

Caracterización de polvos de Cu y ZnO embebidos en una matriz de SiO₂ Characterization of Cu and ZnO powders embedded in a SiO₂ matrix

A. Garrido-Hernández ^a, M. A. Camacho-González ^a, J. Reyes-Miranda ^b, A. Hernández-Reyes ^{a*}, A. Carrillo-Rangel ^a

^aUniversidad Tecnológica de Tecámac. Carretera Federal México-Pachuca Km. 37.5 Predio Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México. C.P. 55740. México

^bUniversidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av San Pablo 180, Col Reynosa-Tamaulipas Azcapotzalco, CP 02200, CDMX, México

Resumen

En este trabajo se presenta la caracterización de una matriz de óxido de silicio con partículas embebidas de cobre, y óxido de zinc. Se prevé que la naturaleza biocida de ambos materiales particulados y la naturaleza semiconductor del ZnO favorezcan la conversión de gases orgánicos causantes de los malos olores en espacios donde se recolectan desperdicios urbanos, así como la reducción de la materia biológica que los provoca. Las partículas de Cu se obtuvieron por reducción química asistida por microondas y las partículas de ZnO por la técnica hidrotermal. La espectroscopia infrarroja reveló bandas de absorción a 510 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹ correspondientes a los enlaces Zn-O y Si-O, respectivamente. Por difracción de rayos X se observa la presencia de la fase Wurzita del ZnO. Los patrones de difracción del cobre muestran los picos característicos de la estructura cúbica centrada en las caras.

Palabras Clave:

Óxido de Silicio, óxido de zinc reducción química, desperdicios urbanos

Abstract

In this work, the characterization of a silicon oxide matrix with embedded copper and zinc oxide particles is presented. The biocidal nature of particulate materials and the semiconductor nature of ZnO are expected to favor the conversion of organic gases that cause bad odors in spaces where urban wastes are collected as well as the reduction of the biological matter that causes them. Cu particles were obtained by microwave-assisted chemical reduction and ZnO nanoparticles by hydrothermal technique. Infrared spectroscopy revealed absorption bands at 510 cm⁻¹ and 1100 cm⁻¹ corresponding to the Zn-O and Si-O bonds, respectively. By X-ray diffraction, the presence of the Wurzite phase of ZnO is observed. The diffraction patterns of copper Cu show the characteristic peaks of the face-centered cubic structure.

Keywords:

silicon oxide, chemical reduction, urban waste.

1. Introducción

Los gases generados por la descomposición de residuos urbanos en áreas abiertas y cerradas son fuentes potenciales de malos olores y gases contaminantes. En la actualidad se han utilizado nanopartículas metálicas para la fotocatalisis de compuestos multicarbonados como mercaptanos, sulfuros, aminas, aromáticos, etc. (Mirasoli et al. 2017).

Entre las partículas metálicas usadas se encuentra el oro, plata y cobre, las cuales han probado su eficiencia en la transformación de gases complejos a especies más simples, principalmente aquellos que causan contaminación odorífera. Estos forman parte

de los metales plasmónicos, los cuales exhiben una fuerte absorción del espectro visible y un enfoque de luz intensa a nanoescala, es decir, oscilaciones colectivas de electrones libres excitadas por la irradiación de luz (plasmón superficial) (Yu et al. 2017). Entre los metales plasmónicos, el Cu es el más utilizado debido a su bajo costo en comparación con otros como oro y plata.

Se ha reportado que la aleación de Cu con un segundo metal tiene un gran potencial para mejorar la selectividad de compuestos bicarbonados (C₂) porque puede reducir la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo la reacción (Mathkar et al. 2012)

*Autor para la correspondencia: alberto.hernandez.r011@gmail.com

Correo electrónico: agarridoh@utecamac.edu.mx (Aristeo Garrido-Hernández), lbqmony@gmail.com (Mónica Araceli Camacho-González), joremi@azc.uam.mx (Joan Reyes-Miranda), alberto.hernandez.r011@gmail.com (Alberto Hernández-Reyes), araceli07052015@gmail.com (Araceli Carrillo-Rangel),

Ren and Yeo, 2016 desarrollaron un modelo en tándem de un sistema catalizador de una aleación de Cu-Zn. En esta aleación, el Zn actúa como promotor de la reducción de CO₂ en CO y, posteriormente, los CO generados pueden difundirse en los sitios vecinos de Cu para acoplarse con los intermedios de C₁ (compuestos monocarbonados) en el sitio de Cu.

