

Sistemas foto-asistidos para la conversión sostenible de dióxido de carbono

Photo-assisted systems for sustainable carbon dioxide
conversion

Alexander Manuel Rodríguez Iguini

Trabajo Fin de Máster

Curso 2022-2023

Máster universitario en Química

Universidad de La Laguna



Tutores:

Gonzalo García Silvestro

Ilaria Gamba

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que han contribuido a la realización de este Trabajo de Fin de Máster.

Me gustaría agradecer enormemente a mis tutores, Gonzalo e Ilaria, por su paciencia, orientación y apoyo constante. Sus valiosos comentarios y sugerencias han sido esenciales para elaboración de este trabajo. Agradezco la oportunidad que me brinda Gonzalo de trabajar junto a él. Estar bajo su tutela ha sido una experiencia enriquecedora tanto en mi crecimiento académico como personal.

Asimismo, quisiera expresar mi gratitud al profesor Alejandro González Orive por su colaboración y su disposición para discutir aspectos relacionados con este trabajo. Su ayuda ha contribuido a mejorar el contenido y calidad de este trabajo.

Por último, quiero agradecer de corazón a mi familia, y especialmente a mi madre, por su apoyo incondicional. No puedo agradecerte lo suficiente por todos los sacrificios que has hecho por mí. Sin ti no habría logrado llegar hasta aquí. Has sido un ejemplo de perseverancia y determinación en mi vida que me ha ayudado a lo largo de todo este camino.

Gracias a todos.

Resumen

El rápido aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera ha generado la necesidad de desarrollar estrategias para su fijación y utilización. En ese sentido, este trabajo se enfoca en desarrollar un sistema catalítico para la conversión de CO₂ mediante fotoelectroquímica. Se emplearon electrodos de HOPG y carbono vítreo para depositar una molécula precursora y posteriormente unirla a un catalizador molecular de cobre. Los electrodos modificados se caracterizaron mediante Microscopía de Fuerza Atómica, Espectroscopía Raman y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada. La actividad fotoelectrocatalítica hacia la reducción del CO₂ se evaluó utilizando técnicas de Voltamperometría Cíclica asistida por luz y cronoamperometría. Los resultados principales indican que se construyó efectivamente el catalizador molecular sobre las superficies carbonosas y que presenta actividad electrocatalítica y fotocatalítica hacia la reducción del CO₂.

Abstract

The recent surge in global carbon dioxide emission warrants researchers to develop sustainable methods to capture and convert this gas through artificial carbon recycling. Inspired by the photosynthesis process used by plants, the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ with water to obtain chemical energy can tackle increasing CO₂ emissions and energy demand together. In this work, copper-based biomimetic catalytic systems were successfully bonded to HOPG and glassy carbon support. Modified electrodes were characterized by Atomic Force Microscopy, Raman Spectroscopy and Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The photoelectrocatalytic activity towards CO₂ reduction was evaluated by Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry in the presence and absence of Xe radiation. Main results indicate the successful of the catalyst synthesis that produces photosensitive materials with suitable catalytic performance toward the CO₂ reduction reaction.

Índice

1.Introducción.....	1
1.1 Estrategias de conversión del dióxido de carbono.....	1
1.2 Catalizadores moleculares	2
1.2.1 Catalizadores homogéneos.....	4
1.2.2 Catalizadores heterogéneos.....	4
1.3 Modificación superficial de los electrodos: Catalizadores soportados en carbono	6
1.4 Foeoelectrocátalisis	7
1.5 Técnicas de caracterización fisicoquímica y electroquímica.....	9
1.5.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	9
1.5.2 Espectroscopía infrarroja-reflectancia total atenuada (ATR).....	10
1.5.3 Espectroscopía Raman (ER).....	11
1.5.4 Voltamperometría cíclica (VC).....	12
1.5.5 Cronoamperometría.....	13
1.5.6 Electrografting (EG).....	14
1.5.7 Cross-linking	15
2.Objetivos.....	16
3.Parte experimental	17
3.1 Reactivos y disoluciones.....	17
3.2 Material de laboratorio.....	17
3.3 Equipos	17
3.3.1. Instrumentos	17
3.3.2. Aparatos	18
3.3.3 Software	18
3.4 Limpieza del material	18
3.4.1 Limpieza de los electrodos.....	18
3.5 Procedimiento experimental	19

3.5.1. Síntesis del catalizador	19
3.5.1 Modificación del electrodo mediante EG.....	20
3.5.2 Reacción Cross-linking	21
3.5.3 Caracterización del catalizador	23
3.5.4 Estudio del carácter electrocatalítico y fotoelectrocatalítico para la reducción de CO ₂	24
4.Resultados.....	25
4.1 Modificación del electrodo HOPG mediante EG	25
4.2 Caracterización de los catalizadores	26
4.2.1 AFM	26
4.2.2 ER.....	29
4.2.3 FTIRS-ATR.....	31
4.3 Estudio del carácter electrocatalítico y fotoelectrocatalítico para la reducción de CO ₂	33
4.1 Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas con electrodo modificado en ausencia de oxígeno	33
4.2 Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas con electrodo modificado en presencia de oxígeno	36
5.Conclusiones.....	41
6.Abreviaturas	42
7.Bibliografía.....	43

1.Introducción

1.1 Estrategias de conversión del dióxido de carbono

El calentamiento global es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la humanidad y las constantes emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente de CO₂, no dejan de agravarlo. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), la concentración de CO₂ alcanzará las 590 PPM a finales del siglo XXI, y la temperatura de la Tierra aumentará un 1,9°C, produciendo un incremento de la desertificación y la extinción de especies¹. Las nuevas tecnologías energéticas buscan sustituir a los combustibles fósiles para mitigar las emisiones antropogénicas de carbono y hacer frente a la crisis energética, pero actualmente estas nuevas tecnologías no son capaces de sustituirlos totalmente. Esto ha llevado al desarrollo de estrategias de conversión de esta molécula en productos de valor añadido como combustibles, para obtener la neutralidad en carbono.

Una de esas estrategias, la reducción electroquímica del dióxido de carbono (REC), presenta ciertas ventajas sobre las demás como la utilización del agua como fuente de protones, la alta conversión de equilibrio a temperatura ambiente y su relativa sencillez y ecología². Sin embargo, la REC no es fácil de lograr, incluso es menos eficiente que la electrolisis del agua. El CO₂ es una molécula termodinámica estable, cinéticamente inerte y que compite para reducirse con el agua en el mismo rango de potenciales. Los potenciales requeridos son altamente negativos (Tabla 1) y las pequeñas diferencias entre los potenciales termodinámicos produce una falta de selectividad en la formación de productos, generalmente forman CO y formiato. La producción de metano o metanol, productos de mayor utilidad, es ineficiente debido a los múltiples pasos de transferencia de electrones acoplados a protones con sus propias energías de activación. Entre otros muchos factores que afectan a este proceso como la disponibilidad de protones, la identidad del electrolito y el potencial catódico aplicado, el tipo de electrodo, la concentración de dióxido de carbono, el transporte de masa, el pH, la presión y la temperatura; el uso de un catalizador eficiente y robusto es el factor clave. Los catalizadores son capaces de reducir el sobrepotencial estabilizando los estados de transición intermedios entre la molécula de CO₂ y el producto deseado³.

Tabla 1. Potenciales de reducción del CO₂ a pH 7

Reacciones	E°/V vs NHE
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1.9
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-0.24

1.2 Catalizadores moleculares

A lo largo de los años, el desarrollo de la REC ha buscado un catalizador ideal con una transferencia eficiente de electrones a los sustratos reactivos, baja energía de activación, gran estabilidad a largo plazo, alta selectividad, alta densidad de corriente, gran eficiencia en la adsorción y descomposición a alta velocidad de los sustratos reactivos, así como en la desorción de las moléculas del producto⁴. Los catalizadores tradicionales (metales, aleaciones, metales oxidados, etc.) suelen contar con una falta de homogeneidad de los sitios activos, lo que puede generar diferencias en su reactividad y selectividad. Por otra parte, la alta capacidad de modificación de los catalizadores moleculares permite lograr las propiedades deseadas para la conversión de CO₂, seleccionando diferentes centros metálicos y ligandos⁵. Los primeros estudios relacionados con la REC con complejos macrocíclicos utilizaban Ni y Co como en los catalizadores, pero con el correr de los tiempos una gran variedad de complejos de metales de transición fueron utilizados (Tabla 2)⁶. Últimamente, debido a la necesidad de construir dispositivos prácticos con aplicaciones industriales, los estudios se han centrado en catalizadores moleculares basados en metales de gran abundancia en la tierra. Algunos ejemplos incluyen al Cu, Co, Ni, Mn, Mo y Fe.

Tabla 2. Catalizadores moleculares para la REC

Centro metálico	Potencial vs NHE (V)	Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Productos y eficiencia faradaica	Electrolito	Ref.
Mn	-1,841	0,6	CO (85%)	0,1 M de TBAP al 5% en CH ₃ CN	7

Ir	-1,41	0,6	HCOO ⁻ (93%)	0,1% de CH ₃ CN en NaHCO ₃ 0,1M	8
Ag	-1,2	34	CO (70%)	0,1 M Bu ₄ NPF ₆ en CH ₃ CN	9
Cu	-1,12	8,4	CH ₄ (44%)	0,5 M KHCO ₃	10
Ru	-1,45	-	CO (85%), H ₂ (<2%); CH ₃ OH (-); HCHO (-); HCO ₂ (-)	Bu ₄ NPF ₆ /CH ₃ CN	11
Pd	-1,1	-	CO (44%), HCO ₂ ⁻ (30%)	CH ₃ CN	12
Co	-1,33	165	CO (95%)	1 M KOH	13

La eficiencia catalítica de REC con complejos metálicos no viene determinada únicamente por el metal¹⁴. La estructura de los ligandos tiene un impacto directo sobre el rendimiento del catalizador. Por lo tanto, durante el diseño iterativo de los catalizadores, es común ajustar las habilidades quelantes y los efectos estéricos, electrónicos y electrostáticos y otras propiedades de los ligandos¹⁵. Por ejemplo, una baja basicidad de Lewis disminuye el sobrepotencial de reducción, pero aumenta la inestabilidad del catalizador; los grupos funcionales pueden tener interacciones débiles con los intermedios de reacción mejorando su estabilidad y favoreciendo rutas catalíticas específicas; los grupos funcionales que capturan CO₂, como el -OH y -NH₂, mejoran la activación de los centros catalíticos¹⁴. Teniendo en cuenta estos aspectos, los estudios que han conseguido mejores resultados para REC de más de 2 electrones son aquellos que utilizan catalizadores moleculares con ligando basados en nitrógeno como las porfirinas, ftalocianinas, poli-aza-macrocielos y poli piridina¹⁵.

Tabla 3. Ligandos comunes de los catalizadores moleculares utilizados en la REC

Ligando	Potencial vs NHE (V)	Densidad de corriente	Productos y eficiencia faradaica	Electrolito	Ref
---------	----------------------------	-----------------------------	--	-------------	-----

(mA/cm ²)					
Terpiridina	-1,28	-	HCOO ⁻ , 49%	N,N- dimetilformaamida	16
Ftalocianina	-	190	CH ₄ , 56%	KHCO ₃	17
Porfirina	-1.63	290.5	CH ₄ , 54,8%	KOH	18
Ftalocianina	-1.50	13	CH ₄ , 66%	KHCO ₃	19
bis(piridilimino) isoindol	-1.76	-	CO, 71%	Acetonitrilo	20

1.2.1 Catalizadores homogéneos

Las condiciones de diseño y aplicación de los catalizadores moleculares pueden afectar a su selectividad y eficacia. Por tanto, la elección del medio tiene un gran impacto en la REC y, esta dependerá del catalizador y del producto deseado. Los catalizadores moleculares pueden estar como solutos en una disolución (medio homogéneo) o en la superficie de los electrodos (medio heterogéneo). Desde la década de 1970, las investigaciones se centraron en los catalizadores homogéneos debido a su estructura molecular, que permite un control preciso de los centros activos individuales⁴.

El proceso catalítico homogénea de reducción tiene lugar después de que el catalizador se difunde hacia un electrodo, donde ocurre una transferencia acoplada de electrones y protones múltiples.

1.2.2 Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos son catalizadores homogéneos inmovilizados en el electrodo de forma controlada por medio de diferentes técnicas (Sección 1.3). La inmovilización del catalizador puede producir cambios en su reactividad, actividad y selectividad. No obstante, la elección del catalizador heterogéneo sobre el homogéneo suele estar determinada por las condiciones del experimento, por ejemplo, la baja solubilidad del catalizador en el electrolito.

El proceso catalítico heterogéneo de reducción de CO₂ esta caracterizado por dos pasos fundamentales: i) la adsorción en la superficie del catalizador y ii) la activación de las moléculas de CO₂. El primer paso, la adsorción, es esencial pues la forma en que llega a coordinarse la molécula de CO₂ sobre la superficie del catalizador determina el

intermedio de reacción y, por tanto, la vía de reducción. Hay tres modos principales de coordinación de la molécula de CO_2 : i) la coordinación del oxígeno; ii) la coordinación del carbono; y iii) la coordinación mixta entre ellos¹. La coordinación de oxígeno tiende a formar $^*\text{OCHO}$, mientras que la coordinación de carbono es beneficiosa para la formación de intermediarios carboxílicos ($^*\text{COOH}$), lo que afecta la selectividad de los productos²¹.

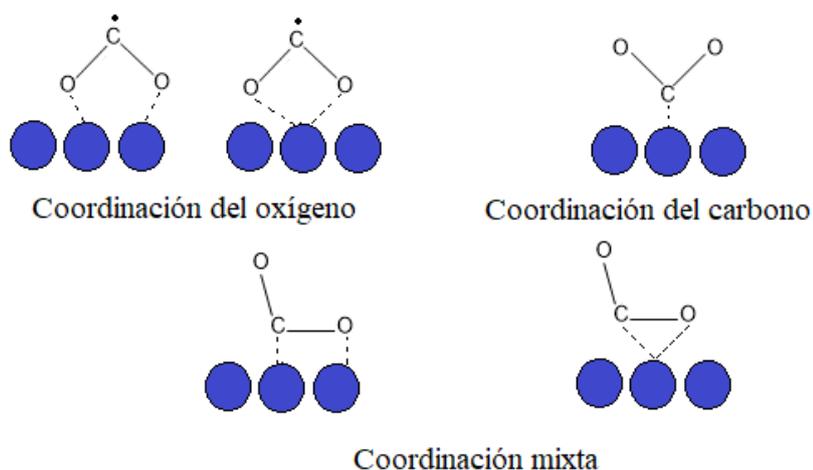


Figura 1. Formas de coordinación del CO_2 .

Después de coordinarse al catalizador, las moléculas de CO_2 pueden reaccionar con electrones y/o protones para romper los enlaces C-O y/o formar enlaces C-H²². El intermedio de reacción que se forma puede seguir aceptando electrones y/o protones para formar el producto final. El producto final reordena su configuración para desorberse de la superficie del catalizador y difundir hacia el seno de la disolución. En este paso los catalizadores moleculares reducen el sobrepotencial estabilizando los estados de transición intermedio entre el CO_2 y el producto. El metal de transición activa el CO_2 a través de la retrodonación de los orbitales d al orbital π^* antienlazante, aumentando su densidad electrónica y reduciendo su energía de activación²³. Los procesos catalíticos pueden estudiarse con precisión mediante técnicas electroquímicas y métodos espectroelectroquímicos complementarios para identificar las principales especies intermedias que intervienen en el proceso.

