



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio electroquímico del MOF-525 metalado con Fe, Ni y Co y su
aplicación como electrocatalizador de la reducción de CO₂

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Pedro Arturo Herrera Herrera

Dra. Ana Sofía Varela Gasque
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., SEPTIEMBRE DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Estudio electroquímico del MOF-525 metalado con Fe, Ni y Co y su
aplicación como electrocatalizador de la reducción de CO₂**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. PEDRO ARTURO HERRERA HERRERA



Ciudad de México,

2020

AGRADECIMIENTOS

Estoy eternamente agradecido por el enorme asesoramiento científico de los profesores:

- Dr. Ignacio González, *UAM Iztapalapa*
- Dr. Fernando Uribe-Romo, *Universidad Central de Florida*
- Dr. Norberto Casillas Santana, *Universidad de Guadalajara*
- Dr. Bernardo Frontana, *UNAM*
- MSc. Kyle E. Cordova, *UC Berkeley*
- Dr. Mathieu S. Prévot, *UC Berkeley*

Al Dr. Diego Solis Ibarra, por las caracterizaciones en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, así como a mis amigos y los técnicos de laboratorio por el apoyo en las técnicas de caracterización y préstamo de equipos:

ATR-IR	<ul style="list-style-type: none">• Estudiante de Doctorado Juan Carlos, IQ-UNAM• Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya, responsable del laboratorio de espectroscopia, IQ-UNAM
Análisis elemental	Q. Mary Paz Orta Pérez, responsable del laboratorio de análisis elemental, IQ-UNAM
DRX polvos	<ul style="list-style-type: none">• Estudiante de Doctorado Daniel Jauregui, CUCEI-UdeG• Dr. Braulio Rodríguez por el préstamo del <i>holder zero Background</i>• Melina Tapia & Uvaldo Hernández, Laboratorio de difracción de rayos X de polvos del CCIQS, UAEM-UNAM
DRX haz rasante	M. en C. Adriana Tejeda Cruz, técnico responsable del laboratorio de rayos X del IIM-UNAM
UV-vis	Dra. Laura Gasque Silva y a su estudiante de Doctorado Alan Mendieta, FQ-UNAM
MEB	Dr. Omar Novelo Peralta, responsable del laboratorio universitario de microscopia electrónica del IIM-UNAM
XPS	Dr. Maximiliano Bárcenas por permitirme caracterizar el MOF-525@Fe en el equipo de XPS de CUCEI-UdeG

Agradecimiento al CONACYT por mi beca de maestría (CVU 918863) y al proyecto PAPIIT IA202819 “Síntesis de esqueletos metal orgánicos con ligantes porfirínicos metalados y su aplicación como electrocatalizadores para la reducción de CO₂”, a la Dra. Ana Sofía Varela Gasque, así como al comité revisor de esta tesis por sus atinadas observaciones.

Este trabajo fue presentado en el XXXIV congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica (2019), bajo la modalidad de ponencia oral con el título: “estudio electrocatalítico de la reducción de CO₂ en el MOF-525 metalado con Fe, Co y Ni”. Agradezco al programa PAEP de la UNAM por el apoyo económico para la asistencia a dicho congreso.

DEDICATORIAS

Para ti mamá

Rosa María Herrera García

Gracias por enseñarme a ser un buen hijo, por tus enormes sacrificios para que no faltara comida en la mesa, porque siempre estuviste conmigo cuando enferme y porque siempre me apoyaste en mis estudios y mi carrera científica.

La familia no es lo mismo sin ti y el golpe ha sido muy duro, sin embargo, siempre estarás presente en mis pensamientos evocando múltiples recuerdos, siendo el más hermoso de ellos cuando estuviste conmigo el día que me recibí de Químico.

¡Espero haberlo logrado mamá!

Para los trabajadores de la salud y científicos. Los verdaderos héroes de bata blanca que hacen frente a la pandemia de SARs-CoV-2 causante de la enfermedad COVID-19

CONTENIDO

1. RESUMEN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1. La conocida problemática y la reducción electroquímica de CO ₂	2
2.2. Introducción a los MOFs.....	5
2.3. MOFs con nodos de zirconio.....	9
2.3.1. MOF-525.....	10
2.4. Electroquímica y MOFs.....	11
2.4.1. Conexión electrodo-MOF.....	11
2.4.2. Transporte de carga en MOFs.....	12
2.4.2.1. Importancia de la arquitectura de red y los iones.....	14
2.4.3. Electrocatalizadores basados en MOFs.....	15
2.4.4. Estabilidad bajo condiciones electroquímicas.....	18
2.4.5. Consideraciones en voltamperometría cíclica.....	18
2.4.6. Consideraciones en electrolisis a potencial controlado.....	20
2.4.7. Uso del MOF-525 en la reducción electroquímica de CO ₂	21
3. JUSTIFICACIÓN	23
4. HIPÓTESIS	23
5. OBJETIVOS	23
5.1. Objetivo general.....	23
5.2. Objetivos específicos.....	23
6. METODOLOGÍA	24
6.1 Reactivos y materiales.....	24
6.2 Equipos.....	24
6.3 Síntesis y metalación del MOF-525.....	25
6.4 Preparación y metalación del SURMOF-525 sobre diferentes sustratos.....	26
6.4.1 Método de la superficie rugosa (carbón vítreo).....	26
6.4.2 Método del radical 4-carboxifenilo (carbón vítreo y papel carbón).....	27
6.4.3 Método del crecimiento directo (FTO).....	29
6.5 Celda electroquímica.....	29

6.6	Voltamperometría cíclica, cronoamperometría de potencial escalonado y electrólisis a potencial controlado.....	30
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
7.1	Caracterización del MOF-525, MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni	32
7.2	Caracterización de los SURMOFs sobre diferentes sustratos	38
7.2.1	Método de la superficie rugosa (carbón vítreo).....	38
7.2.2	Método del crecimiento directo (FTO)	38
7.2.3	Método del radical 4-carboxifenilo (carbón vítreo y papel carbón)	40
7.3	Caracterización electroquímica de los SURMOFS.....	45
7.3.1	Estudio de casos: transporte de carga en el MOF-525	45
7.3.2	Voltamperometría cíclica de los SURMOFS.....	50
7.3.2.1	SURMOF-525@Fe-PC.....	50
7.3.2.2	SURMOF-525-PC	53
7.3.2.3	SURMOF-525@Co-PC	54
7.3.2.4	SURMOF-525@Ni-PC	57
7.3.3	Cronoamperometría de potencial escalonado.....	60
7.3.4	Medidas de actividad para la RRCO ₂	62
7.3.4.1	SURMOF-525@Co-PC	62
7.3.4.2	SURMOF-525@Ni-PC	64
8.	CONCLUSIONES	65
9.	TRABAJO POR HACER, RETOS Y PERSPECTIVAS DEL PROYECTO	66
10.	ANEXOS	69
10.1	Descripción de la formación de un SURMOF usando el método electroforético.....	69
10.2	Construcción de un electrodo de referencia casero de Ag/AgCl _(ac)	70
10.3	Cambio de escala: Ag/AgCl _(ac) (3.0 mol L ⁻¹ KCl) a ENH.....	72
10.4	Figuras de Anexos	73
10.5	Cuantificación preliminar de productos gaseosos de la RRCO ₂	75
11.	BIBLIOGRAFÍA	77

1.

RESUMEN

La reducción electroquímica de CO_2 (RRCO_2) surge como una alternativa verde para aprovechar las emisiones de CO_2 y convertirlo en productos comerciales de alto valor como monóxido de carbono, metano, metanol, ácido fórmico, etcétera. La molécula de CO_2 es muy estable y requiere de 750 kJ mol^{-1} de energía para la disociación del enlace $\text{C}=\text{O}$, además su reducción electroquímica hacia la formación de hidrocarburos o productos altamente reducidos requiere de múltiples transferencias de electrones y protones por lo que el empleo de electrocatalizadores permite facilitar el proceso de conversión. Recientemente se han empezado a explorar a los MOFs (*Metal Organic Frameworks*) como posibles electrocatalizadores pues tienen la ventaja de que permiten la integración de catalizadores moleculares selectivos y definidos como bloques de construcción, además debido a sus enormes áreas superficiales y métrica de poros permiten una rápida difusión del sustrato hacia los sitios activos, propiedades que son deseables en un electrocatalizador. Sin embargo, su pobre conductividad y limitaciones en el transporte de carga merman su actividad y eficiencia. En este trabajo se estudió el transporte de carga en el MOF-525 metalado y la relación que este proceso guarda con su actividad catalítica para la RRCO_2 .

En este trabajo se sintetizó el MOF-525, que está constituido por una vasta cantidad de ligantes porfirínicos, resultado de su topología de red y es robusto por contener nodos de zirconio. Los ligantes porfirínicos de este MOF se metalaron con iones como Fe(III) , Co(III) y Ni(II) mediante el enfoque de modificaciones post-sintéticas. Estas metaloporfirinas ya han sido previamente usadas en la literatura como electrocatalizadores homogéneos de la RRCO_2 . La conexión electrodo-MOF se logró funcionalizando la superficie de papel carbón con los grupos 4-carboxifenilo que funcionaron como semilla de crecimiento durante la síntesis solvotermal del MOF. Estos SURMOFs formados fueron metalados con Fe(III) , Co(III) y Ni(II) y se estudió su respuesta electroquímica por voltamperometría cíclica y cronoamperometría de potencial escalonado para observar el efecto de la incorporación del metal en el transporte de carga por salto redox.

Se llevó a cabo un análisis de las características estructurales del arreglo cristalino del MOF-525, así como del ion tetrabutilamonio, que demuestra que no es posible el ingreso de este al poro del material para contrarrestar la carga debida a la reducción de los ligantes, proceso que forma parte del transporte de carga, mientras que los iones tetraetilamonio se asumieron como candidatos para acceder al poro y eficientar este proceso. Los resultados voltamperométricos sugieren que es posible el ingreso de los iones tetrabutilamonio y tetraetilamonio, pero solo en las posiciones más externas del arreglo cristalino del MOF, lo que limita la disponibilidad de sitios activos.

Los SURMOFs metalados con Ni(II) y Co(III) presentan actividad para la RRCO_2 , mostrando en el primer caso un comportamiento típico de un sistema electrocatalítico, resultado de que la velocidad del transporte de carga por salto redox es más rápido. Los estudios preliminares de electrolisis a potencial controlado para estos SURMOFs muestran que producen CO como producto principal, aunque con densidades de corriente bajas (*ca.* 0.5 mA cm^{-2}) y eficiencias farádicas de entre el 1-3 %.

2.

ANTECEDENTES

2.1. La conocida problemática y la reducción electroquímica de CO₂

No es novedad que las altas concentraciones de CO₂ en la atmósfera terrestre sean consideradas como una de las mayores causas del cambio climático. En contexto, entre el año 2009 y 2018, el 45% de las emisiones fósiles mundiales de CO₂ provinieron del sector energético, dominado por la electricidad y producción de calor [1]. El problema se agrava al considerar factores como el aumento de la población mundial y la expansión de la industrialización que proyectan un aumento de la energía global de 18 TW en 2013 a 24 o 26 TW en 2040, bajo nuevas políticas y políticas actuales, respectivamente. Esto provocará un aumento en las emisiones de CO₂ de 32 Gt/año (2013) a 37-44 Gt/año para 2040 [2].

Resultado de acuerdos internacionales (como el acuerdo de París) y reportes alarmantes del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) se han implementado algunas políticas en pro del despliegue de tecnologías de energías limpias, pero pocas para eliminar o cambiar gradualmente las tecnologías de combustibles fósiles en paralelo [1]. Actualmente el enfoque de la captura y utilización de CO₂ (CCU) contempla no solo la mitigación del cambio climático, sino una reducción del consumo de energía y materias primas, la innovación y la competitividad [3].

