

RESSALVA

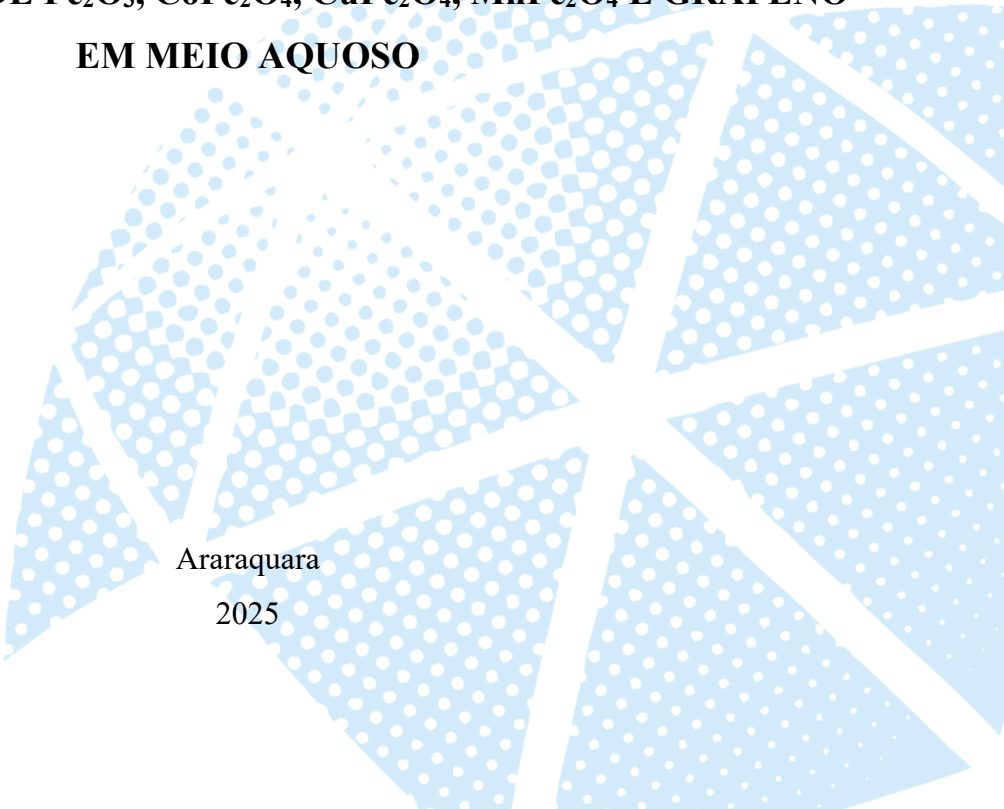
**Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo deste
documento será
disponibilizado somente a
partir de 05/07/2027.**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Campus de Araraquara

CLÉCIA ANDRADE DOS SANTOS

**FOTO(ELETRO)SÍNTESE DE PRODUTOS DE ALTO VALOR
AGREGADO VIA REDUÇÃO DE CO₂ E/OU N₂ SOBRE
NANOMATERIAIS DE Fe₂O₃, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ E GRAFENO
EM MEIO AQUOSO**

Araraquara
2025



CLÉCIA ANDRADE DOS SANTOS

**FOTO(ELETRO)SÍNTESE DE PRODUTOS DE ALTO VALOR
AGREGADO VIA REDUÇÃO DE CO₂ E/OU N₂ SOBRE
NANOMATERIAIS DE Fe₂O₃, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ E GRAFENO
EM MEIO AQUOSO**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Eletroanalítica

Orientadora: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin

Coorientadora: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão

Araraquara

2025

Santos, Clécia

S237f Foto(eleto) síntese de produtos de alto valor agregado via redução de CO₂ e/ou N₂ sobre nanomateriais de Fe₂O₃, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ e grafeno em meio aquoso / Clécia Santos. -- Araraquara, 2025

272 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Maria Valnice Boldrin

Coorientadora: Luciane Pimenta Cruz Romão

1. Ureia. 2. amônia. 3. hidrogênio. 4. homojunção p-n. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa é pioneira no Brasil no entendimento da síntese de ureia por fixação fotoeletrocatalítica de N_2 e CO_2 , utilizando semicondutores de alta eficiência, sintetizados através de uma tecnologia viável e ambientalmente amigável. O trabalho apresenta potencial técnico, ambiental e inovador, alinhado aos ODS 7, 9, 11, 12 e 13, com impacto local e global na produção de fertilizantes verdes e outros produtos de valor agregado. Com isso, abre perspectivas promissoras para o desenvolvimento de processos sustentáveis de conversão de energia e síntese de ureia sob condições brandas, diferente das rotas convencionais.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research is a pioneering step in Brazil in understanding urea synthesis through photoelectrocatalytic N_2 and CO_2 fixation, using high-efficiency semiconductors synthesized through a viable and environmentally friendly technology. The work demonstrates technical, environmental, and innovative potential, aligned with SDGs 7, 9, 11, 12, and 13, with local and global impact on the production of green fertilizers and other value-added products. This opens promising prospects for the development of sustainable energy conversion and urea synthesis processes under mild conditions, unlike conventional routes.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Foto(eleto)síntese de produtos de alto valor agregado via redução de CO₂ e/ou N₂ sobre nanomateriais de Fe₂O₃, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ com e sem grafeno em meio aquoso"

AUTORA: CLÉCIA ANDRADE DOS SANTOS

ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN

COORDINADORA: LUCIANE PIMENTA CRUZ ROMÃO

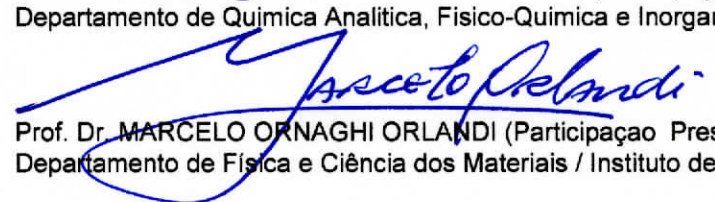
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Química, pela Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a MARIA VALNICE BOLDRIN (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI (Participação Presencial)
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a ELIANA MIDORI SUSSUCHI (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal de Sergipe - UFS - São Cristóvão

Prof.^a Dr.^a ELISAMA VIEIRA DOS SANTOS (Participação Virtual)
Escola de Ciências e Tecnologia / Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN - Natal

Araraquara, 04 de julho de 2025

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	CLÉCIA ANDRADE DOS SANTOS 08/01/1993
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Santos, C. A. Dos Santos, C. A. Santos, Clécia Andrade
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Química analítica, físico-química e inorgânica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (79) 99864-8822
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/0075123992363732
ORCID	https://orcid.org/0000-0003-2807-3351
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2024	Doutorado Sanduiche Università Degli Studi di Messina (UNIME), Itália
2022	Estágio no Exterior Universidade de Santiago do Chile (USACHE), Chile
2018/2021	Mestrado em Química Analítica Universidade Federal de Sergipe - UFS
2011/2015	Licenciatura em Química Universidade Federal de Sergipe - UFS
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
MENEZES, THALLES HENRIQUE S.; BEZERRA, RAFAELLA L.N.; DE ARAÚJO, VICTOR EMMANOEL S.; GOMES, PRICÍLIA S.P.; Dos Santos, Clécia A. ; DÓRIA, ALINE R.; EGUILUZ, KATLIN I.B.; SALAZAR-BANDA, GIANCARLO R.; ROMÃO, LUCIANE P.C. Electrochemical removal of imidacloprid on different anodes with in-situ H ₂ O ₂ generation: Optimizing conditions for rapid degradation and safe byproducts. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL JCR , v. 501, p. 157666, 2024.	

DOS SANTOS, CLÉCIA ANDRADE; PERINI, JOÃO ANGELO LIMA; IRIKURA, KALLYNI; ROMÃO, LUCIANE PIMENTA CRUZ; ZANONI, MARIA V. BOLDRIN. High efficiency of graphene/CoFe₂O₄ nanomaterial in the photocatalytic conversion of CO₂ dissolved in water under solar irradiation simulator. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE JCR**, v. 59, p. 1364-1379, 2024.

DOS SANTOS, C. A.; CRUZ, D. R. S.; SILVA, W. R.; JESUS, G. K.; SANTOS, A. F.; CUNHA, G. C.; WISNIEWSKI JR, A.; ROMAO, L. P. C. Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst. **Environmental Science and Pollution Research JCR**, v. 28, p. 19, 2021.

CRUZ, DAIANE R.S.; DE JESUS, GLEYCE K.; **SANTOS, C. A.**; SILVA, WENES R.; WISNIEWSKI, ALBERTO; CUNHA, GRAZIELE C.; ROMÃO, LUCIANE P.C. Magnetic nanostructured material as heterogeneous catalyst for degradation of AB210 dye in tannery wastewater by electro-Fenton process. **CHEMOSPHERE JCR**, v. 280, p. 130675, 2021.

Artigos submetidos

Clécia Andrade dos Santos; Thalles Henrique Santos; Daiane Requião de Souza Cruz; Eduardo Luiz Rossini; Luciane Pimenta Cruz Romão; Maria V. Boldrin Zanoni; Ricardo Salazar González. Efficient Pesticides Degradation in real Water Using Graphene/CuFe₂O₂ in Heterogeneous Solar Photoelectro-Fenton Process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**.

Clécia Andrade dos Santos; Marina Medina da Silva; Luciane Pimenta Cruz Romão, Maria V. Boldrin Zanoni. Enhanced Catalytic Efficiency in Ammonia Synthesis: The Role of Ferrites and Graphenes in Electrocatalytic Reduction of N₂. **Applied Catalysis B: Environmental**.

Clécia Andrade dos Santos; Matteo Miceli; Luciane Pimenta Cruz Romão; Maria V. Boldrin Zanoni; Siglinda Perathoner; Gabrieli Centi; Claudio Ampelli. Sustainable ammonia synthesis via photoelectrocatalytic N₂ reduction on GDL/MnFe₂O₄ and GDL/GH-MnFe₂O₄ electrodes: Effect of substrate porosity. **Chemical Engineering Journal**.

Artigos em processo de submissão

Clécia Andrade dos Santos; Leanderson Araujo da Silva; Caio César Gonçalves Silva; João Pedro da Silva; Luciane Pimenta Cruz Romão, Maria V. Boldrin Zanoni. W/WO₃/PDA@CuFe₂O₄ as successful photocatalyst of CO₂ conversion in seawater to fuel by using sunlight.

Clécia Andrade dos Santos; Matteo Miceli; Luciane Pimenta Cruz Romão; Maria V. Boldrin Zanoni; Siglinda Perathoner; Gabrieli Centi; Claudio Ampelli. Production of urea and carbon and nitrogen byproducts via simultaneous photoelectrocatalytic reduction of N₂ and CO₂ in aqueous medium over Fe₂O₃, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ and MnFe₂O₄ *p-n* homojunction electrodes.

Capítulo de livro

SANTOS, C. A.; TELES, J. S.; FONSECA, E. K. B. Atividade experimental associada aos multiletramentos para ensinar os métodos de identificação e quantificação de ácido cítrico: uma sugestão metodológica. Atividade experimental associada aos multiletramentos para ensinar os métodos de identificação e quantificação de ácido cítrico: uma sugestão metodológica. 1ed.Quirinópolis: IGM, 2021, v. 1, p. 1-192.

Patente Depositada

SANTOS, C. A.; ROMAO, L. P. C.; Cunha, G. C.; CRUZ, D. R. S.; SANTOS, A. F.; OLIVEIRA, R. V. M. Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno, ferrita e água com elevado teor de matéria orgânica natural. 2021, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020210207868, título: "Síntese de nano híbrido magnético à base de grafeno, ferrita e água com elevado teor de matéria orgânica natural", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Depósito: 13/10/2021.**

Patente Submetida

SANTOS, C. A.; ROMAO, L. P. C.; ZANONI, M. V. B. Síntese da amônia através do nanofilme à base de grafeno obtido por modificação da superfície condutora. 2024. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número de Notificação de Invenção: 24CI115, título: "Síntese da amônia através do nanofilme à base de grafeno obtido por modificação da superfície condutora". Instituição de registro: AUIN – Agência Unesp de Inovação. **Submetida: 27/12/2024.**

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS E ORIENTAÇÕES

Bancas de comissões julgadoras

SANTOS, C. A. XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp - IQ/Araraquara, realizado nos dias 28 e 29 de outubro de 2021, avaliando nas Modalidade(s) Ciências Exatas e da Terra e Engenharias e Área(s) Temática(s) Ciências Exatas e da Terra - Química e Engenharias - Engenharia Química.

SANTOS, C. A. XXXV Congresso de Iniciação Científica da Unesp - IQ/Araraquara, no dia 27 de setembro de 2023, avaliando nas Modalidade(s) Ciências Exatas e da Terra e Engenharias e Área(s) Temática(s) Ciências Exatas e da Terra - Química e Engenharias - Engenharia Química.

Coorientação

Florencio, A. F. Combinação das técnicas de eletrocoagulação e fotoeletrocatalise para aumentar a eficiência de tratamento de efluentes de hemodiálise contaminados por antibióticos. Iniciação Científica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Araraquara, **2024** - Orientador: Maria Valnice Boldrin Zanoni. Coorientador: **Clécia Andrade dos Santos**.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS

C. A. dos Santos, D. R. de Souza cruz, G. K. de Jesus, G. C. da Cunha, L. P. Cruz Romão. **Short-Oral**. Use of natural organic matter (NOM) in the synthesis of grapheme-based magnetic nanomaterial for BPA degradation/mineralization. **International Humic Substances Society. Chile. 2021**.

C. Santos, M. Thalles, B. Rafaella, A. Victor, R. S. González, L. Romao, M.V. Boldrin. **Short-Oral + Poster presentation entitled**. Application of nanostructured magnetic material in the degradation of pesticides under solar radiation via photoelectro-fenton heterogeneous na 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA 2022) held on November, Cusco, Peru.

SANTOS, C. A.; ROMAO, L. P. C; ZANONI, M. V. B. The Poster presentation entitled “Ammonia production via nitrogen reduction under graphene/CuFe₂O₄-based nanomaterials” in the 74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. In 3-8 September 2023. Lyon, France.

SANTOS, C. A.; ROMAO, L. P. C; ZANONI, M. V. B. **Short-Oral** “Ammonia production by nitrogen reduction using magnetic nanomaterials/GDL: A promising approach for sustainable ammonia synthesis” no XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Porto Alegre, 2023.

SANTOS, A. F.; **SANTOS, C. A.**; CRUZ, D. R. S.; SANTOS, A. A. F.; ROMAO, L. P. C. Synthesis of magnetic hybrid based on carbon and cobalt ferrite as heterogeneous catalyst of amoxicillin degradation by electro-Fenton. 2021. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

OUTROS

Revisor de periódico

2023– Atual - Periódico: Journal of Environmental Chemical Engineering (JECE).

Prêmio Internacional

International Humic Substances Society, IHSS. 2020, com o trabalho intitulado “Use of natural organic matter (NOM) in the synthesis of graphene-based magnetic nanomaterial for BPA degradation/mineralization”.

Palestras a convite

"Caminhos da Pesquisa Científica e Oportunidades Acadêmicas" – Colégio Estadual Djenal Tavares de Queiroz, Moita Bonita - SE, 2025.

“Desafios e Possibilidades na Pós-Graduação em Ciências" – Colégio Estadual Maria da Glória, Moita Bonita - SE, 2025.

Projeto de Extensão

1ª Escola de Verão IQ-Unesp: “Ciência para saúde e para o desenvolvimento sustentável”.
Coordenado pela Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito. **2024.**

Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio e Maria, pelo esforço e dedicação em me proporcionar aquilo que lhes foi negado: O estudo. Embora saibam apenas assinar o próprio nome, conforme ilustrado abaixo, estavam todos os anos na porta do colégio garantindo a matrícula dos 6 filhos, para que hoje possam ver um deles alcançar a titulação máxima da educação: o doutorado. Obrigada.

Antônio Barro do Santo
e Maria Antônia Santos

AGRADECIMENTOS

A Deus, por direcionar meu caminho, por ter me colocado no lugar certo, me fazendo ter a certeza de estar vivendo a vontade dEle para minha vida.

Aos meus pais, Antônio e Maria, que me ensinaram, com o exemplo de vida, que ser vale mais do que ter. Sem sequer perceberem, me ajudaram a suportar cada etapa do processo, porque são parte essencial do meu propósito;

Aos meus sobrinhos, em especial, Iasmin, José Ítalo e Miguel, que me ensinaram a ser forte. Foi difícil passar os finais de semana sem receber aquelas ligações carinhosas dizendo: “Tia, faz strogonoff pra gente almoçar?” Com isso, aprendi que saudade é o amor que fica. E o meu permanecia em cada “Tchau, no final do ano estou de volta!” Amo vocês!

Aos meus irmãos, em especial, Everlaine e Kelly, pelo incentivo e parceria, se fazendo presentes mesmo à distância.

À professora Maria Valnice Boldrin, pela orientação, por todo o incentivo, paciência, tempo e ensinamentos que me formaram e fizeram crescer como profissional. Costumo falar que tê-la como orientadora é ganhar uma Mãe no mesmo pacote. Obrigada por tudo, sobretudo, por mostrar que é possível crescer como profissional sem esquecer de ser humano.

À Luciane Romão, pela coorientação, por todo incentivo e paciência no início da minha trajetória na pós-graduação. Obrigada por ter acreditado em mim e por ter sido a responsável da minha vinda à Araraquara.

À Grazielle Cunha, pela coorientação durante o mestrado, pelo profissionalismo e paciência no início da minha caminhada científica.

Aos professores do grupo de Eletroanalítica (GEAr), Nelson Stradiotto, Hideko Yamanaka, Maria Del Pilar Taboada Sotomayor e Juliana Ferreira de Brito, pela amizade e ensinamentos.

Ao Professor Dr. Ricardo Salazar, pela oportunidade do estágio e a todo o grupo da *Universidad de Santiago do Chile (USACHE)*, pela receptividade, atenção e ensinamentos no período.

Ao Professor Dr. Cláudio Ampelli, pela oportunidade do doutorado sanduíche e a todo o grupo da *Università Degli Studi di Messina (UNIME)*, Itália, pela receptividade, atenção e ensinamentos no período.

A meu professor de Química do ensino médio, Miguel Juraci Bomfim, responsável pela minha escolha profissional. Obrigada por ter feito a diferença.

À minha orientadora da iniciação científica, Ana Paula Gebelein Gervásio, por ter me apresentado à pesquisa no último semestre da graduação, sendo decisivo para a minha escolha da pós-graduação. Um dia ela falou a seguinte frase: *“Quando você estiver como professora, nunca entre em sala de aula achando que seus alunos sabem de tudo. Eles não sabem, e é seu dever ensiná-los”*! Assim o farei, professora.

Aos amigos e colegas do GEAr, pela convivência, colaboração, churrascos, em especial: Vinícius, Leanderson, Kronka, Rodrigo, Marina Ceccon, Thais, Gabriel, Marina Medina, Bárbara, Maísa Beulomini, Clara, João Perini, Lilian, Caio, Hernan e João Pedro.

Aos meus amigos do LEMON e UFS, pela convivência, colaboração, risadas, conversas no café, churrascos, em especial: Jeisi Teles, Daiane Requião, Thalles Henrique e Alessandra Santos.

Aos meus amigos, pela escuta, conselhos, almoços e amizade sincera, em especial: Renata Caroline, Luiza Carla, Janaíne Souza, Jacqueline Batista, Gidarley Santana, Daniela Santos, Rosângela Fonseca, Joseilton Fonseca e Marisa Ceccon.

Ao Dr. Peter Hamer pelas análises de XPS e ajuda na interpretação.

Ao Dr. Eduardo Rossini pelas análises no LC/MS e ajuda na interpretação.

À Gabriela Camargo, pelo profissionalismo, amizade e por ter sido essencial nos trâmites que envolviam os órgãos de fomento.

Ao Instituto de Química, pela infraestrutura disponibilizada para concretização desse doutorado. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura, ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X e ao LEFE-IQ pelas medidas de XPS.

À agência de fomento CAPES, pela bolsa de doutorado concedida (Processos nº 88887136426/2017/00), pela bolsa do doutorado sanduiche (Processos nº 88887.936111/2024-00) e apoio financeiro para realização da pesquisa.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho/título, porque ninguém é bom sozinho. Cada um de forma singular contribuiu para que eu pudesse chegar até aqui.

