(40), 24754–24763.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA03633G>.
- Sawant, S. S., Bhagwat, A. D., & Mahajan, C. M. (2016). Novel Facile Technique for Synthesis of Stable Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O) Nanoparticles – an Ageing Effect. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(1), 01036-1-01036–4.  
[https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01036](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01036).
- Scanlon, D. O., Morgan, B. J., & Watson, G. W. (2009). Modeling the polaronic nature of p-type defects in Cu<sub>2</sub>O: The failure of GGA and GGA+U. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12), 124703. <https://doi.org/10.1063/1.3231869>.
- Schwartz, J. D., Wang, Y., Kloog, I., Yitshak-Sade, M., Dominici, F., & Zanobetti, A. (2018). Estimating the Effects of PM<sub>2.5</sub> on Life Expectancy Using Causal Modeling Methods. *Environmental Health Perspectives*, 126(12), 127002.  
<https://doi.org/10.1289/EHP3130>.
- Scuderi, V., Amiard, G., Boninelli, S., Scalese, S., Miritello, M., Sberna, P. M., Impellizzeri, G., & Privitera, V. (2016). Photocatalytic activity of CuO and Cu<sub>2</sub>O nanowires. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 89–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.008>.
- Senthil kumaran, C. K., Agilan, S., Velauthapillai, D., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Senthil, T. S., & Balasundaraprabhu, R. (2011). Synthesis and Characterization of Selenium Nanowires. *ISRN Nanotechnology*, 2011, 1–4.  
<https://doi.org/10.5402/2011/589073>.
- Shao, F., Sun, J., Gao, L., Luo, J., Liu, Y., & Yang, S. (2012). High Efficiency Semiconductor-Liquid Junction Solar Cells based on Cu/Cu<sub>2</sub>O. *Advanced Functional Materials*, 22(18), 3907–3913. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200365>.
- Sharma, P., Ponnusamy, E., Ghorai, S., & Colacot, T. J. (2022). DOZNTM 2.0: A quantitative green chemistry evaluator for a sustainable future. *Journal of Organometallic Chemistry*, 970–971, 122367.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122367>.
- Shearer, C. J., Cherevan, A., & Eder, D. (2014). Application and Future Challenges of Functional Nanocarbon Hybrids. *Advanced Materials*, 26(15), 2295–2318.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201305254>.
- Shelar, P. V., & Katkar, A. S. (2018). Biological Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanoshells and its

- Optical Properties. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 7(3), 75. <https://doi.org/10.30731/ijcps.7.3.2018.75-80>.
- Shown, I., Hsu, H.-C., Chang, Y.-C., Lin, C.-H., Roy, P. K., Ganguly, A., Wang, C.-H., Chang, J.-K., Wu, C.-I., Chen, L.-C., & Chen, K.-H. (2014). Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide. *Nano Letters*, 14(11), 6097–6103. <https://doi.org/10.1021/nl503609v>.
- Slanina, Z., Kim, S. J., & Fox, K. (1993). Vibrations in (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: A correlated ab initio computational study. *Vibrational Spectroscopy*, 4(2), 251–254. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(93\)87045-U](https://doi.org/10.1016/0924-2031(93)87045-U).
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745–2779. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>.
- Someya, S., Yoshiki, Y., & Okubo, K. (2002). Antioxidant compounds from bananas (Musa Cavendish). *Food Chemistry*, 79(3), 351–354. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00186-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00186-3).
- Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115(1–4), 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>.
- Su, Y., Li, H., Ma, H., Robertson, J., & Nathan, A. (2017). Controlling Surface Termination and Facet Orientation in Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles for High Photocatalytic Activity: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(9), 8100–8106. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15648>.
- Sui, Y., Fu, W., Yang, H., Zeng, Y., Zhang, Y., Zhao, Q., Li, Y., Zhou, X., Leng, Y., Li, M., & Zou, G. (2010). Low Temperature Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Crystals: Shape Evolution and Growth Mechanism. *Crystal Growth & Design*, 10(1), 99–108. <https://doi.org/10.1021/cg900437x>.