Las técnicas CCU se clasifican en dos categorías: el uso directo del CO₂ (en la industria, fluidos refrigerantes, desinfectante, recuperación mejorada de petróleo, etcétera) y la conversión de CO₂, con el fin de obtener productos de interés comercial (monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol, etanol, etileno, etcétera). Las vías de conversión contemplan la bioquímica, fotoquímica, radioquímica, reacciones térmicas y electroquímicas [4]. Entre todas estas, la reducción electroquímica de CO₂ (RRCO₂) resulta atractiva debido a la compatibilidad medioambiental, ya que se puede acoplar a fuentes de energía renovable (solar, viento, marea) [5], opera bajo condiciones ambiente de temperatura y presión, la reacción se puede controlar ajustando parámetros básicos (electrólito y voltajes aplicados) y podría alcanzar un nivel TRL alto [6] con el fin de tener una tecnología usable industrialmente y económicamente viable. Sin embargo, el mayor reto se centra en la misma molécula de CO₂, la cual es muy estable y requiere un aporte grande de energía (750 kJ mol⁻¹) para la disociación del enlace C=O, razón por la cual es necesario el uso de catalizadores [7].

La reacción de reducción de CO₂ en electrólitos acuosos implica procesos de transferencia múltiple de electrones y protones, junto a una serie de posibles intermediarios de reacción y productos que hacen al proceso complejo (tabla 2-1) [8], por lo que el empleo de electrocatalizadores eficientes permite facilitar este proceso.

Tabla 2-1. Reacciones electroquímicas de la reducción de CO₂ junto a sus potenciales redox estándar correspondientes, que se encuentran referidos al electrodo reversible de hidrógeno (ERH).

PRODUCTOS	ÁCIDO		BASE	
	Ecuación	E (V)	Ecuación	E (V)
Hidrógeno	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.104	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$	-0.932
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.169	$\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$	-0.659
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.016	$\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0.812
Ácido fórmico/formato	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.171	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	-0.639
Etileno	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.085	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$	-0.743
Etano	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.144	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 14\text{OH}^-$	-0.685
Etanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.084	$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^-$	-0.744
Ácido acético/acetato	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.098	$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 7\text{OH}^-$	-0.653
n-propanol	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.095	$3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 18\text{OH}^-$	-0.733

Un buen electrocatalizador es definido en términos de actividad (que demuestre que reduce al CO₂ con altas densidades de corriente y valores altos de TOF (*Turnover frequency*)), selectividad (que la reacción se incline hacia determinado producto), estabilidad (preservación estructural durante varias horas de uso continuo) y eficiencia (requiera un bajo sobrepotencial). Estos electrocatalizadores se categorizan en dos clases principales: homogéneos y heterogéneos. A pesar de que los catalizadores homogéneos presentan una alta selectividad, la catálisis homogénea presenta múltiples inconvenientes como los altos costos, toxicidad, poca estabilidad y requiere de una post-separación compleja [7]. Respecto al mecanismo de transferencia electrónica, las moléculas de catalizador homogéneo difunden hacia el electrodo para aceptar uno o dos electrones para reducirse y después difunden lejos de la superficie para reaccionar con el CO₂ en disolución, lo que hace difícil transferir múltiples electrones a una molécula de CO₂ para formar productos más reducidos de dos o más carbonos [9]. Todos estos inconvenientes se evitan o son menos probables en catálisis heterogénea o cuando el catalizador esta soportado.

La reacción de reducción electroquímica de CO₂ consta de tres pasos generales: 1) La llegada e interacción de la molécula de CO₂ con la superficie o átomos del catalizador, 2) transferencias electrónicas y de protones para romper el enlace C=O y/o formar enlaces C-H y 3) rearrreglo de especies seguido de la desorción y difusión del producto al electrólito [7], [8]. Es durante los pasos 2 y 3 que los mecanismos no resultan claros debido a la complejidad del proceso. Algunos de los intermediarios propuestos son CO₂^{*-} o COOH* [4] (el asterisco representa que esta adsorbido sobre el sitio activo), mismos que necesitan ser sustentados mediante estudios teóricos computacionales (como DFT). La reacción se vuelve más compleja en presencia de agua debido a la competencia con la reacción de evolución de hidrógeno, por lo que se deben contemplar catalizadores que supriman la formación de H₂, pero que a la vez aprovechen los protones necesarios para aumentar la producción de los productos deseados.

El producto principal de la reacción depende del catalizador elegido, siendo los metales los más comunes. Se ha reportado, por ejemplo, que metales nobles como Au o Ag muestran un buen desempeño catalítico para la conversión de CO₂ a CO a moderados sobrepotenciales [4]. Por otro lado, el único metal

de transición que ha sido reportado convertir CO₂ a una variedad de hidrocarburos y alcoholes es el Cu, el cual requiere de un alto sobrepotencial. Con el objetivo de disminuir este sobrepotencial, así como aumentar la selectividad y densidades de corrientes (velocidad de conversión) se ha propuesto controlar la morfología, frontera entre granos, facetas, estado de oxidación, dopantes y recientemente, la funcionalización de la superficie con moléculas orgánicas [10]. Sin embargo, debido al alto costo operacional que implica el uso de metales nobles, la atención se ha volcado a nuevas alternativas de bajo costo como catalizadores dopados con nitrógeno (con o sin metal) o catalizadores moleculares inmovilizados [4]. Recientemente se han estudiado a los COFs [11] y MOFs [12] para la RRCO₂.

Con el fin de alcanzar tecnologías viables para la RRCO₂, el énfasis no debe volcarse totalmente sobre el catalizador, sino que se debe considerar, además: (I) la configuración del electrolizador (lotes vs. condiciones de flujo, celdas apiladas, etcétera), (II) la selección de la reacción del ánodo (reacción de evolución de oxígeno, oxidación de alcoholes, formación de Cl₂, etcétera), (III) estructura del electrodo (difusión de gases), (IV) selección del electrolito (tanto para la reacción de oxidación como de reducción), (V) control del pH (en disolución y local), (VI) el control de las condiciones de presión y temperatura del electrolizador y (VII) el procesamiento de los productos (que implica múltiples operaciones unitarias) [13].

Aunque es evidente que el reto de llevar la aplicación de la RRCO₂ a niveles industriales es grande, algunos ejemplos de la implementación de estos sistemas se han llevado a escala laboratorio. Por ejemplo, Jensen *et al.* [14] utilizaron una tetrafenilporfirina de hierro con el objetivo de producir CO, mismo que es usado *in situ* en una reacción de aminocarbonilación catalizada por paladio, con el objetivo de sintetizar moclobemida, un conocido antidepresivo (figura 2-1). El sistema es tan eficiente que incluso permite usar el CO₂ atmosférico.

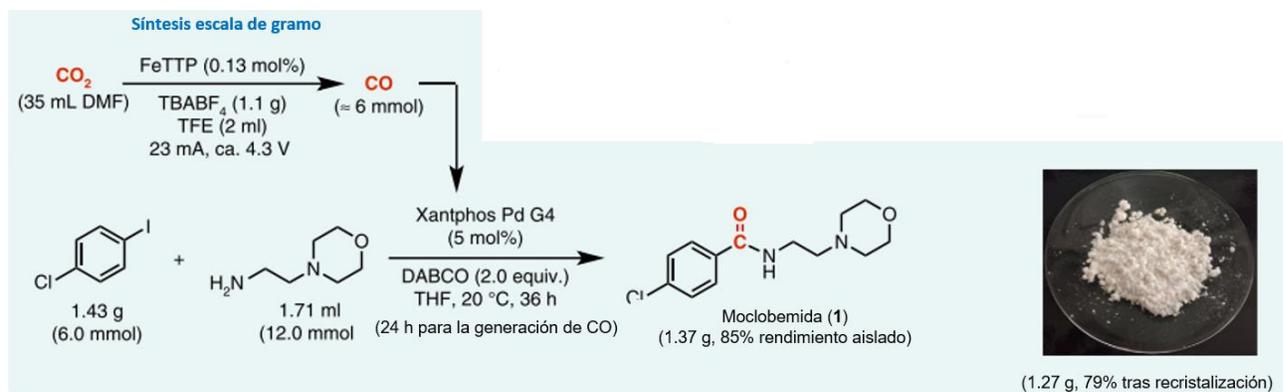


Figura 2-1. Síntesis de moclobemida utilizando CO proveniente de la reducción electroquímica de CO₂ catalizada por una tetrafenilporfirina de hierro. Adaptado de Jensen *et al.* [14].

Los MOFs resultan ser atractivos catalizadores para la RRCO₂ por las razones mencionadas en los apartados siguientes, pero primero se da una breve introducción a estos materiales.

2.2. Introducción a los MOFs

Los MOFs (*Metal Organic Frameworks*) son una clase extensa de materiales cristalinos con una porosidad muy alta (hasta 90 % de volumen libre) y enormes áreas superficiales internas (que se extienden más allá de $6000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [15] y que junto a los COFs (*Covalent Organic Frameworks*) y ZIFs (*Zeolite Imidazole Frameworks*) engloban la química reticular. El área de estudio de esta química está enfocada en la formación de estructuras grandes, discretas y extendidas mediante la unión de moléculas. Esta unión está dictada por el tipo de interacciones en los enlaces y a la direccionalidad que se imparte a la estructura resultante aunado a la geometría (tamaño, longitud y ángulos) de las unidades de construcción moleculares [16].

Las unidades de construcción para los MOFs son básicamente dos (figura 2-2): La inorgánica, llamada unidad de construcción secundaria también llamado nodo y que generalmente es un clúster metálico (aunque existen sistemas de sólo un catión metálico como el ZIF-8) y la orgánica, que consta de ligantes que poseen grupos básicos (carboxilatos, fosfonatos, fenolatos, imidazolatos, etcétera). En el caso de los ligantes con carboxilatos dependiendo del número de estos se denominan como ditópicos, tritópicos, tetratópicos, etcétera. Estos dos bloques de construcción se mantienen unidos mediante los enlaces de coordinación que se forman entre los grupos básicos del ligante y el clúster o ion metálico.

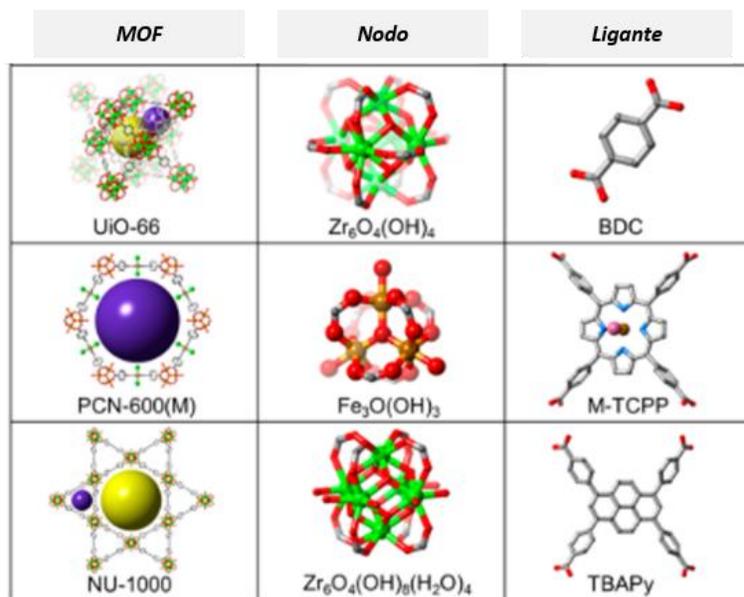


Figura 2-2. Representaciones de algunas estructuras de MOFs con sus correspondientes nodos y ligantes. Las esferas moradas y amarillas representan el espacio vacío dentro del material (poro). Adaptado de Howarth *et al.* [17].

Otro nombre que reciben los MOFs es PCNs (*Porous Coordination Networks*), aunque también pueden ser llamados de otras formas, por ejemplo, con base a un sistema de numeración o universidad de origen *e. g.* MOF-5, UiO-66 (*University of Oslo*), NU-1000 (*Northwestern University*), HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and technology*), etcétera. La falta de estándares en la nomenclatura de estos materiales hace difícil categorizarlos y más aún su búsqueda en bases de datos específicas. Con el fin de estandarizar el nombre de los MOFs, recientemente se ha propuesto por Bucior *et al.* [18] el empleo de dos sistemas llamados MOFid y MOFkey, para nombrar a los MOFs. Esta clave describe el bloque de

construcción inorgánica, el bloque de construcción orgánico (en formato SMILES o InChIkey), la firma del formato, el código de la topología (basado en la base de datos Reticular Chemistry Structure Resource [19]), catenación y comentarios especificados por el usuario.