Las partículas finas uniformes de óxido de zinc son uno de los principales materiales multifuncionales debido a su gran número de aplicaciones tecnológicas; sensores de gas, catálisis, cosméticos, conservación de alimentos y nanomedicinas (Lucilha et al. 2016). Los materiales fotocatalíticos utilizados para degradar contaminantes orgánicos incluyen TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, WO₃, MoS₂ y CdS.

El ZnO, específicamente, es un semiconductor del grupo II-IV, con una banda prohibida de 3.37 eV. Se han realizado importantes esfuerzos para producir nanoestructuras de ZnO, como nanocables, nanobarras y nanopieles ya que la morfología es uno de los factores importantes que determinan las propiedades de este material. La facilidad de producción mediante procesos económicos y sus excelentes propiedades hacen del ZnO nanoestructurado un material prometedor para la modificación de superficies (Voon and Sam 2019). Las propiedades fotocatalíticas del ZnO se ven favorecidas y potencializadas con nanopartículas de metales plasmónicos.

Las propiedades de las nanopartículas debido a la relación superficie/volumen y efectos cuánticos, mejoran la eficiencia de la fotocatalisis en remediación ambiental, control de olores y esterilización de superficies (Lucilha et al. 2016).

El tiempo de vida de un par electrón-hueco es de unos pocos nanosegundos, suficiente para producir reacciones redox en cadena en la solución o gas en contacto con el fotocatalizador. El hueco oxida el agua a radicales hidroxilo y el oxígeno a radicales superóxido, el electrón se transforma en una molécula receptora, lo que conduce a una cadena de reacciones fotoquímicas. Para aprovechar este fenómeno es necesaria una matriz de soporte que permita generar una interacción estable entre el material fotocatalítico y los intermediarios de la reacción fotocatalítica aún a expensas de la pérdida de área activa. (G. Wypych 2017). La sílice que a menudo se emplea como material de recubrimiento, es químicamente inerte, promueve la dispersión de los nanopartículas, tiene una alta concentración de silanol en la superficie que facilita una amplia variedad de reacciones superficiales y la unión de biomoléculas (antígeno-anticuerpos, péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, enzimas), metales y polímeros. (de Dios and Díaz-García 2010). El desarrollo de recubrimientos y películas con matrices de soporte como silicatos, grafeno, etc. promueve la obtención de materiales multifuncionales con propiedades mejoradas útiles en la reducción de emisión de gases producidos por los microorganismos. Estos recubrimientos conducen a la reducción de la población de estos microorganismos debido a las condiciones oxidativas del sistema que provoca la lisis celular. (Videira-Quintela et al. 2020).

Lee, Rubner and Cohen fabricaron recubrimientos híbridos con una capa superior de TiO₂ con 0.03% en peso de sol de TiO₂ en la capa inferior de SiO₂ mediante el método de Dip-Coating obteniendo una potencialización de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. El método de recubrimiento Dip-Coating por sol-gel es uno de los métodos prometedores, ya que la microestructura de la película se controla fácilmente cambiando la composición de la solución y las condiciones de deposición. Además, proporciona películas de SiO₂ uniformes y porosas con una gran superficie

específica, lo que es favorable para lograr una buena fotoactividad (Oh et al. 2003).

En esta investigación se presenta la caracterización estructural y morfología de los polvos de ZnO y Cu y de los polvos embebidos en una matriz vítrea de SiO₂.

2. Metodología

La síntesis de partículas de cobre por reducción química asistida por microondas se realizó de la siguiente manera: a 926 ml de una solución de ácido ascórbico (Meyer, 99%) al 10 % en masa, se agregó 10 g de almidón (Faga Lab, 99%). Se preparó 79.4 ml de una solución de acetato de cobre 0.2 M, la cual se adicionó a la solución de ácido ascórbico-almidón previamente preparada. La mezcla se calentó en un microondas por 10 minutos en diez series de 60 segundos a una potencia de 600 W. Se obtuvo la suspensión de partículas de Cu.

La suspensión de partículas de Cu se centrifugó durante 2 ciclos de 15 minutos cada uno a 4000 rpm. Entre cada ciclo se eliminó el sobrenadante y las partículas se lavaron y se re-suspendieron en agua destilada para eliminar el almidón presente en la suspensión. La suspensión de Cu se secó a 80 °C durante 24 horas.