- Sun, S., Zhang, X., Yang, Q., Liang, S., Zhang, X., & Yang, Z. (2018). Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications. *Progress in Materials Science*, 96, 111–173. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.006>.
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194–214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>.

- Tefera, M., Fekadu, R., Eshete, F. F., Kabtamu, D. M., Gashu, M., Tadesse, A., & Belachew, N. (2022). Visible-light-driven reduction of chromium (VI) by green synthesised cuprous oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 359, 119272. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119272>.
- Tejamaya, M., Römer, I., Merrifield, R. C., & Lead, J. R. (2012). Stability of Citrate, PVP, and PEG Coated Silver Nanoparticles in Ecotoxicology Media. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7011–7017. <https://doi.org/10.1021/es2038596>.
- Thangavel, S., Krishnamoorthy, K., Kim, S.-J., & Venugopal, G. (2016). Designing ZnS decorated reduced graphene-oxide nanohybrid via microwave route and their application in photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 456–462. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.089>.
- Tkatchenko, A., & Scheffler, M. (2009). Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Physical Review Letters*, 102(7), 073005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.
- Toe, C. Y., Scott, J., Amal, R., & Ng, Y. H. (2019). Recent advances in suppressing the photocorrosion of cuprous oxide for photocatalytic and photoelectrochemical energy conversion. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.10.001>.
- Torres-Arellano, S., Reyes-Vallejo, O., Pantoja Enriquez, J., Aleman-Ramirez, J. L., Huerta-Flores, A. M., Moreira, J., Muñoz, J., Vargas-Estrada, L., & Sebastian, P. J. (2021). Biosynthesis of cuprous oxide using banana pulp waste extract as reducing agent. *Fuel*, 285, 119152. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119152>.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993–2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- Tsolakidis, A., Sánchez-Portal, D., & Martin, R. M. (2002). Calculation of the optical response of atomic clusters using time-dependent density functional theory and local orbitals. *Physical Review B*, 66(23), 235416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235416>.
- Ullah, F., Mohamed, N. M., Kait, C. F., Ghani, U., & Saheed, M. S. M. (2022). A DFT+U approach: Superior charge transfer characteristics and optoelectronic properties of GQD@TiO<sub>2</sub> rutile (110) surface for improved hydrogen evolution. *Surfaces and Interfaces*, 30, 101952. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101952>.
- Uner, D., & Oymak, M. M. (2012). On the mechanism of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water in the gas phase. *Catalysis Today*, 181(1), 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.019>.
- Verma, N., & Kumar, N. (2019). Synthesis and Biomedical Applications of Copper Oxide

- Nanoparticles: An Expanding Horizon. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(3), 1170–1188. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b01092>.
- Wan, X., Wang, J., Zhu, L., & Tang, J. (2014). Gas sensing properties of Cu<sub>2</sub>O and its particle size and morphology-dependent gas-detection sensitivity. *J. Mater. Chem. A*, 2(33), 13641–13647. <https://doi.org/10.1039/C4TA02659D>.
- Wang, H., Cheng, S., Cai, X., Cheng, L., Zhou, R., Hou, T., & Li, Y. (2022). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to HCOOH over core-shell Cu@Cu<sub>2</sub>O catalysts. *Catalysis Communications*, 162, 106372. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106372>.
- Wang, J.-C., Zhang, L., Fang, W.-X., Ren, J., Li, Y.-Y., Yao, H.-C., Wang, J.-S., & Li, Z.-J. (2015). Enhanced Photoreduction CO<sub>2</sub> Activity over Direct Z-Scheme  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O Heterostructures under Visible Light Irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(16), 8631–8639. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00822>.