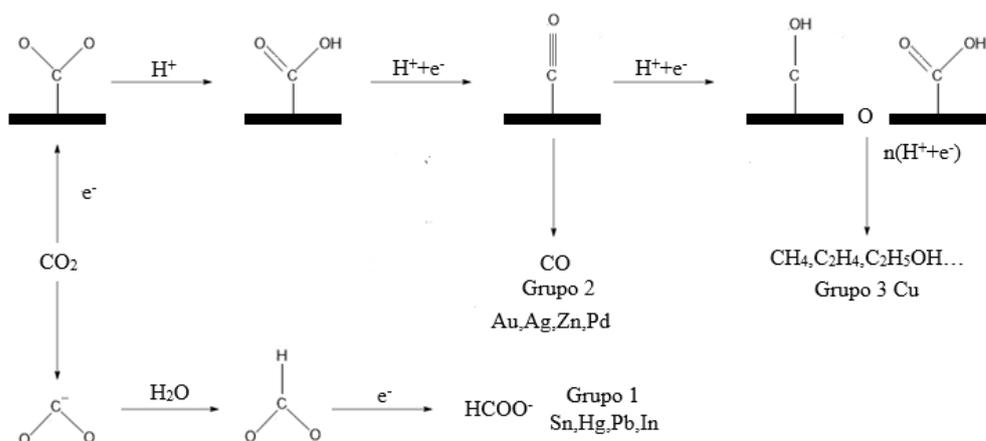


Figura 2. Mecanismo de reacción de la REC sobre catalizadores metálicos.

1.3 Modificación superficial de los electrodos: Catalizadores soportados en carbono

Los sistemas híbridos en los que un catalizador molecular robusto se asocia a un material como soporte conductor, mediante enlaces covalentes o interacciones no covalentes (interacciones apiladas π - π , fuerzas de Van der Waals y enlace de hidrógeno), permite maximizar el área de los catalizadores moleculares integrados, al mismo tiempo, hacer que cada sitio activo sea accesible al sustrato y al electrón, y garantizar un buen contacto eléctrico entre el catalizador y el electrodo. Entre las vías para la mejora del rendimiento electrocatalítico, el acoplamiento de catalizadores moleculares en electrodos basados en carbono, como el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) o el grafeno, son una de las mejores opciones para la reducción del CO₂ debido a la mejora en la conductividad y la superficie específica del catalizador, entre otras ventajas (Tabla 4)²⁴. Además, estos materiales de carbono tienen baja o nula capacidad de activación del CO₂, por lo que se tornan soportes ideales para estudiar la actividad catalítica del catalizador empleado²⁵.

A diferencia del grafeno, el grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) y el grafito cristalino natural tienen una estructura tridimensional. El HOPG se obtiene mediante la descomposición de hidrocarburos, como el acetileno, a altas temperaturas y presiones. El HOPG está compuesto por átomos de carbono hibridados sp^2 , con una longitud de enlace de 1,42 Å y un espaciado entre capas de 13,35 Å. En la figura 1.2 se muestra que el HOPG tiene dos superficies distintivas según cómo se corte el material de grafito. Si se realiza un corte paralelo o perpendicular a las capas de grafito, se obtendrá un electrodo con una

superficie predominantemente de plano basal de grafito pirolítico (BPPG) o de plano de borde de grafito pirolítico (EPPG), respectivamente.

Tabla 4. Ventajas de los HOPG como soporte de catalizadores

-
- 1. Alta conductividad.** La estructura plana con hibridación sp^2 del grafeno le otorga una excelente conductividad, convirtiéndolo en un buen aceptor de electrones.
 - 2. Aumento de la superficie específica.** La notable superficie del grafeno puede aumentar significativamente la superficie específica del catalizador.
 - 3. Mejora de la estabilidad.** Su estabilidad mecánica (alto módulo de Young) y química, convierten al grafeno en un material de soporte eficaz en catálisis para mejorar la estabilidad del catalizador. Por tanto, permiten la aplicación de la reducción catalítica de CO_2 a largo plazo.
 - 4. Mejora la dispersión de los catalizadores.** La baja cantidad de defectos y grupos funcionales superficiales permite que el catalizador se ancle uniformemente en su superficie, inhibiendo así su agregación y crecimiento.
-

La inmovilización de catalizadores a electrodos basados en carbono puede realizarse por: i) métodos covalentes, que proporcionan enlaces fuertes entre el sustrato conductor y el catalizador. Entre ellos se encuentra el utilizado en la presente investigación: *electrografting*, que se explicará en más detalle en la sección 1.5.5; o ii) métodos no covalentes, que producen enlaces débiles entre el sustrato carbonoso y el compuesto de coordinación²⁴. Esta metodología puede emplearse con muchos complejos, sobre todo, complejos con sustituyentes aromáticos debido a que pueden interactuar con el electrodo mediante interacciones de apilamiento π - π .²⁶

1.4 Foelectrocatalisis

El sol es una fuente de energía abundante, limpia y renovable, capaz de ser aprovechada por numerosa cantidad de seres vivos. Los seres humanos, a pesar de conocer su enorme potencial, no somos capaces de utilizar los 5×10^{22} J de energía aprovechable que llegan a la Tierra anualmente²⁷. Actualmente, la conversión directa de la energía solar en electricidad se ha convertido en uno de los principales retos de la ciencia. Los primeros trabajos se centraron en la fabricación de dispositivos capaces de imitar el proceso natural

de conversión de energía de las plantas, pero reduciendo su complejidad y mejorando su eficiencia. Utilizando ese fundamento del proceso de síntesis química por luz visible, los investigadores descubrieron que los complejos de metales de transición son capaces de captar fotones y transformarlos en estados excitados (pares electrón-hueco)²⁸. Los estados excitados con carga opuesta pueden separarse para generar un potencial eléctrico (es decir, un fotopotencial) adecuado para impulsar la producción electroquímica de combustibles sencillos, como el hidrógeno molecular a partir de la agua o metanol a partir de la reducción del dióxido de carbono²⁹.

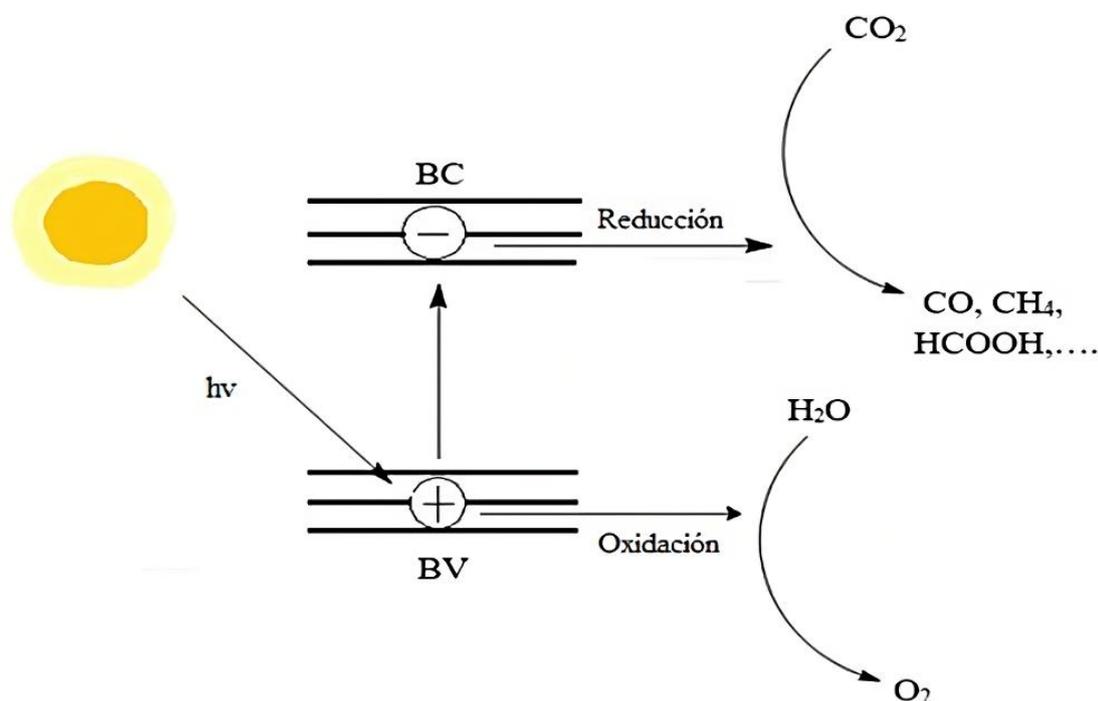


Figura 3. Mecanismo general de la reducción foto catalítica del CO₂.

La utilización de la reducción foto catalítica para la conversión del CO₂ en productos de valor añadido está lejos de ser adecuada, ciertos inconvenientes, como la alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco, impiden alcanzar todo su desempeño³⁰. De la misma manera, la REC necesita de un importante sobrepotencial. Una vía para mejorar la aplicabilidad de estas técnicas es la unión de ambas. La reducción fotoelectrocatalítica (RFE) cuenta con una menor recombinación de los portadores de carga, un sobrepotencial más bajo y una mayor selectividad³⁰.

1.5 Técnicas de caracterización fisicoquímica y electroquímica.

1.5.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

En la microscopía de fuerza atómica se utiliza una punta de tamaño nanométrico situada en el extremo de una palanca que barre la superficie de una muestra (Figura 4)³¹. Su funcionamiento se basa en la aproximación de la punta a la superficie de la muestra, estableciéndose así unas interacciones que generan cambios en la oscilación del cantilever sobre el que se refleja a su vez un haz láser que es recogido en un fotodetector para la monitorización del movimiento de la punta³². Realizando sucesivos barridos de la muestra se puede obtener una imagen tridimensional con alta resolución de su topografía.

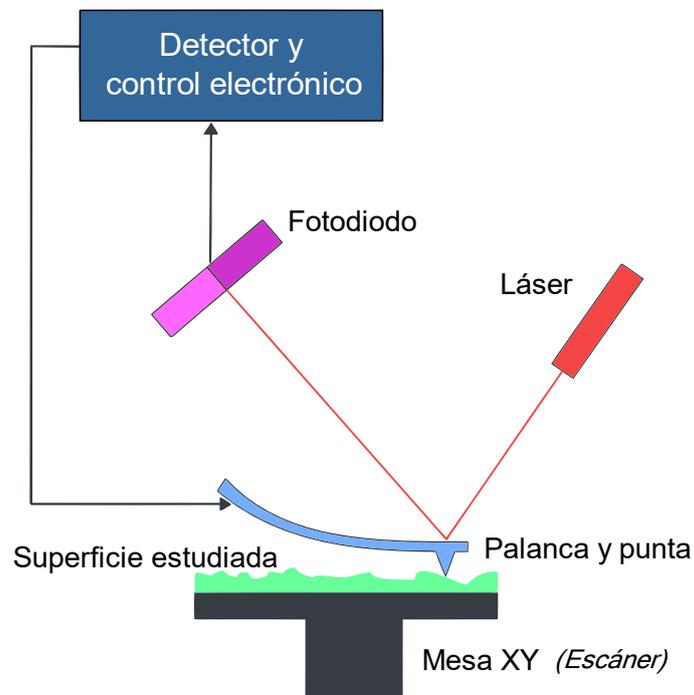


Figura 4. Diagrama del funcionamiento de un AFM.

Los modos de operación de la AFM más utilizados son los siguientes: modo contacto, modo intermitente o *tapping* y modo no contacto³². En este trabajo se ha utilizado el modo *tapping* en el que la punta vibra sobre la muestra a una frecuencia próxima a su frecuencia de resonancia lo que permite que la punta esté en contacto intermitente con la muestra y barrer su superficie manteniendo una amplitud de vibración determinada.

1.5.2 Espectroscopía infrarroja-reflectancia total atenuada (ATR).

La espectroscopía infrarroja se emplea para identificar materiales, determinar la composición de mezclas y proporcionar información útil para la deducción de la estructura molecular. Se basa en que las moléculas vibran a frecuencias específicas. Estas frecuencias se producen en la región IR del espectro electromagnético ($\sim 4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$). Cuando una muestra se irradia con un haz infrarrojo, la muestra absorbe la radiación con frecuencias correspondientes a las frecuencias de vibración molecular, transmitiendo el resto de la radiación incidente. La identificación de una sustancia es posible debido a que la estructura química de los materiales presenta vibraciones características generando espectros IR únicos, es decir, “huellas digitales” para cada material. Además, a partir de las frecuencias de las absorciones es posible determinar la existencia o ausencia de grupos funcionales en la estructura molecular³³.

Entre las técnicas disponibles de espectroscopía de infrarrojo más comunes se encuentra la de ATR (Attenuated Total Reflectance) en la que la radiación infrarroja incide en un cristal ATR transmisor con alto índice de refracción (Figura 5). En el cristal se producen múltiples reflexiones internas debido a su alto índice de refracción dando lugar a una onda evanescente sobre su superficie y, en consecuencia, produce un gran aumento de la señal IR del material en estudio. La onda resultante se extiende a la muestra, que se mantiene en contacto con el cristal obteniéndose el espectro infrarrojo del analito³³.



Figura 5. Diagrama de ATR.

1.5.3 Espectroscopía Raman (ER)

La ER es una técnica altamente versátil, eficiente y económica para el análisis de muestras. A diferencia de la espectroscopía infrarroja que era más utilizada como técnica para detectar vibraciones, la ER presentaba problemas de degradación y fluorescencia de la muestra que limitaban su aplicabilidad. Sin embargo, los avances tecnológicos simplificaron el equipo, reduciendo sus problemas y mejorando la aplicación de la técnica a diferentes tipos de muestras. La ER proporciona información detallada sobre la composición y características física o químicas de una muestra. La base fundamental de la técnica, conocido como efecto Raman, fue planteado en 1923 por Smekal³⁴.

Cuando una muestra es irradiada por un haz laser, los fotones pueden ser absorbidos, dispersados o pueden no interactuar y pasar directamente a través de la muestra. Una parte de los fotones dispersados son dispersados inelásticamente y experimentan un desplazamiento en su longitud de onda por cambios en la energía vibracional o rotacional de la muestra (Efecto Raman)³⁵. La ER mide la intensidad de la luz dispersada en función de la diferencia de frecuencia entre la radiación dispersada y la radiación incidente. Un incremento en la energía desde un estado fundamental de la muestra provoca un desplazamiento hacia longitudes de ondas largas (líneas Stokes), mientras que un incremento en la energía desde un estado excitado de la muestra provoca un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas (líneas Anti-Stokes), (Figura 6). A temperatura ambiente, el número de moléculas en un estado excitado es muy pequeño, es decir, que la intensidad de las líneas Stokes será mayor que las líneas Anti-Stokes.

