

Estruturas Metal- -orgânicas como Eletrocatalisadores para a Redução de CO₂

>
Duarte Borralho*¹
Mariana Ferreira*¹
Sara Realista
Paulo N. Martinho

Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for CO₂ Reduction. Carbon dioxide (CO₂) is one of the main gases responsible for increasing the anthropogenic greenhouse effect in the Earth's atmosphere. The electrocatalytic conversion of CO₂ can be a promising way to convert this gas into useful compounds such as hydrocarbons and alcohols. However, since the energy necessary for the conversion of CO₂ is significantly high, it is considered an inert molecule (with low reactivity). Therefore, the choice of catalyst is an important factor to reduce this energy barrier and add selectivity towards a product. Metal-organic frameworks (MOFs) are excellent candidates to work as catalysts since they possess favourable properties for this process, such as high permanent porosity, high crystallinity, high surface area, and their open metal sites availability. To be used as electrocatalysts, they must be immobilised on a conductive surface. This paper will focus on the MOFs used, types of immobilisation, and results for the electrocatalysis of CO₂.

O dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais gases responsáveis pelo aumento antropogénico do efeito de estufa na atmosfera da Terra. A conversão eletrocatalítica do CO₂ pode ser uma medida promissora que permite converter este gás em moléculas úteis – hidrocarbonetos e álcoois. Contudo, uma vez que CO₂ é uma molécula inerte, isto é, pouco reativa, a energia necessária para a sua conversão é alta. Assim, a escolha do catalisador é um fator importante para a redução desta energia, permitindo ainda aumentar a seletividade para um produto desejado. As estruturas metal-orgânicas (do inglês MOFs) são excelentes candidatas, visto que possuem propriedades favoráveis para este processo – elevada porosidade permanente, elevada cristalinidade, elevada área superficial e a disponibilidade de centros metálicos ativos. Para serem utilizadas como eletrocatalisadores é necessária a sua imobilização numa superfície condutora. Este artigo discutirá as MOFs usadas, as diferentes técnicas para a sua imobilização e os resultados obtidos na conversão eletrocatalítica do CO₂.

O dióxido de carbono e o efeito de estufa

Ao longo dos últimos anos, um tema que tem sido uma grande causa de preocupação e que influencia todos os seres vivos no nosso planeta são as alterações climáticas, nomeadamente o aquecimento global causado pelo efeito de estufa acentuado pela ação humana. Este efeito é definido como o aprisionamento de calor na atmosfera da Terra, por meio de certas substâncias denominadas gases de efeito de estufa (como o vapor de água, o dióxido de carbono, o óxido nítrico, o metano e clorofluorcarbonetos). Estes gases absorvem e reemitem (sob forma de calor) parte da radiação infravermelha emitida pelo sol que incide na superfície da Terra e que é refletida, atuando como paredes isoladoras de uma estufa, tal como o nome sugere (Figura 1) [1].

Figura 1 – O efeito de estufa.



Estas substâncias conseguem absorver a radiação infravermelha proveniente do sol devido à estrutura molecular que possuem, pois ao serem constituídas por três ou mais átomos, conseguem absorver radiações na gama do infravermelho em pelo menos um dos seus modos vibracionais [2].

É importante mencionar, no entanto, que este efeito ocorre naturalmente e permite que a Terra possua uma temperatura média apropriada à vida (aprox. 20 °C) [3]. Caso não existisse o efeito estufa, o calor que outrora seria absorvido pelos gases de estufa, seria libertado para o espaço e a temperatura média da Terra diminuiria drasticamente (a -20 °C), congelando vários ecossistemas [1]. Contudo, desde a Revolução Industrial nos séculos XVIII e XIX, os gases causadores do efeito de estufa têm sido libertados em excesso para a atmosfera, maioritariamente devido à queima de combustíveis fósseis, capturando cada vez mais radiação infravermelha proveniente do sol e, por consequência, aumentando a temperatura média da superfície da Terra. Este grande problema é conhecido por aquecimento global [4].

O dióxido de carbono, ou CO₂, é um dos gases que mais contribui para este efeito de estufa sendo, por esta razão, necessário criar formas de limitar a sua emissão para a atmosfera [3]. Uma das soluções para este problema, que está a ser estudado atualmente pela comunidade científica, é a conversão do CO₂ em diversos produtos úteis através de meios eletroquímicos [5].