Para la síntesis de partículas de óxido de zinc por la técnica hidrotermal se usó nitrato de zinc hexa-hidratado (Zn(NO₃)₂*6H₂O, (MERCK, 99%) como precursor de Zn, Urea (CH₄N₂O) (Faga Lab, 99.4%) como surfactante y NaOH (Fermont al 99%) como mineralizador, este favorece la solubilidad de los precursores y el ajuste del pH a 8.

En un vaso de precipitado se disolvieron 0.008 mol de nitrato de zinc hexa-hidratado y 0.0106 mol de urea en 30 ml de agua destilada y se agitó a temperatura ambiente, a esta solución se le agregó lentamente una solución de NaOH al 0.3 M manteniendo constante la agitación hasta alcanzar un pH de 8. Después de ajustar el pH, la solución se mantuvo por 30 min. en agitación. Finalmente, la solución se transfirió a una autoclave que contiene un recipiente de Teflón®, la autoclave se colocó en una estufa, a una temperatura de 150 °C por un tiempo de 4 horas.

Al finalizar la reacción hidrotermal, los polvos de ZnO obtenidos se lavaron con agua desionizada. Después los polvos de ZnO se secaron en una estufa a 90 °C por 24 horas y finalmente para promover la cristalización del sistema y eliminar defectos de grupos OH⁻ en la estructura cristalina del ZnO, se realizó un tratamiento térmico de 750 °C por 4 horas.

En la síntesis de SiO₂ por Sol-Gel, se mezclaron tetraetilortosilicato (TEOS) (Merck, 99%), agua y etanol (Wöhler, 99%) en una relación molar de etanol: TEOS de 4:1 y de agua: TEOS de 11.67:1. Para catalizar la reacción de hidrólisis/condensación se añadieron 0.034 moles de HNO₃ por mol de TEOS. Después de 10 min, se vertió 5 ml de esta solución en un recipiente donde se incorporaron las partículas, adicionando 0.0008 mol de ZnO y 0.004 mol de Cu. Por último, se llevó a cabo la incorporación del sistema SiO₂/ZnO@Cu sobre sustratos de vidrio a 1, 2 y 3 deposiciones por la técnica Dip-Coating. Los sustratos fueron tratados térmicamente en un horno a 120 °C por 10 minutos entre cada deposición; finalmente, las películas fueron tratadas térmicamente a 500 °C por 4hrs. Para caracterizar el sistema SiO₂/ZnO@Cu por la técnica infrarrojo se desprendió el recubrimiento del sustrato para la obtención de un polvo.

El análisis de los enlaces característicos del compuesto se realizó por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) en un espectrofotómetro Perkin

Elmer, modelo spectrum TWO, en el rango de 500 a 4000 cm^{-1} . Para el análisis de la estructura cristalina, los resultados por Difracción de Rayos X (DRX), fueron obtenidos por un difractómetro ECOD8 Advance Bruker utilizando una radiación de Cu en un intervalo de 2θ de 20 a 80° con un tamaño de paso de 0.02°. Las micrografías, para visualizar la morfología de los compuestos, se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo NeoScope JCM-6000 Plus con un voltaje de aceleración de 5-15 kV y aumentos de 4000X.

3. Resultados

3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

En la Figura 1a se observa el espectro de Difracción de Rayos X (DRX) de las partículas de cobre, los picos localizados a $2\theta = 43.44^\circ$, 50.58° y 74.22° , corresponden a los planos (111), (200) y (220), respectivamente. Estos planos pertenecen a la estructura cúbica centrada en las caras (CCC) de cobre metálico JCPDS No. 04-0836. No se detectaron picos de difracción asociadas a fases secundarias como CuO o Cu₂O, las cuales normalmente se sitúan a $2\theta = 36^\circ$ y 62° , la ausencia de estos corrobora la presencia única de la fase cúbica del cobre (Ortega Zarzosa 2001).