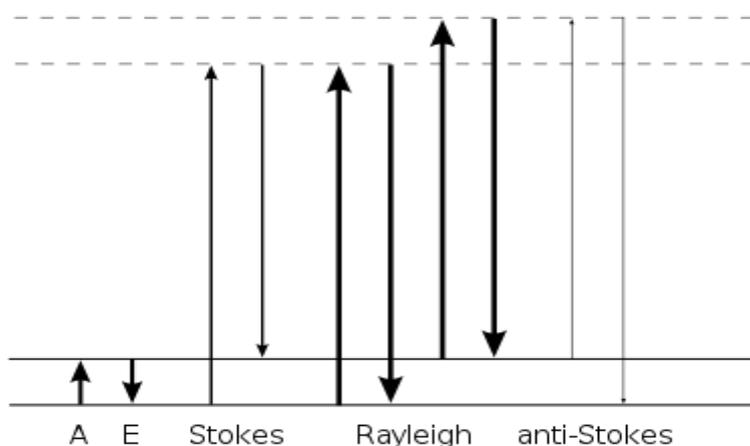


Figura 6. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman.

1.5.4 Voltamperometría cíclica (VC)

La VC es una técnica electroquímica que permite estudiar especies electroactivas a través de voltamperogramas que se registran al medir la corriente generada por variar la diferencia de potencial del electrodo de referencia y el electrodo de trabajo³⁶. El voltamperograma presenta unos picos característicos que corresponden a los diferentes procesos electroquímicos que pueden tener lugar. Otros parámetros importantes que se obtienen del voltamperograma son el potencial, la corriente y la anchura de pico. El sistema más común para realizar la VC es una celda electroquímica de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia) conectada a un potenciostato (Figura 7), que controla el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia. En un experimento de VC, se parte desde un potencial inicial (E_i) y se aplica un barrido de potencial lineal hasta un potencial final (E_f). Al alcanzar el E_f , el barrido se invierte y el potencial vuelve linealmente a su valor inicial, cerrando el ciclo.

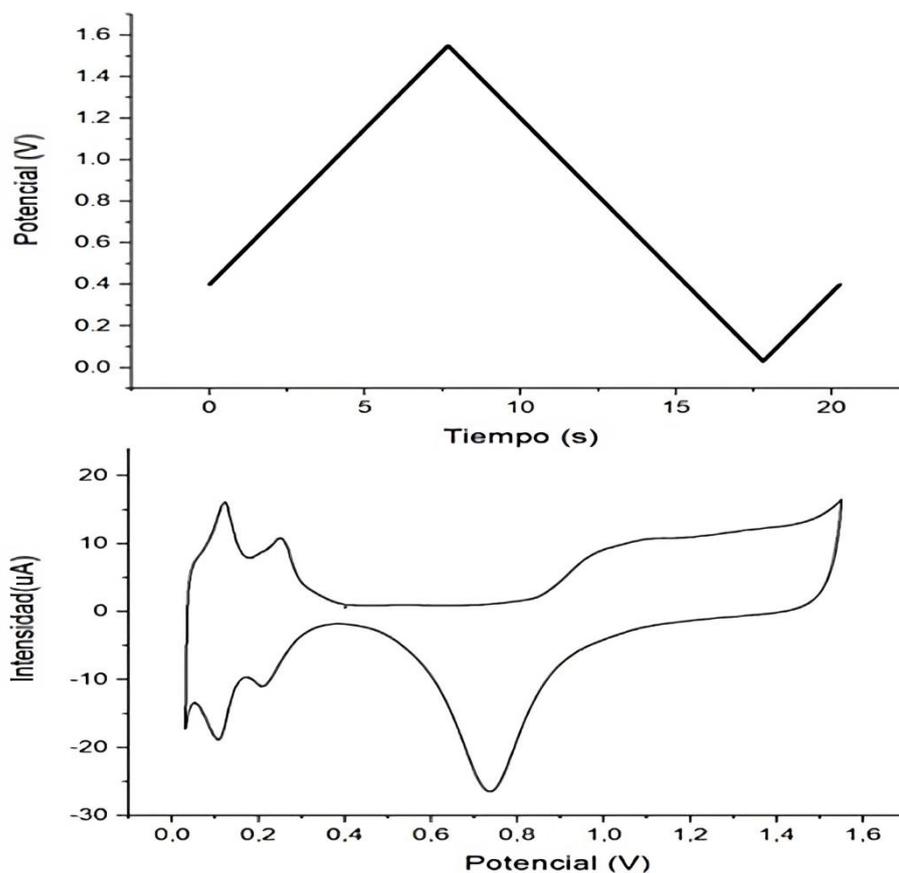


Figura 7. Programa de potencial en función del tiempo y representación de un voltamperograma de platino en H_2SO_4 a 150 mV s^{-1} .

Entre sus aplicaciones, destaca el estudio de procesos interfaciales dependientes del potencial como procesos de adsorción, de electrodeposición y de reacciones de transferencia de carga en electrodos conductores, semiconductores o entre electrolitos no miscibles³⁷.

1.5.5 Cronoamperometría

En esta técnica, se registra la variación de la corriente en función del tiempo cuando se perturba el sistema con un salto de potencial. El experimento comienza con un potencial inicial donde no existe un proceso farádico en el sistema y luego se cambia instantáneamente a otro potencial donde la corriente corresponde al límite difusional. Esta corriente sigue la ecuación de Cottrell³⁸, siendo proporcional a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo. En el primer instante de aplicación del salto potencioestático, la concentración superficial de la especie reactiva es cero. A partir de ese momento, se produce una variación en el perfil de concentración a lo largo del tiempo y en función de la distancia al electrodo.

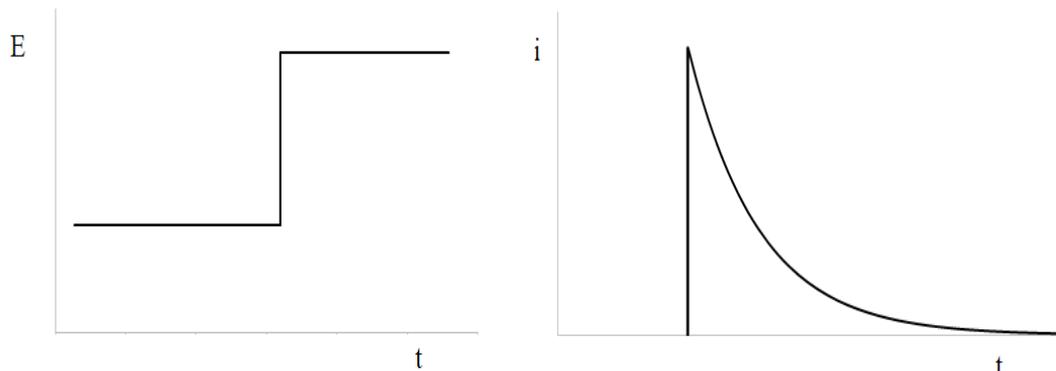


Figura 8. Esquema de la señal de excitación y señal de respuesta para la cronoamperometría de un solo paso.

Esta técnica se puede emplear para medir el número de electrones transferidos, áreas superficiales de electrodo, coeficientes de difusión, constantes de velocidad de reacciones químicas acopladas o la concentración de material adsorbido en una superficie de electrodo.

1.5.6 Electrografting (EG)

El EG consiste en la modificación de superficies conductoras con diferentes reactivos a través de una reacción electroquímica. Los reactivos más comúnmente utilizados son aminas, carboxilatos, alcoholes, reactivos de Grignard, haluros y sales vinílicas y de diazonio³⁹. Las películas orgánicas resultantes son muy delgadas (entre una monocapa y 50 nm), aislantes, altamente adherentes y ópticamente transparentes. Estas características construyen una nueva interfaz entre el sustrato sólido y el entorno con distintas aplicaciones en biosensores, conectores eléctricos y sistemas de eliminación de desechos³⁹.

El proceso de deposición requiere una fuente de potencial para la reacción redox y, en algunos casos, tiene lugar espontáneamente³⁹. En esos casos es difícil distinguir la transferencia de electrones de otros mecanismos de deposición. El mecanismo implica la adsorción de una molécula de reactivo sobre la superficie del electrodo. Después, transcurre la transferencia de carga, generada por la aplicación de un potencial eléctrico, desde el electrodo a una molécula del reactivo adsorbida. El anión radical resultante, formado en la interfaz sólido-líquido, reacciona con la superficie formando un enlace covalente con esta, *grafting*. A continuación, nuevos radicales comienzan a reaccionar con las moléculas de reactivo previamente adsorbidas sobre el sustrato para formar cadenas poliméricas, aumentando el grosor de la película polimérica resultante. Bajo ciertas condiciones es posible limitar el crecimiento de estas películas a una monocapa como, por ejemplo, la adición de grupos voluminosos que impiden el *grafting* demás radicales⁴⁰.

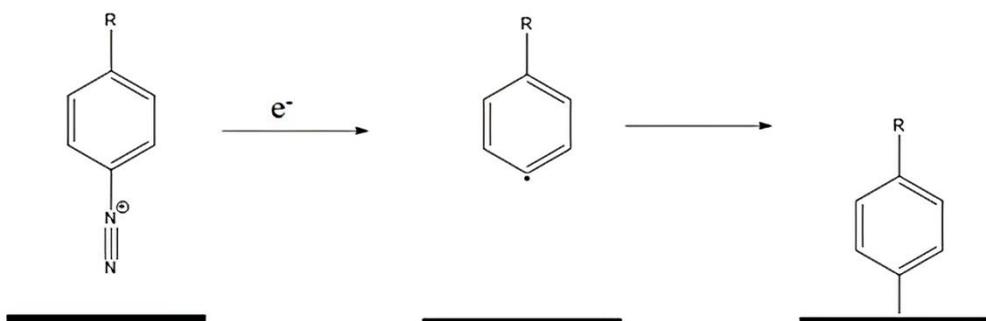


Figura 9. EG de una sal de diazonio aromática.

1.5.7 *Cross-linking*

En el contexto de la modificación de superficies, hay numerosos enfoques que son complementarios al EG para alterar de manera controlada sus propiedades.⁴¹ Entre ellos, se encuentra las reacciones *Cross-linking* que busca conseguir nuevas propiedades moleculares con la unión de pequeños bloques moleculares sobre la superficie, de una forma sencilla y versátil⁴².

Las carbodiimidias, originalmente utilizadas para la modificación y conjugación de macromoléculas, permiten vincular moléculas con diferentes especificidades de unión o actividades catalíticas⁴². Las reacciones químicas que facilitan estas uniones ocurren en grupos alquinos y azidas, y se caracteriza por ser altamente rápidas, resistentes a reacciones secundarias, compatible con varios disolventes, reproducible, altamente tolerante a las condiciones de reacción y eficiencia. La combinación de ambos métodos permite obtener catalizadores con una alta estabilidad.

2.Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es diseñar, sintetizar, caracterizar y evaluar el rendimiento fotoelectrocatalítico hacia la reducción de CO₂ de un catalizador molecular heterogéneo.

Para conseguir este ambicioso objetivo se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Revisión bibliográfica rigurosa, con el fin identificar la metodología adecuada para cumplir el objetivo principal de este trabajo, como así también de los fundamentos de la REC y de las técnicas a utilizar.
- 2.- Aprender a utilizar la técnica de EG para anclar la molécula 4ABA en una superficie carbonosa (HOPG y carbón vítreo). Analizar el efecto del O₂ como agente neutralizador de radicales libres durante el proceso de EG.
- 3.- Aprender a utilizar una reacción *Cross-linking* con el fin de anclar el ligando molecular en ausencia de Cu (APBPM) y en presencia de Cu (CuAPBPM).
- 4.- Caracterización fisicoquímica de los materiales utilizados el uso de AFM, ER, FTIRS-ATR para determinar el éxito de la deposición del catalizador.
- 5.-Evaluación del rendimiento fotoelectrocatalítico de los catalizadores sintetizados en presencia y ausencia de radiación lumínica.

3. Parte experimental

3.1 Reactivos y disoluciones

- Permanganato potásico. 99-100%. Panreac. KMnO_4 , $M = 158,04 \text{ g/mol}$.
- Peróxido de hidrógeno. 30 % P/V, 110 Vols. Foret. H_2O_2 , $M = 34,01 \text{ g/mol}$.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4). 95-97 %. Merck, 1 L = 1,84 Kg, EMSURE, $M = 98,08 \text{ g/mol}$.
- Oxígeno. 99,995 %. Alpha GAZ. Air liquide.
- Dióxido de carbono. 99,998%. Alpha GAZ. Air liquide.
- Nitrógeno. 100%. Air liquide
- Agua ultra pura ($18,2 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$; Milli Q, Millipore).
- Ácido 4-aminobenzoico (4ABA).
- Nitrito sódico (NaNO_2). 99%. Sigma-Aldrich. $M = 68,99 \text{ g/mol}$.
- 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC). $\geq 97 \%$. Sigma-Aldrich, $M = 155,24 \text{ g/mol}$.
- N-Hidroxisuccinimida (NHS). $\geq 98\%$. Sigma-Aldrich. $M = 217,13 \text{ g/mol}$.
- Ácido 2-(N-Morfolino)etanosulfónico (MES). $\geq 98\%$. Sigma-Aldrich. $M = 195,24 \text{ g/mol}$.
- Ácido clorhídrico (HCl). 37 %. Merck, 1 L = 1,02 Kg, EMSURE, $M = 36,46 \text{ g/mol}$.
- 1,1'-(5-amino-1,3-fenileno) bis(N,N-bis(piridin-4-ilmetil)metanamina) (APBPM)
- Dicobre 1,1'-(5-amino-1,3-fenileno) bis(N,N-bis(piridin-4-ilmetil)metanamina) (CuAPBPM).
- HOPG con un área de contacto de $0,152 \text{ cm}^2$.
- Electrodo de carbono vitreo con un área de $0,43 \text{ cm}^2$.

3.2 Material de laboratorio

- Vasos de precipitados 50 mL y 10 mL (Scharlau).
- Matraces aforados de 250, 100, 50 y 5 mL (Clase A, PROTON).
- Guantes de nitrilo (VWR).
- Cucharilla metálica.
- Cinta adhesiva.
- Cinta de teflón.
- Espátula metálica.
- Parafilm M.
- Probeta de 10 mL y 50 mL.

3.3 Equipos

3.3.1. Instrumentos

- Balanza analítica.
- Micropipeta de 1 mL.

- Micropipeta 20-100 μL .
- Potenciostato/Galvanostato.

3.3.2. Aparatos

- Sistema de purificación de H_2O Milli Q-Millipore.
- Baño de ultrasonidos.
- Lámpara de Xenón.

3.3.3 Software

- Microsoft office Word 365 versión 2206 para la elaboración de esta memoria.
- OriginPro 2018 para el tratamiento de los datos.

3.4 Limpieza del material

Para evitar posibles problemas de contaminación y errores en los resultados, es importante limpiar el material adecuadamente.