Los MOFs se pueden sintetizar usando una gran variedad de métodos como la electrosíntesis [20], mecano-síntesis [21], síntesis asistida por microondas y métodos sonoquímicos [22]. Sin embargo, la síntesis solvotermal es la más ampliamente utilizada por su facilidad. Esta síntesis consta de la mezcla de una sal metálica con un ligante orgánico multitópico y en algunos casos un agente de modulación monotópico (*e. g.* ac. fórmico, ac. acético o ac. benzoico) en un disolvente de un alto punto de ebullición (*e. g.* DMF, DEF o DMSO) dentro de un vial con taparrosca. Esta mezcla es calentada en un horno isotérmicamente o empleando una parrilla de calentamiento con baño de aceite de silicón en tiempos que van de 12 a 48 horas [17]. Debido a que la síntesis de MOFs es dinámica, el objetivo del agente de modulación es influenciar el proceso de nucleación mediante su coordinación al nodo inorgánico para que exista una competencia del ligante por el enlace. Este dinamismo es precisamente lo que permite la propagación de la estructura del MOF y evita la formación de materiales amorfos. Se ha encontrado que grandes concentraciones de modulador proveen velocidades de nucleación más bajas en la formación de un MOF, lo que significa que con menores concentraciones de modulador, la nucleación ocurre más rápido resultando en cristales de menor tamaño [23].

Posterior a la síntesis de un MOF por el método solvotermal, éste presenta disolvente ocluido en los poros, mismo que deberá ser removido para aprovechar el espacio libre para futuras aplicaciones del material. Este proceso se denomina ‘activación’. La activación generalmente se lleva a cabo mediante intercambio de disolvente y posterior calentamiento al vacío. Este disolvente deberá ser de bajo punto de ebullición y menor tensión superficial (ver figura 2-3) que el usado en la síntesis, ya que se sabe que la alta tensión superficial y las fuerzas capilares debido a la transformación de fase líquida a gaseosa impuestas sobre la estructura, provocan el colapso de un MOF [17]. Los disolventes comúnmente utilizados para este fin son acetona, metanol o etanol.

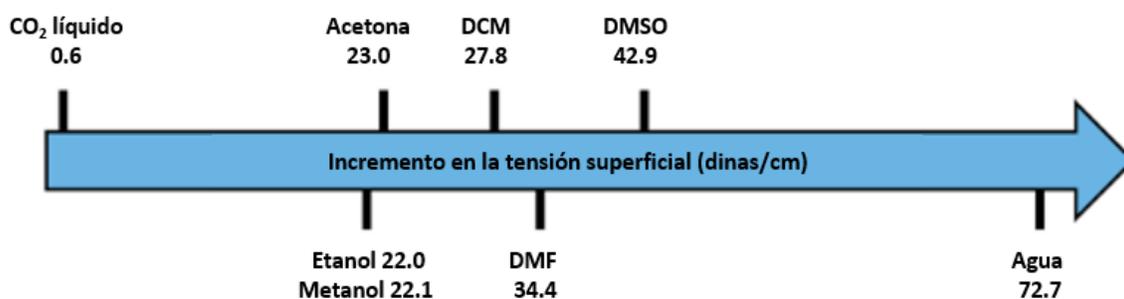


Figura 2-3. Tensión superficial de algunos solventes orgánicos comunes comparados con CO₂ líquido. Adaptado de Howarth *et al.* [17].

El proceso de activación necesita de la inmersión total del MOF en el disolvente durante tiempo prolongado con el fin de garantizar la permeación en el poro y el correcto intercambio de disolvente. En casos extremos donde el intercambio de disolvente y secado al vacío provocan el colapso del MOF, la alternativa es emplear CO₂ supercrítico.

Al igual que otros materiales, los MOFs se caracterizan con una vasta cantidad de técnicas que revelan características, comportamientos y fenómenos interesantes. La tabla 2-2 engloba sólo algunas técnicas de caracterización aplicadas a MOFs, con el objetivo de la técnica y algunos ejemplos.

Tabla 2-2. Algunas técnicas de caracterización aplicadas en MOFs con algunos ejemplos característicos.

Técnica	Objetivo	Algunos ejemplos
Difracción de rayos X de polvos y monocristal	<ul style="list-style-type: none"> - Determinar la pureza cristalina - Determinar tamaño de cristalito - Determinación de la estructura cristalina 	Ke <i>et al.</i> [24] comprobaron la pureza de fase del MOF-801 mediante la comparación del patrón de difracción de polvos simulado del archivo cristalográfico con el experimental.
Isotermas de adsorción y desorción	<ul style="list-style-type: none"> - Determinación del tamaño de poro (micro, meso y macro) - Cálculo de área superficial aparente 	El estudio de la cinética de adsorción y desorción de agua en el MOF microporoso MOF-303 permitieron a Hanikel <i>et al.</i> [25] emplear este MOF como capturador de agua en condiciones áridas de baja humedad relativa.
Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico	<ul style="list-style-type: none"> - Determinar la estabilidad térmica del MOF - Comprobar la correcta activación - Identificación de defectos (ligantes o nodos faltantes)[26] 	La identificación de una temperatura de transición vítrea en el ZIF-76 permitió a Zhou <i>et al.</i> [27] iniciar una nueva era de los MOFs vítreos con porosidad permanente.
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (líquidos y sólidos)	<ul style="list-style-type: none"> - Cuando el MOF este compuesto por dos o más ligantes, establecer su proporción (líquidos) - Estudiar interacciones huésped - hospedero, dinámica rotacional de 	Con el uso de experimentos de polarización cruzada ¹ H- ¹³ C en estado sólido sobre MOFs cargados con CO ₂ : MIL-53 (Al), MIL-53-NH ₂ (Al), MIL-53 (Ga) y MIL-53-NH ₂ (Ga) fue posible identificar a los hidroxilos puentes entre centros metálicos como los sitios de adsorción de CO ₂ [29].

	ligantes, resolución de protones y mapeo de distribuciones de ligantes (sólidos) [28]	
Pruebas de estabilidad acuosa	- Verificar la estabilidad química del MOF frente a agua y variando el pH	Feng <i>et al.</i> [30] comprobaron la estabilidad del PCN-222@Fe frente a agua, agua hirviendo, HCl 8 mol L ⁻¹ y HCl concentrado. La comprobación se hace mediante comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos del MOF antes y después de las pruebas.
Microscopía electrónica de barrido	- Obtener el tamaño de cristal y morfología - Acoplado a EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permite obtener la distribución y composición elemental	Hod <i>et al.</i> [31] metalaron al MOF-525 con Fe. Para comprobar la metalación se empleó SEM acoplado a EDS obteniendo una relación elemental Zr ₆ /Fe de 1/2.8 que corresponde a un 93% de metalación.
Espectroscopía de masas por plasma inductivamente acoplado	- Confirmación de la pureza del MOF - Obtención de relación elemental - Detectar la lixiviación del nodo o ligante del MOF en la disolución	La digestión ácida de películas del PCN-224@Ni tras la reacción de oxidación de agua arroja una relación elemental Zr/Ni de 4.71/1, comparable con la relación teórica de 4/1 de la fórmula empírica, indicando que después de la electrólisis el MOF remanente sí es el PCN-224@Ni [32].

Además de la amplia variedad de MOFs y aplicaciones con la que actualmente se cuentan, existe un enfoque en estos materiales conocido como ‘modificaciones post-sintéticas’ que consta en, como su nombre lo indica, llevar a cabo modificaciones en un MOF ya sintetizado con el fin de insertar ciertas funcionalidades. Este enfoque está dividido principalmente en dos estrategias: Incorporación de ligante asistida por solvente (SALI, en inglés) e intercambio de ligante asistido por solvente (SALE, en inglés) [17].

En el primer caso, se reemplazan los ligandos inorgánicos lábiles no estructurales del nodo (*aqua o hidroxilo*) por un nuevo ligante del tipo carboxilato o fosfonato (figura 2-4). Una vez que estos ligandos son incorporados al nodo se pueden realizar reacciones químicas con ellos a manera de funcionalización secundaria para ampliar aún más las aplicaciones de estos materiales, por ejemplo, en la captura de CO₂ y catálisis [33]. En el caso de la estrategia SALE lo que se reemplaza son los ligandos orgánicos estructurales, igualmente con el objetivo de introducir nuevas funcionalidades, controlar la forma y tamaño del poro y controlar la catenación. Además, el MOF sujeto a SALE retiene la topología original [34].

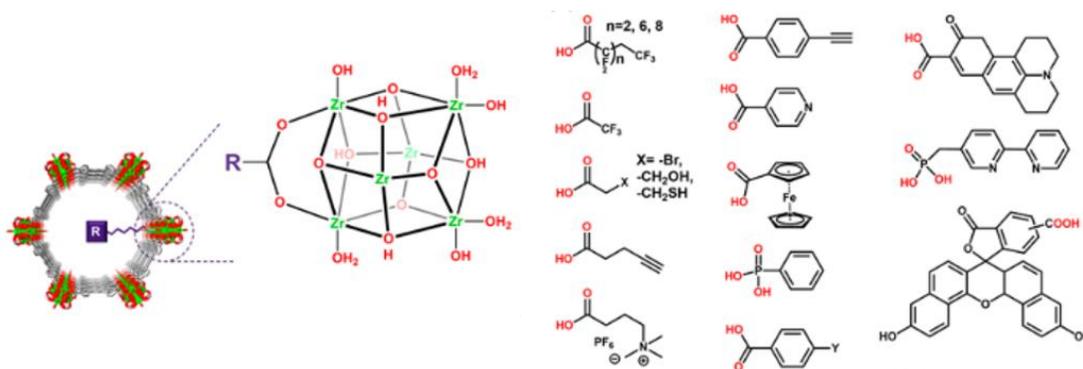


Figura 2-4. Representación molecular de un nodo del NU-1000 tras la incorporación de ligando asistida por solvente (SALI). A la derecha se muestran algunos ligandos tipo ácido carboxílico y ácido fosfónico que han sido incorporados a este MOF. Adaptado de Islamoglu *et al.* [33].

A pesar de la gran cantidad de aplicaciones que se han estudiado en MOFs, es difícil llevarlos a aplicaciones prácticas pues la gran mayoría posee una pobre estabilidad química derivada de la naturaleza reversible de los enlaces de coordinación, el costo elevado de las sales metálicas empleadas y los pobres rendimientos de síntesis obtenidos [35]. A pesar de esto, empresas como BASF llevan a cabo investigación en MOFs, logrando patentar y producir MOFs a gran escala para diversas aplicaciones [36].

2.3. MOFs con nodos de zirconio

Dentro de la extensa gama de MOFs, sobresalen por su estabilidad térmica, química e hidrolítica (descomposición química en presencia de agua) los que están compuestos por nodos de zirconio, en especial del tipo $Zr_6(OH)_4O_4(-CO_2)_n$ [37]. Entre los MOFs más representativos con nodos de zirconio se encuentran el UiO-66 [38], PCN-222 (también conocido como MOF-545) [30] y el NU-1000 [39].

La estabilidad de estos MOFs es explicada por la fuerte interacción Zr-O (del ligante) (776 kJ mol^{-1}) [40]. Los iones Zr(IV) del nodo poseen una alta densidad de carga y son considerados como ácidos duros (Pearson), mientras que los carboxilatos de los ligantes son bases duras, resultando en enlaces de coordinación fuertes. Este tipo de enlace confiere a estos MOFs estabilidad en diferentes solventes orgánicos, agua e incluso en condiciones muy ácidas, por ejemplo, el PCN-222@Fe es estable frente a HCl 8.0 mol L^{-1} e incluso HCl concentrado [30]. Por la misma razón del enlace Zr-O (del ligante) la estructura cristalina de estos MOFs se puede ver comprometida por la presencia de iones carbonato, bicarbonato o fosfatos [17], [41], [42].