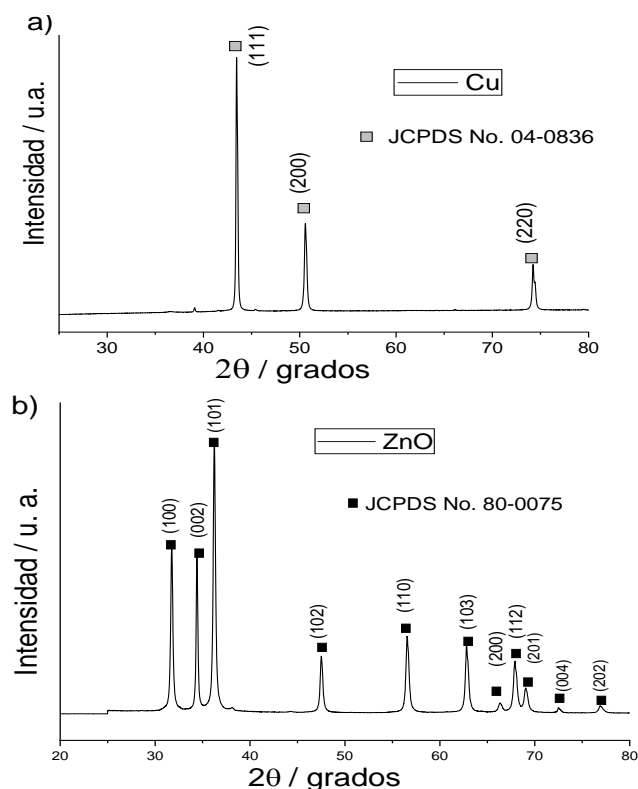


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X a) Cu sintetizado por reducción química b) ZnO sintetizado por hidrotérmal.

En la caracterización por DRX del ZnO de la Figura 1b, el espectro de Difracción de rayos X de las partículas de ZnO muestra picos bien definidos en $2\theta = 31.8^\circ$, 34.38° , 36.2° , 47.52° , 56.6° , 62.78° , 66.28° , 67.88° , 68.98° , 72.48° y 76.88° que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) típicos de la estructura cristalina tipo Wurzita perteneciente a la fase hexagonal del ZnO (Aquino,

2016). Los valores de los picos de alta intensidad concuerdan con los valores de la carta cristalográfica de referencia JCPDS No. 80-0075.

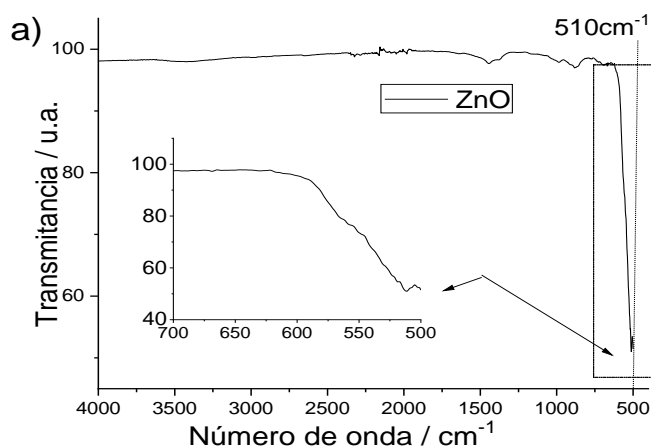
3.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja, FT-IR.

La figura 2a muestra una banda de absorción situada a 525 cm^{-1} característica de la vibración del enlace Zn-O (Granados Aquino 2016). Lo que pone de manifiesto la ausencia de fases secundarias al ZnO. No se encuentran las bandas de absorción localizadas a 3200 y 3450 cm^{-1} característicos del grupo O-H, lo cual indica que las condiciones del tratamiento térmico empleado fueron óptimas para eliminar el agua superficial.

En el espectro FT-IR del SiO₂ en la Figura 2b, se puede apreciar un mínimo de transmitancia en el rango entre 1000 a 1200 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace O-Si-O característico de sílice, también se observan bandas continuas de absorción entre 500 y 900 cm^{-1} las cuales corresponden a las diferentes vibraciones del enlace Si-O que podría indicar la existencia de fases amorfas y cristalinas en la muestra como cuarzo, cristobalita, y tridimita, ya que la sílice cristalina tiende a expresar bandas pronunciadas con anchos de línea más estrechos (Avilés 2010).

Thanh-Nhan et al. sintetizaron sílice y sílice funcionalizada con ácido sulfónico por el método sol-gel usando TEOS como precursor del silicio, obteniendo por FT-IR bandas características a los 1100, 808 y 446 cm^{-1} que del mismo modo corresponden a la vibración de los enlaces O-Si-O. Liang et al. prepararon con éxito microesferas de SiO₂ mediante un sencillo proceso sol-gel seguido de un tratamiento térmico, descubrieron que el tratamiento térmico mejora la pureza del compuesto, ya que hay una mayor ausencia de bandas pronunciadas después de los 1500 cm^{-1} .