En primer lugar, se debe enjuagar todo el material de vidrio con agua Milli Q. Después, se sumerge en una disolución oxidante de KMnO_4 al 0,1% en medio alcalino durante 24 horas. El permanganato potásico tiene un alto poder oxidante que permite eliminar impurezas orgánicas. Luego, se recupera el permanganato para ser reutilizado y se lava el material con una disolución “piraña” (agua Milli Q, peróxido de hidrogeno al 30% y ácido sulfúrico en una proporción de 85:10:5). Esto ayuda a reducir las especies que no fueron eliminadas por oxidación, metales y a eliminar los restos de permanganato adheridos al vidrio.

3.4.1 Limpieza de los electrodos

La limpieza de los electrodos es un paso necesario para eliminar restos depositados que reducen su eficiencia y precisión al disminuir el contacto con la disolución. Algunas de las técnicas generales que se suelen usar para limpiar los electrodos son la limpieza mecánica, con ácidos, con llama y con muchos barridos de potencial. Para el electrodo de carbón vítreo, se realiza una limpieza mecánica con un papel de lija de 200 μm y lijas de felpa con alúmina de 0,5 μm depositada, en ese orden, para eliminar las impurezas en la superficie de los electrodos. El pulido se realiza trazando un infinito sobre el papel de lija humedecido con agua Milli Q hasta obtener una superficie reflectante y uniforme. Es importante enjuagar el electrodo con abundante agua antes de utilizar otro papel de lija y al terminar el pulido para evitar la presencia de residuos que puedan dañar la superficie.

Por otra parte, para un HOPG, es necesario retirar una capa de grafeno adhiriendo cinta adhesiva sobre la superficie y retirándola rápidamente. Dicho protocolo está basado en el método de exfoliación ideado por Andre Geim y Konstanti Novoselov⁴³, y se repite varias veces hasta tener una superficie uniforme.

3.5 Procedimiento experimental

3.5.1. Síntesis del catalizador

El catalizador empleado en este trabajo fue sintetizado por el investigador Romen Carrillo en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). El catalizador fue cuidadosamente diseñado para interactuar de manera efectiva con el CO₂ y facilitar su conversión a través de una reacción fotoelectroquímica, imitando el centro activo de los complejos proteicos responsables de la fotosíntesis natural.

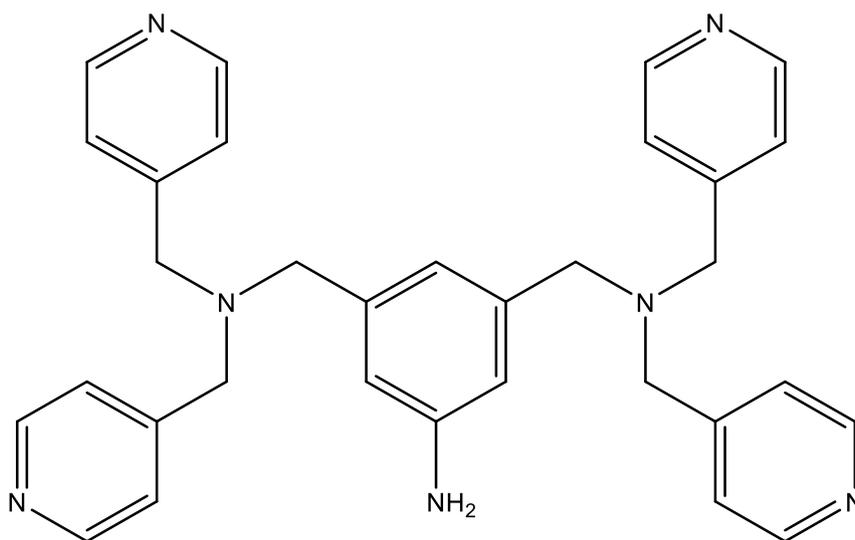


Figura 10 .Estructura molecular del APBPM.

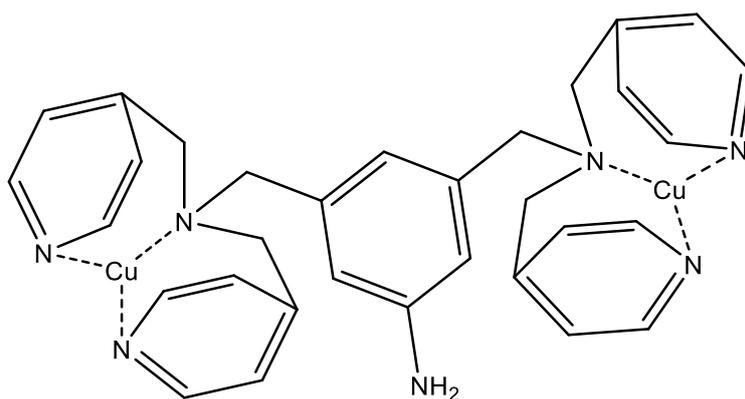


Figura 11. Estructura molecular del CuAPBPM.

3.5.1 Modificación del electrodo mediante EG

La modificación de la superficie de electrodos HOPG y del carbón vítreo utilizando EG con sales de diazonio es un método comúnmente usado. El aspecto no selectivo del método permite su utilización en cualquier estructura diazotizada sobre una amplia gama de sustratos. El primer paso consistió en preparar 5 mL de una disolución de HCl 0,5 M en un vaso de precipitado. A continuación, se pesaron 0,0007 g de NaNO₂ y se disolvieron en una pequeña cantidad del HCl 0,5 M. En otro vaso de precipitado se disolvió 0,003 g de 4ABA con el resto de HCl 0,5 M. Tras esto, la disolución de NaNO₂ se vertió lentamente sobre la disolución de 4ABA⁴⁴. La reducción del compuesto se realizó bajo agitación durante 5 minutos en dos condiciones: i) en presencia y ii) ausencia de oxígeno.

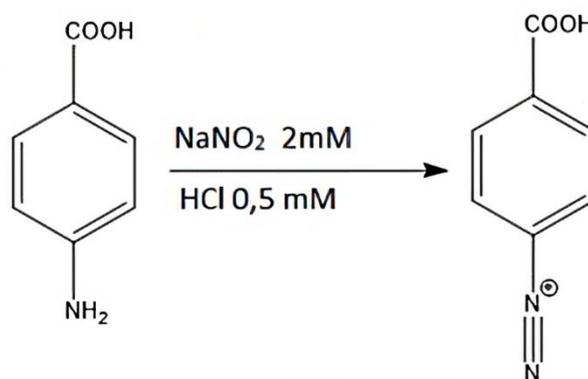


Figura 12. Síntesis de sal de diazonio 4-carboxifenilo (4CPDS).

La modificación electroquímica del sustrato carbonoso se realizó mediante la reducción de la sal de diazonio 4-CPDS utilizando tres barridos de voltamperometría cíclica desde

0,4 hasta -0,4 V versus electrodo reversible de hidrógeno (RHE), a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Se utilizó un contraelectrodo de platino para el HOPG y uno de carbono para el carbono vítreo. Durante este proceso, un electrón proveniente del electrodo de trabajo reduce el catión de la sal de diazonio altamente reactivo, lo que resulta en la liberación de $\text{N}_2(\text{g})$. El radical generado en la superficie del electrodo forma enlaces covalentes que anclan y fijan la molécula de ácido benzoico (AB). Por último, el electrodo se limpia con agua Milli Q.

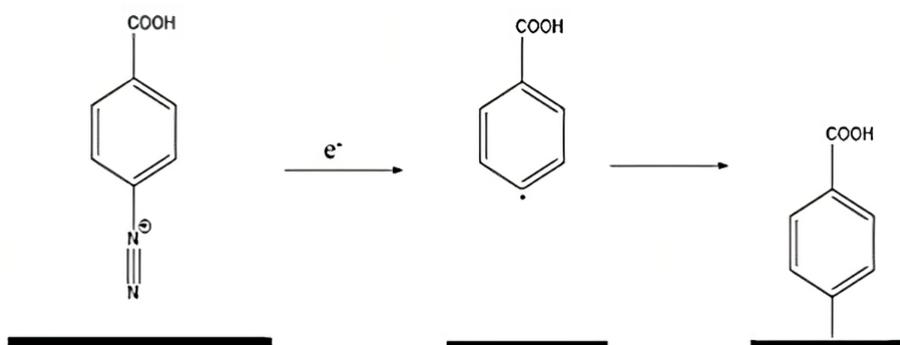


Figura 13. Esquema del proceso de EG.

3.5.2 Reacción Cross-linking

En primer lugar, se incubó el electrodo con EDC 100 mM y NHS 20 mM en tampón MES 100 mM (pH 5.0) durante 60 min⁴⁵. Durante la incubación, la carbodiimida activa el grupo ácido del ácido benzoico anclado al electrodo formando un intermediario de O-acilurea que es desplazado para que reaccione con el grupo nucleófilo del NHS, formando un enlace ester⁴². Luego, el electrodo se lava con la disolución MES.

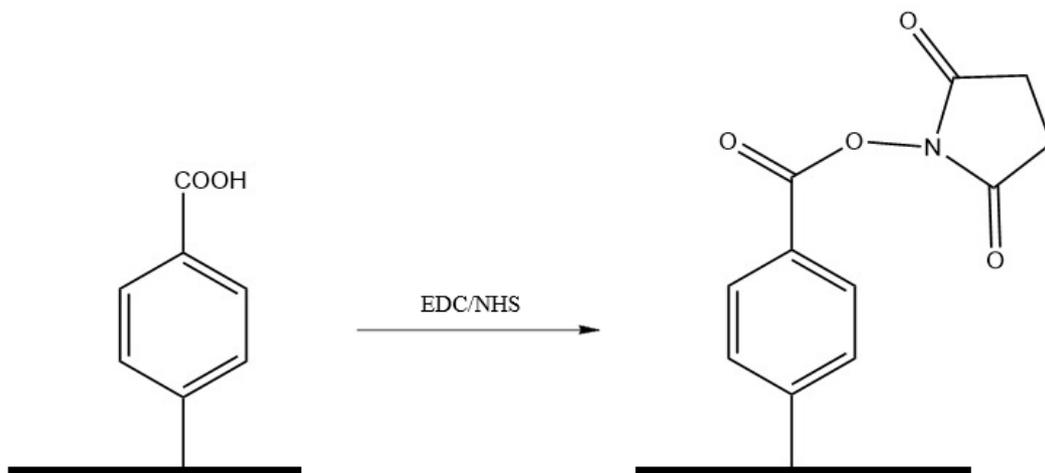


Figura 14. Reacción de la primera incubación.

A continuación, se cubre el electrodo con una gota de 50 μ L de CuAPBPM o APBPM, previamente diluida a 1/200 en el tampón de MES y se incuba durante 60 minutos en una atmósfera saturada de humedad. En esta incubación, el NHS activa la molécula para ser atacado por el grupo amino primario de la molécula para formar un enlace amida. Por último, se enjuaga con la disolución MES.

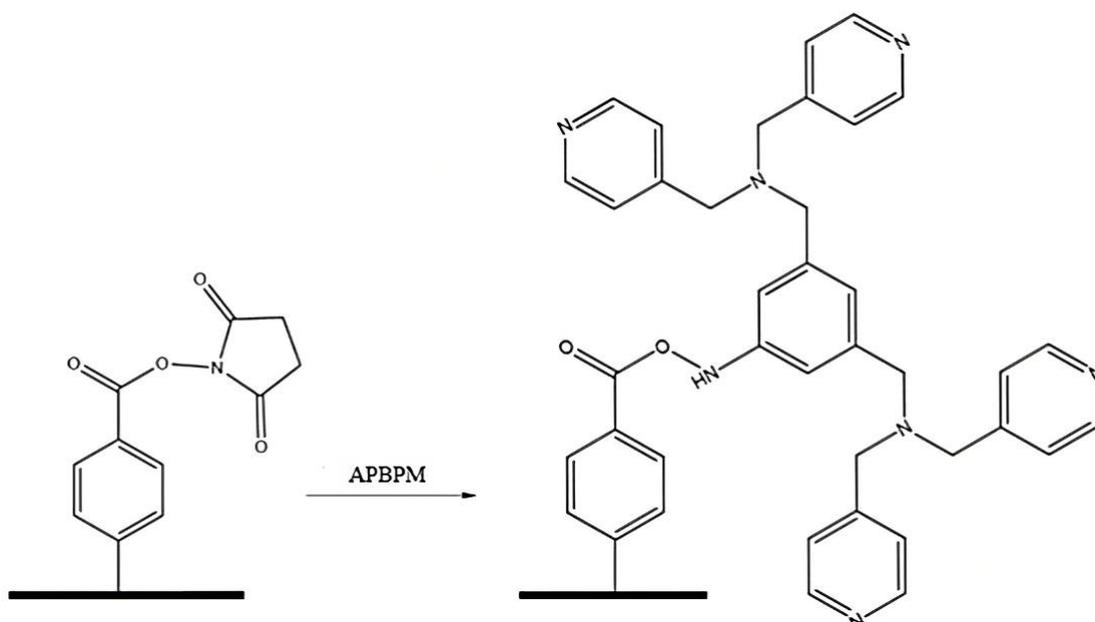


Figura 15. Reacción de la segunda incubación con APBPM.

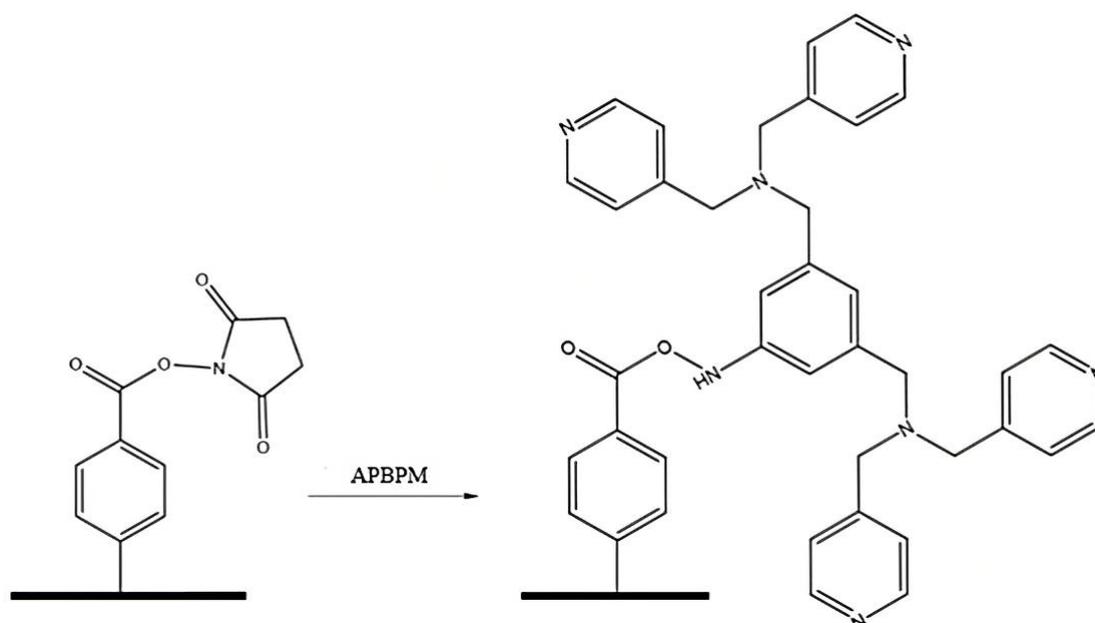


Figura 16. Reacción de la segunda incubación con CuAPBPM.