“Mais importante do que tentar até dar certo é entender o porquê que deu errado”
(Marie Curie)

RESUMO

A busca por novos materiais semicondutores e novos reatores fotocatalíticos/fotoeletrocatalíticos tem merecido atenção nas últimas décadas, principalmente para vencer os desafios de minimizar os problemas envolvidos na liberação de CO₂ e buscar novas fontes de produtos nitrogenados. O presente trabalho investigou a síntese e aplicação de fotocatalisadores à base de ferrita MFe₂O₄ (M= Co²⁺, Cu²⁺ e Mn²⁺) e grafeno, como semicondutores do tipo *p* e homojunção *p-n*, com estreita faixa de band gap ($\leq 2,0$ eV), alto potencial de absorção da luz visível e fácil obtenção, para estudar a redução de CO₂ e N₂ dissolvido em meio aquoso, com vistas a ampliar a seletividade e quantidade de produtos gerados com maior valor agregado. No primeiro estudo, foi avaliado o desempenho do CoFe₂O₄ e grafeno-CoFe₂O₄, na forma de pó, para redução fotocatalítica de CO₂ a metanol. Empregando o grafeno-CoFe₂O₄ foi obtido 1389,9 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de metanol, sem o uso de um interceptor de lacunas, sob irradiação de um simulador solar. Adicionalmente, investigou-se a redução fotoeletrocatalítica de CO₂ da água do mar como fonte de geração de combustíveis, utilizando o W/WO₃/PDA@CuFe₂O₄ como semicondutor. As propriedades de heterojunção *p-n* foi importante para produção de 0,31 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de hidrogênio, sob potencial de -1,0 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_(3M KCl), enquanto sob potencial menos negativo de -0,4 V, formaram-se 265 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol e 404 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona. A comparação do desempenho de eletrodos de ferritas de CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ e MnFe₂O₄ modificados ou não com grafenos, suportados em substrato GDL foram testados na eletrossíntese de NH₃ partindo de N₂ dissolvido em meio aquoso. Os principais resultados destacaram a eficiência de todos os eletrodos, mas um rendimento maior foi obtido para GDL/grafeno-MnFe₂O₄, que atingiu 48 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e eficiência faradaica de 56%. A seguir, foi ainda explorada a porosidade do GDL na formação de NH₃ sobre eletrodos de GDL/grafeno-MnFe₂O₄ como semicondutor do tipo *p*. Os resultados indicaram que 38 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de NH₃ foi formada no eletrodo menos poroso, enquanto os valores alcançam 282 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de NH₃ no eletrodo mais poroso. Fotocátodos inovadores de GDL/Fe₂O₃@Fe₃O₄, GDL/CoFe₂O₄@FeOOH, GDL/CuFe₂O₄@FeOOH e GDL/MnFe₂O₄@FeOOH com homojunção *p-n* foram sintetizados e aplicados na redução fotoeletrocatalítica simultânea de N₂ e CO₂ em meio aquoso. Sob um potencial de -0,2 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_(3M KCl) e irradiação de simulação solar foram obtidos 3,76, 12,8, 166 e 2,64 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de ureia, amônia, ácido oxálico e ácido glioxílico, utilizando o semicondutor GDL/MnFe₂O₄@FeOOH. Estes resultados são pioneiros e trazem uma nova perspectiva sobre o uso de óxidos metálicos e grafeno, sintetizados de maneira sustentável, sem uso de solventes tóxicos, para síntese de produtos de alto valor agregado, de grande importância para economia do Brasil e mundial.

Palavras-chave: Ureia; amônia; hidrogênio; homojunção *p-n*.

ABSTRACT

The search for new semiconductor materials and new photocatalytic/photoelectrocatalytic reactors has received attention in recent decades, mainly to overcome the challenges of minimizing the problems involved in the release of CO₂ and to seek new sources of nitrogenous products. The present work investigated the synthesis and application of photocatalysts based on ferrite MFe₂O₄ (M = Co²⁺, Cu²⁺ and Mn²⁺) and graphene, as *p*-type semiconductors and *p-n* homojunction, with a narrow band gap (≤ 2.0 eV), high visible light absorption potential and easy obtainment, to study the reduction of CO₂ and N₂ dissolved in aqueous media, with a view to increasing the selectivity and quantity of products generated with greater added value. In the first study, the performance of CoFe₂O₄ and graphene-CoFe₂O₄, in powder form, was evaluated for the photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. Using graphene-CoFe₂O₄, 1389.9 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ of methanol was obtained, without the use of a gap interceptor, under irradiation of a solar simulator. Additionally, the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ from seawater as a fuel generation source was investigated, using W/WO₃/PDA@CuFe₂O₄ as a semiconductor. The *p-n* heterojunction properties were important for the production of 0.31 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of hydrogen, under a potential of -1.0 V vs Ag/AgCl/Cl⁻ (3M KCl), while under a less negative potential of -0.4 V, 265 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of ethanol and 404 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of acetone were formed. The comparison of the performance of CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ and MnFe₂O₄ ferrite electrodes modified or not with graphene, supported on GDL substrate were tested in the electrosynthesis of NH₃ starting from N₂ dissolved in aqueous medium. The main results highlighted the efficiency of all electrodes, but a higher yield was obtained for GDL/graphene-MnFe₂O₄, which reached 48 $\mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and Faradaic efficiency of 56%. Next, the porosity of GDL in the formation of NH₃ on GDL/graphene-MnFe₂O₄ electrodes as a *p*-type semiconductor was also explored. The results indicated that 38 $\mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ of NH₃ was formed on the less porous electrode, while the values reach 282 $\mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ of NH₃ on the more porous electrode. Innovative GDL/Fe₂O₃@Fe₃O₄, GDL/CoFe₂O₄@FeOOH, GDL/CuFe₂O₄@FeOOH and GDL/MnFe₂O₄@FeOOH photocathodes with *p-n* homojunction were synthesized and applied in the simultaneous photoelectrocatalytic reduction of N₂ and CO₂ in aqueous medium. Under a potential of -0.2 V vs Ag/AgCl/Cl⁻ (3M KCl) and solar simulation irradiation, 3.76, 12.8, 166 and 2.64 $\mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ of urea, ammonia, oxalic acid and glyoxylic acid were obtained using the GDL/MnFe₂O₄@FeOOH semiconductor. These results are pioneering and bring a new perspective on the use of metal oxides and graphene, synthesized in a sustainable manner, without the use of toxic solvents, for the synthesis of high added value products, of great importance for the Brazilian and global economy.

Keywords: Urea; ammonia; hydrogen; *p-n* homojunction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Uso do modelo de ligações e de bandas de energia para representar a) uma vacância, b) sem portadores, c) rompimento de uma ligação com liberação do elétron e d) rompimento de uma ligação com geração da lacuna.....	17
Figura 2. Representação esquemática de uma banda <i>s</i> pelo enfileiramento da combinação de orbitais atômicos.....	18
Figura 3. Estreitamento e expansão do band gap do semicondutor.....	19
Figura 4. a) Esquema da fotoexcitação e recombinação dos pares e^-/h^+ no processo de fotocatalise, b) Esquema do funcionamento da fotocatalise.....	20
Figura 5. Esquema da reação de redução eletrocatalítica de um composto “A”, utilizando um contra-eletródo de platina poroso com uma área eletroativa 20x maior que o eletródo de trabalho, e um eletródo de referência Ag/AgCl/Cl ⁻ (3,0 mol L ⁻¹ KCl).....	21
Figura 6. Comportamento na interface de um semicondutor do tipo p – eletrólito. a) Antes do equilíbrio, b) Após o equilíbrio e c) após a polarização.	22
Figura 7. Ilustração esquemática sobre cinco tipos de heterojunção em semicondutores. a) junção Schottky, b) heterojunção tipo I, c) heterojunção tipo II, d) heterojunção n-p e e) esquema Z direto.....	23
Figura 8. Ilustração esquemática sobre três tipos de homojunção em semicondutores. a) Homojunção <i>p-n</i> , b) homojunção em fase e c) homojunção facetária.....	25
Figura 9. Ilustração esquemática do processo de fundição por gota para fabricação dos eletródos.....	36
Figura 10. Ilustração esquemática do processo de fabricação do eletródo W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄	37
Figura 11. Reator de fotocatalise utilizado para redução de CO ₂ para obtenção de compostos de alto valor agregado. a) janela de quartzo, b) retirada da amostra (septo de borracha) e c) manômetro.....	40
Figura 12. Reator fotoeletrocatalítico para obtenção de combustível oriundo da redução de íons bicarbonatos da água do mar.....	41
Figura 13. Reator de eletrocatalise utilizado para reduzir N ₂ a amônia. a) Contra-eletródo, b) eletródo de trabalho, c) eletródo de referência Ag/AgCl/Cl ⁻ (3M KCl), d) borbulhamento de gás N ₂ , e e) compartimento ácido.....	42

Figura 14. A cela unitária convencional de ferrita (Fe_3O_4) utilizada neste trabalho. As esferas azuis indicam a posição de Wickoff 8a, ocupada por átomos de Co, Cu ou Mn, as esferas marrons, a posição de Wickoff 16c, ocupada por átomos de Fe; e as esferas vermelhas, os átomos de O.....	43
Figura 15. Reator para Fotoeletrosíntese de amônia a partir da fixação de N_2 . Compartimento a) célula fotoeletrocatalítica, b) cubeta catódica, c) cubeta anódica, d) absorvedor gasoso e e) absorvedor líquido.....	44
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do CoFe_2O_4 (a e c) e do grafeno- CoFe_2O_4 (b e d).....	54
Figura 17. Curvas M-H para CoFe_2O_4 e grafeno- CoFe_2O_4 , a 300 K. A inserção ilustra o material sendo submetido a um campo magnético.....	55
Figura 18. a) Espectros UV-Vis de CoFe_2O_4 e b) grafeno- CoFe_2O_4 . As inserções mostram os gráficos Tauc com os valores de <i>band gap</i> correspondentes.....	56
Figura 19. Espectros de fotoluminescência dos nanomateriais CoFe_2O_4 e grafeno- CoFe_2O_4 ($\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$).....	57
Figura 20. Rendimentos do etanol, metanol e acetona obtidos a partir da redução fotocatalítica de CO_2 dissolvido em H_2O para a) CoFe_2O_4 e b) grafeno- CoFe_2O_4 . Condições experimentais: 0,065 g de semicondutor, pressão de 1 atm, irradiação por simulador solar, vazão de CO_2 de 150 mL min^{-1} a 25°C	58
Figura 21. Rendimentos de etanol, metanol e acetona obtidos a partir da redução fotocatalítica de CO_2 dissolvido em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$. a) CoFe_2O_4 e b) grafeno- CoFe_2O_4 . Condições experimentais: 0,06 g de semicondutor, pressão de 1 atm, irradiação solar simulada, vazão de CO_2 de 150 mL min^{-1} a 25°C	59
Figura 22. Produção de acetona, metanol e etanol utilizando diferentes massas dos semicondutores a) CoFe_2O_4 e b) grafeno- CoFe_2O_4 . Condições experimentais: meio H_2O , pressão de 1 atm, irradiação solar simulada, vazão de CO_2 de 150 mL min^{-1} a 25°C	60
Figura 23. Ciclo de reutilização a) CoFe_2O_4 e b) grafeno- CoFe_2O_4 na produção de acetona, metanol e etanol. Condições experimentais: meio H_2O , pressão de 1 atm, vazão de CO_2 de 150 mL min^{-1} a 25°C sob simulador solar.....	61
Figura 24. a) Difratograma de raios-X do W/WO_3 , $\text{W}/\text{WO}_3/\text{PDA}$ e $\text{W}/\text{WO}_3/\text{PDA}@\text{CuFe}_2\text{O}_4$, b) Espectros Raman do W/WO_3 , $\text{W}/\text{WO}_3/\text{PDA}$ e $\text{W}/\text{WO}_3/\text{PDA}@\text{CuFe}_2\text{O}_4$	65
Figura 25. a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura com mapeamento elemental por EDS para W/WO_3 , b) $\text{W}/\text{WO}_3/\text{PDA}$ e c) $\text{W}/\text{WO}_3/\text{PDA}@\text{CuFe}_2\text{O}_4$	66

Figura 26. a) Espectro de fotoluminescência do W/WO ₃ /PDA e W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ , b) gráfico de Tauc para o W/WO ₃ , W/WO ₃ /PDA e W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ com seus respectivos valores de <i>band gap</i> e (inserção) Espectro de absorção UV-Vis do W/WO ₃ , W/WO ₃ /PDA e W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄	68
Figura 27. Voltametria de varredura linear do W/WO ₃ , W/WO ₃ /PDA e W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ na presença e ausência de luz no eletrólito de trabalho (água do mar) a uma taxa de varredura de 10 mV s ⁻¹	70
Figura 28. a) Espectroscopia de impedância eletroquímica em [Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} 5,0 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ para W/WO ₃ , W/WO ₃ /PDA e W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ sem luz e b) W/WO ₃ , W/WO ₃ /PDA e W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ na presença de simulador solar.....	71
Figura 29. A) Produção de hidrogênio, etanol e acetona (em diferentes potenciais) utilizando o W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ como eletrodo. b) Dados de cromatografia gasosa nos diferentes potenciais para quantificação de hidrogênio. c) Dados de cromatografia gasosa nos diferentes potenciais para quantificação do etanol e acetona e d) Corrente gerada durante 2h de experimento. Condições experimentais: pressão de 1 atm a 25 °C.....	72
Figura 30. a) Produção de etanol e acetona em diferentes tipos de radiação (simulador solar Xe de 300 W e LED branco (400 – 700 nm). b) Produção de etanol e acetona em diferentes tipos de processos. c) Produção de etanol e acetona em diferentes tipos de eletrodo e d) Corrente gerada durante 2h de experimento. Condições experimentais: pressão de 1 atm a 25 °C.....	74
Figura 31. Mecanismo de transferência de carga no W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄ durante a irradiação para redução dos íons bicarbonatos.....	76
Figura 32. Microscopia eletrônica de transmissão a) CuFe ₂ O ₄ , b) CoFe ₂ O ₄ , c) MnFe ₂ O ₄ , d) grafeno-CuFe ₂ O ₄ , e) grafeno-CoFe ₂ O ₄ e f) grafeno-MnFe ₂ O ₄	78
Figura 33. Difratoograma de raios-X da CuFe ₂ O ₄ (A), MnFe ₂ O ₄ (B), CoFe ₂ O ₄ (C), grafeno-CuFe ₂ O ₄ (D), grafeno-MnFe ₂ O ₄ (E) e grafeno-CoFe ₂ O ₄ (F).....	80
Figura 34. Espectros Raman de CuFe ₂ O ₄ , MnFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ (A) e grafeno-CuFe ₂ O ₄ , grafeno-MnFe ₂ O ₄ , grafeno-CoFe ₂ O ₄ e grafite (B).....	81
Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com mapeamento elementar por EDS para GDL/CuFe ₂ O ₄ (a), GDL/CoFe ₂ O ₄ (b), GDL/MnFe ₂ O ₄ (c).....	83
Figura 36. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com mapeamento elementar por EDS para GDL/grafeno-CuFe ₂ O ₄ (a), GDL/grafeno-CoFe ₂ O ₄ (b), e GDL/grafeno-MnFe ₂ O ₄ (c).....	84

Figura 37. Voltametria de varredura linear para GDL/CuFe₂O₄ e GDL/grafeno-CuFe₂O₄ (a), GDL/CoFe₂O₄ e GDL/grafeno-CoFe₂O₄ (b), e GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ (c) em uma solução saturada de Ar e N₂ na taxa de varredura de 10 mV s⁻¹.
.....85

Figura 38. Gráfico de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em 5,0 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{-3/4} casal redox em 0,1 mol L⁻¹ KCl para o GDL/CuFe₂O₄ e GDL/grafeno-CuFe₂O₄ (a), GDL/CoFe₂O₄ e GDL/grafeno-CoFe₂O₄ (b), e GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ (c).
.....86

Figura 39. (barras) Taxa de produção de NH₃ (μmol h⁻¹ cm⁻²) após 1 hora de eletrocatalise sob potencial de polarização de -0,2 V a -0,6 V vs Ag/AgCl/Cl⁻ (3M KCl) em M K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ usando GDL/grafeno-CuFe₂O₄, GDL/grafeno-CoFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄. (Linhas) Eficiência faradaica para os respectivos eletrodos. Condições experimentais: 1 atm, vazão de N₂ 150 mL min⁻¹ a 25 °C.
.....89

Figura 40. Produção de NH₃ usando eletrocatalise (sob seis eletrodos: i = GDL/CuFe₂O₄ e GDL/grafeno-CuFe₂O₄; ii = GDL/CoFe₂O₄ e GDL/grafeno-CoFe₂O₄ e iii = GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄) em K₂SO₄ 0,1 M. Condições experimentais: 1 atm, vazão de N₂ 150 mL min⁻¹, 25 °C.
.....91

Figura 41. (barras) Produção de NH₃ usando eletrocatalise em diferentes tempos de reação para GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ em 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄. (Linhas) Eficiência faradaica para os respectivos eletrodos. Condições experimentais: 1 atm, vazão de N₂ de 150 mL min⁻¹ a 25 °C.
.....92

Figura 42. Análise de Tafel para GDL/grafeno-CuFe₂O₄, GDL/grafeno-CoFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄.
.....94

Figura 43. Voltametria de varredura linear para GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ em soluções saturadas de Ar e N₂ a uma taxa de varredura de 10 mV s⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (a), Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ para os eletrodos GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ (com e sem a presença de luz) (b), Curvas de voltametria cíclica obtidas para os eletrodos GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ (com e sem a presença de luz) em 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ na faixa de -1,1 a -0,1 V vs Ag/AgCl/Cl⁻ (3,0 M KCl), usando uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ (c) e cálculo de capacitância de camada dupla (CDL) com regressão linear para GDL/MnFe₂O₄ e GDL/grafeno-MnFe₂O₄ (com e sem a presença de luz) (d).
.....98

Figura 44. Produção de NH₃ utilizando diferentes substratos (i = GDL 29AA, ii = GDL 39AA, iii = GDL 22BB e iv = GDL 10BC) na presença de GDL/grafeno-MnFe₂O₄ a uma vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹ a 25 °C (a). Dados de cromatografia iônica para os quatro tipos de substratos a um potencial de -1,0 V (b). Dados de absorção UV-vis para os quatro tipos de substratos a um potencial de -1,0 V (c). Concentração de hidrogênio formado durante a redução de PEC para os quatro tipos de substratos por cromatograma gasosa (inserção) (d).
.....101

Figura 45. Testes de validação de controle para confirmar a origem real do NH_3 . Após uma fase inicial de estabilização do eletrodo, o protocolo consiste em: 1) teste na primeira hora, alimentando N_2 a $-1,0 \text{ V}$; 2) teste na segunda hora, alimentando um gás inerte (Ar) a $-1,0 \text{ V}$; 3,0) teste na terceira hora, alimentando uma mistura de N_2 e H_2 sem aplicação de potencial ($V = 0$). Amostragens periódicas do líquido foram realizadas a cada 15 minutos para quantificar a amônia.....102

Figura 46. Produção de NH_3 em diferentes potências na presença de $\text{GDL/MnFe}_2\text{O}_4$ e $\text{GDL/grafeno-MnFe}_2\text{O}_4$ com vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} a 25°C (a). Fotocatálise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise na síntese de amônia utilizando eletrodos de $\text{GDL/MnFe}_2\text{O}_4$ e $\text{GDL/grafeno-MnFe}_2\text{O}_4$ (b).....106

Figura 47. Produção de NH_3 em diferentes potências na presença de $\text{GDL/MnFe}_2\text{O}_4$ e $\text{GDL/grafeno-MnFe}_2\text{O}_4$ com vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} a 25°C (a). Fotocatálise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise na síntese de amônia utilizando eletrodos de $\text{GDL/MnFe}_2\text{O}_4$ e $\text{GDL/grafeno-MnFe}_2\text{O}_4$ (b).....107

Figura 48. Mecanismo de redução PEC de N_2 para NH_3 utilizando substrato GDL e semicondutor grafeno- MnFe_2O_4109