En la Figura 2c se muestra el espectro FT-IR del sistema SiO₂/ZnO@Cu. La banda de absorción localizada a 1068 cm^{-1} es característico del enlace O-Si, se presenta una banda continua a 804 cm^{-1} relacionado a los distintos movimientos de flexión de los enlaces O-Si-O que se llevan a cabo dentro de las distintas fases del SiO₂ (Ortega G. y col, 2000). Las partículas, en bajas proporciones, incorporadas a la matriz no se revelan en el espectro de infrarrojo. El tratamiento térmico fue idóneo para formar SiO₂.



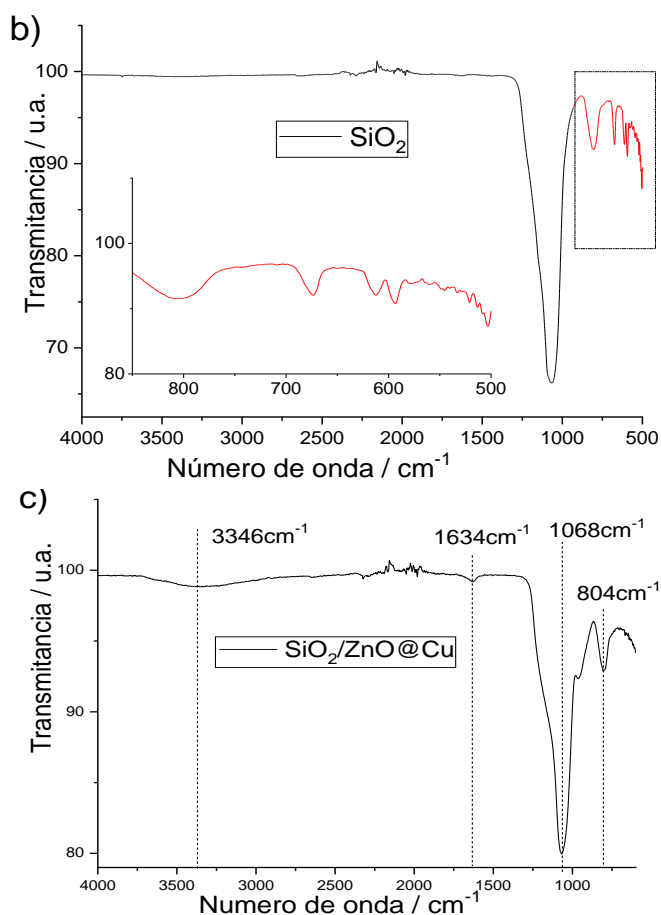


Figura 2. Espectros FT-IR a) ZnO sintetizado por hidrotermal. b) SiO₂ sintetizado por Sol-Gel. c) Muestra del sistema SiO₂/ZnO@Cu incorporado por la técnica Dip-Coating.

3.3 Caracterización morfológica

La Figura 3a, muestra partículas aglomeradas de ZnO de morfología de nanorodillos, esto puede deberse al empleo del nitrato de zinc como precursor y de los parámetros establecidos como el pH de 8 y el uso de urea como agente reductor. En la síntesis hidrotermal, la nucleación y el crecimiento del cristal dependen de la cinética del sistema precursor. Ayala, 2017 obtuvo nanoalambres con un diámetro aproximado de 200 nm empleando el método hidrotermal.

La microscopia de las partículas de cobre revela partículas de orden micrométrico. Sin embargo, también es posible observar regiones donde las partículas son mucho más pequeñas (región marca en contorno rojo, Figura 2b) esto puede evidenciar partículas de cobre en el orden de cientos de nanómetros. Trencó, 2016 obtuvo tamaños de partícula de entre 80 y 20 nm empleando la síntesis por reducción química usando almidón y ácido ascórbico como estabilizante y surfactante, respectivamente.

La caracterización por MEB del SiO₂, Figura 3c, revela la formación de una mezcla heterogénea de aglomerados con formas y tamaños irregulares. Existen distintas morfologías que van desde cristales de aproximadamente 20 μm hasta pequeños cúmulos que pueden estar en el orden de cientos de nm. El tratamiento térmico promovió la cristalización del SiO₂.