3.5.3 Caracterización del catalizador

La caracterización fisicoquímica de la superficie de los electrodos se realizó mediante las técnicas de AFM, ER y FTIRS-ATR.

3.5.3.1 AFM

Se adquirieron las imágenes de AFM utilizando un microscopio Dimension Icon equipado con una unidad de control Nanoscope V (Bruker), en modo Peak-Force Tapping™, operando en condiciones ambientales de aire a una velocidad de escaneo de 1 Hz. Se emplearon puntas ScanAsyst-Air-HR (130-160 kHz, 0,4-0,6 N·m⁻¹, Bruker) con un radio nominal de 2 nm. Para evaluar las dimensiones de las capas de moléculas, se realizó un perfilado transversal en características aisladas de las imágenes de AFM tomadas en al menos tres regiones de dos muestras diferentes pero equivalentes.

3.5.3.2. ER

Se adquirieron los espectros de ER de las muestras utilizando un espectrómetro Raman SPELEC que cuenta con un láser Clase 3B de 532 nm y un detector CCD enfriado térmicamente. Todas las medidas se realizaron utilizando un haz de excitación con una longitud de onda de 532 nm en el rango espectral de 70-4500 cm⁻¹. Se realizaron 10.000 escaneos con un tiempo de exposición del detector CCD de 10 s.

3.5.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (FTIRS-ATR)

Los espectros fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Agilent Cary 630, equipado con un módulo de muestreo de cristal de diamante. Se registraron los espectros utilizando la técnica de reflexión total atenuada. Los espectros se adquirieron entre 4000 y 500 cm^{-1} con 300 barridos y una resolución espectral de 8 cm^{-1} .

3.5.4 Estudio del carácter electrocatalítico y fotoelectrocatalítico para la reducción de CO_2

Los electrodos modificados de carbono vítreo se sometieron a VC para evaluar su capacidad de reducción de CO_2 en ausencia de luz en una solución electrolítica saturada de CO_2 , el cual fue previamente introducido mediante barboteo durante 20 minutos. A modo de comparación, también se llevaron a cabo reacciones electroquímicas en un sistema inerte utilizando un electrolito purificado con gas N_2 .

La configuración consistió en un sistema de tres electrodos, donde el electrodo modificado actuó como electrodo de trabajo, una varilla de carbono como contraelectrodo, un electrodo de referencia RHE y una solución de H_2SO_4 0,5 M como electrolito. Se realizaron tres ciclos de VC en un rango de -0,6 V a 0,4 V, con una velocidad de barrido de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un potenciostato Gamry conectado al software Gamry Instruments.

Para el estudio del comportamiento fotoelectrocatalítico, se utilizan las muestras realizadas en carbono vítreo en las mismas condiciones que las medidas del comportamiento electrocatalítico, pero bajo la presencia de luz utilizando una lámpara de xenón como fuente de luz. La medición de la fotocorriente se realizó por cronoamperometría -0.6 V durante 60 segundos, mientras se alterna la presencia y la ausencia de luz cada 10 segundos.

4.Resultados

4.1 Modificación del electrodo HOPG mediante EG

En este trabajo se investigó el proceso de EG de una película de carboxifenilo en dos tipos de superficies de carbono: HOPG y carbón vítreo. En este sentido, el siguiente apartado se dedicará al estudio de los experimentos y caracterización fisicoquímica desarrollados sobre HOPG.

Durante el EG de 4CPDS, su reducción no ocurre a sobrepotenciales muy altos⁴⁶ debido a la naturaleza espontánea de la reacción de estas sales, que son capaces de reducirse sobre superficies metálicas sin aplicar un potencial externo⁴⁷. Este proceso permite la formación desde submonocapas a multicapas de 4-carboxifenilo unidas por un enlace covalente a la superficie del electrodo.

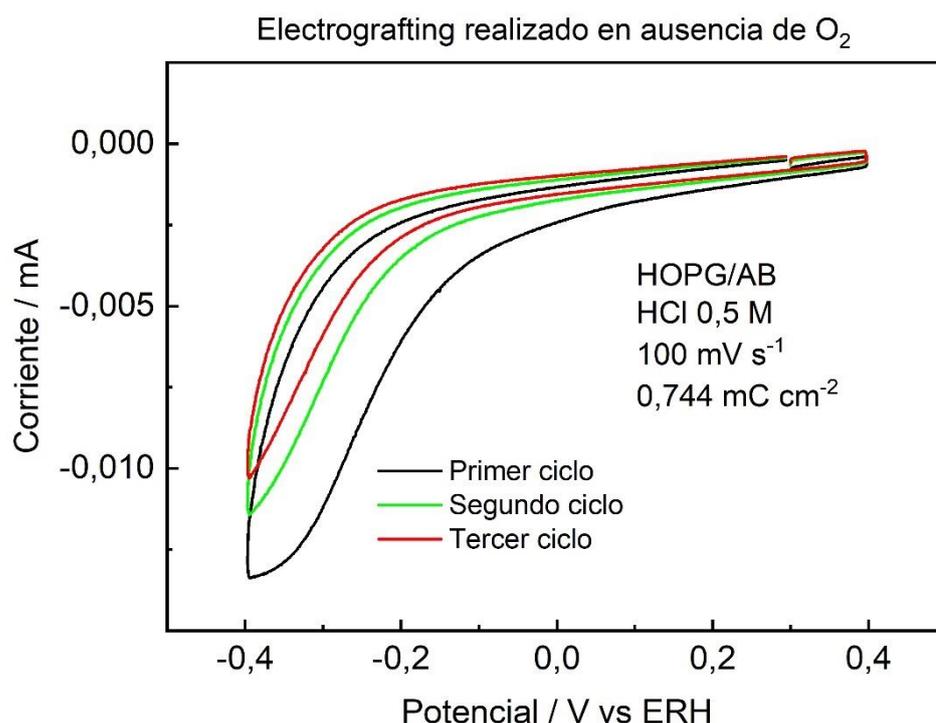


Figura 17. Voltamperograma de AB sobre HOPG en HCl 0,5 M en ausencia de O₂. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

La etapa de EG sobre el HOPG utilizado en el corriente trabajo consistió en la reducción de una sal de diazonio utilizando tres VCs en el rango de potencial de 0,4 y -0,4 V. En la Figura 17 se muestran los diferentes ciclos realizados, donde se observa una gran

corriente de reducción irreversible durante el primer barrido catódico que disminuye significativamente en los sucesivos ciclos. La corriente catódica irreversible está relacionada a la reducción y anclaje del 4CPDS sobre el HOPG, la cual sigue ocurriendo en los siguientes ciclos (en menor medida) por la ausencia de un agente eliminador de radicales libres (ej. O₂) y en consecuencia un cubrimiento multicapa es el esperado.

4.2 Caracterización de los catalizadores

4.2.1 AFM

Las imágenes obtenidas con AFM permiten confirmar cambios en la topografía de la superficie del electrodo y estudiar la morfología y distribución de las nanoestructuras inmovilizadas. Las imágenes de los electrodos modificados con AB se presentan en la Figura 18 fueron tomadas sobre un HOPG, el cual facilita la exploración y escaneo debido a su estructura altamente ordenada que proporciona una superficie lisa y plana. La imagen muestra la formación de un film granular y discontinuo, donde se pueden observar regiones más brillantes que corresponden a la presencia de la capa de recubrimiento, y zonas más oscuras que revelan la superficie del plano basal sin modificar. Es importante mencionar que las superficies modificadas presentan cierto grado de heterogeneidad en términos de recubrimiento superficial, con regiones con altos y bajos niveles de recubrimiento. Al analizar la sección transversal mostrada en la figura 18b, se puede deducir que el espesor promedio de la capa orgánica generada por EG de la sal de 4-CPDS, obtenida in situ mediante la reducción química del 4-ABA, es de 2,2 nm. Considerando las dimensiones del radical 4-carboxifenilo, que es aproximadamente de 0,6 nm, se puede concluir que esta película está compuesta por 3-4 capas moleculares.

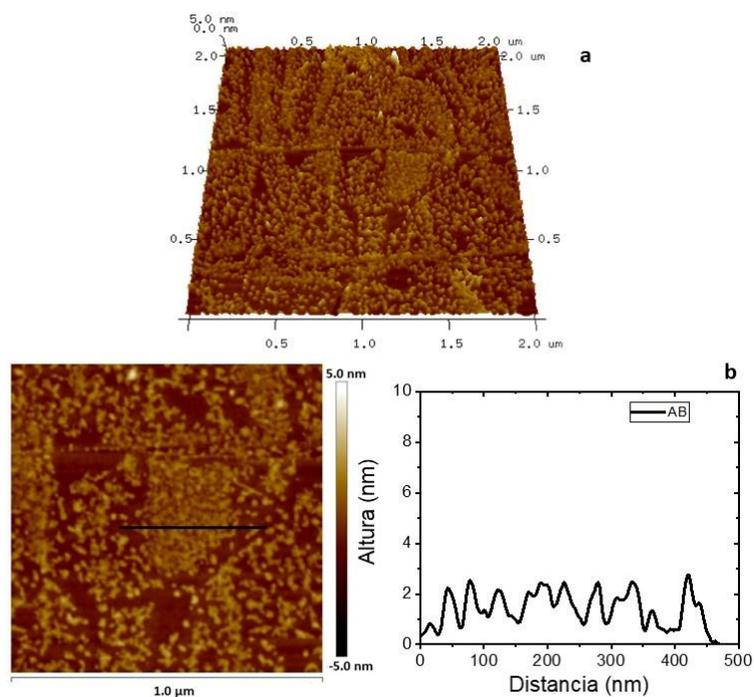


Figura 18. Imagen AFM 3D de $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ de la superficie basal del HOPG modificado con AB (a). Sección transversal representativa de una imagen AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ que muestra las dimensiones de los depósitos de AB (b).

Después de activar la película en un tampón MES con un pH de 5,0 y realizar la modificación posterior mediante el anclaje covalente de CuAPBPM, la imagen obtenida con AFM en la Figura 19a muestra la presencia de flakes de formas y anchuras variables distribuidos en la superficie. La altura base de estas estructuras, marcada por la línea gris discontinua en la Figura 19b, coincide con lo observado previamente en la Figura 17, lo que indica que se trata de la multicapa de 4-carboxifenilo/4ABA. Sin embargo, también se puede notar una segunda capa incompleta sobre la primera, identificada por las marcas anaranjadas en la Figura 19b. Esta capa tiene un espesor de 1,2-1,4 nm, lo cual concuerda con la longitud máxima de CuAPBPM de $\sim 1,5$ nm obtenida de la estructura presentada con *Chemdraw* en la sección 3.5.1. En algunas áreas, incluso se aprecia la presencia de una tercera capa de esta última, señalada por las flechas verdes, que se mantiene a pesar de los lavados realizados debido a las fuertes interacciones entre las moléculas.

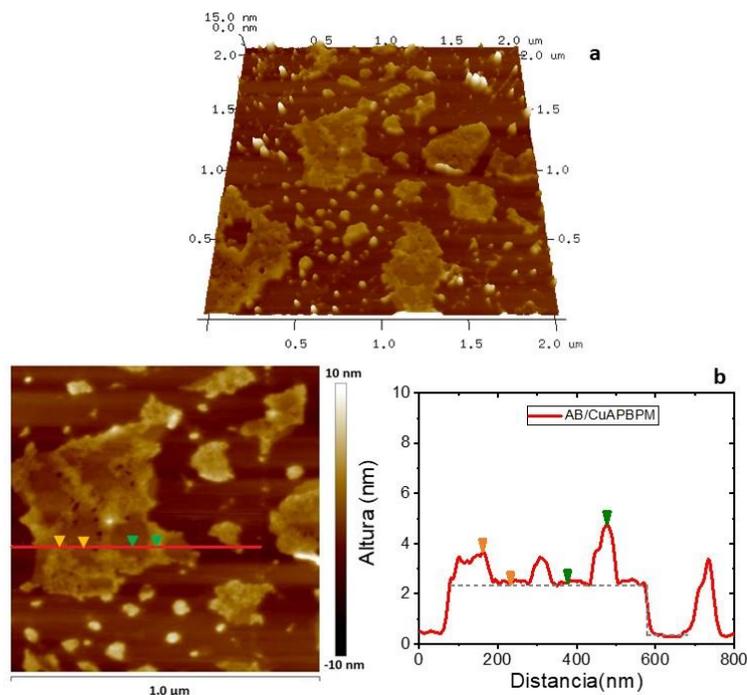


Figura 19. Imagen AFM 3D de $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ de la superficie basal del HOPG modificado con AB/CuAPBPM (a). Sección transversal representativa de una imagen AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ que muestra las dimensiones de los depósitos de AB y CuAPBPM (b).

Se ha observado un resultado similar cuando el APBPM se une covalentemente, como se muestra en la Figura 20a. Sin embargo, en este caso, el recubrimiento superficial de la plataforma basal es notablemente mayor. Defectos presentes en esta capa permiten estimar su espesor mediante una sección transversal, como se muestra en la Figura 20b. Este espesor es consistente, al igual que en el caso anterior, con la multicapa de 4-carboxifenilo/4ABA mostrada en la Figura 18. Como resultado, el recubrimiento superficial de APBPM también es mayor en comparación con la Figura 19. El espesor de esta submonocapa incompleta, indicada por las flechas anaranjadas en la Figura 20b, es de 1,2-1,4 nm, lo cual es compatible nuevamente con la longitud de la molécula.

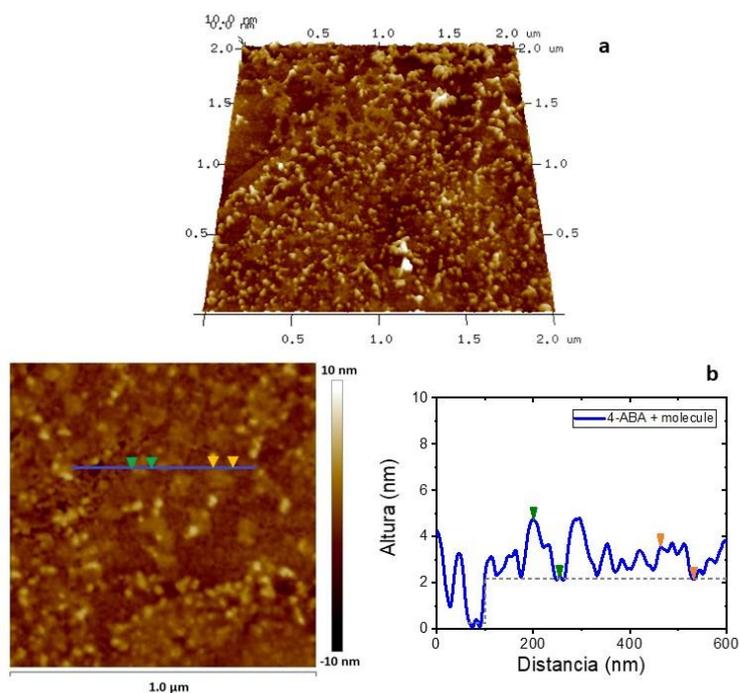


Figura 20. Imágenes de AFM de $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ de la superficie basal del HOPG modificado con AB/APBPM (b) perfil de sección transversal muestran las dimensiones de los depósitos de AB y APBPM correspondientes.