Redução eletroquímica do CO₂

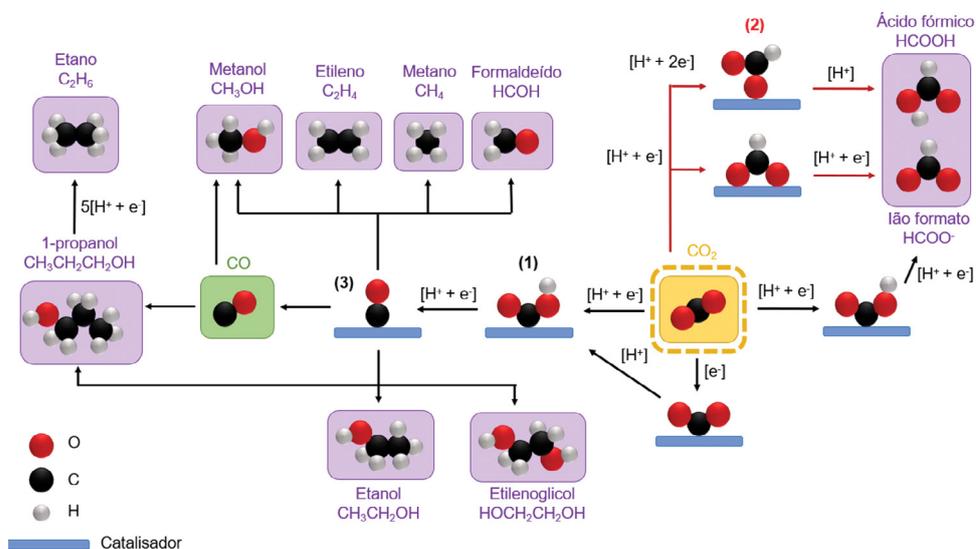
Um dos métodos de conversão do CO₂ é a reação de redução eletroquímica do CO₂ (do inglês eCO₂RR), que é bastante promissora uma vez que permite converter o CO₂ em produtos químicos úteis à sociedade tais como hidrocarbonetos e álcoois, para diversas aplicações, por exemplo precursores industriais, a

condições atmosféricas [6]. Contudo, em geral, esta molécula é inerte e estável, tornando a sua energia de ativação elevada, isto é, a energia necessária para converter o CO₂. De modo a contornar este problema, são utilizados catalisadores, que procuram diminuir essa mesma energia, e ao mesmo tempo aumentar a quantidade de produtos formados, tornando o processo de conversão mais eficiente [7].

O CO₂ pode ligar-se de diferentes formas ao catalisador, seja pelos átomos de oxigénio ou pelo átomo de carbono e pensa-se que isto irá determinar o tipo de produtos obtidos. Como se pode observar na Figura 2, estima-se que o CO₂ pode ligar-se ao catalisador pelos átomos de oxigénio (esferas a vermelho), onde o produto maioritário é o ácido fórmico/ião formato (HCOOH/HCOO⁻), ou pode ligar-se ao catalisador pelo átomo de carbono (esferas a preto), produzindo maioritariamente monóxido de carbono (CO), que, por sua vez, poderá ser reduzido a hidrocarbonetos e álcoois. Desta forma, o passo determinante na eCO₂RR é a primeira transferência eletrónica [6].

Um dos desafios deste tipo de reações é garantir seletividade. Como se pode observar na Tabela 1, uma das reações que existe em competição com a eCO₂RR é a reação de evolução de hidrogénio: por um lado são necessários prótons para originar diversos hidrocarbonetos e produtos oxigenados, por outro lado esses mesmos prótons podem formar hidrogénio (H₂), diminuindo a seletividade para a obtenção dos produtos de carbono desejados [5]. Desta forma, torna-se crucial o desenho de catalisadores não apenas eficientes, com alta atividade e durabilidade, mas também seletivos. No caso da eCO₂RR, catalisadores cuja composição e estrutura favorecem a adsorção dos intermediários -COOH (1) ou -OCO (2) conforme apresentado na Figura 2, irão formar maioritariamente CO e ácido fórmico/ião formato, respetivamente [5]. Posto isto,

Figura 2 – Os diversos produtos da eCO₂RR e os respetivos caminhos possíveis.



uma das propriedades mais decisivas na determinação da seletividade da eCO₂RR é a energia de ligação relativa dos intermediários (1, 2, 3 e -H) à superfície do catalisador (normalmente a um centro metálico) onde, em geral: estruturas com centros metálicos como gálio, índio, estanho e bismuto favorecem a adsorção do intermediário 2 promovendo a formação do ião formato, ao passo que centros metálicos como zinco, prata, ouro e paládio favorecem a adsorção do intermediário 1 (promovendo a formação de CO) [6]. Estruturas que possuam cobre como centro metálico estabilizam ambos os intermediários 1 e 3, tornando possível a formação de hidrocarbonetos e álcoois [5].

A eCO₂RR pode ser realizada em sistemas homogêneos (uso de mediadores redox) ou heterogêneos (catalisador imobilizado no eletrodo). Uma grande vantagem dos sistemas heterogêneos é o facto dos catalisadores estarem normalmente na fase sólida e os reagentes (e produtos) na fase gasosa ou líquida, tornando possível a fácil recuperação e reutilização do catalisador após o processo [9,10]. Assim sendo, este trabalho irá focar-se numa classe nova de materiais como electrocatalisadores (últimas décadas) – as estruturas metalo-orgânicas, conhecidas por MOFs (do inglês *Metal-Organic Frameworks*).