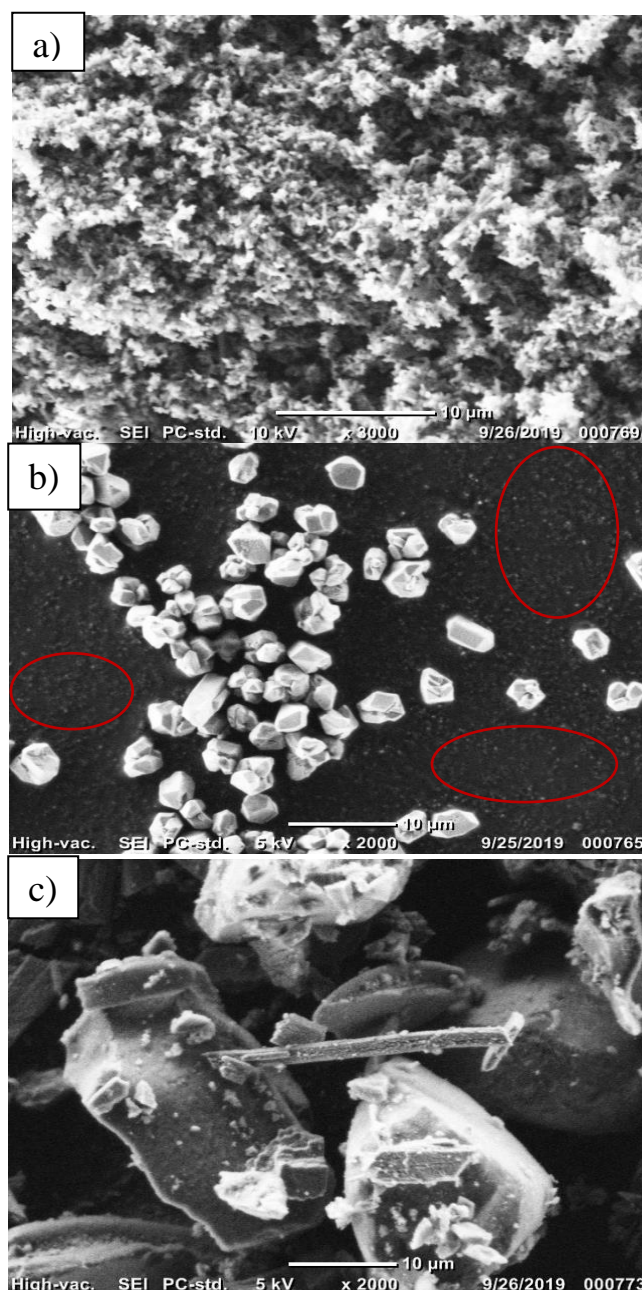


Figura 3. Micrografías obtenidas por MEB a) ZnO b) Cu c) SiO₂.

Conclusiones

El método de reducción química asistida por microondas dio lugar a partículas de Cu de tamaño micrométrico sin fases secundarias. El método hidrotermal en la síntesis de ZnO lleva a la formación nanorodillos. La metodología Sol-Gel para la síntesis de SiO₂ demostró ser eficiente para la obtención de SiO₂ en solución, debido a los parámetros utilizados. Por la técnica dip-coating se incorporó el sistema SiO₂/ZnO@Cu en sustratos.

Como perspectiva se realizarán pruebas fotocatalíticas y actividad antibacterial de las películas de sistema SiO₂/ZnO@Cu.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Cooperación Academia Industria de la Universidad Tecnológica de Tecámac por el uso de su instalación para este proyecto.