Una de las desventajas de estos MOFs es su pobre estabilidad en medio básico. La teoría de los orbitales naturales de enlace (NBO, en inglés) explica esto. De acuerdo con esta teoría, la carga de un átomo de oxígeno de un OH^- es mucho mayor que la carga de un átomo de oxígeno de un carboxilato (-1.403 vs. -0.74), lo que implica que el OH^- puede formar un enlace más fuerte con los iones Zr(IV) que el formado con el oxígeno del carboxilato. El resultado de esta interacción origina la descomposición del MOF bajo condiciones básicas [43].

2.3.1. MOF-525

Este MOF está basado en nodos de zirconio y se sintetizó en el año 2012 por Morris *et al.* [44]. Presenta un área superficial (BET) de $2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y está conformado por los nodos $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(-\text{CO}_2)_{12}$ de geometría cuboctaedra y el ligante tetratópico $\text{H}_4\text{-TCPP-H}_2$ (meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina). Este ligante de gran tamaño evita la interpenetración de la red y permite al MOF obtener una topología de red del tipo ftw 4,12 (**four-twelve**), esto significa que cada ligante se conecta con 4 clústeres de zirconio (Zr_6) y a la vez cada clúster esta unido a 12 ligantes (ver el nodo de la figura 2-5) [43].

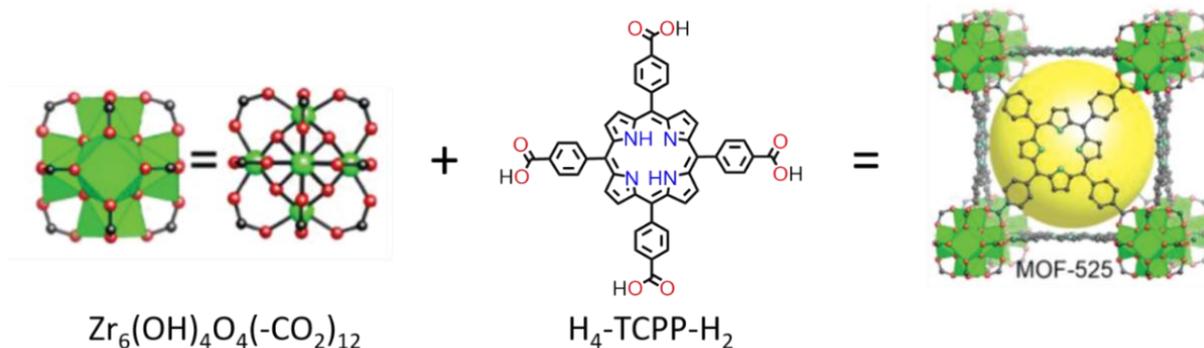


Figura 2-5. Unidad de construcción secundaria (nodo) y ligante orgánico usados en la construcción del MOF-525. Adaptado de Morris *et al.* [44].

El resultado de esta conexión origina una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $Pm\bar{3}m$, $a = 19.293 \text{ \AA}$ con diámetro de poro de 20 \AA . Cada cubo está compuesto de 8 unidades $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ que ocupan las posiciones de los vértices y 6 unidades de porfirina (ligante) que conforman las caras [16], [26], [44]. Una de las particularidades del ligante utilizado en la síntesis de este MOF es que es considerado aromático pues posee 24 electrones π , siendo 18 de estos los que forman un ciclo continuo planar. También se puede

someter a una posterior metalación tras la remoción de dos de los protones de los anillos de pirrol (usando la estrategia de modificaciones post-sintéticas en MOFs), lo que ofrece una gran gama de aplicaciones, entre ellas la catálisis (fotocatálisis, electrocatálisis, etcétera).

Con el fin de entender la electrocatálisis en estos materiales, primero se debe comprender la fenomenología que impera durante un experimento electroquímico en MOFs, que se describe en el siguiente apartado.

2.4. Electroquímica y MOFs

2.4.1. Conexión electrodo-MOF

Para estudiar las propiedades electroquímicas de estos materiales es necesario preparar un electrodo funcionalizado con el MOF en cuestión. Al resultado de esta funcionalización se le conoce como SURMOF (**SUR**face mounted **MOF**, en inglés). Esta conexión electrodo- MOF resulta crucial para la respuesta electroquímica, pues dictará la velocidad de transferencia electrónica entre el electrodo y las primeras capas de MOF, así como cuánto del MOF es accesible electroquímicamente. Los métodos comúnmente utilizados para este fin son: *drop-casting* [45], depósito electroforético [46], crecimiento directo solvotermal [47], entre otros. El método de *drop-casting*, aunque suele ser muy utilizado dada su facilidad presenta desventajas, ya que se trata de un método de fisisorción que ofrece un pobre contacto eléctrico, además se ha encontrado que los componentes de la tinta, como el aglutinante, pueden introducir componentes no inocentes al sistema electroquímico [42]. Por otro lado, el depósito electroforético necesita de condiciones muy drásticas (suspensión del MOF en tolueno y aplicación de 130 V de corriente directa), que resultan altamente peligrosas [48] (ver sección 10.1 para detalles en la técnica). Finalmente, el método de crecimiento directo solvotermal resulta muy atractivo, en parte porque son necesarias las mismas condiciones usadas en la síntesis de un MOF y además ofrece certeza que el comportamiento electroquímico es atribuido exclusivamente al MOF (siempre y cuando se haya caracterizado electroquímicamente el sustrato por separado).

Los sustratos utilizados para llevar a cabo el crecimiento directo solvotermal deberán poseer grupos funcionales en su superficie que permitan servir como semilla de crecimiento de MOFs, entre ellos destacan los electrodos ITO (*Indium Tin Oxide*) o FTO (*Fluorine Tin Oxide*), los cuales poseen grupos -OH en su superficie que durante las condiciones de síntesis pasan a formar parte del nodo inorgánico del MOF siendo un punto de anclaje y posterior crecimiento del MOF [49] [48].

La respuesta electroquímica de los SURMOFs está influenciada por factores que se describen a continuación, sin embargo, la conexión electrodo-MOF es crucial para esta respuesta. En un ejemplo muy ilustrativo Goswami *et al.* [51] compararon los voltamperogramas que muestran el proceso de oxidación y reducción del ligante tetrafenilpireno del NU-1000 sobre FTO por depósito electroforético y crecimiento directo solvotermal (figura 2-6) observando diferencias drásticas entre estos, como la disminución en la densidad de corriente y la separación entre picos, las cuales tienen su origen en la transferencia electrónica del electrodo a las primeras capas de MOF y en el transporte de carga.

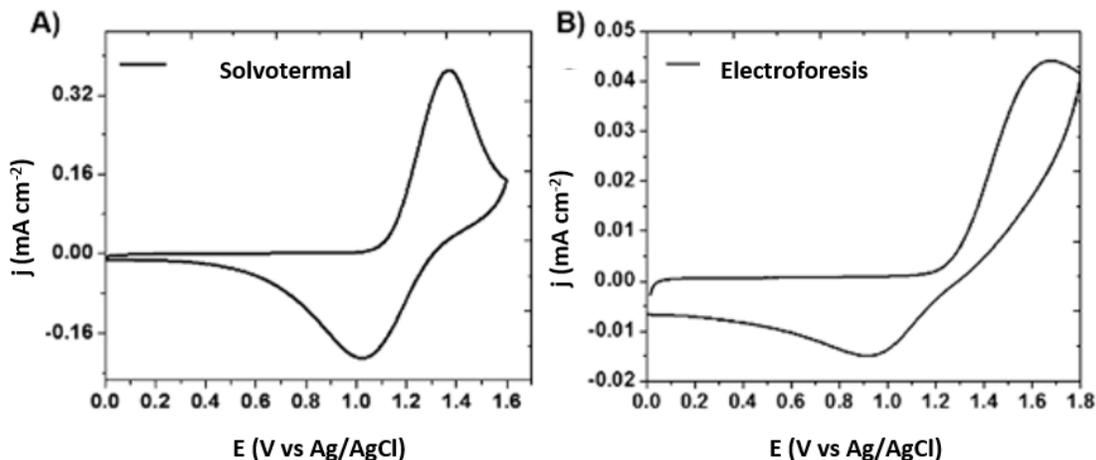


Figura 2-6. Efecto de la conexión electrodo-MOF en la respuesta electroquímica del NU-1000. Voltamperogramas cíclicos del NU-1000 empleando: A) método solvotermal y B) depósito electroforético. Electrólito: 1.0 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en CH_2Cl_2 . Adaptado de Goswami *et al.* [51].

2.4.2. Transporte de carga en MOFs

Una de las grandes desventajas de los MOFs es su conductividad eléctrica pobre, que los limita enormemente en aplicaciones como la electrocatálisis. Sin embargo, se han utilizado exitosamente diferentes estrategias con el fin de superar esta barrera de conductividad, entre ellas se mencionan la introducción de deslocalización electrónica, aumentar las interacciones donador-aceptor con una molécula huésped, el uso valencias mixtas del nodo/ligante, el apilamiento π - π o conjugación π , entre otras [41].

Las estrategias antes mencionadas ayudan a describir en conjunto un mecanismo de transporte de carga, cuyo fin es explicar el flujo de electrones en un medio dado. En el caso de los MOFs, los mecanismos de transporte de carga generalmente aceptados son transporte de bandas y salto redox (redox hopping, en inglés) (figura 2-7). En el primero, es necesario un alto grado de deslocalización electrónica entre los componentes de la red, mientras que en salto redox se necesitan portadores de carga localizados (centros con actividad redox) [52].

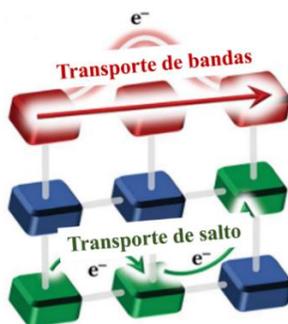


Figura 2-7. Mecanismos de transporte de carga en MOFs: Transporte de bandas y salto redox. Adaptado de Calbo *et al.* [52].

La fenomenología del proceso de salto redox consiste en el movimiento de electrones vía reacciones de auto-intercambio entre centros redox (que se mantienen inmovilizados en la red), acoplado al movimiento de iones para contrarrestar la carga debida a la oxidación o reducción [41] (figura 2-8). Los electrones se mueven por la red ya sea a través del enlace o a través del espacio. El movimiento a través del enlace se da mediante el traslape espacial y energéticamente favorable entre los orbitales del metal y ligante, mientras que el movimiento a través del espacio sucede vía interacciones no covalentes (como apilamiento π - π) entre fragmentos electroactivos que se mantienen fijos en la red del MOF [52].

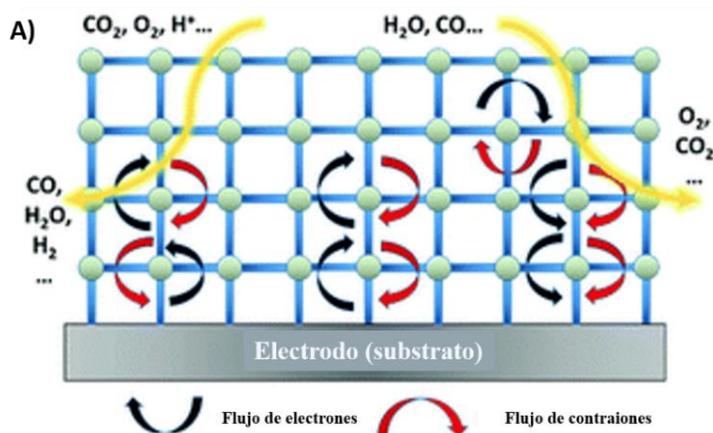


Figura 2-8. Mecanismo de transporte de carga vía salto redox en MOFs. Adaptado de Lin *et al.* [41].

En el caso particular de los MOFs con nodos de zirconio, debido al estado de oxidación de los iones Zr(IV), d^0 que componen al clúster del nodo, estos no exhiben carácter redox [52]. En el caso del MOF-525, el ligante orgánico porfirínico sí posee carácter redox.