MOFs como electrocatalisadores

Como catalisadores para este tipo de reações, as MOFs ou PCPs (do inglês *Porous Coordination Polymers*) são materiais interessantes. Estas estruturas são constituídas, como o nome indica, por uma componente inorgânica e outra orgânica cuja estrutura é originada a partir da automontagem, isto é, formação,

organização e crescimento da estrutura a partir das interações entre os precursores sem intervenção do operador, onde a estrutura é mantida através das interações por ligação de coordenação do ligando orgânico rígido ao centro metálico (Figura 3) [11]. Estes materiais apresentam diversas propriedades que os tornam excelentes candidatos para catálise – alta área superficial (até 7000 m²/g) devido à sua elevada e permanente porosidade (cerca de 90% do seu volume livre), a sua alta cristalinidade originada pelo uso de ligações direcionadas entre os componentes utilizados, e ainda a sua disponibilidade de centros metálicos ativos, devido a encontrarem-se não saturados [12,13]. Outra propriedade importante destes compostos é a sua versatilidade, que resulta da grande variedade de precursores disponíveis. Teoricamente, é possível utilizar qualquer centro metálico e qualquer ligando orgânico com estrutura rígida e capacidade de coordenação a metais. Esta flexibilidade permite criar estruturas com diferentes topologias, áreas superficiais, tamanhos e formas de poros. Além disso, os grupos funcionais presentes na estrutura e os centros metálicos ativos podem ser ajustados dependendo da aplicação e substrato/produto desejado. [12,13].

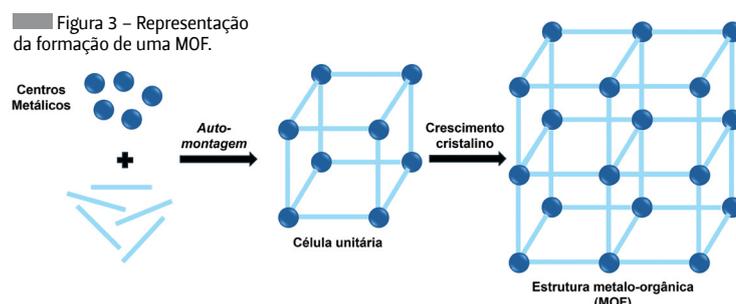


Tabela 1 – A reação de evolução de hidrogénio (HER) e as semirreações da eCO₂RR com os respetivos potenciais padrão de redução (E⁰) versus eletrodo de hidrogénio reversível (RHE). Adaptado de [8].

Produtos	Meio			
	Básico	E ⁰ (V) vs. RHE	Ácido	E ⁰ (V) vs. RHE
H ₂	2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻	-0,828	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,000
CO	CO ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → CO + 2OH ⁻	-0,932	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	-0,104
HCOOH	CO ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → HCOO ⁻ + OH ⁻	-0,639	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	-0,171
CH ₃ OH	CO ₂ + 5H ₂ O + 6e ⁻ → CH ₃ OH + 6OH ⁻	-0,812	CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	0,016
CH ₃ COOH	2CO ₂ + 5H ₂ O + 8e ⁻ → CH ₃ COO ⁻ + 7OH ⁻	-0,653	2CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₃ COOH + 2H ₂ O	0,098
CH ₄	CO ₂ + 6H ₂ O + 8e ⁻ → CH ₄ + 8OH ⁻	-0,659	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	0,169
CH ₃ CHO	2CO ₂ + 7H ₂ O + 10e ⁻ → CH ₃ CHO + 10OH ⁻	-0,775	2CO ₂ + 10H ⁺ + 10e ⁻ → CH ₃ CHO + 3H ₂ O	0,053
C ₂ H ₄	2CO ₂ + 8H ₂ O + 12e ⁻ → C ₂ H ₄ + 12OH ⁻	-0,743	2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → C ₂ H ₄ + 4H ₂ O	0,085
CH ₃ CH ₂ OH	2CO ₂ + 9H ₂ O + 12e ⁻ → CH ₃ CH ₂ OH + 12OH ⁻	-0,744	2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → CH ₃ CH ₂ OH + 3H ₂ O	0,084
C ₂ H ₆	2CO ₂ + 10H ₂ O + 14e ⁻ → C ₂ H ₆ + 14OH ⁻	-0,685	2CO ₂ + 14H ⁺ + 14e ⁻ → C ₂ H ₆ + 4H ₂ O	0,144
CH ₃ COCH ₃	3CO ₂ + 11H ₂ O + 16e ⁻ → CH ₃ COCH ₃ + 16OH ⁻	-0,726	3CO ₂ + 16H ⁺ + 16e ⁻ → CH ₃ COCH ₃ + 5H ₂ O	0,102
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	3CO ₂ + 13H ₂ O + 18e ⁻ → CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH + 18OH ⁻	-0,733	3CO ₂ + 18H ⁺ + 18e ⁻ → CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH + 5H ₂ O	0,095