Figura 49. Difrátograma de raios-X do $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (b), $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (c), e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (d) sintetizados pelo método sol-gel com ajustes do refinamento de Rietveld.....111

Figura 50. Espectro de absorção UV-Vis do $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$113

Figura 51. Gráficos de Tauc e respectivos valores de banda proibida a partir da reflectância difusa para o $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (b), $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (c), e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (d).....114

Figura 52. Espectro de XPS para o $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (b), $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (c), e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (d).....116

Figura 53. Análise de Mott-Schottky para o $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (b), $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (c), e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (d) a 10 Hz em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$119

Figura 54. Diferença do nível de Fermi e a borda da banda de valência (ΔE_V) para o $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (b), $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (c) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (d).....121

Figura 55. Diagrama de bandas para os semicondutores $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ e potencial formal de redução de algumas espécies de dióxido de carbono e nitrogênio.122

Figura 56. Voltamogramas de varredura linear para o GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, GDL/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, GDL/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, e GDL/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ em atmosfera de argônio (a), N_2 (b), CO_2 (c) e $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ (d) em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} 124

Figura 57. Curvas de cronoamperometria com iluminação UV-Vis cortada (intervalo de 20s) a $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl } 3\text{M)}$ em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ para o GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, GDL/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, GDL/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ e GDL/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$125

Figura 58. Geração de ureia, amônia, ácido oxálico e ácido glioxílico em reator de fluxo contínuo com alimentação de $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ sobre eletrodo de GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, GDL/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, GDL/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ e GDL/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ durante 1h de fotoeletrólise.....127

Figura 59. Produção de ureia, amônia, ácido oxálico, ácido glioxílico e ácido acético utilizando GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a), GDL/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (b), GDL/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (c) e GDL/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ (d) como eletrodo de trabalho em pressão de 1 atm a 25°C sob atmosfera de $\text{CO}_2 + \text{N}_2$130

Figura 60. Produção de ureia, amônia e ácido oxálico, utilizando GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ como eletrodo de trabalho em pressão de 1 atm a 25°C133

Figura 61. Possíveis vias de reação para formação dos produtos gerados da redução simultânea de CO_2 e N_2 sobre semicondutor GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$134

Figura 62. Possíveis vias de reação para formação dos produtos gerados da redução simultânea de CO_2 e N_2 sobre semicondutor GDL/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$135

Figura 63. Possíveis vias de reação para formação dos produtos gerados da redução simultânea de CO_2 e N_2 sobre semicondutor GDL/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$136

Figura 64. Possíveis vias de reação para formação dos produtos gerados da redução simultânea de CO_2 e N_2 sobre semicondutor GDL/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização físico-química da água do mar a 25 °C.....	64
Tabela 2. Número de folhas do grafeno oriundos do FWHM e da razão ($r = I_{2D}/I_G$).....	82
Tabela 3. Parâmetros obtidos por espectroscopia de impedância eletromagnética (EIS).....	88
Tabela 4: Inclinação Tafel (b) e valores da densidade de corrente de troca da análise Tafel apresentados na Figura 41.....	94
Tabela 5. Valores de C_{DL} , C_p , AESA e ECSA para eletrodos GDL/ $MnFe_2O_4$ e GDL/grafeno- $MnFe_2O_4$, na presença e ausência de luz.....	99
Tabela 6. Estudo do transporte de massa com valores de $C\alpha_{G-L}$, $C\alpha_{L-S}$ e $(\Phi_s)_{N_2}$ em diferentes tipos de substratos GDL com porosidades distintas na presença de grafeno- $MnFe_2O_4$	103
Tabela 7. Parâmetros cristalográficos refinados pelo método de Rietveld.....	112
Tabela 8. Composição (at. %) do $Fe_2O_3@Fe_3O_4$, $CoFe_2O_4@FeOOH$, $CuFe_2O_4@FeOOH$ e $MnFe_2O_4@FeOOH$	115
Tabela 9. Potencial Zeta dos semicondutores em atmosferas de Ar, CO_2 e N_2	128

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1. PROBLEMA GLOBAL ORIUNDO DAS EMISSÕES DE GASES DO EFEITO ESTUFA	15
1.2. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CATÁLISE DE REDUÇÃO EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS, ELETROCATALÍTICOS E FOTOELETROCATALÍTICOS	16
1.3. REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA/FOTOELETROCATALÍTICA DE CO ₂	25
1.4. REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA/FOTOELETROCATALÍTICA DE NITROGÊNIO.....	27
1.5. SÍNTESE FOTO(ELETROCATALÍTICA) DE UREIA POR FIXAÇÃO SIMULTÂNEA DE CO ₂ E N ₂	29
1.6. FOTOCATALISADORES À BASE DE FERRITA MFe ₂ O ₄ (M = Co ²⁺ , Cu ²⁺ E Mn ²⁺) E GRAFENO	31
2 OBJETIVOS	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 SÍNTESE DE MFe ₂ O ₄ (M = Co ²⁺ , Cu ²⁺ E Mn ²⁺) - GRAFENO	35
3.2 SÍNTESE DE MFe ₂ O ₄ (M = Co ²⁺ , Cu ²⁺ E Mn ²⁺)	35
3.3 SÍNTESE DA HOMOJUNÇÃO <i>p-n</i> DOS MFe ₂ O ₄ (M = Co ²⁺ , Cu ²⁺ E Mn ²⁺).....	35
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS EM SUBSTRATO GDL	36
3.5 PREPARAÇÃO DO ELETRODO CuFe ₂ O ₄ EM SUBSTRATO W/WO ₃	36
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	37
3.6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ÓPTICA DOS MATERIAIS	37
3.6.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA	39
3.7 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS.....	39
3.7.1 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO ₂ DISSOLVIDO EM ÁGUA SOB SIMULADOR DE IRRADIAÇÃO SOLAR.....	39
3.7.2 CONVERSÃO DE CO ₂ DA ÁGUA DO MAR EM COMBUSTÍVEL UTILIZANDO SIMULADOR SOLAR	40
3.7.2.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR	41
3.7.3 REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE N ₂ A NH ₃	41
3.7.3.1 ABORDAGEM TEÓRICA E DETALHES COMPUTACIONAIS	42

3.7.3.2 MODELO DE ESTRUTURA ATÔMICA.....	43
3.7.4 REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE N_2 A NH_3	44
3.7.4.1 ESTUDO DO TRANSPORTE DE MASSA.....	45
3.7.5 SÍNTESE DE UREIA VIA REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA SIMULTÂNEA DE N_2 E CO_2 EM MEIO AQUOSO	47
3.8 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	47
3.8.1 QUANTIFICAÇÃO DA ACETONA, METANOL E ETANOL GERADOS DA REDUÇÃO DO CO_2	47
3.8.2 ANÁLISE DE CÁTIONS E ÂNIONS PRESENTES NA ÁGUA DO MAR	48
3.8.3 QUANTIFICAÇÃO DO H_2 GERADO DA REDUÇÃO DO CO_2	48
3.8.4 QUANTIFICAÇÃO DO H_2 , CO E CH_4 GERADOS DA REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE N_2 E CO_2	49
3.8.5 QUANTIFICAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO, ACÉTICO E GLIOXÍLICO GERADOS DA REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE N_2 E CO_2	49
3.8.6 QUANTIFICAÇÃO DA AMÔNIA GERADA ATRAVÉS DA REDUÇÃO EC DO N_2	50
3.8.7 QUANTIFICAÇÃO DA AMÔNIA GERADA ATRAVÉS DA REDUÇÃO PEC DO N_2 E REDUÇÃO SIMULTÂNEA DO N_2 E CO_2	51
3.8.8 QUANTIFICAÇÃO DA UREIA GERADA ATRAVÉS DA REDUÇÃO SIMULTÂNEA DO N_2 E CO_2	51
4 RESULTADOS	52
4.1 ALTA EFICIÊNCIA DO NANOMATERIAL GRAFENO/ $CoFe_2O_4$ NA CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DE CO_2 DISSOLVIDO EM ÁGUA SOB SIMULADOR DE IRRADIAÇÃO SOLAR, COM FORMAÇÃO SELETIVA DE ACETONA, METANOL E ETANOL	53
4.1.1 MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS $CoFe_2O_4$ E GRAFENO- $CoFe_2O_4$	53
4.1.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E MAGNÉTICAS DO $CoFe_2O_4$ E GRAFENO- $CoFe_2O_4$	55
4.1.3 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA	57
4.1.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	62
4.2 W/ WO_3 /PDA@ $CuFe_2O_4$ COMO FOTOCÁTODO NA CONVERSÃO PEC DE CO_2 DA ÁGUA DO MAR EM COMBUSTÍVEL UTILIZANDO SIMULADOR SOLAR	63
4.2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DO MAR	64

4.2.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO W/WO ₃ /PDA@CuFe ₂ O ₄	64
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	67
4.2.4	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA	69
4.2.5	REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE CO ₂ PRESENTE NA ÁGUA DO MAR	71
4.2.6	MECANISMO DE REDUÇÃO	76
4.2.7	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	77
4.3	EFICIÊNCIA CATALÍTICA APRIMORADA NA SÍNTESE DE AMÔNIA: O PAPEL DAS FERRITAS E DOS GRAFENOS NA REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE N ₂	77
4.3.1	ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS CATALISADORES CuFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , MnFe ₂ O ₄ , GRAFENO-CuFe ₂ O ₄ , GRAFENO-CoFe ₂ O ₄ E GRAFENO-MnFe ₂ O ₄	77
4.3.2	CARACTERÍSTICAS ELETROCATALÍTICAS.....	84
4.3.3	REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE N ₂ PARA NH ₃	88
4.3.4	ANÁLISE DE TAFEL.....	93
4.3.5	RESULTADOS TEÓRICOS	95
4.3.6	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	96
4.4	DESCOBERTA DO PAPEL DA POROSIDADE DO GDL NA FIXAÇÃO DIRETA DE N ₂ A NH ₃ UTILIZANDO DISPOSITIVOS FOTOELETROCATALÍTICOS BASEADOS EM MnFe ₂ O ₄ /GRAFENO	97
4.4.1	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO GDL/MnFe ₂ O ₄ E GDL/GRAFENO-MnFe ₂ O ₄	97
4.4.2	REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA.....	100
4.4.2.1	INFLUÊNCIA DA POROSIDADE DO SUBSTRATO NO TRANSPORTE DE MASSA DURANTE A REDUÇÃO PEC DE N ₂ PARA NH ₃	100
4.4.2.2	INFLUÊNCIA DO POTENCIAL E DO PROCESSO CATALÍTICO	104
4.4.2.3	MECANISMO DE REDUÇÃO PEC DE N ₂ A NH ₃ EM GDL/GRAFENO-MnFe ₂ O ₄	108
4.4.3	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	110
4.5	PRODUÇÃO DE UREIA E SUBPRODUTOS VIA REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA SIMULTÂNEA DE N ₂ E CO ₂ EM MEIO AQUOSO SOBRE FOTOCÁTODOS INOVADORES DE Fe ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ @FeOOH, CuFe ₂ O ₄ @FeOOH E MnFe ₂ O ₄ @FeOOH COM HOMOJUNÇÃO <i>p-n</i>	110

4.5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E FOTOELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ E $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$	110
4.5.2 FOTOELETROSÍNTESE DA UREIA E DEMAIS PRODUTOS SOBRE ELETRODOS DE GDL/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$, GDL/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$, GDL/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$ E GDL/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{FeOOH}$	125
4.5.2.1 EFEITO DO POTENCIAL EXTERNO SOBRE A REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA	129
4.5.3 POSSÍVEL MECANISMO DA REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE N_2 E CO_2	133
4.5.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	137
5 CONCLUSÕES FINAIS	138
REFERÊNCIAS.....	141
APÊNDICE A	176
APÊNDICE B.....	205

1 INTRODUÇÃO

1.1. Problema global oriundo das emissões de gases do efeito estufa

A queima de combustíveis fósseis é um dos principais responsáveis pela mudança na composição química da atmosfera, intensificada a partir da Revolução Industrial [1], [2]. A principal mudança é o aumento nas concentrações de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O), gases que intensificam o efeito estufa e, consequentemente, contribuem para aquecimento global [3]. Isso porque o efeito estufa é um fenômeno natural, responsável por reter parte da radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, mantendo a temperatura do planeta adequada para manutenção da vida [4]. No entanto, devido à alta capacidade de absorção de radiação infravermelha, por se tratar de moléculas poliatômicas, possuem mudança no momento de dipolo que permitem essa interação com radiação infravermelha, o aumento contínuo de CO_2 , CH_4 e N_2O na atmosfera, tem provocado uma retenção excessiva de calor, resultando na intensificação do aquecimento global [5], [6], [7].

Com base no relatório *Transforming Industry through CCUS* da Agência Internacional de Energia (IEA, 2024) [8], existem três setores que mais contribuem para emissões de CO_2 no planeta. O primeiro é o setor de cimento, que grande parte das emissões vem da calcinação do calcário, liberando $2,2 \text{ GtCO}_2 \sim 27\%$, independente da energia utilizada. O segundo é o de ferro e aço, que requerem calor em temperaturas extremas, acima de 1600°C liberando $2,1 \text{ GtCO}_2 \sim 26\%$. Em terceiro, de produtos químicos, como a produção de amônia via Haber-Bosch que liberam aproximadamente $1,1 \text{ GtCO}_2 \sim 2\%$ das emissões.

Isso é preocupante, pois a síntese de amônia é responsável por abastecer a produção de fertilizantes, plásticos, explosivos e fibras sintéticas, sendo que cerca de 70% da produção é voltada para fertilizantes nitrogenados, a ureia, com a finalidade de abastecer a população mundial [9]. Segundo projeções da Organização das Nações Unidas (ONU) [10], a estimativa da população mundial até o final deste ano é de aproximadamente 8,2 bilhões de pessoas e de 9,7 bilhões até 2050, significando um aumento das emissões de CO_2 atmosférico.

Com isso, o efeito estufa, oriundo desse aumento, provoca diversos problemas ambientais, como o degelo das calotas polares, mudanças severas no regime de chuvas, provocando desde desertificação até enchentes, como também perda de produtividade de algumas regiões, sobretudo as agrícolas [11], [12].

Contudo, as consequências não se concentram na atmosfera terrestre, porque desde o início da revolução industrial, o oceano absorveu mais de 500 bilhões de toneladas de CO_2 ,

tendo como consequência a sua acidificação, modificando a química dos carbonatos, acarretando um impacto profundo na vida marinha e no funcionamento do ecossistema [13].

Diante disso, os problemas da emissão excessiva de CO_2 alcançaram as esferas públicas e políticas, determinando a implementação de medidas governamentais e acordos internacionais para mitigar seus efeitos e promover a sustentabilidade. Como por exemplo, os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), que teve por finalidade alcançar a sustentabilidade ambiental juntamente com o desenvolvimento econômico e social em todo o mundo até 2030 [14]. Nesse mesmo acordo, a Comissão Oceanográfica Intergovernamental da UNESCO incorporou a meta 14,3, que se concentra em “minimizar e abordar os impactos da acidificação dos oceanos”.

Dos três setores citados acima, o que libera CO_2 puro como subproduto, e por isso é mais viável a captura, é o setor químico, principalmente na produção de hidrogênio via queima do metano [15]. Nesse contexto, viabilizar de maneira mais sustentável a produção de amônia e ureia, seria uma alternativa promissora, tendo em vista que o hidrogênio utilizado durante os processos é proveniente da queima do metano [16].

Além da produção de amônia e ureia de maneira sustentável, converter o CO_2 atmosférico em produtos como, hidrogênio, monóxido de carbono, metano, acetona, metanol, etanol, ácido oxálico, ácido acético e ácido glicólico, seria de grande contribuição para minimização das emissões de gases do efeito estufa, tendo em vista a importância comercial e a forma com a qual estes produtos são produzidos atualmente [17], [18].

1.2. Aspectos fundamentais da catálise de redução em processos fotocatalíticos, eletrocatalíticos e fotoeletrocatalíticos

Neste trabalho, buscou-se sintetizar potenciais produtos da redução de CO_2 e N_2 por meio do processo de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise. Para isto, se faz necessário entender como as reações ocorrem na superfície do eletrodo. Sendo este um ponto chave para conversão de moléculas termodinamicamente estáveis, como o CO_2 e N_2 , em produtos de valor agregado. A depender do tipo de processo, o eletrodo pode ser um material condutor, como na eletrocatalise, ou um semicondutor, como na fotocatalise e fotoeletrocatalise.

Em material condutor, os elétrons podem facilmente superar a energia de Fermi e participar da condução da corrente. No caso do Isolante, a banda de condução é separada da

banda de valência por uma energia de *band gap* (E_g) muito grande e não apresentando elétrons acima da energia de Fermi. Já no semicondutor, a energia de *band gap* é menor que no isolante e elétrons podem ser excitados para banda de condução por irradiação de energia maior que a E_g . Ou seja, um semicondutor é um material com condutividade elétrica mensurável que, ao contrário dos condutores e isolantes, aumenta com a temperatura [19].

Podem ser dopados com elementos que possuem elétrons excedentes na camada de valência, sendo denominados semicondutores extrínsecos do tipo *n*. Nesse caso, a condução elétrica ocorre predominantemente por meio de cargas negativas (elétrons), razão pela qual recebem a denominação *n*, de “negativo”. Por outro lado, quando o dopante possui deficiência de elétrons, o semicondutor é classificado como sendo extrínseco do tipo *p*. Nessa situação, a condução se dá principalmente por cargas positivas (lacunas), o que justifica a denominação *p*, de “positivo” [20].

Segundo Jacobus [20], um semicondutor pode ser representado tanto pelo modelo de ligações químicas quanto pelo modelo de banda, conforme ilustrado na Figura 1. Na Figura 1a, observa-se um semicondutor com uma vacância, ou seja, a ausência de um átomo na estrutura cristalina. A Figura 1b apresenta um semicondutor sem portadores de carga. Já a Figura 1c ilustra o rompimento de uma ligação covalente entre dois átomos vizinhos, resultando na excitação do elétron para a banda de condução. Por fim, a Figura 1d é a representação de uma ligação incompleta, caracterizada pela ausência de um elétron, originando a lacuna.

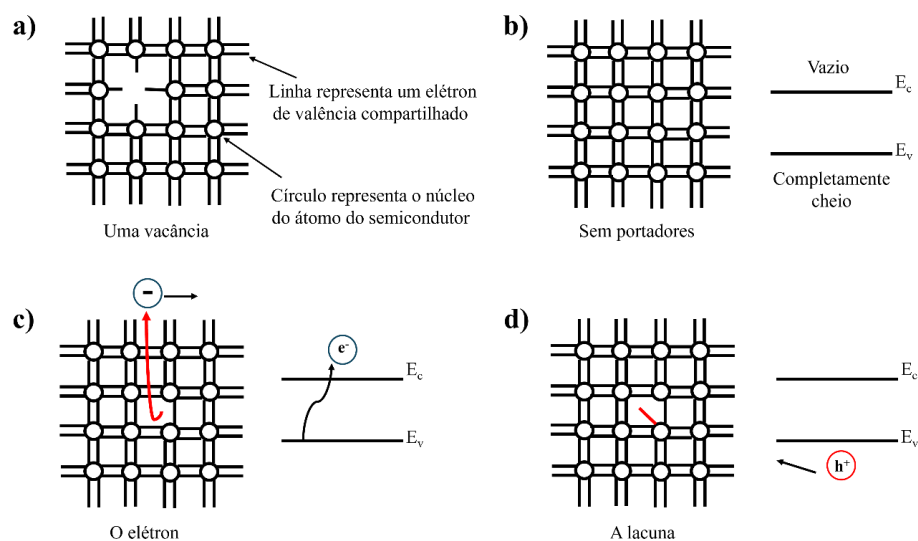


Figura 1. Uso do modelo de ligações e de bandas de energia para representar a) uma vacância, b) sem portadores, c) rompimento de uma ligação com liberação do elétron e d) rompimento de uma ligação com geração da lacuna.

Fonte: Adaptado Jacobus [20].