4.2.2 ER

Esta técnica es comúnmente utilizada para caracterizar la estructura del grafito, incluyendo la presencia de defectos, el orden y el número de capas de grafeno. Por lo tanto, se puede aplicar para analizar y caracterizar la estructura de HOPG después de someterlo a procesos de modificación. Es importante tener en cuenta que las bandas observadas pueden presentar desplazamientos dependiendo de la longitud de onda del láser de excitación. En este caso, las mediciones se registraron utilizando una longitud de onda de excitación de 532 nm, ya que los fotones visibles son más sensibles a los sitios sp^2 , dado que excitan preferentemente estados π ⁴⁸.

En el espectro de ER de un carbón se pueden identificar dos bandas características: la banda G y la banda D. La banda G corresponde a la vibración de los enlaces sp^2 en el plano de grafeno, mientras que la banda D que se origina por la presencia de carbono sp^3 o defectos en la red cristalina. Estos defectos pueden surgir durante la fabricación o la manipulación del electrodo. Normalmente, la banda G suele encontrarse en torno a 1600 cm^{-1} y la banda D alrededor de 1300 cm^{-1} ⁴⁹. La banda G es única en comparación del

resto de bandas que puedan observarse, ya que su posición es casi independiente de la frecuencia del láser de excitación.

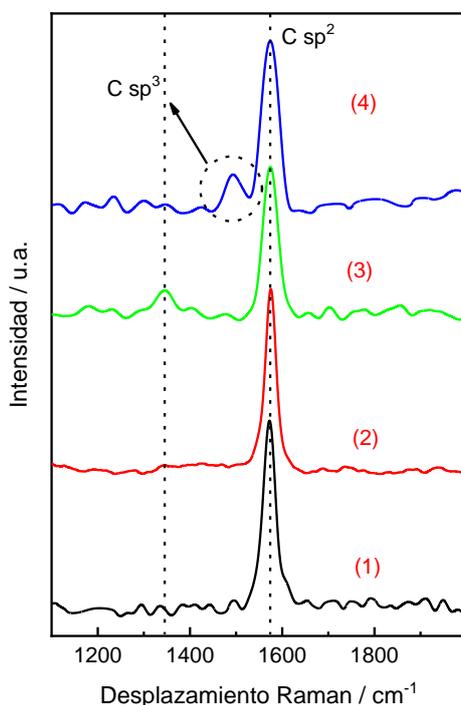


Figura 21. Espectros de ER recortados: (1) HOPG (línea negra), (2) HOPG/AB (línea roja), (3) HOPG/AB/APBPM (línea verde), (4) HOPG/AB/CuAPBPM (línea azul).

Como muestra la Figura 21, se pueden observar dos bandas principales: la banda D, ubicada en 1346 cm^{-1} , y la banda G, que se encuentra a 1576 cm^{-1} . En el HOPG sólo se observa la banda G, lo que confirma su alto grado de orden estructural. Tras el EG, se puede detectar un ligero incremento en la intensidad del pico D. Este aumento sugiere un incremento en la densidad de defectos en las superficies del HOPG, el cual se debe a la ruptura de la simetría traslacional de los enlaces C-C sp^2 en la superficie, debido a la formación de enlaces C-C sp^3 localizados tras la unión covalente con el carboxifenilo. Además, se aprecia un ligero desplazamiento en la banda G debido a la deformación del grafeno⁴⁹. Esto demuestra que la reducción electroquímica de iones diazonio de 4CPDS en HCl resultó en la formación de radicales libres que se unieron covalentemente a la superficie del electrodo.

En las modificaciones del electrodo mediante la reacción *Cross-linking*, se observa un aumento significativo de la intensidad de la banda D y un ligero desplazamiento en la

posición de la banda G como así también un aumento en su ancho debido a la deformación de la estructura superficial del HOPG. Es interesante observar el desplazamiento Raman que sufre la banda D cuando el Cu está presente en el ligando, lo cual sugiere una contracción de los enlaces C-C sp^3 .

4.2.3 FTIRS-ATR

La espectroscopía infrarroja permite determinar los cambios estructurales tras la modificación del HOPG por EG y la reacción click. En este estudio, se utilizó el modo de trabajo ATR y los espectros de infrarrojo de los materiales analizados se muestran en la Figura 22. En los espectros de FTIRS-ATR, la región alrededor de 1500 cm^{-1} se ve perturbada por la fuerte absorción del agua presente en el ambiente. Por lo tanto, es complicado observar y distinguir algunas bandas en esas zonas.

Luego de realizar el proceso de EG en el HOPG (espectro rojo), se identifica una banda de absorción a $\sim 2980\text{ cm}^{-1}$ que está relacionada a la vibración de los enlaces C-H del grupo arilo (hibridación sp^2 de los átomos de carbono) y una banda a $\sim 2880\text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a la vibración de los enlaces C-H en carbonos con hibridación sp^3 ⁵⁰. Otras bandas distintivas del compuesto AB se observan alrededor de 1700 cm^{-1} (vibración del carbonilo del ácido) y 3750 cm^{-1} (vibración del OH del ácido). También se percibe una banda a 1060 cm^{-1} que está relacionada a la vibración C-H del compuesto aromático⁵¹. Estas evidencias son de gran relevancia debido a que indican que el proceso de EG fue exitoso y que la molécula AB está anclada a la superficie del HOPG.

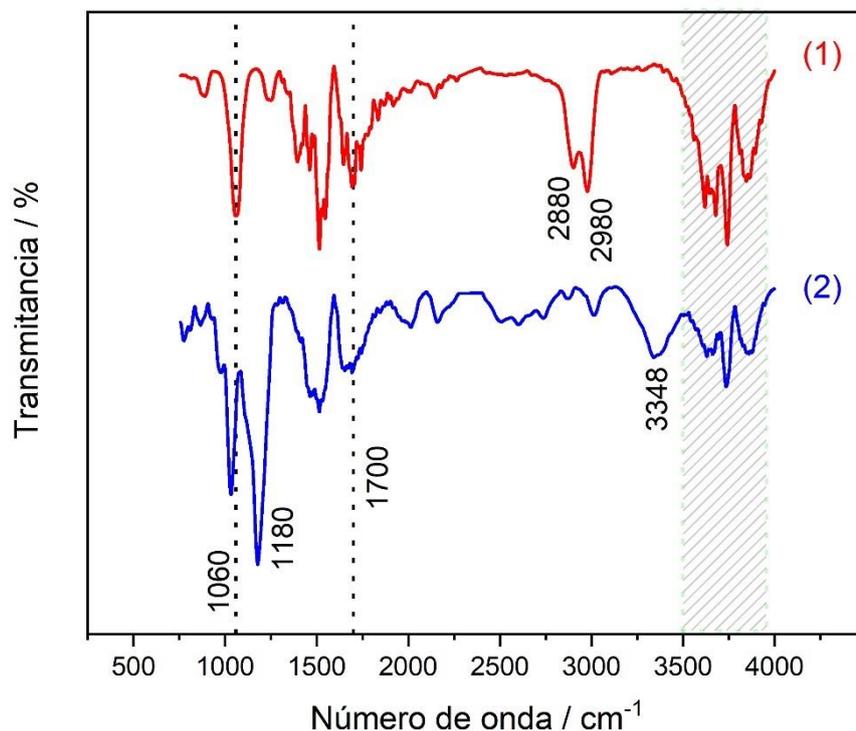


Figura 22. Espectro FTIRS-ATR: (1) HOPG/AB (línea roja), (2) HOPG/AB/CuAPBPM (línea azul).

Al realizar la reacción *Cross-linking* con la molécula de CuAPBPM, se observó un cambio notable en el espectro FTIR (Espectro azul). Una banda destacada se encuentra en la región de 3350 cm^{-1} y se asocia con las vibraciones de tensión del enlace N-H de la amina secundaria formada durante la segunda incubación. Mientras que otra señal que se percibe a 1180 cm^{-1} está relacionada a la vibración de tensión del C-O de la amida formada. Nuevamente, la espectroscopía FTIR fue de gran valor para indicar que las reacciones fueron realizadas con éxito.

Tabla 5. Números de onda y vibraciones de las señales recogidas en los espectros⁵⁰.

Numero de onda (cm^{-1})	Vibraciones de enlace
3500-4000	Tensión -OH (ácido)
1700	Tensión C=O (ácido)
1180	Tensión C-O (amida)
2980	Tensión C-H (arilo, sp^2)

2880	Tensión C-H (alquilo, sp ³)
3348	Tensión N-H
1060	Tensión C-H (arilo)

4.3 Estudio del carácter electrocatalítico y fotoelectrocatalítico para la reducción de CO₂

4.1 Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas con electrodo modificado en ausencia de oxígeno durante el EG.

El proceso de reducción de los grupos de diazonio 4-CPDS en electrodos de carbono vítreo, como se muestra en la figura 23, presentan una corriente catódica irreversible similar a lo observado sobre HOPG. Sin embargo, se aprecia una mayor densidad de carga durante el EG sobre el carbón, lo cual podría atribuirse a una mayor densidad de sitios con carbonos sp³.

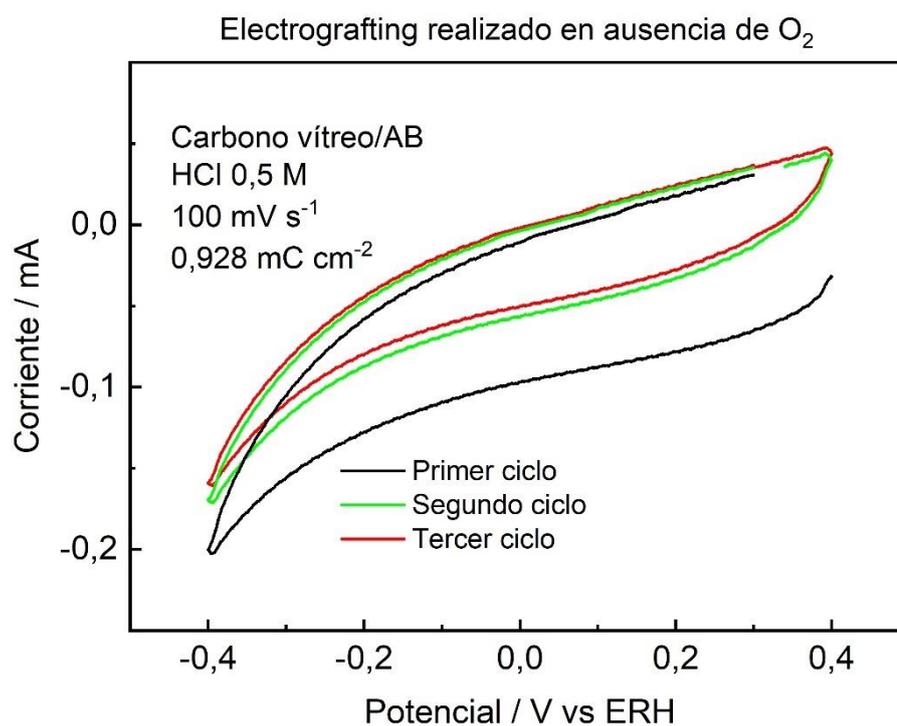


Figura 23. Voltamperograma de AB sobre carbono vítreo con ausencia de oxígeno en HCl 0,5 M a 100 mV s⁻¹ entre -0,4 a 0,4 V.

A diferencia de los experimentos realizados para llevar a cabo el EG, los estudios relacionados a la reducción de CO₂ fueron realizados en H₂SO₄ 0,5 M en ausencia y presencia de luz.

La Figura 24 muestra los experimentos realizados bajo oscuridad en ausencia (línea negra) y presencia de CO₂ (línea verde). En la misma, se observó que la corriente catódica comienza a un potencial menor (-0,1 V) en presencia de CO₂ en comparación con los experimentos realizados en ausencia en presencia de CO₂ (-0,16 V). Esta diferencia se puede visualizar mejor al comparar la corriente generada a -0,6 V en ambos experimentos: en ausencia de CO₂ la corriente es de -0,389 mA, mientras que en presencia de CO₂ es de -0,639 mA, es decir casi el doble. Estos resultados indican que la reacción de evolución de hidrógeno se ve perturbada en presencia de CO₂. En otras palabras, el catalizador desarrollado aparentemente no sólo genera hidrógeno molecular a sobrepotenciales aceptables, pero aún es más importante que adsorbe CO₂ e inhibe la reacción de evolución de hidrógeno para favorecer la reducción de CO₂ a productos de valor añadido. Esto último será estudiado y elucidado mediante espectrometría diferencial de masas electroquímica en un futuro próximo.

La Figura 24 también incluye los experimentos que se realizaron bajo radiación lumínica en ausencia (línea roja) y en presencia (línea azul) de CO₂. Se observó que la corriente catódica, tanto en presencia como en ausencia de CO₂, comienza a un potencial menos negativo (-0,04 V y -0,08 V, respectivamente) en comparación con los experimentos realizados bajo oscuridad. Esto último es de gran relevancia debido a que revela que el material sintetizado es fotosensible. Por otro lado, el cambio de la corriente generada a -0,6 V en presencia (-0,883 mA) o ausencia (-0,794) de CO₂ bajo irradiación no fue tan drástico como en ausencia de luz y como lo esperado. Por lo que se decidió realizar transitorios de corriente a -0.6 V en presencia y ausencia de CO₂ bajo intervalos de radiación lumínica.

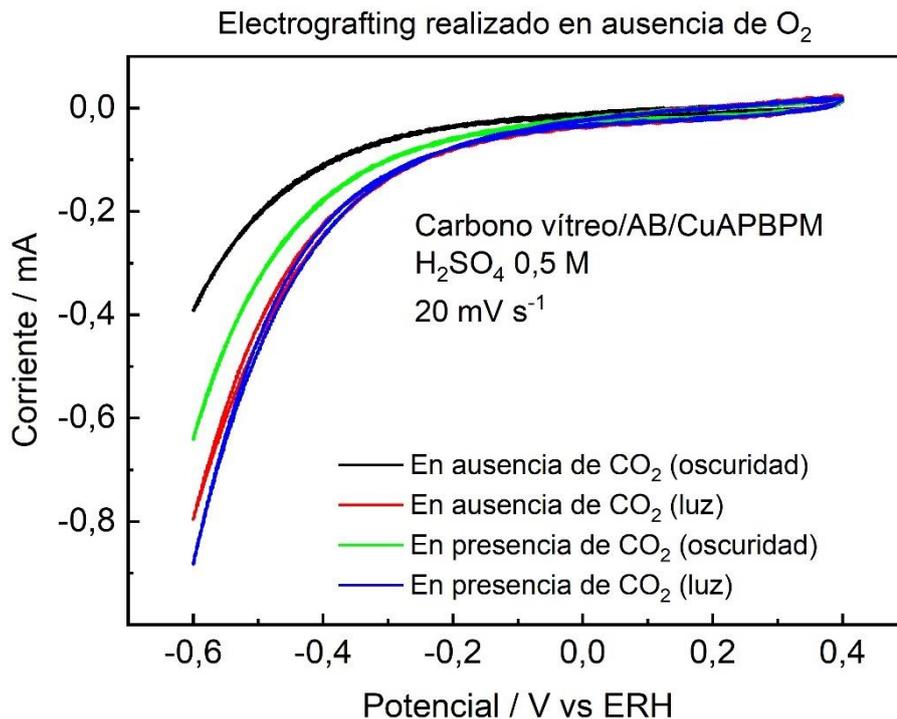


Figura 24. Comparación de pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas en el electrodo de carbono vítreo con el AB/CuAPBPM anclado en ausencia de oxígeno.