Para o uso das MOFs como eletrocatalisadores, é necessária a sua imobilização numa superfície condutora, originando revestimentos, uma vez que as MOFs são tradicionalmente formadas a partir de métodos solvotérmicos ou hidrotérmicos (a reação ocorre selada a temperaturas e pressões elevadas em meio orgânico ou aquoso, respetivamente), dando origem à estrutura na forma de pó, cuja insolubilidade impede o seu uso em catálise homogénea. No entanto, em geral, para aplicações eletrocatalíticas, as MOFs na sua forma tradicional, sofrem alguns problemas relacionados com a sua baixa condutividade e falta de estabilidade no meio eletroquímico, levando isto ao desenvolvimento de técnicas, quer seja pré ou pós-síntese, que modificam a estrutura a partir da alteração e controlo do meio reacional, incorporação de espécies adicionais, origem de falhas, ou ainda a utilização de ligandos previamente funcionalizados, permitindo a alteração das propriedades destes materiais [14,15].

Existem ainda diversas técnicas de imobilização que permitem atribuir propriedades diferentes aos revestimentos formados por estas estruturas devido à diferença do seu crescimento entre os métodos de formação dos revestimentos.

Formação de revestimentos de MOFs

As técnicas de formação de revestimentos são baseadas na formação direta da estrutura da MOF a partir dos precursores na respetiva superfície ou a partir da imobilização da MOF na forma de pó pós-síntese. Algumas das técnicas mais comuns são: imersão da superfície durante o processo solvotérmico, deposição camada a camada e deposição de camada atómica, revestimento por imersão, deposição por gota, evaporação das partículas condensando-as na superfície, deposição eletroquímica, deposição química ou física em fase de vapor, evaporação lenta do solvente, entre outros. Alguns destes métodos podem ainda ser divididos em especificações adicionais, como no caso da deposição eletroquímica poder ser dividida em deposição catódica, anódica, eletroforética, ou

ainda em deslocamento galvânico. No entanto, todos estes métodos apresentam vantagens e problemas, como por exemplo nos casos dos métodos de deposição camada a camada e revestimento por imersão, estes serem simples e facilmente reproduzidos, mas necessitarem de grandes quantidades de solvente e serem limitados no controlo do crescimento da estrutura na superfície. O grande desafio é encontrar e otimizar um método geral que permita a formação rápida, acessível, controlada e com possibilidade de escalonamento destes revestimentos de MOFs [16-18].

Na Tabela 2, estão reportadas as MOFs e o tipo de imobilização das mesmas para serem usadas como eletrocatalisadores na conversão de CO_2 . Os tipos de imobilização usados são deposição eletroforética, deposição por gota, deposição catódica e revestimento por imersão (Figura 4). A deposição eletroforética consiste na aplicação de uma diferença de potencial, originando um campo elétrico que leva à migração das partículas da MOF pós-síntese (em forma de pó) para o respetivo eletrodo baseado na sua carga [19]. No caso da deposição catódica, o revestimento é produzido a partir da formação de uma solução contendo os precursores da MOF (M e L) e uma Probase (PB) e da aplicação de um potencial redutivo, a PB é reduzida a base (B) e esta, por sua vez, irá desprotonar o ligando (L), permitindo a reação entre os precursores, formando a MOF diretamente na superfície do substrato [20]. O método de deposição por gota consiste em utilizar uma suspensão contendo a MOF pós-síntese que é gotejada no substrato, onde, posteriormente, o solvente é evaporado [21]. E por fim, o método de revestimento por imersão onde o substrato é submerso numa suspensão contendo a MOF e retirado posteriormente. O tempo e a velocidade deste processo são variáveis definidas [22].

Conversão do CO_2

A Tabela 2 contém várias MOFs utilizadas na eletrorredução de CO_2 e os produtos de interesse que as mesmas formam, bem como a eficiência farádica

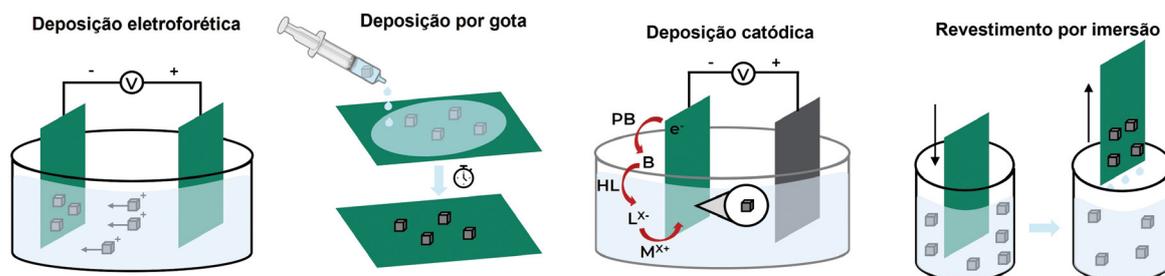


Figura 4 – Esquema de alguns dos métodos utilizados para a imobilização de MOFs utilizadas na eletrorredução de CO_2 .