Entre os dois modelos, o modelo de bandas de energia é o mais frequentemente utilizado. Por isso, é fundamental compreender os princípios da teoria do orbital molecular para melhor entender os mecanismos de condução em sólidos. Segundo Baccaro e Gutz (2017) [21], cada banda pode ser classificada de acordo com o tipo de orbital atômico que a constitui. A Figura 2 esquematiza a formação de uma “banda s”, sendo possível a formação de “bandas p” ou “d” pela combinação dos respectivos orbitais atômicos, quando disponíveis. Como os orbitais “d” possuem maior energia que os “p”, que, por sua vez, são mais energéticos que os “s” em uma mesma camada de valência, ocorre frequentemente a formação de uma falha entre as bandas, uma região vazia entre níveis ou orbitais moleculares, denominada banda proibida. A diferença de energia correspondente à sua largura é chamada de band gap. Os autores ainda afirmam que a existência da banda proibida está condicionada à separação energética entre os orbitais atômicos que as originam.

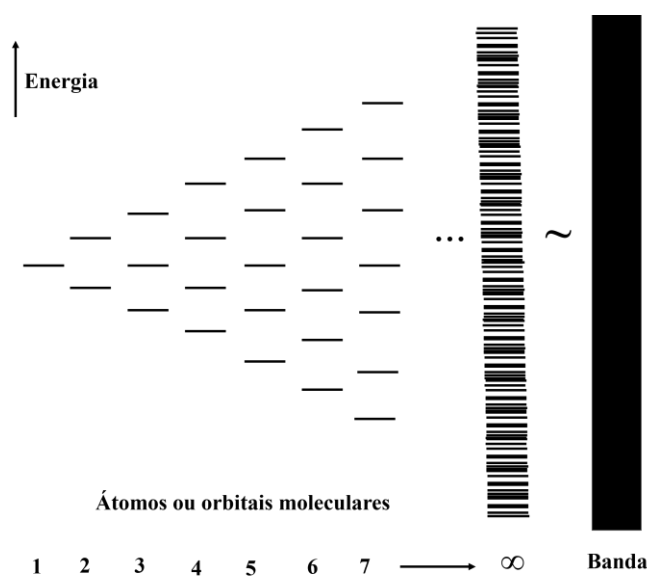


Figura 2. Representação esquemática de uma banda s pelo enfileiramento da combinação de orbitais atômicos.

Fonte: Adaptado de Shriver e Atkins [22].

Considerando que, para ocorrer a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, é necessária a absorção de fótons com energia igual ou superior ao band gap, as reações fotocatalíticas dependem tanto da intensidade quanto do comprimento de onda da luz incidente [23]. Isso porque a energia dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+) formados depende do comprimento de onda, enquanto a quantidade depende da intensidade da luz. Por exemplo,

a luz UV tem comprimento de onda entre 200 e 380 nm, enquanto a luz visível tem entre 400 e 800 nm. Por ter alta energia (< 380), a luz UV ativa semicondutores com alto band gap, Figura 3. Já semicondutores com band gap menores podem ser ativados por luz visível [23], [24].

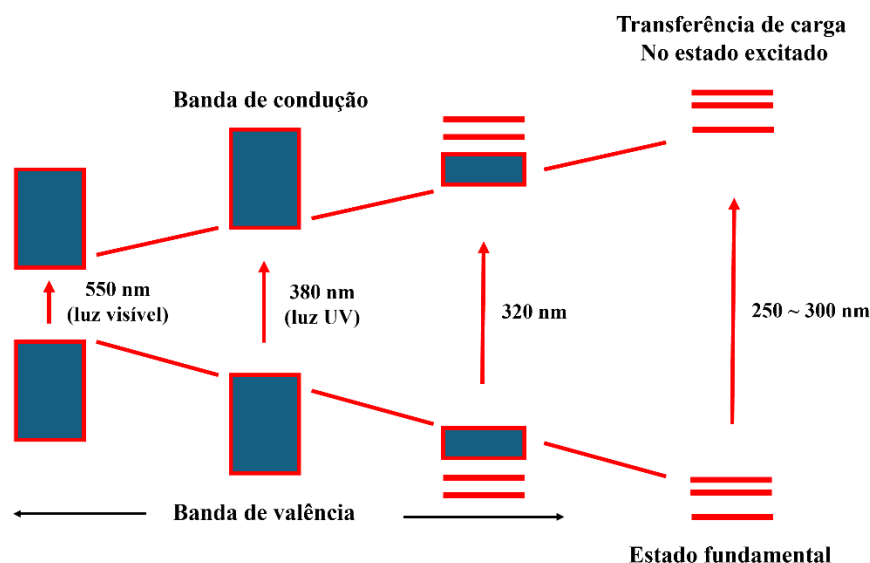


Figura 3. Estreitamento e expansão do band gap do semicondutor.

Fonte: Adaptado de Fajrina e Tahir (2017) [23].

Desta forma, como um recurso limpo e renovável, a energia solar pode ser aproveitada e convertida em sistemas energéticos, em que tem a fotocatalise como uma maneira promissora de transformar a energia solar em produtos químicos de valor agregado [25].

O termo fotocatalise foi utilizado pela primeira vez 1921 por Baly et al. para descrever um processo de síntese fotoquímica em plantas vivas [26]. Décadas depois, em 1979, Inoue et al. relataram a redução fotoeletrocatalítica do CO_2 em solução aquosa, obtendo produtos químicos orgânicos como ácido fórmico e metano, com o uso de diferentes semicondutores [27]. Desde então, a fotocatalise tem sido amplamente estudada, especialmente em aplicações como a divisão da água para produção de hidrogênio [28], [29].

Por definição, fotocatalise (PC) é o processo pelo qual uma reação fotoquímica sofre um aumento da velocidade da reação em decorrência da presença de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor. Ao absorver luz com energia superior a energia do bandgap, que corresponde à barreira energética entre a banda de valência (VB) e a banca de condução (CB), o semicondutor é ativado, promovendo a excitação de elétrons da VB para a CB, gerando os pares elétron/lacuna (e^-/h^+), responsáveis por reações de oxirredução, Figura 4a [30]. As lacunas na VB oxidam moléculas de água, gerando O_2 e íons H^+ . Simultaneamente, os elétrons

excitados na CB, por estarem em um nível energético elevado, acessam a superfície do semicondutor para reagir com moléculas aceptoras de elétrons que estão adsorvidas, iniciando o processo de redução. Em algumas situações, os íons H^+ podem atuar como aceptores de elétrons e acarretar a uma diminuição na eficiência do processo [31].

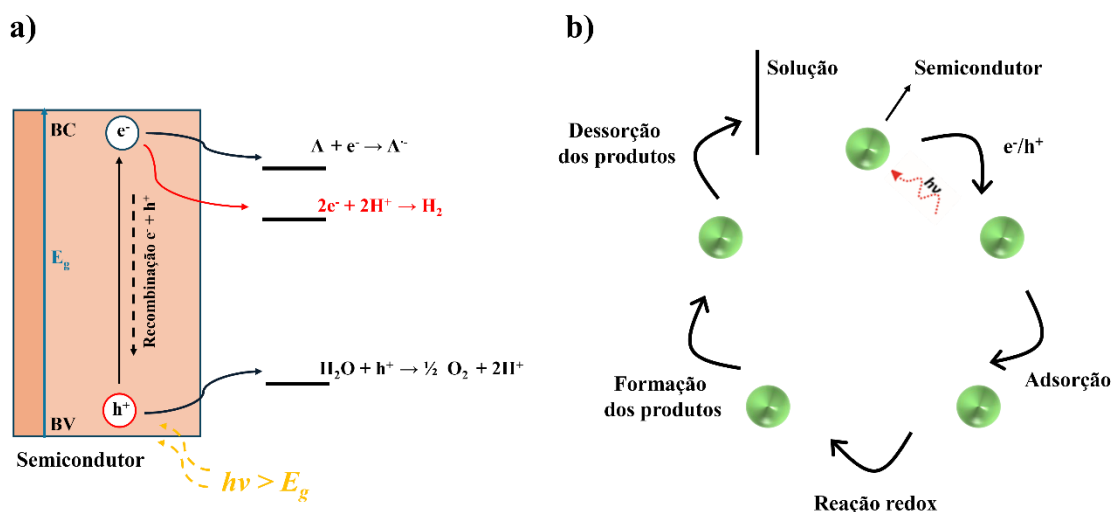


Figura 4. a) Esquema da fotoexcitação e recombinação dos pares e^-/h^+ no processo de fotocatalise, b) Esquema do funcionamento da fotocatalise.

Fonte: Elaborado pela própria autora (2025).

Sendo assim, conforme esquematizado na Figura 4b, o processo de fotocatalise compreende a geração dos pares (e^-/h^+) que migram para superfície. Em seguida, os reagentes são adsorvidos na superfície do semicondutor, sofrem as reações redox, formam os produtos, e por fim ocorre o processo de dessorção [32].

A eletrocatalise (EC), por sua vez, é uma ação catalítica que acelera a reação de transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito, mediante aplicação de um potencial ou corrente elétrica [33]. O eletrodo de trabalho, um material condutor, gera cargas negativas quando submetido a essa aplicação, Figura 5. No entanto, o processo de redução apresenta baixa eficiência, pois há uma reação competitiva que ocorre de forma favorável: a evolução de hidrogênio oriunda da redução dos H^+ provenientes da oxidação da água no eletrodo auxiliar. Esses prótons tendem a ser reduzidos preferencialmente em relação ao composto de interesse, devido ao seu menor potencial de redução, influenciando muito as rotas de reação e os produtos [34].

5 CONCLUSÕES FINAIS

O presente trabalho investigou a atividade catalítica de fotocatalisadores de ferritas (MFe_2O_4) onde $M = Co, Cu$ e Mn e grafeno para redução fotossintética de $CO_{2(g)}$ e $N_{2(g)}$ em meio aquoso, com vistas a buscar novos produtos com maior valor agregado. Da reação entre estes gases em reator foto(eleto)catalítico foi possível obter acetona, metanol, etanol, hidrogênio, metano, ácido oxálico, ácido acético, ácido glioxílico, amônia e ureia. Além disso, foi proposto uma nova metodologia para síntese de óxidos metálicos de homojunção $p-n$ para potencializar a fotoeletrosíntese de ureia.

No primeiro estudo, foi demonstrado que há sinergia entre folhas de grafeno e nanopartículas de $CoFe_2O_4$ no processo de redução fotocatalítica de CO_2 a metanol como produto principal. Outro ponto importante é que demonstramos que o processo apresentou alta eficiência mesmo sem a adição de produtos químicos à água, utilizada como solvente. O ótimo desempenho é atribuído ao efeito das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ depositadas em folhas de grafeno, mas preparadas principalmente por meio de um processo de síntese simples e ecológico, empregando água rica em MON , em vez de solventes tóxicos. O aumento da massa do semicondutor resultou em uma maior eficiência do processo, atingindo taxas de formação de metanol de 1105,7 e 1389,9 $\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$ para $CoFe_2O_4$ e $GH-CoFe_2O_4$, respectivamente, sem o uso de um scavenger, sob irradiação de um simulador solar. As descobertas contribuem para o estudo de novos materiais baseados em $CoFe_2O_4$ para redução eficiente de CO_2 em produtos de alto valor agregado.

No segundo estudo, os resultados demonstram que o uso de um eletrodo do tipo $n-p$, como a combinação de $W/WO_3/PDA@CuFe_2O_4$, pode ser uma abordagem promissora para a conversão de CO_2 presente na água do mar em produtos de alto valor, como hidrogênio, etanol e acetona. A redução significativa da banda proibida da heterojunção pela combinação do semicondutor do tipo $n\ W/WO_3$ com o semicondutor do tipo $p\ CuFe_2O_4$, e o uso de PDA como agente de ancoragem, que melhora as propriedades fotossensibilizadoras do material e desloca a absorção para a luz visível, desempenham um papel importante no processo de redução em água do mar. A formação de quantidades significativas de etanol e acetona em potenciais moderados demonstra o potencial desta tecnologia para aplicações industriais em larga escala. Além disso, a síntese de $CuFe_2O_4$ de forma ecologicamente correta reforça a viabilidade ambiental da solução proposta. A pesquisa não apenas avança a compreensão dos processos de redução de CO_2 em ambientes marinhos, mas também apresenta uma tecnologia viável para

mitigar as mudanças climáticas. Mas estudos futuros podem se concentrar em ampliar o processo e melhorar ainda mais a eficiência dos fotoeletrodos.

O terceiro estudo demonstrou que o catalisador GDL/grafeno-MnFe₂O₄ provou ser eficaz, com uma taxa de rendimento de NH₃ satisfatória e eficiência faradaica significativa quando aplicado na conversão de nitrogênio dissolvido/amônia em menor potencial (-0,2 V) e menor pressão (1 atm) em meio 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄. O material demonstrou grande estabilidade durante até 4 horas de eletrólise de potencial controlado realizada em baixo potencial. Além disso, com base em cálculos de DFT, em conjunto com validação experimental, nossos resultados mostram que o MnFe₂O₄ exibe maior estabilidade do que o CoFe₂O₄ e CuFe₂O₄, principalmente devido à configuração eletrônica e considerações de energia de formação. Embora ambos os compostos apresentem concordância estrutural razoável com os dados experimentais, a análise energética indica que a substituição por Mn aumenta a estabilidade da ferrita, enquanto a substituição por Co e Cu a reduz, destacando a importância da escolha do metal de transição na determinação da estabilidade de materiais à base de ferrita. Portanto, este estudo preenche uma lacuna na literatura ao explorar novas abordagens na síntese de amônia, oferecendo perspectivas promissoras para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ecologicamente corretas na produção de fertilizantes e outros produtos nitrogenados.

No quarto estudo, os resultados evidenciam que nanopartículas de MnFe₂O₄ e grafeno-MnFe₂O₄ foram depositadas com sucesso na superfície do GDL utilizando um processo simples, sem a necessidade de aditivos (por exemplo, Nafion líquido) para melhorar a adesão e a estabilidade. Em geral, a adição de grafeno melhora o desempenho. No entanto, vários outros fatores também contribuem para o desempenho, incluindo a porosidade do GDL e o tipo de tecnologia de teste (foto, eletro ou fotoeletrocatalítica). Sob condições ótimas, uma eficiência Faradaica (EF) de até 90% foi observada. Além disso, em geral, ao aumentar o potencial, aumenta a reação de evolução de hidrogênio (RHE) e se torna dominante sobre a reação de redução de N₂ (RRN), observamos que o RHE é suprimido quando o RRN inicia. O GDL com maior porosidade demonstrou ser mais eficiente como substrato para a deposição de nanopartículas de MnFe₂O₄ e grafeno-MnFe₂O₄, desempenhando um papel fundamental no processo de redução por PEC de N₂ para NH₃. A estrutura do grafeno contribui significativamente para a fotoeletrossíntese de amônia. O potencial ótimo de redução foi encontrado em -0,2 V vs Ag/AgCl/Cl⁻ (3,0 M KCl), com uma taxa de formação de 292 µg h⁻¹ cm⁻² e uma EF de 90%. O processo de fotoeletrocatalise demonstrou ser mais eficiente do que a eletrocatalise e a fotocatalise. Em conclusão, a alta eficiência observada foi atribuída à maior capacidade de adsorção da molécula de N₂ em semicondutores com orbitais *d* vazios ou

parcialmente preenchidos, como no caso do manganês presente na estrutura de grafeno-MnFe₂O₄.

No quinto estudo, os resultados demonstraram que a introdução de metais de transição em estruturas de espinélio de ferritas com caráter de homojunção *p-n* é uma abordagem promissora para fotoeletrosíntese de ureia por fixação simultânea de N₂ e CO₂. O método utilizado na preparação dos eletrodos por meio da síntese sol-gel em atmosfera ambiente proporcionou a formação das fases de óxidos metálicos na composição de interesse e, consequentemente, vacâncias de oxigênio na estrutura dos semicondutores, que potencializaram o processo catalítico. Como apresentados nos estudos anteriores, aqui os orbitais *d* semipreenchidos do Mn também desempenharam um papel fundamental na dissociação da molécula do N₂ para posterior formação da NH₃. O CoFe₂O₄@FeOOH possui seletividade para síntese de ácido oxálico em potenciais mais negativos.

A pesquisa é pioneira no entendimento da síntese de ureia por fixação fotoeletrocatalítica de N₂ e CO₂ utilizando semicondutores de alta eficiência, sintetizados através de uma tecnologia viável e ecoamigável. Com isso, o trabalho possui uma grande contribuição científica, pela simplicidade do método e aplicabilidade dos semicondutores utilizados, abrindo perspectivas promissoras para o desenvolvimento de processos sustentáveis voltados à conversão de energia ou síntese de ureia sob condições brandas.

REFERÊNCIAS

- [1] W. Eko Cahyono, Parikesit, B. Joy, W. Setyawati, and R. Mahdi, “Projection of CO₂ emissions in Indonesia,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, Jan. 2022, pp. S438–S444. doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.091.
- [2] A. Rehman, R. Ulucak, M. Murshed, H. Ma, and C. Işık, “Carbonization and atmospheric pollution in China: The asymmetric impacts of forests, livestock production, and economic progress on CO₂ emissions,” *J Environ Manage*, vol. 294, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113059.
- [3] T. R. Anderson, E. Hawkins, and P. D. Jones, “CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today’s Earth System Models,” *Endeavour*, vol. 40, n°. 3, pp. 178–187, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- [4] S. P. Raghuraman, D. Paynter, and V. Ramaswamy, “Anthropogenic forcing and response yield observed positive trend in Earth’s energy imbalance,” *Nat Commun*, vol. 12, n°. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-24544-4.
- [5] T. Ming, R. De Richter, W. Liu, and S. Caillol, “Fighting global warming by climate engineering: Is the Earth radiation management and the solar radiation management any option for fighting climate change,” 2014, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2013.12.032.
- [6] M. Filonchyk, M. P. Peterson, L. Zhang, V. Hurynovich, and Y. He, “Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO₂, CH₄, and N₂O,” Jul. 20, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.173359.
- [7] J. F. B. Mitchell, “The ‘Greenhouse’ effect and climate change,” 1989. doi: 10.1029/RG027i001p00115.
- [8] “INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Renewables - Energy System. 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/renewables>. Acesso em: 28 fev. 2024.”.
- [9] A. Boretti, “Advancing ammonia synthesis: Pathways toward decarbonization and sustainability,” May 01, 2025, *Institution of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.cherd.2025.03.036.
- [10] “UNITED NATIONS. World Population Prospects 2022. Department of Economic and Social Affairs, Population Division. [S. l.: s. n.],” 2022.
- [11] O. Deng *et al.*, “CH₄ and CO₂ emissions in water networks of rice cultivation regions,” *Environ Res*, vol. 218, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2022.115041.

- [12] A. Antimiani, V. Costantini, A. Markandya, E. Paglialunga, and G. Sforza, “The Green Climate Fund as an effective compensatory mechanism in global climate negotiations,” *Environ Sci Policy*, vol. 77, pp. 49–68, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.envsci.2017.07.015.
- [13] C. A. Vargas *et al.*, “Upper environmental p CO₂ drives sensitivity to ocean acidification in marine invertebrates,” *Nat Clim Chang*, vol. 12, n^o. 2, pp. 200–207, Feb. 2022, doi: 10.1038/s41558-021-01269-2.
- [14] “UNITED NATIONS. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. New York: United Nations General Assembly, 2015. Resolução A/RES/70/1,” 2015.
- [15] Y. Z. Chen, L. L. Li, W. J. Sheu, and Y. C. Chen, “High-Purity Hydrogen Production by CO₂ Addition for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming at a Temperature Below 600 °C,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 63, n^o. 14, pp. 6169–6181, Apr. 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.3c04463.
- [16] N. Bora *et al.*, “Green ammonia production: Process technologies and challenges,” *Fuel*, vol. 369, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.131808.
- [17] H. Bouaboula, M. Ouikhalfan, I. Saadoune, J. Chaouki, A. Zaabout, and Y. Belmabkhout, “Addressing sustainable energy intermittence for green ammonia production,” *Energy Reports*, vol. 9, pp. 4507–4517, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.egyr.2023.03.093.
- [18] N. Yusuf, F. Almomani, and H. Qiblawey, “Catalytic CO₂ conversion to C1 value-added products: Review on latest catalytic and process developments,” *Fuel*, vol. 345, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128178.
- [19] A. D. Terna, E. E. Elemike, J. I. Mbonu, O. E. Osafire, and R. O. Ezeani, “The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications,” Oct. 01, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mseb.2021.115363.
- [20] J. W. SWART, *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações. Capítulo 08, p. 4.*, Unicamp., vol. 1. 2008.
- [21] A. L. B. Baccaro and I. G. R. Gutz, “Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level,” Mar. 01, 2018, *Sociedade Brasileira de Química*. doi: 10.21577/0100-4042.20170174.
- [22] D. F.; A. P. W.; et al. SHRIVER, *Inorganic Chemistry*, vol. 5. New York: W. H. Freeman, 2009.