- Wang, J., Ji, G., Liu, Y., Gondal, M. A., & Chang, X. (2014). Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction to methanol. *Catalysis Communications*, 46, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.011>.
- Wang, P., Tian, Y., Wang, H., Zhang, J., Kong, L., Zuo, W., Li, D., & Yin, L. (2021). Strong adsorption of tetracycline on octahedral Cu<sub>2</sub>O nanocrystals exposed with {111} facets: Adsorption behavior and mechanism insight. *Applied Surface Science*, 542, 148545. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148545>.
- Wang, S., Han, X., Zhang, Y., Tian, N., Ma, T., & Huang, H. (2021). Inside-and-Out Semiconductor Engineering for CO<sub>2</sub> Photoreduction: From Recent Advances to New Trends. *Small Structures*, 2(1), 2000061. <https://doi.org/10.1002/ssr.202000061>.
- Wang, X., Jiang, Z., Chen, H., Wang, K., & Wang, X. (2022). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water vapor to CO and CH<sub>4</sub> in a recirculation reactor by Ag-Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Z-scheme heterostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 896, 163030. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163030>.
- Wang, Yang, Li, S., Shi, H., & Yu, K. (2012). Facile synthesis of p-type Cu<sub>2</sub>O/n-type ZnO nano-heterojunctions with novel photoluminescence properties, enhanced field emission and photocatalytic activities. *Nanoscale*, 4(24), 7817. <https://doi.org/10.1039/c2nr32797j>.
- Wang, Yi, Xu, J., Wan, J., Wang, J., & Wang, L. (2022). A tube-like dual Z-scheme indium oxide@indium phosphide/cuprous oxide photocatalyst based on metal–organic framework for efficient CO<sub>2</sub> reduction with water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 616, 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.101>.
- Wei, M., & Huo, J. (2010). Preparation of Cu<sub>2</sub>O nanorods by a simple solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1–2), 291–294.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.036>.

- Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y., & Xia, Y. (2004). Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons. *Nano Letters*, *4*(9), 1733–1739. <https://doi.org/10.1021/nl048912c>.
- Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2011). Low temperature CO oxidation on Cu–Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by photodeposition. *Catalysis Science & Technology*, *1*(4), 601. <https://doi.org/10.1039/c1cy00036e>.
- Wu, L.-N., Tian, Z.-Y., & Qin, W. (2018). DFT Study on CO Catalytic Oxidation Mechanism on the Defective Cu<sub>2</sub>O(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(29), 16733–16740. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03471>.
- Wu, T.-S., Syu, L.-Y., Lin, C.-N., Lin, B.-H., Liao, Y.-H., Weng, S.-C., Huang, Y.-J., Jeng, H.-T., Lu, S.-Y., Chang, S.-L., & Soo, Y.-L. (2019). Enhancement of catalytic activity by UV-light irradiation in CeO<sub>2</sub> nanocrystals. *Scientific Reports*, *9*(1), 8018. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44543-2>.
- Wu, W., Feng, K., Shan, B., & Zhang, N. (2015). Orientation and Grain Shape control of Cu<sub>2</sub>O Film and the Related Properties. *Electrochimica Acta*, *176*, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.010>.
- Wu, Y. A., McNulty, I., Liu, C., Lau, K. C., Liu, Q., Paulikas, A. P., Sun, C.-J., Cai, Z., Guest, J. R., Ren, Y., Stamenkovic, V., Curtiss, L. A., Liu, Y., & Rajh, T. (2019). Facet-dependent active sites of a single Cu<sub>2</sub>O particle photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction to methanol. *Nature Energy*, *4*(11), 957–968. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0490-3>.
- Xie, Z., Han, N., Li, W., Deng, Y., Gong, S., Wang, Y., Wu, X., Li, Y., & Chen, Y. (2017). Facet-dependent gas sensing properties of Cu<sub>2</sub>O crystals. *Physica Status Solidi (A)*, *214*(6), 1600904. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600904>.