Partículas da MOF
 Substrato (superfície condutora onde irá ser imobilizada a MOF)
 PB - Probase
 B - Base
 L - Ligando
 M - Metal

que é definida como a razão entre a quantidade de carga experimental que conduz ao produto desejado e a quantidade total de carga que passa através da célula eletroquímica [23], sendo que desta forma se mede o quão eficazmente a carga elétrica é utilizada no processo eletroquímico. É de notar que, como reação de competição, a produção de H₂ dá-se em todos estes exemplos, embora em pequenas quantidades na maior parte dos casos.

As MOFs apresentadas na Tabela 2 são alguns dos avanços mais seletivos que a comunidade científica conseguiu produzir sobre este tema, sendo que estes

catalisadores mostram altas eficiências farádicas na sua aplicação para a produção do produto desejado. No entanto, para além dos apresentados na tabela, existem alguns avanços onde os autores conseguiram sintetizar e formar revestimentos destes materiais onde apesar da seletividade ser consideravelmente menor, apresentam uma maior produção de múltiplos produtos onde a sua seletividade consegue ser controlada a partir da modificação das condições do processo. Por exemplo, Chen e colaboradores [45] sintetizaram variações da MOF Cu-BDC onde adicionaram grupos funcionais (-NH₂, -OH, -F) à estrutura da MOF. Estes catalisadores

Tabela 2 – MOFs utilizadas para a eletrorredução de CO₂, bem como as condições da imobilização e catálise. O elétrodo de referência mencionado é: RHE – Elétrodo de Hidrogénio Reversível. FTO – Fluorine-doped Tin Oxide.

MOF	Imobilização	Substrato	Potencial (V vs. RHE)	Eletrólito	Eficiência Farádica (%) (Produto)	Ref.
Al ₃ (OH) ₂ TCP-PP-Co	Deposição de camada atômica + microondas	Disco de carbono/FTO	-0,7	K ₂ CO ₃	76 (CO)	[24]
Fe-MOF-525	Deposição eletroforética	FTO	-0,9	TBAPF ₆ /DMF	40 (CO)	[25]
ZIF-8	Deposição por gota	Papel de carbono	-1,1	K ₂ SO ₄	81 (CO)	[26]
ZIF-8-5%			-1,2	NaHCO ₃	79 (CO)	[27]
PCN-222(Fe)		Carbono vítreo	-0,6	KHCO ₃	91 (CO)	[28]
MOF-1992 (Co)			-0,63		80 (CO)	[29]
Cu-MOF-74			-1,2		85 (CO)	[30]
Zn-MOF-74			-1,2		45 (CO)	[30]
MIL-101-CoPpIX			-0,9		97,1 (CO)	[31]
Ag ₁₂ bpy; Ag ₁₂ bpy-NH ₂ ; Ag ₁₂ bpy-CH ₃	Evaporação lenta do solvente	Papel de carbono	-2,0; -2,3 (CH ₃); -2,5 (NH ₂)	KOH	>95 (CO)	[32]
Al-MIL-53	Deposição por gota	Papel de carbono	-1,1	K ₂ CO ₃	21 (CO); 19 (HCOOH)	[33]
CR-MOF (Cu)	-0,8		KHCO ₃	98 (HCOOH)	[34]	
In-MFM-300	Deposição catódica	Folha de índio	-1,5	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	99,1 (HCOOH)	[35]
PCN-222(Cu)/C	Deposição por gota	Papel de carbono	-0,7 a -0,9	KHCO ₃	44,3 (HCOOH)	[36]
Nu-1000-Sn	Revestimento por imersão		-1,8 a -1,5	KCl+H ₂ SO ₄	±90 (HCOOH)	[36]
In-BDC	Deposição por gota		-0,669	KHCO ₃	88 (HCOO ⁻)	[37]
Bi(btb)	Deposição eletroforética	Carbono vítreo	-0,97	KHCO ₃	95 (HCOO ⁻)	[37]
Zn-BTC		Papel de carbono	-1,6	Líquidos iónicos de imidazole	80 a 88 (CH ₄)	[38]
HKUST-1	Deposição por gota	Papel de carbono modificado	-1,6 a -1,8	NaHCO ₃	± 20 (CH ₄)	[39]
Cu-DBC			-0,9	KOH	80 (CH ₄)	[40]
Sn-THO	Revestimento por imersão	Carbono vítreo	-1,6	KHCO ₃	46,5 (CH ₄)	[41]
Cu-ade	Deposição por gota		-1,4; -1,5		45 (C ₂ H ₄); 50 (CH ₄)	[42]
n-MDC-250			-1,01		60 (C ₂ H ₄)	[43]
HKUST-1			-1,9	TBATFB/DMF	51 (C ₂ H ₂ O ₄)	[43]
HKUST-1	Deposição por gota	Papel de carbono modificado	-0,3	KHCO ₃	5,6 (MeOH); 10,3 (EtOH)	[44]
CuSn-HAB		Revestimento por imersão	Papel de carbono	-0,57	KOH	56 (EtOH)