- [23] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, "A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency," Jul. 01, 2018, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jcou.2018.04.026.
- [24] C. P. C. V. Bernardo, R. A. M. Lameirinhas, J. P. de Melo Cunha, and J. P. N. Torres, "A revision of the semiconductor theory from history to applications," Jun. 01, 2024, *Springer Nature*. doi: 10.1007/s42452-024-06001-1.
- [25] J. Wu, W. Zheng, and Y. Chen, "Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives," Feb. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100580.
- [26] B. Edward Charles Cyril Baly, I. Morris Heilbron, and W. Francis Barker, "Fmmaldehyde and Carbohydrates from Carbon Dioxide and Water," 1921.
- [27] Um. F. S. K. K. H. T. Inoue, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders," *Nature*, pp. 637–638, 1979.
- [28] S. K. Lakhera, A. Rajan, R. T.P., and N. Bernaurdshaw, "A review on particulate photocatalytic hydrogen production system: Progress made in achieving high energy conversion efficiency and key challenges ahead," Dec. 01, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2021.111694.
- [29] G. K. Naik, S. M. Majhi, K. U. Jeong, I. H. Lee, and Y. T. Yu, "Nitrogen doping on the core-shell structured Au@TiO₂ nanoparticles and its enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation," *J Alloys Compd*, vol. 771, pp. 505–512, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.277.
- [30] X. Yang and D. Wang, "Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications," Dec. 24, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsaem.8b01345.
- [31] N. M. Gupta, "Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective," 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2016.12.086.
- [32] N. Fajrina and M. Tahir, "A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production," Jan. 08, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
- [33] Y. C. Zhang *et al.*, "NiCo-Based Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction: A Review," Oct. 15, 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acscatal.1c03260.
- [34] J. Li *et al.*, "Potential industrial applications of photo/electrocatalysis: Recent progress and future challenges," May 01, 2024, *KeAi Publishing Communications Ltd.* doi: 10.1016/j.gee.2023.05.003.

- [35] P. Ding, T. Jiang, N. Han, and Y. Li, “Photocathode engineering for efficient photoelectrochemical CO₂ reduction,” Jun. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mtnano.2020.100077.
- [36] K. Rajeshwar, P. Singh, and J. DuBow, “Energy conversion in photoelectrochemical systems - a review,” *Electrochim Acta*, vol. 23, n^o. 11, pp. 1117–1144, 1978, doi: 10.1016/0013-4686(78)85064-6.
- [37] P. Chen, Y. Zhang, Y. Zhou, and F. Dong, “Photoelectrocatalytic carbon dioxide reduction: Fundamental, advances and challenges,” *Nano Materials Science*, vol. 3, n^o. 4, pp. 344–367, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.nanoms.2021.05.003.
- [38] G. G. Bessegato, T. T. Guaraldo, J. F. de Brito, M. F. Brugnera, and M. V. B. Zanoni, “Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications,” Sep. 27, 2015, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s12678-015-0259-9.
- [39] X. Guan, S. Zong, and S. Shen, “Homojunction photocatalysts for water splitting,” Dec. 01, 2022, *Tsinghua University*. doi: 10.1007/s12274-022-4704-9.
- [40] H. Zhang *et al.*, “Gradient tantalum-doped hematite homojunction photoanode improves both photocurrents and turn-on voltage for solar water splitting,” *Nat Commun*, vol. 11, n^o. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-18484-8.
- [41] K. Kang *et al.*, “In Situ Construction of Ta: Fe₂O₃@CaFe₂O₄ Core-Shell Nanorod *p-n* Heterojunction Photoanodes for Efficient and Robust Solar Water Oxidation,” *ACS Catal*, pp. 7002–7012, May 2023, doi: 10.1021/acscatal.3c00932.
- [42] R. Li *et al.*, “A review of efficient photocatalytic water splitting for hydrogen production,” Dec. 01, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2024.114863.
- [43] L. Chen *et al.*, “Accelerating photogenerated charge kinetics via the g-C₃N₄ Schottky junction for enhanced visible-light-driven CO₂ reduction,” *Appl Catal B*, vol. 318, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121863.
- [44] A. Balapure, J. Ray Dutta, and R. Ganesan, “Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials,” *RSC Applied Interfaces*, vol. 1, n^o. 1, p. 43–69, 2024, doi: 10.1039/d3lf00126a.
- [45] L. Guo *et al.*, “Morphology engineering of type-II heterojunction nanoarrays for improved sonophotocatalytic capability,” *Ultrason Sonochem*, vol. 81, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105849.

- [46] M. Bilal *et al.*, “A review of strategies to switch heterojunction system from type-II to S-scheme for photocatalytic applications,” Feb. 01, 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mssp.2024.109051.
- [47] M. Mathew, P. V. Shinde, R. Samal, and C. S. Rout, “A review on mechanisms and recent developments in p-n heterojunctions of 2D materials for gas sensing applications,” Jun. 01, 2021, *Springer*. doi: 10.1007/s10853-021-05884-4.
- [48] S. Rana, A. Kumar, G. Sharma, P. Dhiman, A. García-Penas, and F. J. Stadler, “Recent advances in perovskite-based Z-scheme and S-scheme heterojunctions for photocatalytic CO₂ reduction,” Oct. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139765.
- [49] L. Pan, S. Wang, J. Xie, L. Wang, X. Zhang, and J. J. Zou, “Constructing TiO₂ p-n homojunction for photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen generation,” *Nano Energy*, vol. 28, pp. 296–303, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.08.054.
- [50] Y. Wang *et al.*, “S-scheme homojunction and activate site engineering over TiO₂ for highly efficient photocatalytic nitrogen fixation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 484, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.149583.
- [51] A. Y. Zhang *et al.*, “Epitaxial facet junctions on TiO₂ single crystals for efficient photocatalytic water splitting,” *Energy Environ Sci*, vol. 11, n°. 6, pp. 1444–1448, Jun. 2018, doi: 10.1039/c7ee03482b.
- [52] Q. Mu *et al.*, “Electrostatic charge transfer for boosting the photocatalytic CO₂ reduction on metal centers of 2D MOF/rGO heterostructure,” *Appl Catal B*, vol. 262, no. July 2019, p. 118144, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118144.
- [53] J. C. Cardoso *et al.*, “The effective role of ascorbic acid in the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ preconcentrated on TiO₂ nanotubes modified by ZIF-8,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 856, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113384.
- [54] P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, and P. Tontiwachwuthikul, “Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas streams,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, n°. 8, pp. 2558–2568, 2006, doi: 10.1021/ie0505763.
- [55] T. Di, B. Zhu, B. Cheng, J. Yu, and J. Xu, “A direct Z-scheme g-C₃N₄/SnS₂ photocatalyst with superior visible-light CO₂ reduction performance,” *J Catal*, vol. 352, pp. 532–541, 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.06.006.
- [56] S. S. Tan, L. Zou, and E. Hu, “Kinetic modelling for photosynthesis of hydrogen and methane through catalytic reduction of carbon dioxide with water vapour,” *Catal Today*, vol. 131, n°. 1–4, pp. 125–129, 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.011.

- [57] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, "Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures," *Chemical Communications*, vol. 52, n^o. 1, pp. 35–59, 2016, doi: 10.1039/c5cc07613g.
- [58] M. C. Figueiredo, I. Ledezma-Yanez, and M. T. M. Koper, "In Situ Spectroscopic Study of CO₂ Electroreduction at Copper Electrodes in Acetonitrile," *ACS Catal*, vol. 6, n^o. 4, pp. 2382–2392, 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02543.
- [59] X. Yu *et al.*, "Boron-Doped Graphene for Electrocatalytic N₂ Reduction," *Joule*, vol. 2, n^o. 8, pp. 1610–1622, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.06.007.
- [60] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders," 1979. doi: 10.1038/277637a0.
- [61] S. Wang, J. Lin, and X. Wang, "Semiconductor-redox catalysis promoted by metal-organic frameworks for CO₂ reduction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, n^o. 28, pp. 14656–14660, 2014, doi: 10.1039/c4cp02173h.
- [62] J. X. Wu, W. W. Yuan, M. Xu, and Z. Y. Gu, "Ultrathin 2D nickel zeolitic imidazolate framework nanosheets for electrocatalytic reduction of CO₂," *Chemical Communications*, vol. 55, n^o. 77, pp. 11634–11637, 2019, doi: 10.1039/c9cc05487a.
- [63] R. Senthil Kumar, S. Senthil Kumar, and M. Anbu Kulandainathan, "Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst," *Electrochem commun*, vol. 25, n^o. 1, pp. 70–73, 2012, doi: 10.1016/j.elecom.2012.09.018.
- [64] X. Jiang *et al.*, "Carbon dioxide electroreduction over imidazolate ligands coordinated with Zn(II) center in ZIFs," *Nano Energy*, vol. 52, May, pp. 345–350, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.07.047.
- [65] Y. L. Qiu *et al.*, "Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Cu Based Metal Organic Framework for CO₂ Capture," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, n^o. 3, pp. 2480–2489, 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15255.
- [66] L. D. M. Torquato *et al.*, "Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu₂O nanostructures anchored on TiO₂NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol," *Appl Catal B*, vol. 261, n^o. June 2019, p. 118221, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118221.
- [67] J. F. de Brito, A. R. Araujo, K. Rajeshwar, and M. V. B. Zanoni, "Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects," *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, pp. 302–309, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.081.

- [68] J. F. de Brito *et al.*, “CO₂ Reduction of Hybrid Cu₂O–Cu/Gas Diffusion Layer Electrodes and their Integration in a Cu-based Photoelectrocatalytic Cell,” *ChemSusChem*, vol. 12, n°. 18, pp. 4274–4284, 2019, doi: 10.1002/cssc.201901352.
- [69] J. F. de Brito, A. A. da Silva, A. J. Cavaleiro, and M. V. B. Zanoni, “Evaluation of the parameters affecting the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH at Cu/Cu₂O electrode,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 9, n°. 11, pp. 5961–5973, 2014.
- [70] J. F. de Brito and M. V. B. Zanoni, “On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 318, pp. 264–271, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.033.
- [71] J. F. de Brito, F. F. Hudari, and M. V. B. Zanoni, “Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO₂/NsCuO electrode in the selective conversion of CO₂ to methanol at low bias potentials,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 24, n°. November 2017, pp. 81–88, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2017.12.008.
- [72] J. F. de Brito *et al.*, “Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films,” *Appl Catal B*, vol. 224, n°. September 2017, pp. 136–145, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.071.
- [73] L. D. M. Torquato *et al.*, “Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu₂O nanostructures anchored on TiO₂NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol,” *Appl Catal B*, vol. 261, n°. June 2019, p. 118221, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118221.
- [74] L. Yan, J. Bao, Y. Shao, and W. Wang, “An Electrochemical Hydrogen-Looping System for Low-Cost CO₂ Capture from Seawater,” *ACS Energy Lett*, vol. 7, n°. 6, pp. 1947–1952, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsenenergylett.2c00396.
- [75] K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, and Y. Einaga, “High-yield electrochemical production of formaldehyde from CO₂ and seawater,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, n°. 3, pp. 871–874, Jan. 2014, doi: 10.1002/anie.201308657.
- [76] M. Benedet *et al.*, “Advances in photo-assisted seawater splitting promoted by green iron oxide-carbon nitride photoelectrocatalysts,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 11, n°. 40, pp. 21595–21609, Sep. 2023, doi: 10.1039/d3ta04363k.
- [77] S. Ichikawa, “Photoelectrocatalytic Production Of Hydrogen From Natural Seawater Under Sunlight,” 1997.

- [78] Y. R. Lin, F. H. Ko, and Y. C. Chang, "Visible Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Generation from Seawater Using Ternary Indium Sulfide/Indium Oxide/Gold Nanocomposites Obtained via Microwave-Assisted Synthesis," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 7, n°. 14, pp. 16831–16841, Jul. 2024, doi: 10.1021/acsanm.4c02913.
- [79] Y. N. Kavil, Y. A. Shaban, R. K. Al Farawati, M. I. Orif, M. Zobidi, and S. U. M. Khan, "Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ Present in Seawater into Methanol over Cu/C-Co-Doped TiO₂ Nanocatalyst Under UV and Natural Sunlight," *Water Air Soil Pollut*, vol. 229, n°. 7, Jul. 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3881-3.
- [80] Y. Miao and M. Shao, "Photoelectrocatalysis for high-value-added chemicals production," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, n°. 3, pp. 595–610, Mar. 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63923-2.
- [81] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, "Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures," *Chemical Communications*, vol. 52, n°. 1, pp. 35–59, 2016, doi: 10.1039/c5cc07613g.
- [82] M. Ismael, "Ferrites as solar photocatalytic materials and their activities in solar energy conversion and environmental protection: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 219, n°. September 2020, p. 110786, 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110786.
- [83] Y. Qiu *et al.*, "Efficient CO₂ to CO conversion at moderate temperatures enabled by the cobalt and copper co-doped ferrite oxygen carrier," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 46, pp. 123–132, 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.10.025.
- [84] K. M. Rezaul Karim *et al.*, "Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Using CuFe₂O₄ Modified with Graphene Oxide under Visible Light Irradiation," *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, n°. 2, pp. 563–572, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b03569.
- [85] C. Van Stappen *et al.*, "The Spectroscopy of Nitrogenases," *Chem Rev*, vol. 120, n°. 12, pp. 5005–5081, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00650.
- [86] S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli, C. Mebrahtu, D. Su, and G. Centi, "Electrocatalytic Synthesis of Ammonia at Room Temperature and Atmospheric Pressure from Water and Nitrogen on a Carbon-Nanotube-Based Electrocatalyst," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, n°. 10, pp. 2699–2703, 2017, doi: 10.1002/anie.201609533.
- [87] J. H. Montoya, C. Tsai, A. Vojvodic, and J. K. Nørskov, "The challenge of electrochemical ammonia synthesis: A new perspective on the role of nitrogen scaling

- relations,” *ChemSusChem*, vol. 8, n°. 13, pp. 2180–2186, 2015, doi: 10.1002/cssc.201500322.
- [88] M. Ali *et al.*, “Nanostructured photoelectrochemical solar cell for nitrogen reduction using plasmon-enhanced black silicon,” *Nat Commun*, vol. 7, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1038/ncomms11335.
- [89] T. Wang *et al.*, “Bi₂WO₆ hollow microspheres with high specific surface area and oxygen vacancies for efficient photocatalysis N₂ fixation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 414, n°. October 2020, p. 128827, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128827.
- [90] X. Gao, Y. Shang, L. Liu, and F. Fu, “Chemisorption-enhanced photocatalytic nitrogen fixation via 2D ultrathin p–n heterojunction AgCl/ Δ -Bi₂O₃ nanosheets,” *J Catal*, vol. 371, pp. 71–80, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.01.002.
- [91] N. Cao and G. Zheng, “Aqueous electrocatalytic N₂ reduction under ambient conditions,” *Nano Res*, vol. 11, n°. 6, pp. 2992–3008, 2018, doi: 10.1007/s12274-018-1987-y.
- [92] V. Kordali, G. Kyriacou, and C. Lambrou, “Electrochemical synthesis of ammonia at atmospheric pressure and low temperature in a solid polymer electrolyte cell,” *Chemical Communications*, n°. 17, pp. 1673–1674, 2000, doi: 10.1039/b004885m.
- [93] S. J. Li, D. Bao, M. M. Shi, B. R. Wulan, J. M. Yan, and Q. Jiang, “Amorphizing of Au Nanoparticles by CeOx–RGO Hybrid Support towards Highly Efficient Electrocatalyst for N₂ Reduction under Ambient Conditions,” *Advanced Materials*, vol. 29, n°. 33, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1002/adma.201700001.
- [94] S. Sultana, L. Paramanik, S. Mansingh, and K. Parida, “Robust Photoelectrochemical Route for the Ambient Fixation of Dinitrogen into Ammonia over a Nanojunction Assembled from Ceria and an Iron Boride/Phosphide Cocatalyst,” *Inorg Chem*, vol. 61, n°. 1, pp. 131–140, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c02504.
- [95] X. Li, W. Fan, D. Xu, J. Ding, H. Bai, and W. Shi, “Boosted Photoelectrochemical N₂ Reduction over Mo₂C in Situ Coated with Graphitized Carbon,” *Langmuir*, vol. 36, n°. 48, pp. 14802–14810, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02770.
- [96] M. A. Mushtaq *et al.*, “Photoelectrochemical reduction of N₂ to NH₃ under ambient conditions through hierarchical MoSe₂@g-C₃N₄ heterojunctions,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, n°. 5, pp. 2742–2753, Feb. 2021, doi: 10.1039/d0ta10620h.
- [97] P. Li, Y. Liu, M. A. Mushtaq, and D. Yan, “Recent progress in ammonia synthesis based on photoelectrocatalysis,” Jun. 27, 2023, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d3qi00683b.

- [98] S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli, C. Mebrahtu, D. Su, and G. Centi, “Electrocatalytic Synthesis of Ammonia at Room Temperature and Atmospheric Pressure from Water and Nitrogen on a Carbon-Nanotube-Based Electrocatalyst,” *Angewandte Chemie*, vol. 129, no. 10, pp. 2743–2747, Mar. 2017, doi: 10.1002/ange.201609533.
- [99] A. Banerjee *et al.*, “Photochemical nitrogen conversion to ammonia in ambient conditions with femos-chalcogels,” *J Am Chem Soc*, vol. 137, n°. 5, pp. 2030–2034, Feb. 2015, doi: 10.1021/ja512491v.
- [100] Y. Yang *et al.*, “Highly enhanced stability and efficiency for atmospheric ammonia photocatalysis by hot electrons from a graphene composite catalyst with Al₂O₃,” *Carbon N Y*, vol. 124, pp. 72–78, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.014.
- [101] S. Hu, W. Zhang, J. Bai, G. Lu, L. Zhang, and G. Wu, “Construction of a 2D/2D g-C₃N₄/rGO hybrid heterojunction catalyst with outstanding charge separation ability and nitrogen photofixation performance via a surface protonation process,” *RSC Adv*, vol. 6, n°. 31, pp. 25695–25702, 2016, doi: 10.1039/c5ra28123g.
- [102] K. Malaie, Z. Heydari, and M. R. Ganjali, “Spinel nano-ferrites as low-cost (photo)electrocatalysts with unique electronic properties in solar energy conversion systems,” Jan. 19, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.009.
- [103] C. Ling, X. Niu, Q. Li, A. Du, and J. Wang, “Metal-Free Single Atom Catalyst for N₂ Fixation Driven by Visible Light,” *J Am Chem Soc*, vol. 140, n°. 43, pp. 14161–14168, Oct. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b07472.
- [104] M.-A. Légaré *et al.*, “Nitrogen fixation and reduction at boron.” [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>.
- [105] K. Ithisuphalap, H. Zhang, L. Guo, Q. Yang, H. Yang, and G. Wu, “Photocatalysis and Photoelectrocatalysis Methods of Nitrogen Reduction for Sustainable Ammonia Synthesis,” Jun. 01, 2019, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/smt.201800352.
- [106] K. Chen, X. Xu, Q. Mei, J. Huang, G. Yang, and Q. Wang, “Porous TiWO₃/SrWO₄ with high titanium molar ratio for efficient photoelectrocatalytic nitrogen reduction under mild conditions,” *Appl Catal B*, vol. 341, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123299.
- [107] N. Wang *et al.*, “Impacts of nitrogen (N), phosphorus (P), and potassium (K) fertilizers on maize yields, nutrient use efficiency, and soil nutrient balance: Insights from a long-term diverse NPK omission experiment in the North China Plain,” *Field Crops Res*, vol. 318, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.fcr.2024.109616.
- [108] C. Guo, J. Ran, A. Vasileff, and S. Z. Qiao, “Rational design of electrocatalysts and photo(electro)catalysts for nitrogen reduction to ammonia (NH₃) under ambient

- conditions,” *Energy Environ Sci*, vol. 11, n°. 1, pp. 45–56, 2018, doi: 10.1039/c7ee02220d.
- [109] K. Li *et al.*, “Nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions using hydrochar prepared from cigarette filters as catalyst,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, n°. 41, pp. 20875–20882, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.203.
- [110] C. Chen *et al.*, “Coupling N₂ and CO₂ in H₂O to synthesize urea under ambient conditions,” *Nat Chem*, vol. 12, n°. 8, pp. 717–724, 2020, doi: 10.1038/s41557-020-0481-9.
- [111] M. Alfian and W. W. Purwanto, “Multi-objective optimization of green urea production,” *Energy Sci Eng*, vol. 7, n°. 2, pp. 292–304, 2019, doi: 10.1002/ese3.281.
- [112] S. Zhang *et al.*, “Sub-3 nm Ultrafine Cu₂O for Visible Light Driven Nitrogen Fixation,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, n°. 5, pp. 2554–2560, Feb. 2021, doi: 10.1002/anie.202013594.
- [113] G. Duan *et al.*, “Advances in electrocatalytic ammonia synthesis under mild conditions,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 81, p. 100860, 2020, doi: 10.1016/j.pecs.2020.100860.
- [114] G. F. Chen *et al.*, “Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper–molecular solid catalyst,” *Nat Energy*, vol. 5, n°. 8, pp. 605–613, 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0654-1.
- [115] B. Srinivas, V. D. Kumari, G. Sadanandam, C. Hymavathi, M. Subrahmanyam, and B. R. de, “Photocatalytic synthesis of urea from in situ generated ammonia and carbon dioxide,” *Photochem Photobiol*, vol. 88, n°. 2, pp. 233–241, 2012, doi: 10.1111/j.1751-1097.2011.01037.x.
- [116] D. G. Shchukin and H. Möhwald, “Urea photosynthesis inside polyelectrolyte capsules: Effect of confined media,” *Langmuir*, vol. 21, n°. 12, pp. 5582–5587, 2005, doi: 10.1021/la050429+.
- [117] N. Meng, Y. Huang, Y. Liu, Y. Yu, and B. Zhang, “Electrosynthesis of urea from nitrite and CO₂ over oxygen vacancy-rich ZnO porous nanosheets,” *Cell Rep Phys Sci*, vol. 2, n°. 3, p. 100378, 2021, doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100378.
- [118] D. Saravanakumar, J. Song, S. Lee, N. H. Hur, and W. Shin, “Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide and Nitrate Ions to Urea by a Titania–Nafion Composite Electrode,” *ChemSusChem*, vol. 10, n°. 20, pp. 3999–4003, 2017, doi: 10.1002/cssc.201701448.