A nivel macroscópico el salto redox se puede describir como difusión de carga, empleando el coeficiente de difusión que se puede calcular electroquímicamente mediante la ecuación de Cottrell (ecuación 1) [51], graficando las porciones de corriente iniciales *vs.* $t^{0.5}$, que se generan al escalar un potencial que se encuentra entre el potencial formal redox de interés. Este coeficiente de difusión se relaciona con la constante de velocidad de intercambio de electrones k_{salto} (s^{-1}) ($k_{hopping}$, en inglés) y la distancia de salto r (cm) (ecuación 2), que es la distancia entre dos sitios redox adyacentes [53].

$$I(t) = \frac{nFACD_{salto}^{0.5}}{\pi^{0.5}} t^{-0.5} \dots\dots\dots(1)$$

$$k_{salto} = \frac{D_{salto}}{r^2} \dots\dots\dots(2)$$

Donde n es el número de electrones transferidos en el proceso, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A es el área geométrica del electrodo funcionalizado con el MOF (cm²), C es la concentración de los sitios activos redox (mol cm⁻³) y D_{salto} es el coeficiente de difusión del salto redox (cm² s⁻¹).

Los valores del coeficiente de difusión D_{salto} rondan entre los 10⁻¹³ a 10⁻¹⁰ cm² s⁻¹ [51], significativamente muy por debajo de los esperados para una transferencia electrónica de una especie electroactiva en disolución (10⁻⁵ cm² s⁻¹ para el caso particular del ferroceno) [54]. Esta gran diferencia radica en que, en el MOF, la especie con carácter redox se encuentra inmovilizada, lo que la sujeta a la

propagación de electrones desde el electrodo hasta el sitio electroactivo, mientras que en disolución el analito difunde libremente y la transferencia electrónica se da en la superficie del electrodo.

Es importante mencionar que el coeficiente de difusión D_{salto} obtenido de la ecuación de Cottrell es aparente pues carece de información sobre las contribuciones independientes de difusión de electrones D_e y de difusión de iones D_i . El primer término se relaciona con la velocidad del movimiento de electrones vía reacciones de auto-intercambio entre centros redox, mientras D_i es dependiente del tamaño del ion, tamaño de poro del MOF y la formación de pares iónicos. Con el objetivo de establecer relaciones estructura-función para el diseño de MOFs conductores es relevante conocer ambos términos independientemente. El único reporte en la literatura que describe la obtención independiente de D_e y D_i en MOFs fue desarrollado recientemente por Celis-Salazar *et al.* [55]. En este trabajo se aplica a los NU-1000 funcionalizados con metalocenos que presentan actividad redox, un modelo teórico desarrollado previamente para microcristales idealizados inmovilizados sobre la superficie de un electrodo. Este análisis resulta más completo pues describe el transporte de carga por salto redox mediante etapas.

2.4.2.1. Importancia de la arquitectura de red y los iones

La existencia de canales unidimensionales, así como de ciertas geometrías del poro en un MOF cumplen un papel primordial en el transporte de carga pues es por estos por donde los iones deberán viajar para contrarrestar la carga debido a la oxidación o reducción del ligante redox [56]. Además, los iones se deberán elegir considerando el efecto de par iónico con el sitio redox, concentración en el experimento [42] y más importante, el tamaño, ya que los iones deberán ser de tamaño adecuado para lograr difundirse con facilidad dentro de la red pues en caso contrario no se compensará la carga y la respuesta electroquímica se puede suprimir.

La importancia del tamaño del ion y el efecto del par iónico en el transporte de carga fueron estudiados por Celis-Salazar *et al.* [55]. En este trabajo se pueden observar grandes diferencias en los voltamperogramas del NU-1000 funcionalizado con metalocenos de Fe y Ru (figura 2-9 B), al utilizar un anión muy voluminoso como el tetrakis(perfluoroaril)borato ($TFAB^-$) comparado con hexafluorofosfato ($[PF_6]^-$). Este comportamiento es debido a que el $[PF_6]^-$ muestra un menor grado de movilidad dentro de los poros del MOF a causa del fuerte efecto de par iónico con el centro metálico del metaloceno oxidado, mientras que este efecto es menor en $TFAB^-$ (aunque se trata de un ion muy grande) lo que facilita el transporte de carga entre unidades de metalocenos. Respecto a la arquitectura de la red, el trabajo de Kung *et al.* [57], es característico (figura 2-9 A). En este, el objetivo fue estudiar las propiedades de electrocromismo reversible del NU-901, que resultan de la oxidación/reducción del ligante pireno a su forma radical catión, proceso acompañado por el movimiento de iones hexafluorofosfato y tetrabutilamonio. Estos iones difunden libremente por los poros del MOF, ya que el tamaño del tetrabutilamonio (9.9 Å) y hexafluorofosfato (5.5 Å) es suficiente para los 29 Å de largo por 12 Å de ancho de los canales unidimensionales en forma de diamante del MOF.

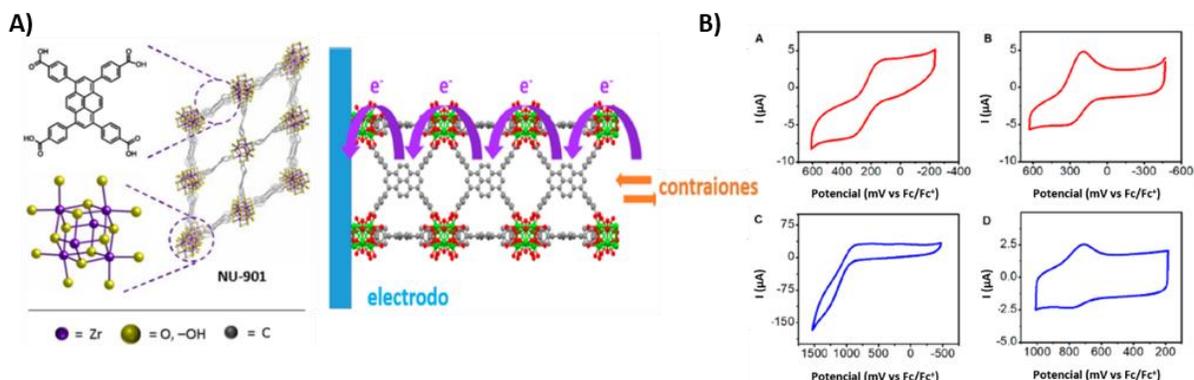


Figura 2-9. A) Estructura del NU-901 y transporte de carga por salto redox en el NU-901. Adaptado de Kung *et al.* [57]. B) comparación de voltamperogramas del NU-1000 funcionalizado con metalocenos de Fe (rojo) y Ru (Azul) variando el electrólito: 0.1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en diclorometano (izquierda) y 0.1 mol L⁻¹ de tetrakis(perfluoroaril)borato de tetrabutilamonio en diclorometano (derecha). Adaptado de Celis-Salazar *et al.* [55].

2.4.3. Electrocatalizadores basados en MOFs

Existen tres parámetros muy importantes que definen a un electrocatalizador: actividad, selectividad y eficiencia. Idealmente los MOFs son plataformas que se desempeñarían como buenos electrocatalizadores, ya que, en términos de actividad estos materiales son bien conocidos por sus grandes áreas superficiales y métrica de sus poros, que permiten una fácil difusión del sustrato a los sitios activos. Además, respecto a la selectividad estos materiales se construyen a partir de unidades de construcción molecular, que permiten la integración de catalizadores moleculares altamente selectivos y bien definidos [58]. Sin embargo, la actividad y eficiencia de los MOFs como electrocatalizadores podría llegar a mermarse por su pobre conductividad y las limitaciones del transporte de carga, pues se sabe que las corrientes catalíticas en MOFs están limitadas por la velocidad de difusión de la carga a través del MOF en lugar de la cinética a escala molecular de la reacción del sustrato con el sitio activo, lo que provoca que el porcentaje de 'catalizador activo' se limite a pocas capas dentro de la película, dejando muchos sitios catalíticos inactivos [31], [42].

Un factor clave que se debe considerar en la eficiencia de MOFs como electrocatalizadores es el espesor de la película, que deberá ser óptimo para lograr un transporte de electrones y transporte de masa favorables y que permitan que los sitios activos sean accesibles electroquímicamente [58] (figura 2-10). Como se mencionó anteriormente, la arquitectura del MOF, así como desarrollar estrategias que mejoren las propiedades electrónicas del material son cruciales para este fin.

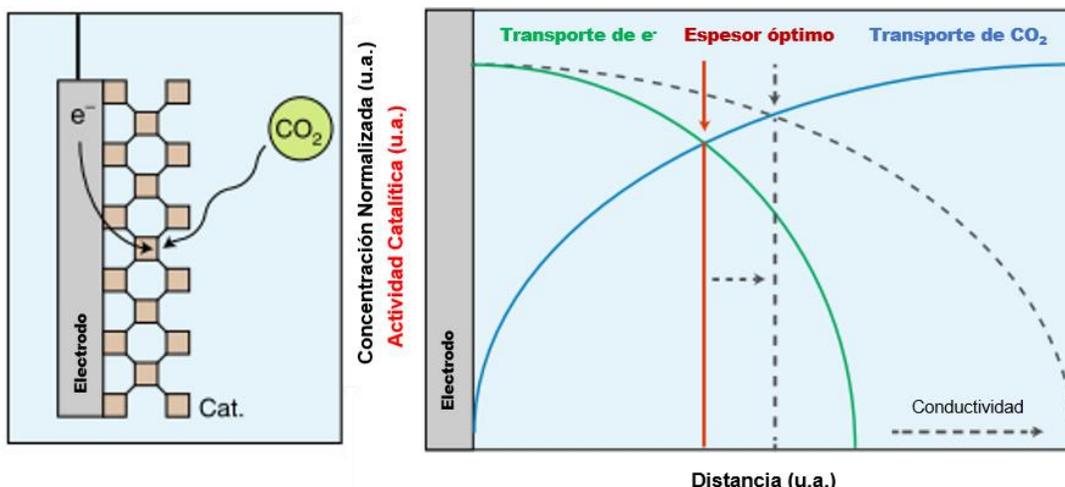


Figura 2-10. MOFs como electrocatalizadores para la reducción de CO_2 (izquierda). Espesor óptimo de una película de MOF que permita un eficiente transporte de electrones y transporte de masa <sustrato> (derecha). Adaptado de Diercks *et al.* [58].

Se han realizado pocos estudios con el fin de comprender la relación transporte de carga-corriente catalítica en MOFs, entre ellos destaca el de Lin *et al.* [41]. Este análisis busca relacionar D_{salto} y I_{cat} , al contemplar dos procesos clave: la reducción u oxidación del centro catalítico para alcanzar el estado de oxidación activo y la serie de reacciones necesarias para convertir el sustrato en producto (interacciones sustrato-sitio activo, transferencias electrónicas y liberación del producto). El uso de una relación derivada de la ecuación de Anson permitió saber que valores de D_{salto} del orden de 10^{-12} a $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (cuando el valor de TOF es alto y el espesor de la película es bajo), son adecuados para obtener densidades de corriente de al menos 10 mA cm^{-2} en la reacción de reducción de CO_2 . Sin embargo, la crítica a este modelo radica en considerar condiciones meramente difusionales, las cuales no reflejan el comportamiento de un sistema electrocatalítico en MOFs bajo condiciones de convección.

Un análisis más profundo fue desarrollado por Liberman *et al.* [53]. Este trabajo describe una manera de mejorar el transporte de carga por salto redox y a la vez observar el efecto de este en la actividad catalítica del UiO-66@Hemin para la reacción de reducción de oxígeno. La mejora en el transporte de carga se logra por el uso del 2-metilimidazol (ligante donador de electrones) como ligante axial de porfirinas de hierro ancladas en el MOF [*idem*]. Mediante el uso de voltamperometría de disco electrodo rotatorio y la relación de Koutecky-Levich (ecuación 3) se logró obtener la constante de velocidad catalítica k_{cat} (s^{-1}) (ecuación 4). Con esta relación es posible distinguir los pasos limitantes de la velocidad relacionados al electrodo-MOF de las limitaciones de la difusión en la disolución, ya que el primer término se relaciona con la velocidad máxima en la cual el O_2 es convertido a H_2O dentro del MOF, mientras que el segundo término señala la velocidad de llegada de O_2 al límite exterior de la película del MOF.