apresentam uma seletividade variável para diversos produtos como por exemplo C_2H_4 , CH_3COOH , CO e CH_4 onde a seletividade é controlada a partir da utilização dos diferentes catalisadores e alteração de condições. Outro exemplo com comportamento semelhante foi também obtido por Liu e colaboradores [46].

Considerações finais

As MOFs demonstram um enorme potencial como eletrocatalisadores para a redução do dióxido de carbono, contribuindo significativamente para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e mitigação das alterações climáticas. A elevada porosidade, cristalinidade e área superficial, aliadas à disponibilidade de centros metálicos ativos, tornam as MOFs particularmente adequadas para estas aplicações. A capacidade de imobilizar estas estruturas em superfícies condutoras, superando as limitações de condutividade e estabilidade, é crucial para a sua eficácia como eletrocatalisadores.

Os métodos de imobilização, como deposição eletroforética, deposição por gota, deposição catódica e revestimento por imersão, têm demonstrado ser eficientes na formação de revestimentos de MOFs, permitindo a obtenção de altos índices de eficiência farádica. No entanto, cada técnica apresenta as suas vantagens e desafios, destacando a necessidade contínua de otimização para alcançar processos de produção escaláveis e economicamente viáveis.

A seletividade das MOFs na redução eletroquímica do CO_2 é um fator crítico, com diferentes MOFs mostrando preferências variadas para a formação de produtos como CO , $HCOOH$, CH_4 e outros hidrocarbonetos. A capacidade de ajustar a seletividade através da modificação estrutural dos catalisadores e das condições de reação é um campo de investigação promissor, apontando para a possibilidade de produção controlada de múltiplos produtos de valor acrescentado.

Os avanços apresentados indicam que, apesar dos

progressos significativos, há espaço para melhorias, especialmente em termos de aumento da seletividade e eficiência global dos processos catalíticos. O desenvolvimento de novos materiais e técnicas de imobilização, bem como a exploração de diferentes condições de reação, continuará a impulsionar o campo da eletrocatalise de CO_2 , contribuindo para soluções inovadoras na luta contra o aquecimento global.

As MOFs representam uma fronteira promissora na pesquisa de eletrocatalisadores para a redução de CO_2 . A sua versatilidade e eficácia destacam-se como pilares para o avanço de tecnologias limpas e sustentáveis, essenciais para o futuro do nosso planeta.

Agradecimentos

O Centro de Química Estrutural é uma Unidade de Investigação financiada pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia através dos projetos UIDB/00100/2020 (doi.org/10.54499/UIDB/00100/2020) e UIDP/00100/2020 (doi.org/10.54499/UIDP/00100/2020). O Instituto de Ciências Moleculares é um Laboratório Associado financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia através do projeto LA/P/0056/2020 (doi.org/10.54499/LA/P/0056/2020). SR agradece à FCT pelo contrato 2020.02134.CEECIND (doi.org/10.54499/2020.02134.CEECIND/CP1605/CT0002). Paulo N. Martinho agradece à FCT e à RSC pelo apoio financeiro PTDC/QUI-QIN/0252/2021 (doi.org/10.54499/PTDC/QUI-QIN/0252/2021) e R21-7511142525. Paulo N. Martinho agradece à FCT pelo contrato CEECIND/00509/2017 (doi.org/10.54499/CEECIND/00509/2017/CP1387/CT0029).