- Xiong, B., Yang, Y., Liu, J., Hua, Z., & Yang, Y. (2022). Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>1</sub> products over bimetal catalysts: A DFT screening study. *Fuel Processing Technology*, *233*, 107315. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107315>.
- Xiong, Z., Lei, Z., Li, Y., Dong, L., Zhao, Y., & Zhang, J. (2018). A review on modification of facet-engineered TiO<sub>2</sub> for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *36*, 24–47. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.07.002>.
- Xu, Haiyan, Dong, J., & Chen, C. (2014). One-step chemical bath deposition and photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O thin films with orientation and size controlled by a chelating agent. *Materials Chemistry and Physics*, *143*(2), 713–719. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.004>.

- Xu, Han, Miao, B., Zhang, M., Chen, Y., & Wang, L. (2017). Mechanism of C–C and C–H bond cleavage in ethanol oxidation reaction on Cu<sub>2</sub>O(111): a DFT-D and DFT+U study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(38), 26210–26220. <https://doi.org/10.1039/C7CP04630H>.
- Xu, Haolan, Wang, W., & Zhu, W. (2006). Shape Evolution and Size-Controllable Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Octahedra and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(28), 13829–13834. <https://doi.org/10.1021/jp061934y>.
- Xu, J., & Xue, D. (2007). Five branching growth patterns in the cubic crystal system: A direct observation of cuprous oxide microcrystals. *Acta Materialia*, *55*(7), 2397–2406. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.032>.
- Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Varjani, S. J., & Saravanan, A. (2019). A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO<sub>2</sub> into value-added products. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, *33*(March), 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.017>.
- Yahaya, A. H., Gondal, M. A., & Hameed, A. (2004). Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol. *Chemical Physics Letters*, *400*(1–3), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.109>.
- Yan, X.-G., Xu, L., Huang, W.-Q., Huang, G.-F., Yang, Z.-M., Zhan, S.-Q., & Long, J.-P. (2014). Theoretical insight into the electronic and photocatalytic properties of Cu<sub>2</sub>O from a hybrid density functional theory. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *23*, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.023>.
- Yan, X., Xu, R., Guo, J., Cai, X., Chen, D., Huang, L., Xiong, Y., & Tan, S. (2017). Enhanced photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction coupled with reduced graphene oxide three-dimensional aerogel photocatalysis. *Materials Research Bulletin*, *96*, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.12.009>.
- Yang, L., Luo, S., Li, Y., Xiao, Y., Kang, Q., & Cai, Q. (2010). High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> p-n Heterojunction Network Catalyst. *Environmental Science & Technology*, *44*(19), 7641–7646. <https://doi.org/10.1021/es101711k>.
- Yang, M.-Q., & Xu, Y.-J. (2016). Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> over graphene-based composites: current status and future perspective. *Nanoscale Horizons*, *1*(3), 185–200. <https://doi.org/10.1039/C5NH00113G>.
- Yang, N., & Li, W.-H. (2013). Mango peel extract mediated novel route for synthesis of silver nanoparticles and antibacterial application of silver nanoparticles loaded onto non-woven fabrics. *Industrial Crops and Products*, *48*, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.001>.

- Zhang, Jiatao, Liu, J., Peng, Q., Wang, X., & Li, Y. (2006). Nearly Monodisperse Cu<sub>2</sub>O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors. *Chemistry of Materials*, *18*(4), 867–871. <https://doi.org/10.1021/cm052256f>.
- Zhang, Jiye, Wang, Y., Jin, J., Zhang, J., Lin, Z., Huang, F., & Yu, J. (2013). Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution and Enhanced Photostability of Core/Shell CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *5*(20), 10317–10324. <https://doi.org/10.1021/am403327g>.
- Zhang, L., & Jaroniec, M. (2018). Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, *430*, 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>.