Además, es importante mencionar que la k_{salto} es obtenida bajo condiciones no catalíticas y de ausencia de convección y que sólo representa la cinética de la transferencia electrónica sin considerar procesos químicos basados en, por ejemplo, transferencia de protones (pasos clave en reacciones como la reducción de O_2 , evolución de H_2 , reducción de CO_2 y oxidación de H_2O), por lo que la k_{salto} no representa la cinética de transporte de carga efectiva durante condiciones de electrocatálisis. El comentario final del artículo recalca la necesidad de desarrollar nuevos métodos para extraer la cinética de transferencia de carga bajo condiciones catalíticas.

Finalmente, algunos ejemplos de MOFs que han sido utilizados como electrocatalizadores son:

- Reacción de reducción de O_2 : PCN-223@Fe [59], UiO-66@Hemin [53]
- Evolución de H_2 : MoS_x -Fe@UiO-66-(OH)₂ [60]
- Reacción de reducción de CO_2 : MOF-525@Fe [31], PCN-222@Fe [45]
- Oxidación de H_2O : PCN-224@Ni [32]

2.4.4. Estabilidad bajo condiciones electroquímicas

La estabilidad de un MOF es definida como “la resistencia de la estructura de un MOF a la degradación bajo condiciones de operación”. Estas condiciones de operación contemplan factores químicos, térmicos y mecánicos [61]. En el área de electroquímica se debe mencionar precisamente su estabilidad frente al electrólito y a toda la fenomenología que impera durante el experimento, en donde lo deseado es que la red se mantenga estructuralmente intacta bajo condiciones de oxidación y reducción durante el flujo de electrones.

Con el objetivo de verificar la estabilidad del MOF frente al electrólito es necesaria la elección juiciosa del electrólito y/o disolución tampón usada en el experimento electroquímico, pues por las razones explicadas en la sección 2.3, el enlace Zr-O (del ligante) se puede ver comprometido por la presencia de iones carbonato, bicarbonato o fosfato [17], [41], [42]. Una vez seleccionado el electrólito, el MOF deberá someterse a inmersión total en este, al menos durante el tiempo de duración del experimento electroquímico, ello con el fin de observar cambios en el MOF (evidenciables mediante caracterizaciones) y sobrenadante, ya que es posible que ligantes débilmente unidos al MOF se descoordinen y sea necesario repetir las etapas de inmersión hasta alcanzar un equilibrio [42]. Se han identificado como los orígenes de inestabilidad electroquímica-electrocatalisis a: 1) la delaminación parcial o total del MOF del electrodo, que puede ser debida a la carga-descarga del MOF o a factores físicos de la conexión electrodo-MOF, 2) degradación del nodo o ligante del MOF tras la adición o remoción de electrones y 3) el colapso parcial de la red del MOF que inhibirá el acceso del sustrato o iones, lo que implica un bloqueo parcial del transporte de carga y catálisis [42].

2.4.5. Consideraciones en voltamperometría cíclica

La respuesta de voltamperometría cíclica para una reacción de transferencia de carga muy rápida proviene del equilibrio descrito por la ecuación de Nernst, la cual permite predecir como un sistema responderá frente a un cambio en la concentración de especies en disolución o a cambios en el potencial del electrodo. El resultado es ‘picos’ de oxidación y reducción que describen la posición en la que se encuentra el sistema.

Estos permitirán estimar criterios de reversibilidad, mecanismos de reacción, actividad del catalizador, etcétera [62].

La reversibilidad electroquímica se usa para denotar si un analito es estable tras la reducción y puede subsecuentemente ser reoxidado o viceversa. Se caracteriza, entre otros, por la separación entre los picos (ΔE_p). Para analitos en disolución, idealmente esta separación deberá ser de 57 mV a 25 °C (caso de una transferencia de un electrón). Sin embargo, este parámetro no es aplicable a especies electroactivas inmovilizadas (como el caso de los MOFs), donde se espera una gran separación entre picos de los voltamperogramas además de picos ensanchados, debido al transporte de carga a través de la película del catalizador soportado [42], [51]. Ejemplos de estos voltamperogramas se han ilustrado en este capítulo (figura 2-6 y 2-9). Con el fin de identificar procesos electroquímicos en MOFs se deberá, como una primera aproximación, buscar en la literatura los potenciales o ventana de potencial en los cuales sucede la oxidación o reducción de la especie electroactiva en disolución.

Para una película estable que no presenta reestructuración o cambios en su actividad redox, todos los ciclos sucesivos de voltamperometría cíclica se deberían superponer. Sin embargo, esto es idealizado pues se han reportado ambos extremos: un decremento inicial de intensidad en los picos redox hasta alcanzar la estabilización y un aumento gradual de corriente hasta ser estable. En el primer caso la respuesta es atribuida a una delaminación parcial del MOF del electrodo, que cesa en un punto [63], mientras que el segundo caso es debido a un concepto llamado ‘acondicionamiento’ que consiste en la difusión lenta de contraiones al interior de la película. A medida que los iones permean la película se contrarresta la carga y permite la transferencia de carga del electrodo a la película, esto es observado por el aumento gradual en la señal del pico [64]. Con el objetivo de minimizar este fenómeno se propone el uso de contraiones pequeños para disminuir el tiempo necesario para que los centros se vuelvan electroquímicamente accesibles o disminuir el espesor de la película [42]. Finalmente, la última consideración técnica y experimental que se debe tener en voltamperometría cíclica de MOFs es que si se trabaja en una ventana de potencial donde suceden procesos redox electroquímicamente irreversibles, el MOF sufrirá daños irreversibles, por lo que cada experimento implica el uso de un nuevo SURMOF. Esto no sucede en voltamperometría cíclica de analitos en disolución, pues basta con agitar la disolución para traer analito nuevo al electrodo (figura 2-12).

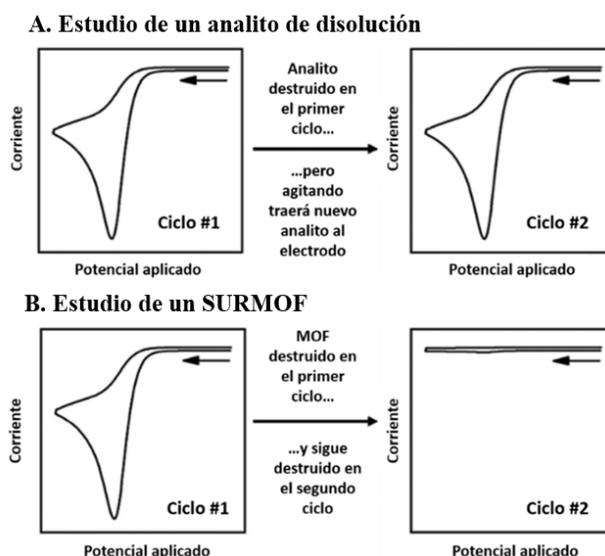


Figura 2-12. Voltamperogramas cíclicos que muestran un proceso irreversible de un analito en disolución (A) y SURMOF (B). Adaptado de McCarthy *et al.* [42].

2.4.6. Consideraciones en electrolisis a potencial controlado

La elección juiciosa del potencial aplicado en cronoamperometría deberá contemplar el potencial de inicio (*onset potential*) de la reacción catalítica, proveniente de los estudios electroquímicos de actividad del catalizador en voltamperometría lineal o cíclica. Durante un experimento de electrolisis a potencial controlado en MOFs para alguna reacción de interés (reducción de O_2 , evolución de H_2 , reducción de CO_2 , oxidación de H_2O), se puede observar un incremento o pérdida gradual de corriente. El primer caso es debido a un periodo de inducción donde los sitios activos del MOF deberán reducirse u oxidarse para alcanzar el estado de oxidación activo. En este proceso el MOF funge como precatalizador para posteriormente ser el catalizador activo (ver todas las consideraciones del transporte de carga antes mencionadas). Otra causa del aumento gradual de corriente podría deberse a la descoordinación de los ligantes con el nodo debido al flujo de electrones, que incorporaría ligante a la disolución y al tener contacto con área expuesta del electrodo contribuye a la respuesta de corriente total. Es importante contemplar este último proceso para efectos del cálculo de la eficiencia farádica pues una contribución importante de la corriente total se debería a la oxidación o reducción irreversible del ligante en disolución. El uso de técnicas de caracterización del sobrenadante y el MOF se complementan para dar validez a estos procesos [42].

Por otro lado, la disminución de la corriente catalítica puede deberse a múltiples factores como la delaminación parcial del MOF (que implica la pérdida de sitios activos), el consumo del sustrato, el envenenamiento de los sitios activos (figura 2-13), la destrucción parcial del MOF por reacción con algún producto formado, disminución de los niveles de disolución de la celda, etcétera. [42], [65].

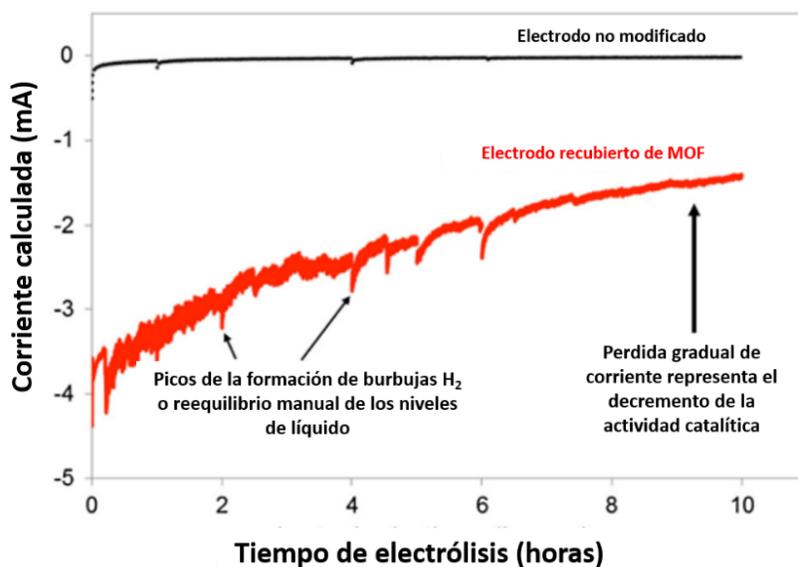


Figura 2-13. Electrólisis a potencial controlado de un MOF bidimensional usado para la reacción de evolución de hidrógeno. Ejemplo de pérdida gradual de corriente. Adaptado de Clough *et al.* [65].

2.4.7. Uso del MOF-525 en la reducción electroquímica de CO₂

Como se mencionó anteriormente en la sección 2.3.1 los ligantes porfirínicos del MOF-525 se pueden metalar con distintos metales de transición para ampliar su uso en catálisis. Con este enfoque Hod *et al.* [31] metalaron al MOF-525 con Fe para su uso como electrocatalizador en la RRCO₂. Esta metaloporfirina en disolución ya ha sido ampliamente utilizada para esta reacción y los picos de voltamperometría cíclica muestran señales atribuidas a los procesos Fe(III/II), Fe(II/I) y Fe(I/0), siendo este último pico el que se potencializa y se vuelve irreversible en presencia de CO₂ y fuente de protones, respuesta típica de procesos catalíticos y que sugieren que la especie activa es Fe(0) (figura 2-14 A).