- [119] Y. Feng *et al.*, “Te-Doped Pd Nanocrystal for Electrochemical Urea Production by Efficiently Coupling Carbon Dioxide Reduction with Nitrite Reduction,” *Nano Lett*, vol. 20, n°. 11, pp. 8282–8289, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c03400.
- [120] J. Yuan, X. Yi, Y. Tang, M. Liu, and C. Liu, “Efficient Photocatalytic Nitrogen Fixation: Enhanced Polarization, Activation, and Cleavage by Asymmetrical Electron Donation to $\text{N}\equiv\text{N}$ Bond,” *Adv Funct Mater*, vol. 30, n°. 4, Jan. 2020, doi: 10.1002/adfm.201906983.
- [121] L. Chen *et al.*, “Efficient sunlight promoted nitrogen fixation from air under room temperature and ambient pressure via Ti/Mo composites,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 451, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.138592.
- [122] J. Deng, J. A. Iñiguez, and C. Liu, “Electrocatalytic Nitrogen Reduction at Low Temperature,” May 16, 2018, *Cell Press*. doi: 10.1016/j.joule.2018.04.014.
- [123] C. J. M. Van Der Ham, M. T. M. Koper, and D. G. H. Hetterscheid, “Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer,” Aug. 07, 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cs00085d.
- [124] O. Einsle and D. C. Rees, “Structural Enzymology of Nitrogenase Enzymes,” Jun. 24, 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00067.
- [125] J. Humphreys, R. Lan, and S. Tao, “Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process,” Jan. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aesr.202000043.
- [126] Y. Ren, C. Yu, X. Tan, H. Huang, Q. Wei, and J. Qiu, “Strategies to suppress hydrogen evolution for highly selective electrocatalytic nitrogen reduction: Challenges and perspectives,” Mar. 01, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ee03596c.
- [127] C. Sun, Z. Shao, Y. Hu, Y. Peng, and Q. Xie, “Photoelectrocatalysis Synthesis of Ammonia Based on a Ni-Doped MoS_2/Si Nanowires Photocathode and Porous Water with High N_2 Solubility,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 15, n°. 19, pp. 23085–23092, May 2023, doi: 10.1021/acsami.3c01304.
- [128] Y. Wen *et al.*, “Mesoporous MnO_2 nanosheets for efficient electrocatalytic nitrogen reduction via high spin polarization induced by oxygen vacancy,” *Nano Res*, vol. 16, n°. 4, pp. 4664–4670, Apr. 2023, doi: 10.1007/s12274-022-5117-5.
- [129] Y. Liu *et al.*, “Enhanced N_2 Electroreduction over LaCoO_3 by Introducing Oxygen Vacancies,” *ACS Catal*, vol. 10, n°. 2, pp. 1077–1085, Jan. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b03864.

- [130] N. Zhang *et al.*, “Refining Defect States in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ by Mo Doping: A Strategy for Tuning N_2 Activation towards Solar-Driven Nitrogen Fixation,” *J Am Chem Soc*, vol. 140, n°. 30, pp. 9434–9443, Aug. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b02076.
- [131] K. Li, W. Cai, Z. Zhang, H. Xie, Q. Zhong, and H. Qu, “Boron doped C_3N_5 for photocatalytic nitrogen fixation to ammonia: The key role of boron in nitrogen activation and mechanism,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, May 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135017.
- [132] S. Bian, M. Wen, J. Wang, N. Yang, P. K. Chu, and X. F. Yu, “Edge-Rich Black Phosphorus for Photocatalytic Nitrogen Fixation,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 11, n°. 3, pp. 1052–1058, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.9b03507.
- [133] L. Li, Y. Wang, S. Vanka, X. Mu, Z. Mi, and C. J. Li, “Nitrogen Photofixation over III-Nitride Nanowires Assisted by Ruthenium Clusters of Low Atomicity,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, n°. 30, pp. 8701–8705, Jul. 2017, doi: 10.1002/anie.201703301.
- [134] M. A. Mushtaq *et al.*, “3D interconnected porous Mo-doped $\text{WO}_3@\text{CdS}$ hierarchical hollow heterostructures for efficient photoelectrochemical nitrogen reduction to ammonia,” *Appl Catal B*, vol. 317, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121711.
- [135] S. Lin *et al.*, “Constructing the $\text{Vo-TiO}_2/\text{Ag/TiO}_2$ Heterojunction for Efficient Photoelectrochemical Nitrogen Reduction to Ammonia,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, n°. 3, pp. 1345–1354, Jan. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08279.
- [136] S. Zhao, X. Lu, L. Wang, J. Gale, and R. Amal, “Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrocatalytic Reduction of Nitrogen for Synthesis of Ammonia at Ambient Conditions,” Mar. 27, 2019, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201805367.
- [137] C. Cui, H. Zhang, R. Cheng, B. Huang, and Z. Luo, “On the Nature of Three-Atom Metal Cluster Catalysis for N_2 Reduction to Ammonia,” *ACS Catal*, vol. 12, n°. 24, pp. 14964–14975, Dec. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c04146.
- [138] N. Zhang, L. Ma, L. Huang, H. Zhu, and R. Jiang, “First-Principles Study of Stability and N_2 Activation on the Octahedron RuRh Clusters,” *Catalysts*, vol. 12, n°. 8, Aug. 2022, doi: 10.3390/catal12080881.
- [139] G. Zhang *et al.*, “Triggering surface oxygen vacancies on atomic layered molybdenum dioxide for a low energy consumption path toward nitrogen fixation,” *Nano Energy*, vol. 59, pp. 10–16, May 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.02.028.

- [140] C. Chen *et al.*, “Coupling N_2 and CO_2 in H_2O to synthesize urea under ambient conditions,” *Nat Chem*, vol. 12, n°. 8, pp. 717–724, Aug. 2020, doi: 10.1038/s41557-020-0481-9.
- [141] M. I. Díez-García, T. Lana-Villarreal, and R. Gómez, “Study of Copper Ferrite as a Novel Photocathode for Water Reduction: Improving Its Photoactivity by Electrochemical Pretreatment,” *ChemSusChem*, vol. 9, n°. 12, pp. 1504–1512, Jun. 2016, doi: 10.1002/cssc.201600023.
- [142] M. Zhu, D. Meng, C. Wang, and G. Diao, “Facile fabrication of hierarchically porous CuFe_2O_4 nanospheres with enhanced capacitance property,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, n°. 13, pp. 6030–6037, Jul. 2013, doi: 10.1021/am4007353.
- [143] A. M. Hasan, A. Al-Keisy, and Z. T. Khodair, “Investigation of p-type spinel structure as photocathode thin films under neutral pH condition,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, n°. 87, pp. 33937–33947, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.195.
- [144] M. Khatamian, M. Malekani, M. Fazayeli, and A. Yavari, “Improvement of photocatalytic ammonia production of cobalt ferrite nanoparticles utilizing microporous ZSM-5 type ferrisilicate zeolite,” *Sci Rep*, vol. 14, n°. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-71016-y.
- [145] X. Rong *et al.*, “ N_2 photofixation by Z-scheme single-layer $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ for cleaner ammonia production,” *Mater Res Bull*, vol. 127, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110853.
- [146] Y. Qiu *et al.*, “Efficient CO_2 to CO conversion at moderate temperatures enabled by the cobalt and copper co-doped ferrite oxygen carrier,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 46, pp. 123–132, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.10.025.
- [147] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, A. T. Cooper, and R. Wu, “ CuFe_2O_4 /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration,” *Chemosphere*, vol. 68, n°. 6, pp. 1058–1066, 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.081.
- [148] M. Hassan, G. A. Ashraf, B. Zhang, Y. He, G. Shen, and S. Hu, “Energy-efficient degradation of antibiotics in microbial electro-Fenton system catalysed by M-type strontium hexaferrite nanoparticles,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, n°. May 2019, p. 122483, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122483.
- [149] E. H. M. Sakho, S. Thomas, N. Kalarikkal, and O. S. Oluwafemi, “Dielectric and dye adsorption properties of luminescent-superparamagnetic MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}$)/reduced

- graphene oxide composites,” *Ceram Int*, vol. 44, n°. 4, pp. 3904–3914, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.181.
- [150] Y. Yao, Y. Cai, F. Lu, F. Wei, X. Wang, and S. Wang, “Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants,” *J Hazard Mater*, vol. 270, pp. 61–70, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.027.
- [151] S. Chowdhury and R. Balasubramanian, “Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 204, pp. 35–56, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2013.12.005.
- [152] S. Guo, N. Yuan, G. Zhang, and J. C. Yu, “Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 238, pp. 62–68, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.02.033.
- [153] R. Leary and A. Westwood, “Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis,” *Carbon N Y*, vol. 49, n°. 3, pp. 741–772, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.10.010.
- [154] Y. Fu, P. Xiong, H. Chen, X. Sun, and X. Wang, “High photocatalytic activity of magnetically separable manganese ferrite - Graphene heteroarchitectures,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, n°. 2, pp. 725–731, 2012, doi: 10.1021/ie2026212.
- [155] O. P. Bajpai, S. Mandal, R. Ananthakrishnan, P. Mandal, D. Khastgir, and S. Chattopadhyay, “Structural features, magnetic properties and photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles grafted on graphene nanosheets,” *New Journal of Chemistry*, vol. 42, n°. 13, pp. 10712–10723, 2018, doi: 10.1039/c8nj02030b.
- [156] L. Niu, L. An, X. Wang, and Z. Sun, “Effect on electrochemical reduction of nitrogen to ammonia under ambient conditions: Challenges and opportunities for chemical fuels,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 61, pp. 304–318, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.01.018.
- [157] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J Am Chem Soc*, vol. 80, n°. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [158] L. Shahriary and A. a. Athawale, “Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach,” *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, vol. 02, n°. 01, pp. 58–63, 2014.
- [159] J. N. Coleman, “Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene,” *Adv Funct Mater*, vol. 19, n°. 23, pp. 3680–3695, 2009, doi: 10.1002/adfm.200901640.

- [160] C. Backes *et al.*, “Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, n°. 1, pp. 243–255, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03335.
- [161] V. Štengl, J. Henych, J. Bludská, P. Ecorchard, and M. Kormunda, “A green method of graphene preparation in an alkaline environment,” *Ultrason Sonochem*, vol. 24, pp. 65–71, 2015, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.11.010.
- [162] A. P. Godoy *et al.*, “Ultrasound exfoliation of graphite in biphasic liquid systems containing ionic liquids: A study on the conditions for obtaining large few-layers graphene,” *Ultrason Sonochem*, vol. 55, n°. December 2018, pp. 279–288, 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.01.016.
- [163] D. Tasis, K. Papagelis, P. Spiliopoulos, and C. Galiotis, “Efficient exfoliation of graphene sheets in binary solvents,” *Mater Lett*, vol. 94, pp. 47–50, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2012.12.027.
- [164] S. Castarlenas, C. Rubio, Á. Mayoral, C. Téllez, and J. Coronas, “Few-layer graphene by assisted-exfoliation of graphite with layered silicate,” *Carbon N Y*, vol. 73, pp. 99–105, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.044.
- [165] A. O’Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, and J. N. Coleman, “Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 13, pp. 5422–5428, 2011, doi: 10.1021/jp110942e.
- [166] F. S. A. Khan *et al.*, “Magnetic nanoparticles incorporation into different substrates for dyes and heavy metals removal - A Review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, n°. 35, pp. 43526–43541, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-10482-z.
- [167] L. P. C. Romão, G. R. Castro, A. H. Rosa, J. C. Rocha, P. M. Padilha, and H. C. Silva, “Tangential-flow Ultrafiltration: A versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 375, n°. 8, pp. 1097–1100, 2003, doi: 10.1007/s00216-002-1728-6.
- [168] G. da Costa Cunha, L. P. C. Romão, and Z. S. Macedo, “Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances,” *Powder Technol*, vol. 254, pp. 344–351, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.01.008.
- [169] D. R. S. Cruz *et al.*, “Chemosphere Magnetic nanostructured material as heterogeneous catalyst for degradation of AB210 dye in tannery wastewater by electro-Fenton process,” vol. 280, n°. January, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130675.

- [170] C. A. dos Santos *et al.*, “Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11913-7.
- [171] C. A. dos Santos *et al.*, “Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, n°. 19, pp. 23929–23945, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11913-7.
- [172] D. R. S. Cruz, B. T. J. Santos, G. C. Cunha, and L. P. C. Romão, “Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions,” *J Hazard Mater*, vol. 334, pp. 76–85, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.062.
- [173] C. C. G. Silva, L. D. de M. Torquato, B. C. de Araújo, H. D. R. Mantilla, M. V. B. Zanoni, and S. S. Garrido, “Assessment of WO₃ electrode modified with intact chloroplasts as a novel biohybrid platform for photocurrent improvement,” *Bioelectrochemistry*, vol. 147, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.bioelechem.2022.108177.
- [174] K. Irikura, J. A. L. Perini, J. B. S. Flor, R. C. G. Frem, and M. V. B. Zanoni, “Direct synthesis of Ru₃(BTC)₂metal-organic framework on a Ti/TiO₂NT platform for improved performance in the photoelectroreduction of CO₂,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 43, n°. August 2020, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101364.
- [175] J. F. de Brito, M. B. Costa, K. Rajeshwar, and L. H. Mascaro, “Ammonia production from nitrogen under simulated solar irradiation, low overpotential, and mild conditions,” *Electrochim Acta*, vol. 421, n°. March, p. 140475, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140475.
- [176] G. Kresse and J. Furthmüller B’, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” 1996.
- [177] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” 1999.
- [178] D. T. González, A. Marí, J. A. Baeza, L. Calvo, and M. A. Gilarranz, “Enhancement of activity and selectivity to nitrogen in catalytic nitrate reduction by use of conductive carbon catalytic supports and control of hydrogen mass transfer regime,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, n°. 6, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106419.
- [179] H. Yagi and F. Yoshida, “Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds,” Elsevier, 1940. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

- [180] K. Miyabe and R. Isogai, "Estimation of molecular diffusivity in liquid phase systems by the Wilke-Chang equation," *J Chromatogr A*, vol. 1218, n°. 38, pp. 6639–6645, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.07.018.
- [181] JR. 1952 W. E. Ranz and W. R. Marshall, "Evaporation From Drops".
- [182] Lee reference: H.H. Lee, "Sponsor Org, Butterworth Publishers (1984).".
- [183] B. P. Chaplin, E. Roundy, K. A. Guy, J. R. Shapley, and C. I. Werth, "Effects of natural water ions and humic acid on catalytic nitrate reduction kinetics using an alumina supported Pd-Cu catalyst," *Environ Sci Technol*, vol. 40, n°. 9, pp. 3075–3081, May 2006, doi: 10.1021/es0525298.
- [184] Clécia Andrade dos Santos; João Angelo Lima Perini; Kallyni Irikura; Luciane Pimenta Cruz Romão e Maria V. Boldrin Zanoni, "High efficiency of graphene/CoFe₂O₄ nanomaterial in the photocatalytic conversion of CO₂ dissolved in water under solar irradiation simulator," *J Mater Sci*, vol. 59, pp. 1364–1379, 2024.
- [185] F. da C. Romeiro, J. A. L. Perini, M. V. B. Zanoni, and M. O. Orlandi, "g-C₃N₄/Sn₃O₄ photoanode for H₂ production: A promising photoelectrocatalyst for renewable energy generation," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 450, May 2024, doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.115438.
- [186] G. Qing *et al.*, "Recent Advances and Challenges of Electrocatalytic N₂ Reduction to Ammonia," Jun. 24, 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00659.
- [187] M. Qiu *et al.*, "Boosting Electrocatalytic Urea Production via Promoting Asymmetric C-N Coupling," *CCS Chemistry*, vol. 5, n°. 11, pp. 2617–2627, Oct. 2023, doi: 10.31635/ccschem.023.202202408.
- [188] Y. Fu, H. Chen, X. Sun, and X. Wang, "Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis," *Appl Catal B*, vol. 111–112, pp. 280–287, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.10.009.
- [189] S. Chella *et al.*, "Applied Surface Science Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄ -graphene composite - Investigation of its adsorption and antimicrobial properties," *Appl Surf Sci*, vol. 327, pp. 27–36, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.096.
- [190] H. Zhang, L. Liu, X. Zhang, S. Zhang, and F. Meng, "Microwave-assisted solvothermal synthesis of shape-controlled CoFe₂O₄ nanoparticles for acetone sensor," *J Alloys Compd*, vol. 788, pp. 1103–1112, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.009.