- Zhang, N., Du, Y. L., Zhang, Y., & Wang, C. M. (2011). A simple method for controlling the type of cuprous oxide semiconductors using different surfactants. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(14), 5408. <https://doi.org/10.1039/c0jm03535a>.
- Zhang, Xiaojun, Wang, G., Zhang, W., Wei, Y., & Fang, B. (2009). Fixure-reduce method for the synthesis of Cu<sub>2</sub>O/MWCNTs nanocomposites and its application as enzyme-free glucose sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, *24*(11), 3395–3398. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.04.031>.
- Zhang, Xiaoxia, Song, J., Jiao, J., & Mei, X. (2010). Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides. *Solid State Sciences*, *12*(7), 1215–1219. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.009>.
- Zhang, Y.-H., Liu, M.-M., Chen, J.-L., Xie, K.-F., & Fang, S.-M. (2021). Dendritic branching Z-scheme Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructure photocatalysts for boosting H<sub>2</sub> production. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *152*, 109948. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109948>.
- Zhang, Z., & Wang, P. (2012). Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. *J. Mater. Chem.*, *22*(6), 2456–2464. <https://doi.org/10.1039/C1JM14478B>.
- Zhao, H. Y., Wang, Y. F., & Zeng, J. H. (2008). Hydrothermal Synthesis of Uniform Cuprous Oxide Microcrystals with Controlled Morphology. *Crystal Growth & Design*, *8*(10), 3731–3734. <https://doi.org/10.1021/cg8003678>.
- Zhao, Z.-Y., Yi, J., & Zhou, D.-C. (2014). Electronic structures of halogen-doped Cu<sub>2</sub>O based on DFT calculations. *Chinese Physics B*, *23*(1), 017401. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/1/017401>.
- Zhao, Z., He, X., Yi, J., Ma, C., Cao, Y., & Qiu, J. (2013). First-principles study on the doping effects of nitrogen on the electronic structure and optical properties of Cu<sub>2</sub>O. *RSC Adv.*, *3*(1), 84–90. <https://doi.org/10.1039/C2RA22297C>.

- Zheng, Y., Duan, Z., Liang, R., Lv, R., Wang, C., Zhang, Z., Wan, S., Wang, S., Xiong, H., Ngaw, C. K., Lin, J., & Wang, Y. (2022). Shape-Dependent Performance of Cu/Cu<sub>2</sub>O for Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 15(10). <https://doi.org/10.1002/cssc.202200216>.
- Zheng, Z., Huang, B., Wang, Z., Guo, M., Qin, X., Zhang, X., Wang, P., & Dai, Y. (2009). Crystal faces of Cu<sub>2</sub>O and their stabilities in photocatalytic reactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14448–14453. <https://doi.org/10.1021/jp904198d>.
- Zhou, T., Zang, Z., Wei, J., Zheng, J., Hao, J., Ling, F., Tang, X., Fang, L., & Zhou, M. (2018). Efficient charge carrier separation and excellent visible light photoresponse in Cu<sub>2</sub>O nanowires. *Nano Energy*, 50, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.028>.
- Zhu, B., Tan, H., Fan, J., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2021). Tuning the strength of built-in electric field in 2D/2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZrS<sub>2</sub> S-scheme heterojunctions by nonmetal doping. *Journal of Materiomics*, 7(5), 988–997. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.015>.
- Zhu, Q., Zhang, Y., Wang, J., Zhou, F., & Chu, P. K. (2011). Microwave Synthesis of Cuprous Oxide Micro-/Nanocrystals with Different Morphologies and Photocatalytic Activities. *Journal of Materials Science and Technology*, 27(4), 289–295. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60064-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60064-9).
- Zolfaghari-Isavandi, Z., & Shariatinia, Z. (2018). Enhanced efficiency of quantum dot sensitized solar cells using Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photoanodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.036>.
- Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., & Kalantar-zadeh, K. (2014). Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2(27), 5247–5270. <https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>.