La fijación del MOF-525 al electrodo FTO se llevó a cabo mediante depósito electroforético (suspensión en tolueno y aplicación de 130 V de corriente directa) y posteriormente fue metalado con FeCl₃/DMF (esta reportado que el MOF-525@Fe no se puede sintetizar partiendo del ligante metalado Fe-TCPP [44]). Con este sistema el MOF-525@Fe exhibe un transporte de carga vía salto redox como es posible apreciar en el voltamperograma B de la figura 2-14, el cual muestra tres procesos cuasirreversibles para los procesos Fe(III/II) ($E \sim -0.32$ V vs. ENH), Fe(II/I) ($E \sim -0.87$ V vs. ENH) y Fe(I/0) ($E \sim -1.4$ V vs. ENH). Estos picos ensanchados sugieren el movimiento lento de electrones moviéndose de hierro a hierro o la difusión lenta de iones hacia la película para contrarrestar la carga. Como fue mencionado previamente en la sección 2.4.2, la diferencia entre los voltamperogramas radica en que, en el MOF, la especie con carácter redox se encuentra inmovilizada, lo que la sujeta a la propagación de electrones desde el electrodo hasta el sitio electroactivo, mientras que en disolución el analito difunde libremente y la transferencia electrónica se da en la superficie del electrodo.

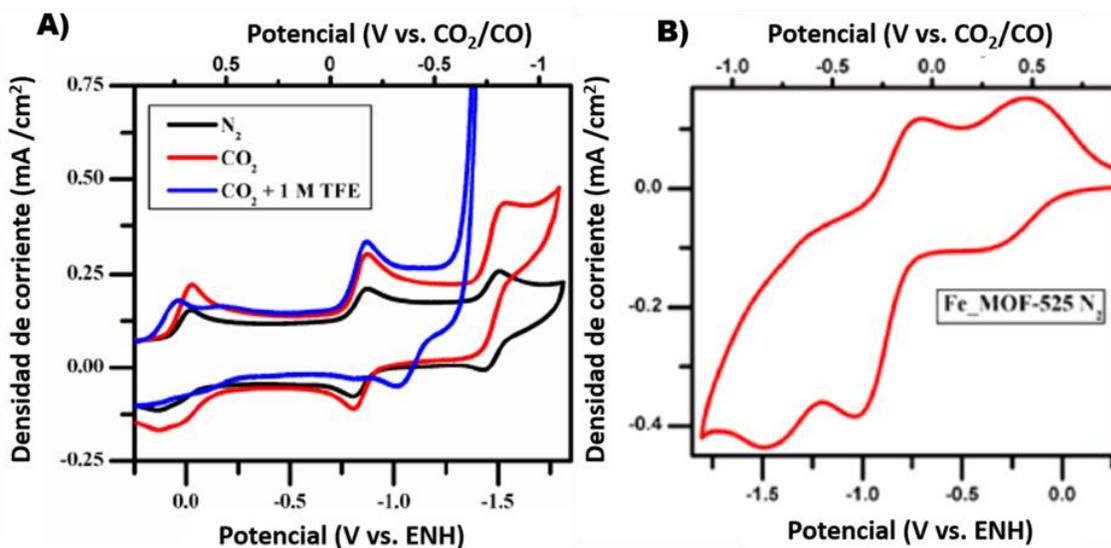


Figura 2-14. A) voltamperogramas cíclicos de Fe-TPP (1×10^{-3} mol L⁻¹) en DMF ($v = 0.1$ V/s). Comparación entre atmósferas de N₂ (negro) y CO₂ sin fuente de protones añadida (rojo) y con 1.0 mol L⁻¹ de trifluoroetanol como fuente de protones (azul), mostrando un aumento de la corriente catalítica. B) voltamperograma cíclico de la película del MOF-525@Fe en 1.0 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo en atmósfera de N₂ demostrando la capacidad de la película de mostrar transporte de carga por salto redox. Adaptado de Hod *et al.* [31].

Al realizar los experimentos en CO₂ y con fuente de protones se presentó un aumento de corriente pronunciado en el pico Fe (I/0) que sugiere la reducción de CO₂ en este potencial (figura 2-15 I). Con estos resultados, los autores llevaron a cabo electrólisis a potencial controlado (-1.3 V vs. ENH), alcanzando densidades de corriente de 2.3 mA/cm² a los 30 minutos (figura 2-15 II (A)) que posteriormente disminuye debido a la degradación del catalizador. Sin la adición deliberada de fuente de protones (sólo el agua remanente en la disolución de acetonitrilo) el MOF-525@Fe produce CO e H₂ con eficiencias farádicas de 54 ± 2 y 45 ± 1 % respectivamente. Sin embargo, el catalizador muestra mejores resultados al añadir trifluoroetanol como fuente de protones (ácido de Bronsted) ya que la densidad de corriente obtenida en el mismo potencial es de 5.9 mA/cm² resultando en un incremento de 7 veces en la producción de CO tras 3.2 horas de electrólisis (figura 2-15 II(C)) y mostrando eficiencias farádicas de 41 ± 8 y 60 ± 4 % para la formación de CO e H₂ respectivamente.

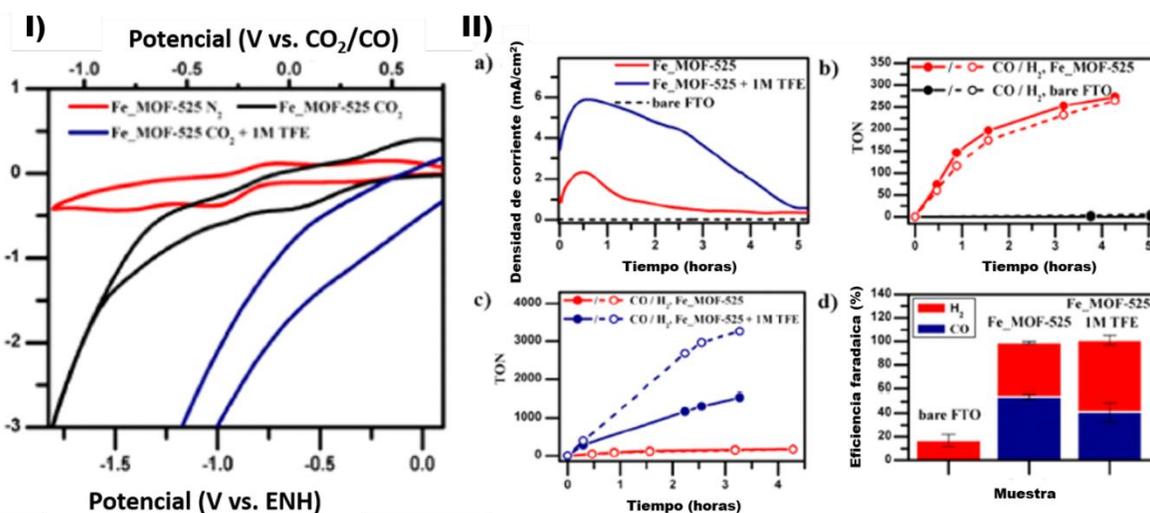


Figura 2-15. I) Comparación entre las atmósferas de N₂ y CO₂. El voltamperograma en rojo muestra la respuesta en presencia de N₂ sin TFE, mientras que el voltamperograma en negro y azul muestran la respuesta en presencia de CO₂ sin y con TFE (1 mol L⁻¹). II) respuesta corriente vs. tiempo del SURMOF-525@Fe en atmósfera de CO₂ (al aplicar -1.3 V vs. ENH), TON y eficiencias farádicas hacia la formación de CO e H₂. Adaptado de Hod *et al.* [31].

Estos resultados muestran que el MOF-525@Fe presenta una eficiencia farádica total de ca. 100 % para la formación de CO e H₂ sin y con una fuente de protones. Sin embargo, debido a que los tiempos para que exista una difusión completa de carga acompañada de la reducción de la película a la especie Fe(0) son mayores a aquellos necesarios para la conversión catalítica efectiva de la metaloporfirina, se estima que el proceso está limitado enormemente por la velocidad de difusión de carga. Es importante recalcar lo anterior debido a que las metaloporfirinas del MOF no solo funcionan como electrocatalizadores, sino que además son el conducto por el cual se da el transporte por salto redox.

Como comentario final los autores manifiestan que para que estos materiales tengan mejor desempeño como electrocatalizadores de la RRCO₂ es necesaria la potencialización de la velocidad del transporte de carga, el cual es uno de los objetivos que se buscan en este trabajo.

3. JUSTIFICACIÓN

Con la creciente necesidad de buscar alternativas para aprovechar las emisiones de CO₂ la reacción de reducción electroquímica de CO₂ para la obtención de productos de valor comercial surge como una alternativa verde. Es de reciente aplicación el uso de MOFs como electrocatalizadores para este fin, además de que no se han realizado estudios que comparen el efecto del centro metálico incorporado en MOFs para la RRCO₂. La elección del MOF-525 se hizo considerando la versatilidad que ofrecen sus ligantes porfirínicos de metalarse con diferentes metales de transición, la robustez que ofrece al tratarse de un MOF con nodos de zirconio y la abundancia de sitios activos resultado de su topología de red.

4. HIPÓTESIS

La metalación de los ligantes porfirínicos del MOF-525 con hierro, cobalto y níquel afectará el comportamiento electroquímico del MOF-525, en especial el transporte de carga vía salto redox que a su vez dicta la respuesta catalítica del material. La actividad y selectividad del MOF-525 hacia la reacción de reducción de CO₂ dependerá de la naturaleza del centro metálico incorporado (hierro, cobalto o níquel). En particular se espera que la incorporación del metal resulte en una alta selectividad hacia CO, comparable a la observada en catalizadores homogéneos.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Estudiar electroquímicamente al MOF-525 metalado con Fe, Co y Ni y evaluar su aplicación como electrocatalizador en la reducción electroquímica de CO₂.

5.2. Objetivos específicos

- 1) Llevar a cabo la síntesis del MOF-525 y la metalación de sus ligantes porfirínicos con hierro, cobalto y níquel, así como caracterizar el MOF-525 y sus especies metaladas.
- 2) Encontrar un sustrato (electrodo) para el crecimiento directo del MOF-525 y su posterior metalación.
- 3) Realizar pruebas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría de potencial escalonado de los MOFs metalados.
- 4) Evaluar el uso de hexafluorofosfato de tetraetilamonio (TEA⁺) como potenciador del transporte de carga y/o catálisis en el MOF-525 metalado.
- 5) Cuantificación de los productos gaseosos de la reacción de reducción de CO₂ usando el MOF-525 metalado como electrocatalizador.

6. METODOLOGÍA

6.1 Reactivos y materiales

Reactivo	Marca y Pureza
Ácido benzoico	Merck, reactivo farmacopea europea
<i>N, N</i> -dimetilformamida (DMF)	Sigma Aldrich, anhidra 99.8 %
Cloruro de zirconilo ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)	Sigma Aldrich, 98 %
Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (H_4 -TCPP- H_2)	Sigma Aldrich, 75 %
Acetonitrilo (MeCN)	JT Baker, HPLC
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	Sigma Aldrich, para análisis electroquímico ≥ 99.0 %
Hexafluorofosfato de tetraetilamonio	Sigma Aldrich, para análisis electroquímico ≥ 99.0 %
Ferroceno	Sigma Aldrich, 98%
Acido p-aminobenzoico	Merck, 99%
Nitrito de sodio ($NaNO_2$)	JT Baker, RA ACS
Ácido clorhídrico (HCl)	Sigma Aldrich, 37%
Hidróxido de potasio (KOH)	Sigma Aldrich, 99.99%
Bicarbonato de sodio	Sigma Aldrich, ≥ 99.0 %
Fosfato de potasio	Sigma Aldrich, suprapuro
Metanol	Sigma Aldrich, HPLC
Materiales	
FTO	Sigma Aldrich Medidas: 50 mm x 50 mm x 3 mm Resistividad superficial: 8 Ω /sq
Papel carbón	AvCarb® MGL370 Espesor: 0.37 mm Porosidad: 78 % Resistividad eléctrica: 75 m Ω cm
Carbón vítreo	GoodFellow Medidas: 2.5 cm x 1 cm x 1mm Resistividad eléctrica: 400 $\mu\Omega$ cm