- [191] M. Saha, S. Mukherjee, and S. Kumar, “RSC Advances Albumin matrix assisted wet chemical synthesis of ferrites for visible light driven degradation of methylene blue by hydrogen peroxide,” pp. 58125–58136, 2016, doi: 10.1039/c6ra04825k.
- [192] F. Jelokhani, S. Sheibani, and A. Ataie, “Adsorption and photocatalytic characteristics of cobalt ferrite-reduced graphene oxide and cobalt ferrite-carbon nanotube nanocomposites,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 403, n^o. July, p. 112867, 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112867.
- [193] S. Chella *et al.*, “Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄-graphene composite-Investigation of its adsorption and antimicrobial properties,” *Appl Surf Sci*, vol. 327, pp. 27–36, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.096.
- [194] C. M. Magdalane, G. M. A. Priyadharsini, K. Kaviyarasu, A. I. Jothi, and G. G. Simiyon, “Synthesis and characterization of TiO₂ doped cobalt ferrite nanoparticles via microwave method: Investigation of photocatalytic performance of congo red degradation dye,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, n^o. August 2020, p. 101296, 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101296.
- [195] R. Behura, R. Sakthivel, and N. Das, “Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles from waste iron ore tailings and spent lithium ion batteries for photo / sono-catalytic degradation of Congo red,” *Powder Technol*, vol. 386, pp. 519–527, 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2021.03.066.
- [196] L. Niu, L. An, X. Wang, and Z. Sun, “Effect on electrochemical reduction of nitrogen to ammonia under ambient conditions : Challenges and opportunities for chemical fuels,” vol. 61, pp. 304–318, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.01.018.
- [197] J. Low, J. Yu, and W. Ho, “Graphene-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuel,” 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01610.
- [198] G. da Costa Cunha, L. P. C. Romão, and Z. S. Macedo, “Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances,” *Powder Technol*, vol. 254, pp. 344–351, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.01.008.
- [199] P. Liu, X. Peng, Y.-L. Men, and Y.-X. Pan, “Recent progresses on improving CO₂ adsorption and proton production for enhancing efficiency of photocatalytic CO₂ reduction by H₂O,” *Green Chemical Engineering*, vol. 1, n^o. 1, pp. 33–39, 2020, doi: 10.1016/j.gce.2020.09.003.
- [200] S. Zhu *et al.*, “Applied Catalysis B : Environmental Cooperation between inside and outside of TiO₂: Lattice Cu⁺ accelerates carrier migration to the surface of metal copper

- for photocatalytic CO₂ reduction,” *Appl Catal B*, vol. 264, n°. October 2019, p. 118515, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118515.
- [201] M. Tahir and N. S. Amin, “Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels,” *Energy Convers Manag*, vol. 76, pp. 194–214, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.07.046.
- [202] Y. Pan, H. Cong, Y. Men, S. Xin, Z. Sun, and C. Liu, “Peptide Self-Assembled Bio film with Unique Electron Transfer Flexibility for Highly Efficient Visible-Light-Driven,” n°. 11, pp. 11258–11265, 2015.
- [203] L. Zhang, N. Li, H. Jiu, G. Qi, and Y. Huang, “ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂,” *Ceram Int*, vol. 41, n°. 5, pp. 6256–6262, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.044.
- [204] L. Zhang, N. Li, H. Jiu, G. Qi, and Y. Huang, “ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂,” vol. 41, pp. 6256–6262, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.044.
- [205] L. Yu, J. Chen, Z. Liang, W. Xu, L. Chen, and D. Ye, “Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst,” *Sep Purif Technol*, vol. 171, pp. 80–87, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.07.020.
- [206] R. Zhang, F. Ning, S. Xu, L. Zhou, M. Shao, and M. Wei, “Oxygen vacancy engineering of WO₃ toward largely enhanced photoelectrochemical water splitting,” *Electrochim Acta*, vol. 274, pp. 217–223, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.109.
- [207] F. Zhan *et al.*, “Efficient solar water oxidation by WO₃ plate arrays film decorated with CoOx electrocatalyst,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, n°. 28, pp. 11925–11932, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.036.
- [208] R. Solarska, A. Królikowska, and J. Augustyński, “Silver Nanoparticle Induced Photocurrent Enhancement at WO₃ Photoanodes,” *Angewandte Chemie*, vol. 122, n°. 43, pp. 8152–8155, Oct. 2010, doi: 10.1002/ange.201002173.
- [209] M. Karimi-Nazarabad and E. K. Goharshadi, “Highly efficient photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of solar light driven WO₃/g-C₃N₄ nanocomposite,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, pp. 484–493, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.11.005.
- [210] S. Qin, F. Xin, Y. Liu, X. Yin, and W. Ma, “Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 356, n°. 1, pp. 257–261, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.12.034.

- [211] T. T. Guaraldo, J. F. De Brito, D. Wood, and M. V. B. Zanoni, "A New Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion," *Electrochim Acta*, vol. 185, pp. 117–124, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.077.
- [212] S. Nitopi *et al.*, "Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte," Jun. 26, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00705.
- [213] P. Li *et al.*, "Wedged N-doped CuO with more negative conductive band and lower overpotential for high efficiency photoelectric converting CO₂ to methanol," *Appl Catal B*, vol. 156–157, pp. 134–140, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.011.
- [214] G. Ghadimkhani, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, C. Janakyab, and K. Rajeshwar, "Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu₂O semiconductor nanorod arrays," *Chemical Communications*, vol. 49, n^o. 13, pp. 1297–1299, Jan. 2013, doi: 10.1039/c2cc38068d.
- [215] A. E. Nogueira, J. A. Oliveira, G. T. S. T. da Silva, and C. Ribeiro, "Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process," *Sci Rep*, vol. 9, n^o. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-018-36683-8.
- [216] S. Fukuzumi, Y. M. Lee, and W. Nam, "Fuel Production from Seawater and Fuel Cells Using Seawater," Nov. 23, 2017, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/cssc.201701381.
- [217] Y. Liu, C. Gao, L. Liu, and H. Wang, "T-mode adsorption and photoelectrocatalysis degradation for acyclovir on CuMn₂O₄@WO₃/g-C₃N₄ electrode," *Chemical Engineering Journal*, vol. 464, May 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142577.
- [218] S. M. Albukhari and A. A. Ismail, "Construction of cobalt ferrite nanoparticles anchored on mesoporous WO₃ for accelerated photoreduction of Cr(VI)," *J Alloys Compd*, vol. 967, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171788.
- [219] R. M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-granados, M. J. Muñoz-Portero, and J. García-Antón, "Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO₃ nanosheets," *Chemical Engineering Journal*, vol. 350, pp. 1114–1124, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.015.
- [220] A. Aslam, M. Z. Abid, K. Rafiq, A. Rauf, and E. Hussain, "Tunable sulphur doping on CuFe₂O₄ nanostructures for the selective elimination of organic dyes from water," *Sci Rep*, vol. 13, n^o. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33185-0.
- [221] T. Jiang, L. Cheng, Y. Han, J. Feng, and J. Zhang, "One-pot hydrothermal synthesis of Bi₂O₃-WO₃ p-n heterojunction film for photoelectrocatalytic degradation of

- norfloxacin,” *Sep Purif Technol*, vol. 238, May 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116428.
- [222] Y. Liu, K. Ai, and L. Lu, “Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields,” May 14, 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr400407a.
- [223] M. B. Tahir, “Microbial photoelectrochemical cell for improved hydrogen evolution using nickel ferrite incorporated WO₃ under visible light irradiation,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n^o. 32, pp. 17316–17322, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.067.
- [224] K. H. Ng, L. J. Minggu, W. F. Mark-Lee, K. Arifin, M. H. H. Jumali, and M. B. Kassim, “A new method for the fabrication of a bilayer WO₃/Fe₂O₃ photoelectrode for enhanced photoelectrochemical performance,” *Mater Res Bull*, vol. 98, pp. 47–52, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.04.019.
- [225] J. F. de Brito *et al.*, “CO₂ Reduction of Hybrid Cu₂O–Cu/Gas Diffusion Layer Electrodes and their Integration in a Cu-based Photoelectrocatalytic Cell,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 18, pp. 4274–4284, Sep. 2019, doi: 10.1002/cssc.201901352.
- [226] L. D. M. Torquato *et al.*, “Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu₂O nanostructures anchored on TiO₂NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol,” *Appl Catal B*, vol. 261, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118221.
- [227] J. Georgieva, E. Valova, S. Armyanov, N. Philippidis, I. Poullos, and S. Sotiropoulos, “Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes,” Apr. 15, 2012. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.069.
- [228] C. W. Lai, “Photocatalysis and photoelectrochemical properties of tungsten trioxide nanostructured films,” *The Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/843587.
- [229] J. Zhu *et al.*, “Enhancing photocathodic protection of Q235 carbon steel by co-sensitizing TiO₂ nanotubes with CdIn₂S₄ nanogranules and WO₃ nanoplates,” *J Alloys Compd*, vol. 976, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.173184.
- [230] C. Du, X. Wang, W. Chen, S. Feng, J. Wen, and Y. A. Wu, “CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis,” Jun. 01, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mtadv.2020.100071.

- [231] T. Wang, M. Xia, and X. Kong, “The pros and cons of polydopamine-sensitized titanium oxide for the photoreduction of CO₂,” *Catalysts*, vol. 8, n°. 5, May 2018, doi: 10.3390/catal8050215.
- [232] S. Bai, M. Song, T. Ma, F. Wang, Y. Liu, and L. Guo, “On factors of ions in seawater for CO₂ reduction,” *Appl Catal B*, vol. 323, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122166.
- [233] L. Liu, S. Wang, H. Huang, Y. Zhang, and T. Ma, “Surface sites engineering on semiconductors to boost photocatalytic CO₂ reduction,” Sep. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104959.
- [234] G. G. Bessegato, T. T. Guaraldo, J. F. de Brito, M. F. Brugnera, and M. V. B. Zanoni, “Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications,” Sep. 27, 2015, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s12678-015-0259-9.
- [235] G. G. Bessegato, T. T. Guaraldo, J. F. de Brito, M. F. Brugnera, and M. V. B. Zanoni, “Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications,” Sep. 27, 2015, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s12678-015-0259-9.
- [236] J. Wang, Y. Wei, B. Yang, B. Wang, J. Chen, and H. Jing, “In situ grown heterojunction of Bi₂WO₆/BiOCl for efficient photoelectrocatalytic CO₂ reduction,” *J Catal*, vol. 377, pp. 209–217, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.06.007.
- [237] J. F. de Brito, G. G. Bessegato, J. A. L. Perini, L. D. de M. Torquato, and M. V. B. Zanoni, “Advances in photoelectroreduction of CO₂ to hydrocarbons fuels: Contributions of functional materials,” Jan. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jcou.2021.101810.
- [238] J. A. L. Perini, L. D. M. Torquato, K. Irikura, and M. V. B. Zanoni, “Ag/polydopamine-modified Ti/TiO₂ nanotube arrays: A platform for enhanced CO₂ photoelectroreduction to methanol,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 34, pp. 596–605, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.08.006.
- [239] J. A. L. Perini, L. D. M. Torquato, K. Irikura, and M. V. B. Zanoni, “Ag/polydopamine-modified Ti/TiO₂ nanotube arrays: A platform for enhanced CO₂ photoelectroreduction to methanol,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 34, pp. 596–605, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.08.006.

- [240] S. Y. Noh *et al.*, “Branched TiO₂/Si nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting,” *Nano Energy*, vol. 2, n°. 3, pp. 351–360, May 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.10.010.
- [241] J. N. Hausmann, R. Schlögl, P. W. Menezes, and M. Driess, “Is direct seawater splitting economically meaningful?,” *Energy Environ Sci*, vol. 14, n°. 7, pp. 3679–3685, Jul. 2021, doi: 10.1039/d0ee03659e.
- [242] M. M. Sartin *et al.*, “Effect of Particle Shape and Electrolyte Cation on CO Adsorption to Copper Oxide Nanoparticle Electrocatalysts,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n°. 46, pp. 26489–26498, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08541.
- [243] M. Dunwell *et al.*, “The Central Role of Bicarbonate in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Gold,” *J Am Chem Soc*, vol. 139, n°. 10, pp. 3774–3783, Mar. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b13287.
- [244] S. Kim, G. hee Moon, G. Kim, U. Kang, H. Park, and W. Choi, “TiO₂ complexed with dopamine-derived polymers and the visible light photocatalytic activities for water pollutants,” *J Catal*, vol. 346, pp. 92–100, 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2016.11.027.
- [245] M. Liu *et al.*, “One-step chemical exfoliation of graphite to ~100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 355, pp. 181–185, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.146.
- [246] K. L. S. Castro *et al.*, “Calcium incorporation in graphene oxide particles: A morphological, chemical, electrical, and thermal study,” *Thin Solid Films*, vol. 610, pp. 10–18, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.04.042.
- [247] A. Miri, M. Sarani, A. Najafidoust, M. Mehrabani, F. A. Zadeh, and R. S. Varma, “Photocatalytic performance and cytotoxic activity of green-synthesized cobalt ferrite nanoparticles,” *Mater Res Bull*, vol. 149, no. December 2021, p. 111706, 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111706.
- [248] P. A. Vinosha, B. Xavier, D. Anceila, and S. J. Das, “Nanocrystalline ferrite (MFe₂O₄, M=Ni, Cu, Mn and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Co-precipitation technique,” *Optik (Stuttg)*, vol. 157, pp. 441–448, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.016.
- [249] S. S. Nanda, M. J. Kim, K. S. Yeom, S. S. A. An, H. Ju, and D. K. Yi, “Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 125–131, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2016.02.024.

- [250] G. Dovbeshko *et al.*, “Raman modes and mapping of graphene nanoparticles on Si and photonic crystal substrates,” *Optical Materials: X*, vol. 15, no. June, p. 100163, 2022, doi: 10.1016/j.omx.2022.100163.
- [251] M. Almokhtar, H. Fares, K. Inoue, and K. Matsumoto, “Graphene on single Ag nanoparticles for nanoscale and quantum applications,” *Appl Surf Sci*, vol. 541, n°. November 2020, p. 148390, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148390.
- [252] W. Wu *et al.*, “Fast chemical exfoliation of graphite to few-layer graphene with high quality and large size via a two-step microwave-assisted process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, n°. August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122592.
- [253] H. Chen, W. Du, J. Liu, L. Qu, and C. Li, “Efficient room-temperature production of high-quality graphene by introducing removable oxygen functional groups to the precursor,” *Chem Sci*, vol. 10, n°. 4, pp. 1244–1253, 2019, doi: 10.1039/c8sc03695k.
- [254] U. Mogera and G. U. Kulkarni, “A new twist in graphene research: Twisted graphene,” *Carbon N Y*, vol. 156, pp. 470–487, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.09.053.
- [255] U. Mogera, S. Walia, B. Bannur, M. Gedda, and G. U. Kulkarni, “Intrinsic Nature of Graphene Revealed in Temperature-Dependent Transport of Twisted Multilayer Graphene,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n°. 25, pp. 13938–13943, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04068.
- [256] J. F. de Brito, M. B. Costa, K. Rajeshwar, and L. H. Mascaro, “Ammonia production from nitrogen under simulated solar irradiation, low overpotential, and mild conditions,” *Electrochim Acta*, vol. 421, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140475.
- [257] P. Joshi, T. Okada, K. Miyabayashi, and M. Miyake, “Evaluation of Alkylamine Modified Pt Nanoparticles as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst for Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Anal Chem*, vol. 90, n°. 10, pp. 6116–6123, May 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b00247.
- [258] V. Vivier and M. E. Orazem, “Impedance Analysis of Electrochemical Systems,” Jun. 22, 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00876.
- [259] F. R. Costa, D. V. Franco, and L. M. Da Silva, “Electrochemical impedance spectroscopy study of the oxygen evolution reaction on a gas-evolving anode composed of lead dioxide microfibers,” *Electrochim Acta*, vol. 90, pp. 332–343, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.043.
- [260] J. P. A. Santos *et al.*, “Boosting energy-storage capability in carbon-based supercapacitors using low-temperature water-in-salt electrolytes,” Jul. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2022.02.055.

- [261] X. Chen, Y. Wang, and X. Meng, "Fabrication of NiS_x/MoS₂ interface for accelerated charge transfer with greatly improved electrocatalytic activity in nitrogen reduction to produce ammonia," *Chemical Engineering Journal*, vol. 479, n°. October 2023, p. 147701, 2024, doi: 10.1016/j.cej.2023.147701.
- [262] Y. Fu *et al.*, "Dual-metal-driven Selective Pathway of Nitrogen Reduction in Orderly Atomic-hybridized Re₂MnS₆ Ultrathin Nanosheets," *Nano Lett*, vol. 20, n°. 7, pp. 4960–4967, 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c01037.
- [263] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 1944.
- [264] O. van der Heijden, S. Park, R. E. Vos, J. J. J. Eggebeen, and M. T. M. Koper, "Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions," 2024, doi: 10.1021/acsenerylett.4c00266.
- [265] A. P. Murthy, J. Theerthagiri, and J. Madhavan, "Insights on Tafel Constant in the Analysis of Hydrogen Evolution Reaction," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n°. 42, pp. 23943–23949, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b07763.
- [266] S. Fletcher, "Tafel slopes from first principles," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, n°. 4, pp. 537–549, 2009, doi: 10.1007/s10008-008-0670-8.
- [267] B. M. Lindley, A. M. Appel, K. Krogh-Jespersen, J. M. Mayer, and A. J. M. Miller, "Evaluating the Thermodynamics of Electrocatalytic N₂ Reduction in Acetonitrile," *ACS Energy Lett*, pp. 698–704, 2016, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00319.
- [268] B. Izelaar *et al.*, "Revisiting the Electrochemical Nitrogen Reduction on Molybdenum and Iron Carbides: Promising Catalysts or False Positives?," *ACS Catal*, vol. 13, n°. 3, pp. 1649–1661, 2023, doi: 10.1021/acscatal.2c04491.
- [269] S. Niu, S. Li, Y. Du, X. Han, and P. Xu, "How to Reliably Report the Overpotential of an Electrocatalyst," *ACS Energy Lett*, vol. 5, n°. 4, pp. 1083–1087, 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00321.
- [270] Y. Yang, J. Liu, B. Zhang, and F. Liu, "Density functional theory study on the heterogeneous reaction between Hg⁰ and HCl over spinel-type MnFe₂O₄," *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 897–903, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.09.128.
- [271] V. Nagarajan and A. Thayumanavan, "Spray deposited MnFe₂O₄ thin films for detection of ethanol and acetone vapors," *Appl Surf Sci*, vol. 428, pp. 748–756, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.156.

- [272] W. Mi, H. Yang, Y. Cheng, G. Chen, and H. Bai, "Magnetic and electronic properties of Fe₃O₄/graphene heterostructures: First principles perspective," *J Appl Phys*, vol. 113, n^o. 8, Feb. 2013, doi: 10.1063/1.4793590.
- [273] F. Arteaga-Cardona *et al.*, "Tuning magnetic and structural properties of MnFe₂O₄ nanostructures by systematic introduction of transition metal ions M²⁺ (M = Zn, Fe, Ni, Co)," *J Magn Magn Mater*, vol. 490, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165496.
- [274] E. A. Gorbachev, E. S. Kozlyakova, L. A. Trusov, A. E. Sleptsova, M. A. Zysin, and P. E. Kazin, "Design of modern magnetic materials with giant coercivity," *Russian Chemical Reviews*, vol. 90, n^o. 10, pp. 1287–1329, Nov. 2021, doi: 10.1070/rcr4989.
- [275] H. Huang *et al.*, "Lithium-Mediated Photoelectrochemical Ammonia Synthesis with 95% Selectivity on Silicon Photocathode," *ACS Energy Lett*, vol. 8, n^o. 10, pp. 4235–4241, Oct. 2023, doi: 10.1021/acsenenergylett.3c01555.
- [276] Y. Yao, Y. Cai, F. Lu, F. Wei, X. Wang, and S. Wang, "Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants," *J Hazard Mater*, vol. 270, pp. 61–70, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.027.
- [277] N. K. Shrestha *et al.*, "Chemical etching induced microporous nickel backbones decorated with metallic Fe@hydroxide nanocatalysts: an efficient and sustainable OER anode toward industrial alkaline water-splitting," *J Mater Chem A Mater*, vol. 10, n^o. 16, pp. 8989–9000, Mar. 2022, doi: 10.1039/d1ta10103j.
- [278] T. Huang, S. Pan, L. Shi, A. Yu, X. Wang, and Y. Fu, "Hollow porous prismatic graphitic carbon nitride with nitrogen vacancies and oxygen doping: A high-performance visible light-driven catalyst for nitrogen fixation," *Nanoscale*, vol. 12, n^o. 3, pp. 1833–1841, Jan. 2020, doi: 10.1039/c9nr08705b.
- [279] Y. Liu *et al.*, "Facile Ammonia Synthesis from Electrocatalytic N₂ Reduction under Ambient Conditions on N-Doped Porous Carbon," *ACS Catal*, vol. 8, n^o. 2, pp. 1186–1191, Feb. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b02165.
- [280] K. Chen, X. Xu, Q. Mei, J. Huang, G. Yang, and Q. Wang, "Porous TiWO₃/SrWO₄ with high titanium molar ratio for efficient photoelectrocatalytic nitrogen reduction under mild conditions," *Appl Catal B*, vol. 341, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123299.
- [281] J. Han *et al.*, "Ambient N₂ fixation to NH₃ at ambient conditions: Using Nb₂O₅ nanofiber as a high-performance electrocatalyst," *Nano Energy*, vol. 52, pp. 264–270, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.07.045.