Nota

¹Duarte Borralho e Mariana Ferreira partilham a posição de primeiro autor

Referências

- [1] "The greenhouse effect", bgs.ac.uk/discovering-geology/climate-change/how-does-the-greenhouse-effect-work, n.d. (acedido em 15/05/2024).
- [2] R. Tuckett, Greenhouse Gases, in P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, M. Miró (ed.), "Encyclopedia of Analytical Science", 3rd edition, Volume 4, Elsevier 2019, 362-372.
- [3] H. Costa, E. Sprout, S. Teng, M. McDaniel, J. Hunt, D. Boudreau, T. Ramroop, K. Rutledge, H. Hall, "Greenhouse Effect," education.nationalgeographic.org/resource/greenhouse-effect, 2023 (acedido em 15/05/2024).
- [4] "Global Temperature," climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/?intent=121, n.d. (acedido em 15/05/2024).
- [5] L. Li, X. Li, Y. Sun, Y. Xie, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 1234-1252. DOI: 10.1039/D1CS00893E.
- [6] D. Narváez-Celada, A. S. Varela, *J. Mater. Chem. A Mater.* **2022**, 10, 5899-5917. DOI: 10.1039/D1TA10440C.
- [7] D. Gao, W. Li, H. Wang, G. Wang, R. Cai, *Transactions of Tianjin University* **2022**, 28, 245-264. DOI: 10.1007/s12209-022-00326-x.
- [8] C. Li, Y. Ji, Y. Wang, C. Liu, Z. Chen, J. Tang, Y. Hong, X. Li, T. Zheng, Q. Jiang, C. Xia, *Nano-Micro Lett.* **2023**, 15, 113. DOI: 10.1007/S40820-023-01092-8.
- [9] "How do Heterogeneous Catalysts Promote Sustainability?," hidenanalytical.com/blog/how-heterogeneous-catalysts-promote-sustainability, 2022. (acedido em 15/05/2024).
- [10] M. K. Lam, K. T. Lee, Scale-Up and Commercialization of Algal Cultivation and Biofuel Production, A. Pandey, D.-J. Lee, Y. Chisti, C. R. Soccol (ed.), "Biofuels from Algae", Elsevier **2014**, 261-286.
- [11] D. I. Ugwu, J. Conradie, *J. Mol. Struct.* **2023**, 1293, 136275. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136275.
- [12] D. Kim, X. Liu, M. S. Lah, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 336-360. DOI: 10.1039/C4QI00236A.
- [13] M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 675-702. DOI: 10.1021/cr200205j.
- [14] P. Banoth, C. Kandula, P. Kollu, Introduction to Electrocatalysts, R. K. Gupta (ed.), "Noble Metal-Free Electrocatalysts: New Trends in Electrocatalysts for Energy Applications. Volume 2", American Chemical Society, **2022**, 1-37.
- [15] L. Jiao, Y. Wang, H. Jiang, Q. Xu, *Adv. Mat.* **2018**, 30, 1703663. DOI: 10.1002/adma.201703663.