Referencias

- Avilés, Gonzalo Francisco. 2010. “Estudio y Caracterización de Catalizadores de Cu Soportado En Sílice y Su Aplicación En Las Reacciones de Oxidación de CH₄ y CO.” *Universidad de Chile Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología*.
- Ayala Torres, Mario Alberto. 2017. “Síntesis y Caracterización de Nanoalambres de ZnO Por El Método Hidrotermal.” *Instituto Politecnico Nacional-ESFM*, 38–40. [https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/27284/Síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por el método hidrotermal.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/27284/Síntesis_y_caracterización_de_nanoalambres_de_ZnO_por_el_método_hidrotermal.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Dios, Alejandro Simón de, and Marta Elena Díaz-García. 2010. “Multifunctional Nanoparticles: Analytical Prospects.” *Analytica Chimica Acta* 666 (1): 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.038>.
- Granados Aquino, Pablo André. 2016. “Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Óxido de Zinc Obtenidas Por El Método de Precipitación Para Su Aplicación En Pintura Esmalte Comercial.” *UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS*.
- Lee, Daeyeon, Michael F Rubner, and Robert E Cohen. 2006. “All-Nanoparticle Thin-Film Coatings.” *Nano Letters* 6 (10): 2305–12. <https://doi.org/10.1021/nl061776m>.
- Liang, Yanjie, Jun Ouyang, Hongyou Wang, Weili Wang, Pengfei Chui, and Kangning Sun. 2011. “Synthesis and Characterization of Core-Shell Structured SiO₂@YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ Microspheres.” *Applied Surface Science* 258 (December): 3689. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.006>.
- Lucilha, Adriana Campano, Marcelo Rodrigues da Silva, Rá' mulo Augusto Ando, Luiz Henrique Dall'Antonia, and Keiko Takashima. 2016. “ZNO and AG-ZNO Crystals: Synthesis, Characterization, and Application in Heterogeneous Photocatalysis.” *QuÁ-Mica Nova* 39: 409–14. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422016000400409&nrm=iso.
- Mathkar, Akshay, Dylan Tozier, Paris Cox, Peijie Ong, Charudatta Galande, Kaushik Balakrishnan, Arava Leela Mohana Reddy, and Pulickel M Ajayan. 2012. “Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide.” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (8): 986–91. <https://doi.org/10.1021/jz300096t>.
- Mirasoli, Mara, Roberto Gotti, Massimo Di Fusco, Giulia Basaglia, Jessica Fiori, and Aldo Roda. 2017. “Efficacy of a Titanium Dioxide Nanoparticles – Based Indoor Anti-Odor Product as Assessed by Electronic Nose and Gaschromatography–Mass Spectrometry.” *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 144: 236–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.03.008>.
- Oh, Seung, Jin Kim, Sung Hahn, and Eui Kim. 2003. “Comparison of Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by Electron-Beam Evaporation and Sol–Gel Dip-Coating.” *Materials Letters* 57 (September): 4151–55. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00281-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00281-7).
- Ortega Zarzosa, G. 2001. “Incorporación de Nano Partículas de Especies de Cobre En Una Matriz de Sílica Xerogel.” *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*.
- Ren, Dan, Bridget Su-Hui Ang, and Boon Siang Yeo. 2016. “Tuning the Selectivity of Carbon Dioxide Electroreduction toward Ethanol on Oxide-Derived Cu_xZn Catalysts.” *ACS Catalysis* 6 (12): 8239–47. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02162>.
- Sánchez, Diana, Heriberto Esteban, Alma Ceja, and Fernando Altillano. 2017. “Preparación de SiO₂ Por Los Métodos No Hidrotérmico y Sol-Gel Para Adsorción de Colorantes.” *Revista de Energía Química y Física* 4. http://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Energia_Quimica_y_Fisica/vol4num13/Revista_de_Energia_Quimica_y_Fisica_V4_N13_4.pdf.
- Videira-Quintela, Diogo, Francisco Guillén, Montalvo, and Olga Martin. 2020. “Silver, Copper, and Copper Hydroxy Salt Decorated Fumed Silica Hybrid Composites as Antibacterial Agents.” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111216>.
- Voon, Chun Hong, and Sung Ting Sam. 2019. “2 - Physical Surface Modification on the Biosensing Surface.” In *Micro and Nano Technologies*, edited by Subash C B Gopinath and Thangavel B T - Nanobiosensors for Biomolecular Targeting Lakshmi Priya, 23–50. Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813900-4.00002-6>.
- Wu, Jian, Hongning Wang, Lei Bao, Jing Zhong, Ruoyu Chen, and Lin Sun. 2018. “Novel Raspberry-like Hollow SiO₂@TiO₂ Nanocomposites with Improved Photocatalytic Self-Cleaning Properties: Towards Antireflective Coatings.” *Thin Solid Films* 651: 48–55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.02.009>.
- Wypych, George. 2017. “11 - METHODS OF ODOR REMOVAL.” In , edited by George B T - Handbook of Odors in Plastic Materials (Second Edition) Wypych, 171–200. ChemTec Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-98-0.50013-6>.
- Yu, Sungju, Andrew J Wilson, Gayatri Kumari, Xueqiang Zhang, and Prashant K Jain. 2017. “Opportunities and Challenges of Solar-Energy-Driven Carbon Dioxide to Fuel Conversion with Plasmonic Catalysts.” *ACS Energy Letters* 2 (9): 2058–70. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b0064>