- [282] O. Monfort *et al.*, “Photoelectrocatalytic hydrogen production by water splitting using BiVO₄ photoanodes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 286, pp. 91–97, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.043.
- [283] Y. Zhang, L. Hu, Y. Zhang, X. Wang, and H. Wang, “Snowflake-Like Cu₂S/MoS₂/Pt heterostructure with near infrared photothermal-enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic hydrogen production,” *Appl Catal B*, vol. 315, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121540.
- [284] R. C. Hamme and S. R. Emerson, “The solubility of neon, nitrogen and argon in distilled water and seawater,” *Deep Sea Res 1 Oceanogr Res Pap*, vol. 51, n^o. 11, pp. 1517–1528, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.dsr.2004.06.009.
- [285] H. Li, M. Li, B. Jiang, R. Liu, Q. Li, and F. Shaik, “Effect of 3D titanium substrates with TiO₂ nanotube arrays on photoelectrocatalysis degradation of phenol,” *J Environ Chem Eng*, vol. 11, n^o. 6, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.111557.
- [286] M. S. Yu, S. C. Jesudass, S. Surendran, J. Y. Kim, U. Sim, and M. K. Han, “Synergistic Interaction of MoS₂ Nanoflakes on La₂Zr₂O₇ Nanofibers for Improving Photoelectrochemical Nitrogen Reduction,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 14, n^o. 28, pp. 31889–31899, Jul. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c05653.
- [287] D. Zhao *et al.*, “Photoelectrocatalytic properties and mechanism of rhodamine B degradation using a graphene oxide/Ag₃PO₄/Ni film electrode,” *New Journal of Chemistry*, vol. 44, n^o. 22, pp. 9502–9508, Jun. 2020, doi: 10.1039/d0nj00864h.
- [288] P. Gnanasekar *et al.*, “Protecting and Enhancing the Photoelectrocatalytic Performance of InGaN Nanowires toward Nitrogen Reduction to Ammonia Synthesis,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 6, n^o. 21, pp. 10784–10793, Nov. 2023, doi: 10.1021/acsaem.3c01277.
- [289] Q. Quan, S. J. Xie, Y. Wang, and Y. J. Xu, “Photoelectrochemical reduction of CO₂ over graphene-based composites: Basic principle, recent progress, and future perspective,” Sep. 05, 2017, *Beijing University Press*. doi: 10.3866/PKU.WHXB201706263.
- [290] Y. Lu *et al.*, “Photoprompted Hot Electrons from Bulk Cross-Linked Graphene Materials and Their Efficient Catalysis for Atmospheric Ammonia Synthesis,” *ACS Nano*, vol. 10, n^o. 11, pp. 10507–10515, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b06472.
- [291] S. X. Wang, H. Maimaiti, B. Xu, Y. Guo, P. S. Zhai, and H. Z. Zhang, “Fixation of Nitrogen to Ammonia with Photocatalytic on Petroleum Pitch-Based Graphene Oxide Supported Nickel/Nickel Oxide Composite Catalyst,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n^o. 51, pp. 31119–31129, Dec. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b10189.

- [292] M. Wang *et al.*, “Theoretical insights into the mechanism of nitrogen-to-ammonia electroreduction on TM/g-C₃N₄,” *Molecular Catalysis*, vol. 547, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113391.
- [293] K. M. Rezaul Karim *et al.*, “Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Using CuFe₂O₄ Modified with Graphene Oxide under Visible Light Irradiation,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, n^o. 2, pp. 563–572, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b03569.
- [294] S. Rani and G. D. Varma, “Superparamagnetism and metamagnetic transition in Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method at different pH,” *Physica B Condens Matter*, vol. 472, pp. 66–77, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.physb.2015.05.016.
- [295] A. Manikandan, J. J. Vijaya, J. A. Mary, L. J. Kennedy, and A. Dinesh, “Structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, n^o. 4, pp. 2077–2085, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.09.035.
- [296] A. M. Abouelnaga and A. B. Abou Hammad, “Rietveld refinement and magnetic characterization of nanospheric CoFe₂O₄ prepared under the effect of ethylene glycol and H₂O,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 111, n^o. 2, pp. 530–539, Aug. 2024, doi: 10.1007/s10971-024-06463-0.
- [297] R. Ramadan, V. Uskoković, and M. M. El-Masry, “Triphasic CoFe₂O₄/ ZnFe₂O₄/ CuFe₂O₄ nanocomposite for water treatment applications,” *J Alloys Compd*, vol. 954, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170040.
- [298] L. Zhang and Y. Wu, “Sol-gel synthesized magnetic MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles as novel catalyst for oxidative degradation of methyl orange,” *J Nanomater*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/640940.
- [299] J. Cao, Y. Qin, M. Li, S. Zhao, and J. Li, “Sol–gel combustion synthesis of magnetic MnFe₂O₄ oxide and FeNi alloy: product dependence on the reduction ability,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 117, n^o. 4, pp. 2019–2023, Nov. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8611-0.
- [300] A. Aftabi and F. Ghasemi, “Boosting photoelectrochemical performance through applying magnetic field in manganese-doped cobalt ferrite photoanodes,” *Fuel*, vol. 371, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.132051.
- [301] M. Tarek *et al.*, “Hetero-structure CdS–CuFe₂O₄ as an efficient visible light active photocatalyst for photoelectrochemical reduction of CO₂ to methanol,” *Int J Hydrogen*

- Energy*, vol. 44, n°. 48, pp. 26271–26284, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.074.
- [302] J. Kaushik *et al.*, “Photoactive $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ Synthesized from Industrial Iron Oxide Dust for Fenton-Free Degradation of Multiple Organic Dyes,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 62, n°. 27, pp. 10487–10497, Jul. 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.3c01098.
- [303] S. ao He *et al.*, “High-efficient precious-metal-free $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-FeOOH}$ photocatalyst based on double-heterojunction for visible-light-driven hydrogen evolution,” *Appl Surf Sci*, vol. 506, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144948.
- [304] A. A. Qaiser, M. M. Hyland, and D. A. Patterson, “Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies,” *Synth Met*, vol. 162, n°. 11–12, pp. 958–967, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.synthmet.2012.04.009.
- [305] F. Liang, Y. Yu, W. Zhou, X. Xu, and Z. Zhu, “Highly defective CeO_2 as a promoter for efficient and stable water oxidation,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, n°. 2, pp. 634–640, Jan. 2015, doi: 10.1039/c4ta05770h.
- [306] X. Zhang, X. Wang, L. Le, A. Ma, and S. Lin, “Electrochemical growth of octahedral Fe_3O_4 with high activity and stability toward the oxygen reduction reaction,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, n°. 38, pp. 19273–19276, Aug. 2015, doi: 10.1039/c5ta04450b.
- [307] N. Liu *et al.*, “Annealing temperature effects on the cation distribution in CoFe_2O_4 nanofibers,” *Appl Surf Sci*, vol. 532, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147440.
- [308] B. Shi, H. Liang, Z. Xie, Q. Chang, and H. Wu, “Dielectric loss enhancement induced by the microstructure of CoFe_2O_4 foam to realize broadband electromagnetic wave absorption,” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 30, n°. 7, pp. 1388–1397, Jul. 2023, doi: 10.1007/s12613-023-2599-4.
- [309] K. M. Rezaul Karim, H. R. Ong, H. Abdullah, A. Yousuf, C. K. Cheng, and M. M. Rahman Khan, “Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol on p-type CuFe_2O_4 under visible light irradiation,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, n°. 39, pp. 18185–18193, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.174.
- [310] M. Tang *et al.*, “Healing the structural defects of spinel MnFe_2O_4 to enhance the electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 97, pp. 12–19, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.jechem.2024.05.039.
- [311] J. A. Dawson and I. Tanaka, “Oxygen vacancy formation and reduction properties of $\beta\text{-MnO}_2$ grain boundaries and the potential for high electrochemical performance,” *ACS*

- Appl Mater Interfaces*, vol. 6, n°. 20, pp. 17776–17784, Oct. 2014, doi: 10.1021/am504351p.
- [312] K. Chi *et al.*, “Well-Ordered Oxygen-Deficient CoMoO₄ and Fe₂O₃ Nanoplate Arrays on 3D Graphene Foam: Toward Flexible Asymmetric Supercapacitors with Enhanced Capacitive Properties,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, n°. 7, pp. 6044–6053, Feb. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b14810.
- [313] L. S. Ferreira *et al.*, “Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni),” *Advanced Powder Technology*, vol. 31, n°. 2, pp. 604–613, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.appt.2019.11.015.
- [314] D. Xu, S. N. Zhang, J. S. Chen, and X. H. Li, “Design of the Synergistic Rectifying Interfaces in Mott-Schottky Catalysts,” Jan. 11, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00426.
- [315] J. Xue *et al.*, “In-situ construction of photoanode with Fe₂O₃/Fe₃O₄ heterojunction nanotube array to facilitate charge separation for efficient water splitting,” *J Alloys Compd*, vol. 918, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165787.
- [316] X. Chen, Q. Wu, L. Li, Q. Wang, and J. Liang, “Visible-Light-Driven Photoreduction of CO₂ with H₂O Vapor over Oxygen Vacancy-Rich Mn₃O₄-Nanocrystal/FeOOH S-Scheme Heterojunction,” *ACS Appl Nano Mater*, Nov. 2024, doi: 10.1021/acsanm.4c05005.
- [317] T. Erdil, C. Ozgur, U. Geyikci, E. Lokcu, and C. Toparli, “Earth-Abundant Divalent Cation High-Entropy Spinel Ferrites as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions,” *ACS Appl Energy Mater*, Sep. 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c01227.
- [318] G. A. Gomez-Iriarte, A. Pentón-Madrigal, L. A. S. de Oliveira, and J. P. Sinnecker, “XPS Study in BiFeO₃ Surface Modified by Argon Etching,” *Materials*, vol. 15, n°. 12, Jun. 2022, doi: 10.3390/ma15124285.
- [319] X. Ning, Z. Wang, and Z. Zhang, “Fermi Level shifting, Charge Transfer and Induced Magnetic Coupling at La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaNiO₃ Interface,” *Sci Rep*, vol. 5, Feb. 2015, doi: 10.1038/srep08460.
- [320] B. Brahimi, E. Mekatel, M. Özacar, M. Belmedani, M. Benlembarek, and M. Trari, “Photocatalytic and photoelectrochemical performance of CoFe₂O₄ spinel for visible-light-driven hydrogen generation,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 36, n°. 13, May 2025, doi: 10.1007/s10854-025-14819-7.

- [321] J. F. de Brito, G. G. Bessegato, J. A. L. Perini, L. D. de M. Torquato, and M. V. B. Zanoni, “Advances in photoelectroreduction of CO₂ to hydrocarbons fuels: Contributions of functional materials,” Jan. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jcou.2021.101810.
- [322] Y. Lu *et al.*, “Photoprompted Hot Electrons from Bulk Cross-Linked Graphene Materials and Their Efficient Catalysis for Atmospheric Ammonia Synthesis,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 10507–10515, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b06472.
- [323] X. Li, W. Fan, D. Xu, J. Ding, H. Bai, and W. Shi, “Boosted Photoelectrochemical N₂ Reduction over Mo₂C in Situ Coated with Graphitized Carbon,” *Langmuir*, vol. 36, n^o. 48, pp. 14802–14810, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02770.
- [324] S. Mukherjee *et al.*, “Metal-organic framework-derived nitrogen-doped highly disordered carbon for electrochemical ammonia synthesis using N₂ and H₂O in alkaline electrolytes,” *Nano Energy*, vol. 48, pp. 217–226, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.03.059.
- [325] C. A. Hall *et al.*, “Spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Co, Cu, Zn) for photocatalysis: theoretical and experimental insights,” *J Mater Chem A Mater*, Sep. 2024, doi: 10.1039/d4ta04941a.
- [326] J. Ding *et al.*, “Direct synthesis of urea from carbon dioxide and ammonia,” Dec. 01, 2023, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41467-023-40351-5.
- [327] K. Li, Y. Wang, C. Wang, F. Huo, S. Zhang, and H. He, “Fluorine Domains Induced Ultrahigh Nitrogen Solubility in Ionic Liquids,” *J Am Chem Soc*, Sep. 2024, doi: 10.1021/jacs.4c06784.
- [328] C. S. M. Kang, X. Zhang, and D. R. Macfarlane, “High Nitrogen Gas Solubility and Physicochemical Properties of [C4mpyr][eFAP]-Fluorinated Solvent Mixtures,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n^o. 35, pp. 21376–21385, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06000.
- [329] W. Song, K. Xie, J. Wang, Y. Guo, C. He, and L. Fu, “Density functional theory study of transition metal single-atoms anchored on graphyne as efficient electrocatalysts for the nitrogen reduction reaction,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, n^o. 17, pp. 10418–10428, May 2021, doi: 10.1039/d1cp00690h.
- [330] F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barcelo, S. Schauer mann, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund, “CO₂ Adsorption on Magnetite Fe₃O₄ (111),” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n^o. 48, pp. 27433–27441, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08240.
- [331] J. Pavelec *et al.*, “A multi-technique study of CO₂ adsorption on Fe₃O₄ magnetite,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 146, n^o. 1, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4973241.

- [332] J. C. Cardoso *et al.*, “The effective role of ascorbic acid in the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ preconcentrated on TiO₂ nanotubes modified by ZIF-8,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 856, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113384.
- [333] S. Licht, B. Cui, B. Wang, F.-F. Li, J. Lau, and S. Liu, “Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe₂O₃.”
- [334] B. Cui *et al.*, “Electrochemical synthesis of ammonia directly from N₂ and water over iron-based catalysts supported on activated carbon,” *Green Chemistry*, vol. 19, n^o. 1, pp. 298–304, 2017, doi: 10.1039/c6gc02386j.
- [335] K. Y. Kim *et al.*, “Cobalt Ferrite Nanoparticles to Form a Catalytic Co-Fe Alloy Carbide Phase for Selective CO₂ Hydrogenation to Light Olefins,” *ACS Catal*, vol. 10, n^o. 15, pp. 8660–8671, Aug. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c01417.
- [336] M. K. Gnanamani *et al.*, “Hydrogenation of Carbon Dioxide over Co-Fe Bimetallic Catalysts,” *ACS Catal*, vol. 6, n^o. 2, pp. 913–927, Feb. 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b01346.
- [337] I. Merino-Garcia, J. Albo, and A. Irabien, “Productivity and Selectivity of Gas-Phase CO₂ Electroreduction to Methane at Copper Nanoparticle-Based Electrodes,” *Energy Technology*, vol. 5, n^o. 6, pp. 922–928, Jun. 2017, doi: 10.1002/ente.201600616.
- [338] H. Dong, Y. Li, and D. E. Jiang, “First-Principles insight into electrocatalytic reduction of CO₂ to CH₄ on a copper nanoparticle,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n^o. 21, pp. 11392–11398, May 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01928.
- [339] A. Guan *et al.*, “Boosting CO₂ Electroreduction to CH₄ via Tuning Neighboring Single-Copper Sites,” *ACS Energy Lett*, vol. 5, n^o. 4, pp. 1044–1053, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00018.
- [340] V. Boor *et al.*, “Electrochemical Reduction of CO₂ to Oxalic Acid: Experiments, Process Modeling, and Economics,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 61, n^o. 40, pp. 14837–14846, Oct. 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c02647.
- [341] G. Liu, J. Wang, X. Sheng, X. Xue, and Y. Wang, “Thermodynamics and electronic structure characteristics of MFe₂O₄ with different spinel structures: A first-principles study,” *Ceram Int*, vol. 49, n^o. 18, pp. 29747–29754, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.06.223.
- [342] X. Zhao, X. L. Zhou, C. X. Cao, X. Xi, and X. W. Liu, “Plasmonic in-situ imaging of zeta potential distributions at electrochemical interfaces of 2D materials in water,” *Nature Communications*, vol. 16, n^o. 1, Dec. 2025, doi: 10.1038/s41467-025-58793-4.

- [343] M. F. Döpke, F. Westerbaan van der Meij, B. Coasne, and R. Hartkamp, “Surface Protolysis and Its Kinetics Impact the Electrical Double Layer,” *Phys Rev Lett*, vol. 128, n°. 5, Feb. 2022, doi: 10.1103/PhysRevLett.128.056001.
- [344] J. Roy and K. Roy, “Exploring the relationships between physiochemical properties of nanoparticles and cell damage to combat cancer growth using simple periodic table-based descriptors,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 15, pp. 297–309, 2024, doi: 10.3762/bjnano.15.27.
- [345] S. Samanta and R. Srivastava, “Catalytic conversion of CO₂ to chemicals and fuels: The collective thermocatalytic/photocatalytic/electrocatalytic approach with graphitic carbon nitride,” 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ma00293c.
- [346] T. Yamashita and P. Hayes, “Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials,” *Appl Surf Sci*, vol. 254, n°. 8, pp. 2441–2449, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
- [347] T. Chatterjee, B. Domingo-Tafalla, P. Ballester, and E. Palomares, “Insights into the Interfacial Charge Transfer Dynamics in Semiconductor–Molecular Catalyst Assemblies for Photo–Induced CO₂ Reduction,” Jun. 03, 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/celc.202300620.
- [348] N. Sikdar, “Electrochemical CO₂ Reduction Reaction: Comprehensive Strategic Approaches to Catalyst Design for Selective Liquid Products Formation,” *Chemistry – A European Journal*, Nov. 2024, doi: 10.1002/chem.202402477.
- [349] M. Orlić, C. Hochenauer, R. Nagpal, and V. Subotić, “Electrochemical reduction of CO₂: A roadmap to formic and acetic acid synthesis for efficient hydrogen storage,” Aug. 15, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.enconman.2024.118601.
- [350] M. H. Saprudin *et al.*, “Electrochemical reduction of carbon dioxide to acetic acid on a Cu-Au modified boron-doped diamond electrode with a flow-cell system,” *RSC Adv*, vol. 13, n°. 32, pp. 22061–22069, Jul. 2023, doi: 10.1039/d3ra03836j.
- [351] X. Yang, E. A. Fugate, Y. Mueanngern, and L. R. Baker, “Photoelectrochemical CO₂ Reduction to Acetate on Iron-Copper Oxide Catalysts,” *ACS Catal*, vol. 7, n°. 1, pp. 177–180, Jan. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02984.
- [352] Y. Zhang *et al.*, “Catalytic performance of MnOx-NiO composite oxide in lean methane combustion at low temperature,” *Appl Catal B*, vol. 129, pp. 172–181, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.021.
- [353] T. D. Kühne, S. K. Sahoo, J. Heske, M. Antonietti, Q. Qin, and M. Oschatz, “Electrochemical N₂ reduction to ammonia using single Au/Fe atoms supported on

- nitrogen-doped porous carbon,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, n°. 10, pp. 10061–10069, Oct. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01740.
- [354] Y. Z. Xu, D. F. Abbott, L. N. Poon, and V. Mougél, “Two-step tandem electrochemical conversion of oxalic acid and nitrate to glycine,” *EES Catalysis*, 2025, doi: 10.1039/d5ey00016e.
- [355] T. Cheng, H. Xiao, and W. A. Goddard, “Reaction Mechanisms for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO and Formate on the Cu(100) Surface at 298 K from Quantum Mechanics Free Energy Calculations with Explicit Water,” *J Am Chem Soc*, vol. 138, n°. 42, pp. 13802–13805, Oct. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b08534.
- [356] R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, and M. T. M. Koper, “Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, n°. 20, pp. 4073–4082, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01559.
- [357] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, and G. Centi, “Mechanism of C-C bond formation in the electrocatalytic reduction of CO₂ to acetic acid. A challenging reaction to use renewable energy with chemistry,” *Green Chemistry*, vol. 19, n°. 10, pp. 2406–2415, 2017, doi: 10.1039/c6gc03422e.
- [358] E. Schuler, L. Grooten, P. Oulego, N. R. Shiju, and G. J. M. Gruter, “Selective reduction of oxalic acid to glycolic acid at low temperature in a continuous flow process,” *RSC Sustainability*, vol. 1, n°. 8, pp. 2072–2080, Oct. 2023, doi: 10.1039/d3su00185g.