- [16] X. Shi, Y. Shan, M. Du, H. Pang, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 444, 214060. DOI: 10.1016/J.CCR.2021.214060.
- [17] Y. Zhang, C.-H. Chang, *Processes* **2020**, 8, 377. DOI: 10.3390/PR8030377.
- [18] C. Crivello, S. Sevim, O. Graniel, C. Franco, S. Pane, J. Puigmarti-Luis, D. Munoz-Rojas, *Mater. Horiz.* **2021**, 8, 168-178. DOI: 10.1039/D0MH00898B.
- [19] L. Besra, M. Liu, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 1-61. DOI: 10.1016/J.PMATSCI.2006.07.001.
- [20] S. Xie, W. Monnens, K. Wan, W. Zhang, W. Guo, M. W. Xu, I. F. J. Vankelecom, X. Zhang, J. Fransaer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 24950-24957. DOI: 10.1002/ANIE.202108485.
- [21] "Depositing Monolayers & Thin Films of Nanoparticles," nanocomposix.com/pages/depositing-monolayers-and-thin-films-of-nanoparticles, n.d. (accedido em 15/05/2024).
- [22] C. Passmore, J. Atkinson, E. Spooner, "Thin Film Deposition: Comparing Coating Methods," ossila.com/pages/solution-processing-techniques-comparison, n.d. (accedido em 15/05/2024).
- [23] Y. Sun, C. Dall'Agnese, C. Zhang, L. Yang, X. Jin, Y. Dall'Agnese, X. F. Wang, *MXenes and their Composites: Synthesis, Properties and Potential Applications*. **2022**, 449-498. DOI: 10.1016/B978-0-12-823361-0.00007-1.
- [24] N. Kornienko, Y. Zhao, C. S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C. J. Chang, O. M. Yaghi, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14129-14135. DOI: 10.1021/jacs.5b08212.
- [25] I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha, J. T. Hupp, *ACS Catal.* **2015**, 5, 6302-6309. DOI: 10.1021/acscatal.5b01767.
- [26] X. Jiang, H. Li, J. Xiao, D. Gao, R. Si, F. Yang, Y. Li, G. Wang, X. Bao, *Nano Energy* **2018**, 52, 345-350. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.07.047.
- [27] T. Zhang, H. Liu, X. Han, M. Biset-Peiró, Y. Yang, I. Imaz, D. MasPOCH, B. Yang, J. R. Morante, J. Arbiol, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 5234-5242. DOI: 10.1039/d3dt00185g.
- [28] B.-X. Dong, S.-L. Qian, F.-Y. Bu, Y.-C. Wu, L.-G. Feng, Y.-L. Teng, W.-L. Liu, Z.-W. Li, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 4662-4669. DOI: 10.1021/acsaem.8b00797.
- [29] R. Matheu, E. Gutierrez-Puebla, M. Á. Monge, C. S. Diercks, J. Kang, M. S. Prévot, X. Pei, N. Hanikel, B. Zhang, P. Yang, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17081-17085. DOI: 10.1021/jacs.9b09298.
- [30] T. V. Phuc, S. G. Kang, J. S. Chung, S. H. Hur, *Mater. Res. Bull.* **2021**, 138, 111228. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111228.
- [31] A. Bohan, X. Jin, M. Wang, X. Ma, Y. Wang, L. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, 654, 830-839. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.10.089.
- [32] Y. Y. Liu, J. R. Huang, H. L. Zhu, P. Q. Liao, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202311265. DOI: 10.1002/anie.202311265.
- [33] M. Lee, A. De Riccardis, R. V. Kazantsev, J. K. Cooper, A. K. Buckley, P. W. W. Burroughs, D. M. Larson, G. Mele, F. M. Toma, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 1286-1291. DOI: 10.1021/acsaem.9b02210.
- [34] X. Kang, B. Wang, K. Hu, K. Lyu, X. Han, B. F. Spencer, M. D. Frogley, F. Tuna, E. J. L. McInnes, R. A. W. Dryfe, B. Han, S. Yang, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17384-17392. DOI: 10.1021/jacs.0c05913.
- [35] R. Hinogami, S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, H. Hashiba, Y. Yamada, *ECS Electrochem. Lett.* **2012**, 1, H17-H19. DOI: 10.1149/2.001204eel.
- [36] H. Xue, Z. H. Zhao, P. Q. Liao, X. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 16978-16982. DOI: 10.1021/jacs.3c05023.
- [37] P. Lamagni, M. Miola, J. Catalano, M. S. Hvid, M. A. H. Mamakhel, M. Christensen, M. R. Madsen, H. S. Jeppesen, X.-M. Hu, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, N. Lock, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1910408. DOI: 10.1002/adfm.201910408.
- [38] X. Kang, Q. Zhu, X. Sun, J. Hu, J. Zhang, Z. Liu, B. Han, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 266-273. DOI: 10.1039/C5SC03291A.
- [39] Y. Zhang, L.-Z. Dong, S. Li, X. Huang, J.-N. Chang, J.-H. Wang, J. Zhou, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 6390. DOI: 10.1038/s41467-021-26724-8.
- [40] Z. H. Zhao, J. R. Huang, P. Q. Liao, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202301767. DOI: 10.1002/anie.202301767.
- [41] F. Yang, A. Chen, P. L. Deng, Y. Zhou, Z. Shahid, H. Liu, B. Y. Xia, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7975-7981. DOI: 10.1039/c9sc02605c.
- [42] S. Kim, D. Shin, J. Park, J.-Y. Jung, H. Song, *Adv. Sci.* **2023**, 10, 2207187. DOI: 10.1002/advs.202207187.
- [43] R. Senthil Kumar, S. Senthil Kumar, M. Anbu Kulandainathan, *Electrochem. Commun.* **2012**, 25, 70-73. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.09.018.
- [44] Z. H. Zhao, J. R. Huang, P. Q. Liao, X. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 26783-26790. DOI: 10.1021/jacs.3c08974.
- [45] R. Chen, L. Cheng, J. Liu, Y. Wang, W. Ge, C. Xiao, H. Jiang, Y. Li, C. Li, *Small* **2022**, 18, 2200720. DOI: 10.1002/SMLL.202200720.
- [46] C. Liu, M. Wang, J. Ye, L. Liu, L. Li, Y. Li, X. Huang, *Nano Lett.* **2023**, 23, 1474-1480. DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c04911.

>

***Duarte Borrhalho**

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Terminou o Mestrado em Química na área de inorgânica, concluindo a dissertação com o tema de desenvolvimento de revestimentos de MOFs, utilizando deposição eletroforética, para a conversão eletroquímica de amoníaco em hidrogénio.

fc51349@alunos.ciencias.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0001-5819-8265

>

***Mariana Ferreira**

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Aluna de Mestrado em Química, está a realizar a dissertação na área de inorgânica, mais especificamente na conversão de dióxido de carbono utilizando estruturas supramoleculares.

fc53039@alunos.ciencias.ulisboa.pt

ORCID.org/0009-0000-6998-9273

>

Paulo N. Martinho

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Paulo Martinho é investigador auxiliar no Centro de Química Estrutural e tem desenvolvido trabalho na área da química de coordenação, em particular na síntese de moléculas e preparação de materiais com aplicações em magnetismo molecular e fotocatalise para ativação de CO₂.

pnmartinho@ciencias.ulisboa.pt

https://orcid.org/0000-0003-2552-6263

>

Sara Realista

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Sara Realista é investigadora júnior no Centro de Química Estrutural e tem desenvolvido trabalho na área de inorgânica, eletroquímica e em catalise (química, eletro- e fotocatalise).

smrealista@ciencias.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0003-1704-2242