En la figura 25 se muestran los experimentos de cronoamperometría obtenidos a -0.6 V en presencia (línea roja) y ausencia (línea negra) de CO₂ bajo intervalos de 10 segundos de radiación lumínica. Nuevamente, se observa la gran afinidad del catalizador hacia la reducción de CO₂ en detrimento de la reacción de evolución de hidrógeno. También, se observa que al encender la luz, la fotocorriente del electrodo aumenta, indicando que el material es fotosensible y desarrolla una fotocorriente de 2 μ A a -0.6 V, la cual es pequeña y probablemente se deba al anclaje no homogéneo durante del EG en ausencia de O₂. Por ello, se decidió realizar un estudio similar, pero realizando el proceso de EG en presencia de O₂.

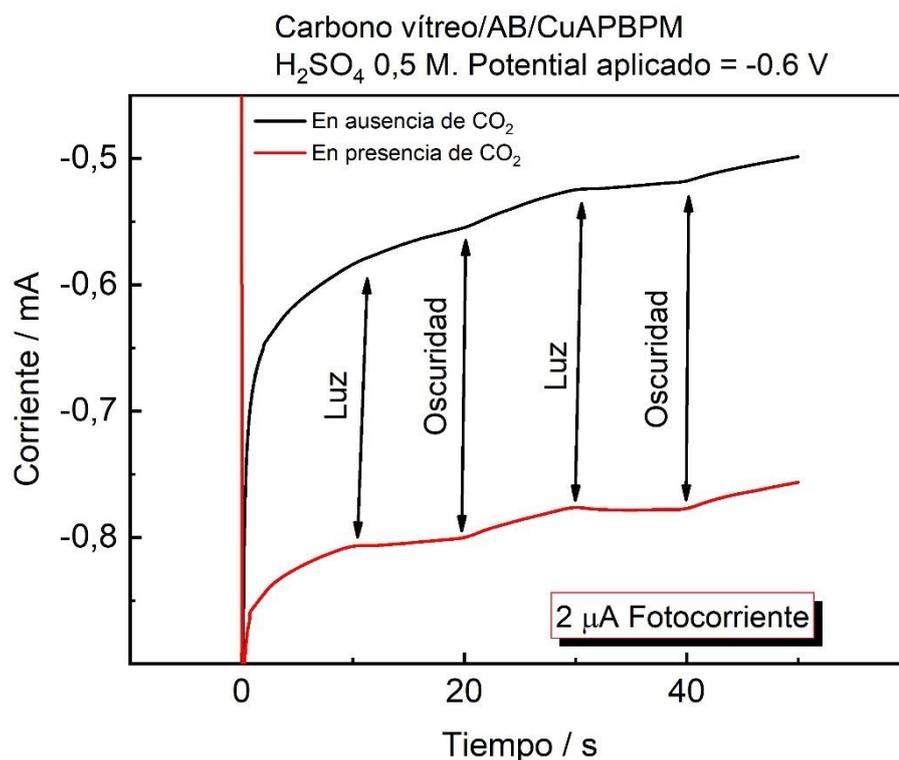


Figura 25. Cronoamperometría realizada a -0.6 V en el electrodo de carbono vítreo en ausencia de CO₂ (línea negra) y presencia de CO₂ (línea roja) con el AB/CuAPBPM anclado en ausencia de O₂ durante el EG en H₂SO₄ 0,5 M a 20 mV s⁻¹.

4.2 Pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas con electrodo modificado en presencia de oxígeno durante el EG.

El proceso de reducción de los grupos de diazonio 4-CPDS en electrodos de carbón vitreo en presencia de oxígeno, como se muestra en la figura 26, presenta un perfil voltamperométrico similar a lo observado cuando el EG fue realizado en ausencia de O₂. Sin embargo, existe una gran diferencia en la forma en que se deposita la molécula. Como se mencionó anteriormente, el oxígeno actúa como un eliminador de radicales en los potenciales en los que tiene lugar la reacción de reducción. En esos potenciales se produce la reducción del oxígeno que genera un radical anión conocido como superóxido. Este radical anión puede difundirse hacia la interfaz sólido-líquido e interactuar con los grupos diazonio del compuesto 4-CPDS, así como con las moléculas sintetizadas que se acercan a la superficie del electrodo. Como resultado, este proceso da lugar a la formación de radicales AB que reaccionan rápidamente con el disolvente, grupos de oxígeno o grupos diazonio, produciendo una serie de productos secundarios. A su vez, el oxígeno molecular (O₂) se regenera, cerrando así el ciclo electrocatalítico. Esta reacción implica el

agotamiento de la concentración de moléculas de 4-CPDS en la superficie del sustrato. En consecuencia, cuando el oxígeno está presente en la solución electrolítica, el grosor de la capa de moléculas quimisorbidas disminuye notablemente.

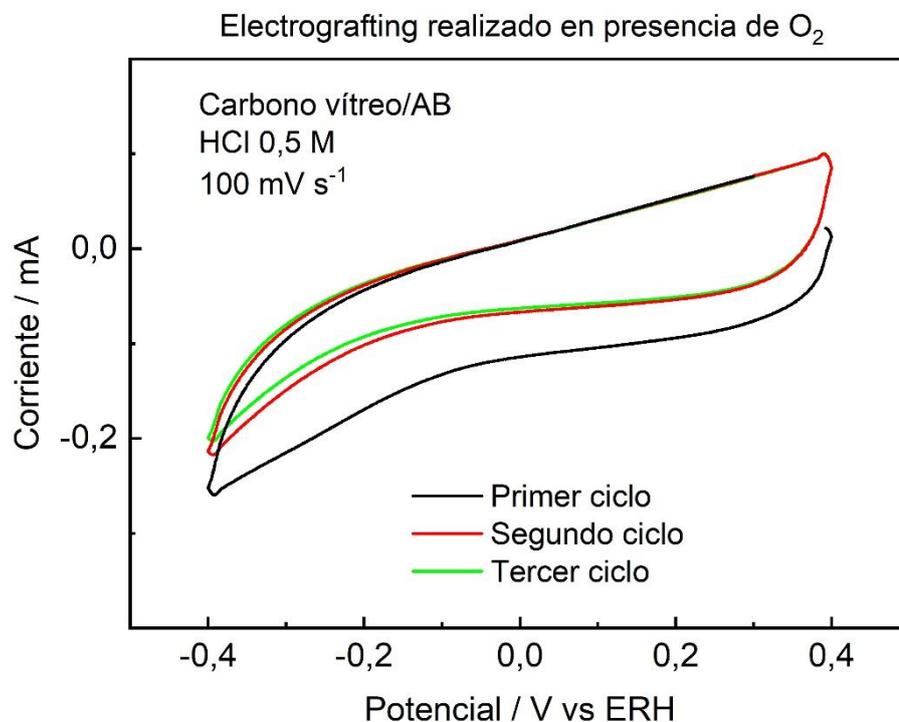


Figura 26. Voltamperograma de AB sobre carbono vítreo en presencia de oxígeno en HCl 0,5 M a 100 mV s⁻¹ entre -0,4 a 0,4 V.

Se realizaron experimentos similares a los mostrados en la figura 24 pero con el electrodo modificado en presencia de oxígeno durante el EG. En sintonía con esos experimentos la corriente catódica incrementa sustancialmente en presencia de CO₂ y bajo oscuridad. Sin embargo, una notable diferencia se observa en los experimentos realizados en presencia de luz. En el caso del electrodo modificado en presencia de oxígeno durante el EG se aprecia un gran incremento de la corriente catódica cuando la molécula de CO₂ está disuelta en presencia de radiación lumínica. Esto último indica que el material no sólo posee actividad electrocatalítica hacia la reducción de CO₂, pero también que posee actividad fotocatalítica en presencia de CO₂. Esto último indica que el proceso de EG es de gran relevancia y que la disposición final del catalizador, que determinará el rendimiento fotoelectrocatalítico de material, está altamente determinada por dicho proceso.

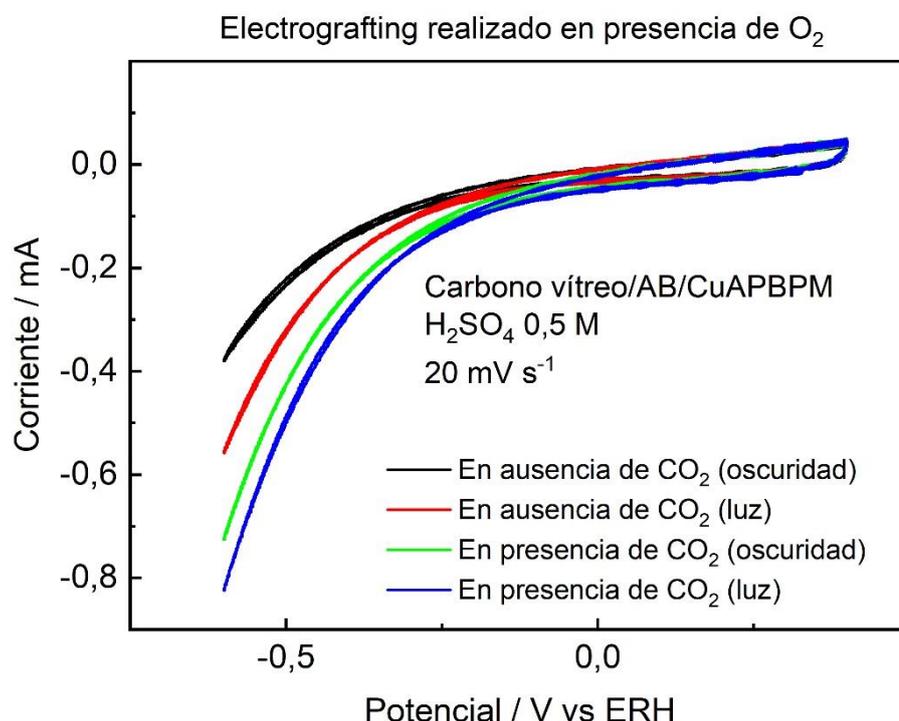


Figura 277. Comparación de pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas en el electrodo de carbono vítreo con el AB/CuAPBPM anclado con oxígeno.

La Tabla 6 muestra los principales valores obtenidos en ambos materiales sintetizados y utilizados. Se observa que los electrodos modificados en presencia de oxígeno exhibieron un rendimiento electrocatalítico similar a los modificados en ausencia de oxígeno. Sin embargo, al analizar la respuesta en presencia de luz, se encontró que el electrodo modificado en presencia de oxígeno mostró un valor más alto. Esto sugiere una mayor eficiencia en la separación de pares electrón-hueco, posiblemente debido a una mejor transferencia de carga debido a un crecimiento más homogéneo del catalizador sobre la superficie del carbono.

Tabla 6. Potencial de inicio de la corriente catódica y la intensidad de corriente registrada a un mismo potencial de -0,6 V.

Potencial de inicio (V)	Corriente a -0,6 V (mA)	Condiciones
-0,16	-0,389	Sin O ₂ durante el EG y en ausencia de CO ₂ (oscuridad)
-0,1	-0,639	Sin O ₂ en presencia de CO ₂ (oscuridad)

-0,08	-0,794	Sin O ₂ durante el EG y en ausencia de CO ₂ (luz)
-0,04	-0,883	Sin O ₂ en presencia de CO ₂ (luz)
-0,13	-0,379	Con O ₂ durante el EG y en ausencia de CO ₂ (oscuridad)
-0,06	-0,723	Con O ₂ durante el EG y en presencia de CO ₂ (oscuridad)
-0,07	-0,558	Con O ₂ en ausencia de CO ₂ (luz)
-0,04	-0,822	Con O ₂ durante el EG y en presencia de CO ₂ (luz)

Con el fin de corroborar lo descrito anteriormente se realizaron experimentos de cronoamperometría a -0.6 V en ausencia y presencia de CO₂ y bajo intervalos de radiación lumínica (Figura 28). Interesante, los transitorios de corriente no solo confirman la mayor fotosensibilidad del material cuando el EG es realizado en presencia de O₂, sino que vislumbra que la reacción de reducción de CO₂ es dependiente del tiempo y se comporta de forma diferente cuando se realiza un experimento potenciodinámico o potencioestático. Estos resultados son de gran relevancia y serán de estudiados en más profundidad en un futuro próximo.

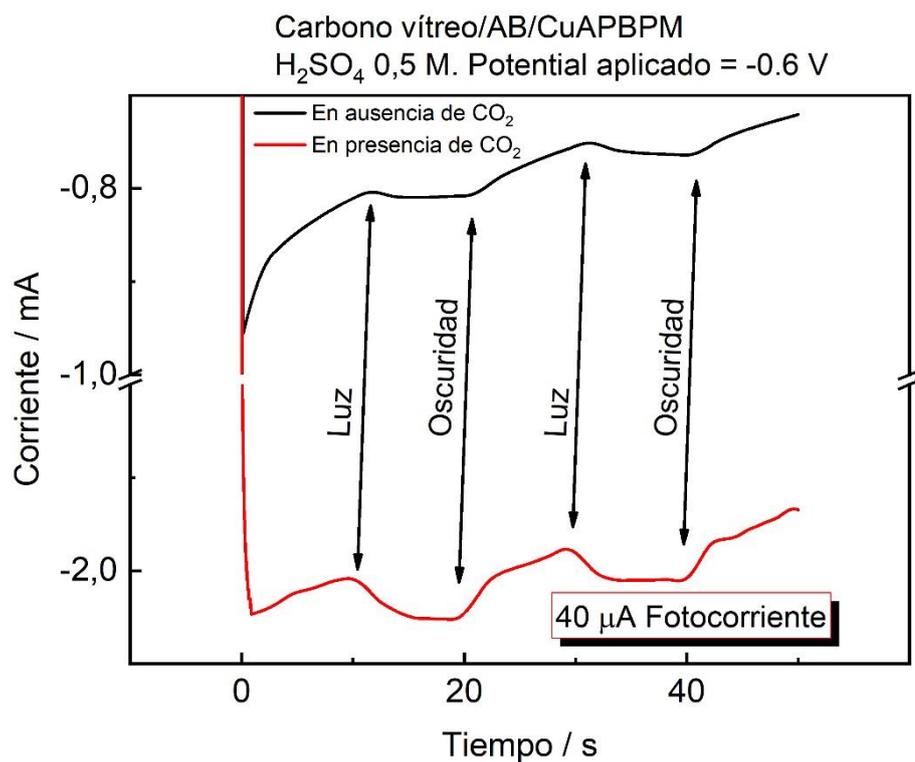


Figura 28. Cronoamperometría realizada a -0,6 V en el electrodo de carbono vítreo en ausencia de CO_2 (línea negra) y presencia de CO_2 (línea roja) con el AB/CuAPBPM anclado en presencia de O_2 durante el EG en H_2SO_4 0,5 M a 20 mV s^{-1} .

5. Conclusiones

En el presente trabajo se evaluó la capacidad fotoelectrocatalítica de un catalizador molecular basado en cobre soportado en electrodos de carbono para la reducción de CO₂. La utilización de estos electrodos junto al EG como método de inmovilización de catalizadores han permitido estudiar con éxito la actividad electrocatalítica y fotoelectrocatalítica del catalizador empleado. En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede considerar que se consiguieron alcanzar los objetivos establecidos.

La caracterización fisicoquímica de los electrodos modificados se realizó para verificar la correcta aplicación del procedimiento de EG y reacción de *Cross-linking*. El AFM confirmó la adsorción de una multicapa orgánica sobre el electrodo y una capa incompleta cuyo espesor coincide con el esperado para el AB y el CUAPBPM. La ER indicó la presencia de defectos por cambios en la estructura de la superficie del HOPG después de la modificación. Por otro lado, el análisis de los espectros FTIRS-ATR revelan que, durante los procesos de modificación, el HOPG presenta nuevas bandas de absorción asociadas a las vibraciones de los grupos funcionales que deberían surgir durante estos procesos.

El estudio de la actividad de electrocatalítica y fotoelectrocatalítica de reducción de CO₂ mostro que el catalizador basado en cobre mostró capacidad de conversión de CO₂ y un mejor rendimiento en presencia de oxígeno durante el EG.

La evaluación hecha en este trabajo puede considerarse una base sólida para una investigación más completa en la reducción fotoelectrocatalítica de CO₂. Si bien el catalizador ha demostrado su actividad fotoelectrocatalítica, es necesario otros estudios para determinar el mecanismo de reacción, la selectividad y eficiencia faradaica de los productos, la optimización de las condiciones de operación y la evaluación de la estabilidad del catalizador a largo plazo.

6. Abreviaturas

4-ABA: Ácido 4-aminobenzoico

AFM: Microscopía de fuerza atómica

APBPM: 1,1'-(5-amino-1,3-fenileno) bis(N,N-bis(piridin-4-ilmetil)metanamina)

ATR: Espectroscopía infrarroja-reflectancia total atenuada

BPPG: Plano basal de grafito pirolítico

CuAPBPM: Dicobre 1,1'-(5-amino-1,3-fenileno) bis(N,N-bis(piridin-4-ilmetil)metanamina)

EDC: 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida

EG: Electrografting

ER: Espectroscopía Raman

ERH: Evolución de hidrógeno

FTIRS.ATR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada

HOPG: Grafito pirolítico altamente orientado

IPCC: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

MES: Ácido etanosulfónico

REC: Reducción electroquímica del dióxido de carbono

RFE: Reducción fotoelectrocatalítica

RHE: Electrodo reversible de hidrógeno

VC: Voltamperometría cíclica

7. Bibliografía

- (1) Qin, D.; Zhou, Y.; Wang, W.; Zhang, C.; Zeng, G.; Huang, D.; Wang, L.; Wang, H.; Yang, Y.; Lei, L.; Chen, S.; He, D. Recent Advances in Two-Dimensional Nanomaterials for Photocatalytic Reduction of CO₂: Insights into Performance, Theories and Perspective. *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry October 7, 2020, pp 19156–19195. <https://doi.org/10.1039/d0ta07460h>.
- (2) Sun, D.; Chen, Y. Electrode Kinetics of CO₂ Electroreduction. In *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies*; CRC Press, 2016; pp 103–154. <https://doi.org/10.1201/b20177-4>.
- (3) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Annual Review of Physical Chemistry*. May 2012, pp 541–569. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>.
- (4) Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag May 11, 2016, pp 3423–3452. <https://doi.org/10.1002/adma.201504766>.
- (5) Lei, K.; Yu Xia, B. Electrocatalytic CO₂ Reduction: From Discrete Molecular Catalysts to Their Integrated Catalytic Materials. *Chemistry - A European Journal*. John Wiley and Sons Inc May 25, 2022. <https://doi.org/10.1002/chem.202200141>.
- (6) Chen, L.; Guo, Z.; Wei, X.-G.; Gallenkamp, C.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Lau, K.-C.; Lau, T.-C.; Robert, M. *Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO₂ with Earth Abundant Metal Complexes. Selective Production of CO vs HCOOH by Switching of the Metal Center*; 2015. <http://pubs.acs.org>.
- (7) Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. [Mn (Bipyridyl)(CO)₃Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (42), 9903–9906.

- (8) Kang, P.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate by a Water-Soluble Iridium Pincer Catalyst. *Chem Sci* **2013**, *4* (9), 3497–3502. <https://doi.org/10.1039/c3sc51339d>.
- (9) Tornow, C. E.; Thorson, M. R.; Ma, S.; Gewirth, A. A.; Kenis, P. J. A. Nitrogen-Based Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (48), 19520–19523. <https://doi.org/10.1021/ja308217w>.
- (10) Weng, Z.; Jiang, J.; Wu, Y.; Wu, Z.; Guo, X.; Materna, K. L.; Liu, W.; Batista, V. S.; Brudvig, G. W.; Wang, H. Electrochemical CO₂ Reduction to Hydrocarbons on a Heterogeneous Molecular Cu Catalyst in Aqueous Solution. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (26), 8076–8079. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04746>.
- (11) Chen, Z.; Concepcion, J. J.; Brennaman, M. K.; Kang, P.; Norris, M. R.; Hoertz, P. G.; Meyer, T. J. Splitting CO₂ into CO and O₂ by a Single Catalyst. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109* (39), 15606–15611.
- (12) Hossain, A. G. M. M.; Nagaoka, T.; Ogura, K. *Palladium and Cobalt Complexes of Substituted Quinoline, Bipyridine and Phenanthroline as Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*; Elsevier Science Ltd, 2577; Vol. 42.
- (13) Wang, M.; Torbensen, K.; Salvatore, D.; Ren, S.; Joulié, D.; Dumoulin, F.; Mendoza, D.; Lassalle-Kaiser, B.; İsci, U.; Berlinguette, C. P.; Robert, M. CO₂ Electrochemical Catalytic Reduction with a Highly Active Cobalt Phthalocyanine. *Nat Commun* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11542-w>.
- (14) Liu, D. C.; Zhong, D. C.; Lu, T. B. Non-Noble Metal-Based Molecular Complexes for CO₂ Reduction: From the Ligand Design Perspective. *EnergyChem*. Elsevier B.V. June 1, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100034>.
- (15) Boutin, E.; Merakeb, L.; Ma, B.; Boudy, B.; Wang, M.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Robert, M. Molecular Catalysis of CO₂ reduction: Recent Advances and Perspectives in Electrochemical and Light-Driven Processes with Selected Fe, Ni and Co Aza Macrocyclic and Polypyridine Complexes. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry August 21, 2020, pp 5772–5809. <https://doi.org/10.1039/d0cs00218f>.

- (16) Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Artero, V.; Fontecave, M. Terpyridine Complexes of First Row Transition Metals and Electrochemical Reduction of CO₂ to CO. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (27), 13635–13644. <https://doi.org/10.1039/c4cp00451e>.
- (17) Xu, Y.; Li, F.; Xu, A.; Edwards, J. P.; Hung, S. F.; Gabardo, C. M.; O'Brien, C. P.; Liu, S.; Wang, X.; Li, Y.; Wicks, J.; Miao, R. K.; Liu, Y.; Li, J.; Huang, J. E.; Abed, J.; Wang, Y.; Sargent, E. H.; Sinton, D. Low Coordination Number Copper Catalysts for Electrochemical CO₂ Methanation in a Membrane Electrode Assembly. *Nat Commun* **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23065-4>.
- (18) Yu, P.; Lv, X.; Wang, Q.; Huang, H.; Weng, W.; Peng, C.; Zhang, L.; Zheng, G. Promoting Electrocatalytic CO₂ Reduction to CH₄ by Copper Porphyrin with Donor–Acceptor Structures. *Small* **2023**, *19* (4). <https://doi.org/10.1002/sml.202205730>.
- (19) Weng, Z.; Wu, Y.; Wang, M.; Jiang, J.; Yang, K.; Huo, S.; Wang, X. F.; Ma, Q.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; Liang, Y.; Feng, Z.; Wang, H. Active Sites of Copper-Complex Catalytic Materials for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Nat Commun* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02819-7>.
- (20) Saha, S.; Sahil, S. T.; Mazumder, M. M. R.; Stephens, A. M.; Cronin, B.; Duin, E. C.; Jurss, J. W.; Farnum, B. H. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Bis(Pyridylimino)Isoindoline Cu(II) and Ni(II) Complexes. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (3), 926–935. <https://doi.org/10.1039/d0dt03030a>.
- (21) Podrojková, N.; Sans, V.; Oriňak, A.; Oriňaková, R. Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion to Chemicals. *ChemCatChem*. Wiley Blackwell April 6, 2020, pp 1802–1825. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901879>.
- (22) Li, J.; Abbas, S. U.; Wang, H.; Zhang, Z.; Hu, W. Recent Advances in Interface Engineering for Electrocatalytic CO₂ Reduction Reaction. *Nano-Micro Letters*. Springer Science and Business Media B.V. December 1, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00738-9>.

- (23) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Annual Review of Physical Chemistry*. May 2012, pp 541–569. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>.
- (24) Low, J.; Yu, J.; Ho, W. Graphene-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuel. *Journal of Physical Chemistry Letters*. American Chemical Society October 8, 2015, pp 4244–4251. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01610>.
- (25) Huang, C.; Li, C.; Shi, G. Graphene Based Catalysts. *Energy and Environmental Science*. October 2012, pp 8848–8868. <https://doi.org/10.1039/c2ee22238h>.
- (26) Bullock, R. M.; Das, A. K.; Appel, A. M. Surface Immobilization of Molecular Electrocatalysts for Energy Conversion. *Chemistry - A European Journal*. Wiley-VCH Verlag June 7, 2017, pp 7626–7641. <https://doi.org/10.1002/chem.201605066>.
- (27) Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. *Recent Topics in Photoelectrochemistry: Achievements and Future Prospects*; 2000; Vol. 45. www.elsevier.nl/locate/electacta.
- (28) Barham, J. P.; König, B. Synthetic Photoelectrochemistry. *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag July 13, 2020, pp 11732–11747. <https://doi.org/10.1002/anie.201913767>.
- (29) Lim, R. J.; Xie, M.; Sk, M. A.; Lee, J. M.; Fisher, A.; Wang, X.; Lim, K. H. A Review on the Electrochemical Reduction of CO₂ in Fuel Cells, Metal Electrodes and Molecular Catalysts. *Catal Today* **2014**, 233, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.037>.
- (30) Nandal, N.; Jain, S. L. A Review on Progress and Perspective of Molecular Catalysis in Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. January 15, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214271>.
- (31) Giessibl, F. J. Advances in Atomic Force Microscopy. *Rev Mod Phys* **2003**, 75 (3), 949.

- (32) Cheong, L. Z.; Zhao, W.; Song, S.; Shen, C. Lab on a Tip: Applications of Functional Atomic Force Microscopy for the Study of Electrical Properties in Biology. *Acta Biomaterialia*. Acta Materialia Inc November 1, 2019, pp 33–52. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.08.023>.
- (33) Vo-Dinh, T. *Handbook of Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2006.
- (34) Nasdala, L.; Smith, D. C.; Kaindl, R.; Ziemann, M. A.; Beran, A.; Libowitzky, E. Raman Spectroscopy: Analytical Perspectives in Mineralogical Research. *Spectroscopic methods in mineralogy* **2004**, 6, 281–343.
- (35) Petry, R.; Schmitt, M.; Popp, J. Raman Spectroscopy - A Prospective Tool in the Life Sciences. *ChemPhysChem*. Wiley-VCH Verlag January 13, 2003, pp 14–30. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390004>.
- (36) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **2018**, 95 (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- (37) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* John Wiley & Sons, Inc. *New York* **2001**.
- (38) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Fundamentals and Applications. *Electrochemical methods* **2001**, 2 (482), 580–632.
- (39) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem Soc Rev* **2011**, 40 (7), 3995–4048. <https://doi.org/10.1039/c0cs00149j>.
- (40) Combella, C.; Jiang, D. E.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces. *Langmuir* **2009**, 25 (1), 286–293. <https://doi.org/10.1021/la8025792>.
- (41) Randriamahazaka, H.; Ghilane, J. Electrografting and Controlled Surface Functionalization of Carbon Based Surfaces for Electroanalysis. *Electroanalysis*. Wiley-VCH Verlag January 1, 2016, pp 13–26. <https://doi.org/10.1002/elan.201500527>.

- (42) Hermanson, G. T. Homobifunctional Crosslinkers. In *Bioconjugate Techniques*; Elsevier, 2013; pp 275–298. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-382239-0.00005-4>.
- (43) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*; Kluwer, 2000; Vol. 404. www.arXiv.org/quant-ph/.
- (44) Eissa, S.; Alshehri, N.; Rahman, A. M. A.; Dasouki, M.; Salah, K. M. A.; Zourob, M. Electrochemical Immunosensors for the Detection of Survival Motor Neuron (SMN) Protein Using Different Carbon Nanomaterials-Modified Electrodes. *Biosens Bioelectron* **2018**, *101*, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.015>.
- (45) Eissa, S.; Zourob, M. A Graphene-Based Electrochemical Competitive Immunosensor for the Sensitive Detection of Okadaic Acid in Shellfish. *Nanoscale* **2012**, *4* (23), 7593–7599. <https://doi.org/10.1039/c2nr32146g>.
- (46) Gooding, J. J. Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes. *Electroanalysis*. March 2008, pp 573–582. <https://doi.org/10.1002/elan.200704124>.
- (47) Barrière, F.; Downard, A. J. Covalent Modification of Graphitic Carbon Substrates by Non-Electrochemical Methods. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, *12*, 1231–1244.
- (48) Chandran, M.; Shasha, M.; Michaelson, S.; Hoffman, A. Incorporation of Low Energy Activated Nitrogen onto HOPG Surface: Chemical States and Thermal Stability Studies by in-Situ XPS and Raman Spectroscopy. *Appl Surf Sci* **2016**, *382*, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.030>.
- (49) Guy, O. J.; Walker, K.-A. D. *Chapter 4 - Graphene Functionalization for Biosensor Applications*; 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802993-0/00004-6>.
- (50) Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I.; Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*; John Wiley & Sons, 2003.

- (51) Poljanšek, I.; Šebenik, U.; Krajnc, M. Characterization of Phenol-Urea-Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy. *J Appl Polym Sci* **2006**, *99* (5), 2016–2028. <https://doi.org/10.1002/app.22161>.
- (52) Lee, H. M.; Youn, I. S.; Saleh, M.; Lee, J. W.; Kim, K. S. Interactions of CO₂ with Various Functional Molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (16), 10925–10933. <https://doi.org/10.1039/c5cp00673b>.