6.2 Equipos

Técnica de caracterización	Equipo	Notas
ATR-IR	Bruker, modelo Alpha ATR	Se colocan ~1 mg de MOF sobre la punta de diamante, En el caso de los SURMOFs, se coloca la cara donde el MOF creció sobre la punta del diamante.
Análisis elemental	Thermo Scientific/Flash 2000	Temperatura del horno: 950 °C. Se utilizó el material de referencia sulfanilamida como estándar de verificación, marca <i>Thermo Scientific</i> con número de certificado 255173. El promedio de los valores obtenidos es: N = 16.32 %, C = 41.82 %, H = 4.65 % y S = 18.63 %. Los

		valores certificados son: N= 16.22 %, C = 41.79 %, H = 4.66 % y S = 18.60 %.
DRX polvos	Bruker D8 Advance Empyrean de Malvern Panalytical	Geometría Bragg-Brentano, radiación de Cu K α , y detector Linxeye empleando un holder zero background. Radiación de Cu K α .
DRX haz rasante	Siemens D500	Aditamento <i>Grazing angle</i> para películas delgadas.
UV-vis	Agilent 8453	Es necesario digerir el MOF. Como protocolo general se pesan ~ 1 mg de MOF y se añade 1 mL de disolución 1.0 mol L ⁻¹ de KOH (disolución de digestión del MOF), de este mL se toman 100 μ L y se completan a 4 mL con agua desionizada. Como blanco se utilizó agua desionizada.
MEB	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F	Se utilizaron los detectores LEI (Lower secondary electron) y SEI (secondary electron imaging), además del modo Gentle Beam para reducir la penetración de los electrones incidentes y la carga en la muestra. Las mediciones en las micrografías se realizaron con el software ImageJ.
XPS	SPECS System	Detector PHOIBOS. Al (K α)
CG	Shimadzu GC-2014	El cromatógrafo utilizado para cuantificar los productos de la RRCO ₂ fue el Shimadzu GC-2014. Equipado con dos detectores: detector de conductividad térmica para la detección y cuantificación de H ₂ , N ₂ y O ₂ y detector de ionización de flama para la detección y cuantificación de acetileno, monóxido de carbono, etano, etileno, metano, y dióxido de carbono. El equipo fue calibrado con un gas de calibración que contiene los compuestos anteriormente mencionados. La toma de muestra se hizo perforando un septa de la celda de electrólisis con una jeringa hermética de 10 mL.

6.3 Síntesis y metalación del MOF-525

El primer método empleado para la síntesis del MOF-525 fue el descrito por Morris *et al.* [44]. Este método consiste en disolver 12.5 mg (0.037 mmol) de ZrOCl₂·8H₂O en 10 mL de DMF y después se sonica 30 minutos, posteriormente se añaden 2.5 mg (0.037 mmol) de la meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (H₄TCPP-H₂) a esta disolución y se sonica de nuevo durante 10 minutos, seguido de la adición de 2.5 mL de ácido acético. Esta disolución se coloca en un vial de centelleo y se calienta a 65 °C durante tres días. El polvo microcristalino obtenido se filtra y se hacen lavados con DMF (5 x 10 mL), en un periodo de 3 horas. Posteriormente el disolvente se intercambia por acetona (5 x 30 mL) durante 5 días y finalmente la

acetona se evacua del MOF mediante calentamiento y vacío (48 horas a 120 °C). Sin embargo, siguiendo este procedimiento no se logró obtener el MOF, por lo que se decidió cambiar al método de síntesis descrito por Hod *et al.* [31].

En esta metodología, 105 mg de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0.30 mmol) y 2.7 g (22 mmol) de ácido benzoico fueron mezclados y ultrasónicamente disueltos con 8 mL de DMF en un vial Pyrex[®] de 10 mL de capacidad con tapa de urea. La disolución incolora se incubó en un horno isotérmico a 80 °C durante 2 horas y después de enfriarse a temperatura ambiente se añadieron 47 mg (0.06 mmol) de meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina ($H_4TCPP-H_2$) y fue sonicado por 20 minutos. La disolución fue calentada en un horno isotérmico a 70 °C durante 24 h. Después de que el vial se enfriase a temperatura ambiente, el MOF se aisló mediante centrifugación (15,000 rpm y 10 °C) con lavados de DMF (3 x 20 mL), subsecuentemente el DMF se intercambió con acetona cada 24 h durante dos días para finalmente removerla bajo vacío a 80 °C durante 12 h (activación). Este método de síntesis resultó exitoso, pero sólo se obtuvieron ~3 mg de MOF (5 % de rendimiento) por lo que el protocolo fue modificado aumentando el tiempo de calentamiento de 24 a 48 horas y utilizando un filtro de membrana para aislar el MOF y evitar posibles pérdidas en la centrifugación. Con estos cambios se lograron obtener ~23 mg de MOF (38 % de rendimiento) ya activado. Debido a que también se puede obtener el MOF por calentamiento en baño de aceite, este fue empleado en la síntesis del MOF.

Debido a la facilidad, menores tiempos y rendimiento que este método ofrece sobre el de Morris *et al.* [44], se optó por emplear esta síntesis para todo el desarrollo de este trabajo.

La metalación del MOF-525 fue llevada a cabo mediante el enfoque de “modificaciones post-sintéticas” ya reportado por Morris *et al.* [44] y con ligeras modificaciones. Las sales utilizadas en este procedimiento fueron $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Este método consiste en disolver 0.62 mmol de la sal correspondiente en 10 mL de DMF y a esta disolución se le añaden 50 mg de MOF-525 activado, se calienta a 100 °C durante 48 h y tras el calentamiento el MOF es filtrado con filtros de membrana y se lava con 20 mL de DMF y 20 mL de metanol, después este se mantiene en metanol durante dos días, intercambiando continuamente el disolvente viejo por fresco para finalmente utilizar vacío y calentamiento (80 °C, 12 h) para activar el MOF. *Notas:* Es necesario un exceso de la sal metálica para garantizar la metalación cuantitativa del MOF. A los MOFs obtenidos como resultado de la metalación con Fe, Co y Ni se les denominó como MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni.

6.4 Preparación y metalación del SURMOF-525 sobre diferentes sustratos

6.4.1 Método de la superficie rugosa (carbón vítreo)

El método descrito a continuación fue utilizado por Balakrishnan *et al.*[66] para el crecimiento del HKUST-1 sobre sustratos rugosos de carbón vítreo. En este método se cortó una pieza de carbón vítreo en un cuadrado de 1 cm de largo y se lijo con papel lija P120 de carburo de silicio en solo una de las caras, después del proceso de lijado el carbón vítreo se enjuagó con agua destilada y se sonicó durante 10 minutos inmerso en agua destilada para retirar cualquier partícula de carbón de la superficie. Este sustrato después se secó con aire comprimido y se colocó en posición vertical dentro de un vial con 2 mL de la disolución empleada para sintetizar el MOF (ver sección 6.3) y se calentó a 70 °C durante 48 h en baño de aceite. Al

término de este tiempo el SURMOF se enjuaga con 20 mL de DMF (para retirar las sales o ligante en exceso) y 20 mL de metanol, después se deja durante dos días en metanol intercambiando repetidamente el disolvente y finalmente se activa en vacío a 80 °C durante 12 h. *Nota:* a este SURMOF se le denominó como SURMOF-525@-CVr (CVr = carbón vítreo rugoso).

6.4.2 Método del radical 4-carboxifenilo (carbón vítreo y papel carbón)

El procedimiento general para la funcionalización del carbón vítreo o papel carbón se muestra en la figura 6-1. En el paso #1 se emplea la reacción de diazotación del ácido p-aminobenzoico para formar el compuesto diazo correspondiente. Para ello se siguió el procedimiento descrito por Balakrishnan *et al.* y Saby *et al.* [66], [67], en el cual se pesaron 1.39 g (10 mmol) del ácido p-aminobenzoico y se disolvieron por calentamiento en 3 mL de HCl concentrado (12 mol L⁻¹) y 14 mL de agua. Posteriormente se obtiene un precipitado enfriando la disolución a 0 °C, precipitado que desaparece tras una lenta adición de una disolución que contiene 0.752 g de NaNO₂ en 4 mL de agua; en este punto la disolución se tiñe de un color amarillo claro. Tras 15 minutos de reacción, la disolución obtenida se transfiere a una celda electroquímica.

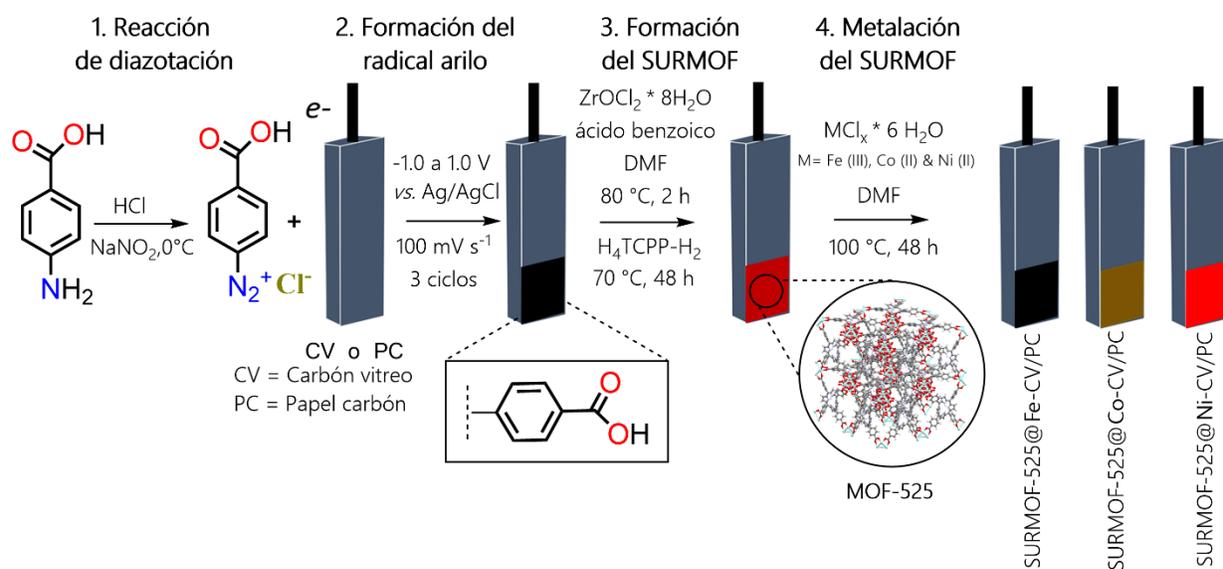
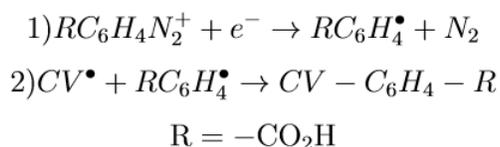


Figura 6-1. Procedimiento general para la obtención de SURMOFs sobre carbón vítreo y papel carbón.

En el paso #2 se lleva a cabo la funcionalización del electrodo por vía electroquímica, para ello se utiliza una placa de carbón vítreo o papel carbón de 1 cm x 3 cm con un área expuesta de 2 cm² como electrodo de trabajo (previamente sumergido en HCl concentrado toda la noche y sonicado durante 10 minutos con agua MilliQ), una placa de platino como electrodo auxiliar y un electrodo casero de Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) como electrodo de referencia. La disolución se satura durante 5 minutos con N₂ y se aplica voltamperometría cíclica en un intervalo de -1.0 a 1.0 V vs. Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) a 100 mV s⁻¹ (3 ciclos) para formar el radical 4-carboxifenilo [66]–[68], el cual reacciona vía radicalaria con la superficie del carbón vítreo para generar un electrodo funcionalizado.



Cabe mencionar que esta modificación forma enlaces covalentes con el carbón vítreo o papel carbón, además de que la disposición del ácido carboxílico en posición *para* permite servir posteriormente como punto de anclaje con el nodo de zirconio del MOF y permitir el crecimiento de éste.

Una vez se ha funcionalizado el electrodo, éste se retira de la celda electroquímica y se enjuaga con agua destilada y desionizada y se seca bajo N₂. En el paso #3 se lleva a cabo la formación del SURMOF, para lo cual de los 8 mL de disolución para síntesis (ver sección: síntesis y metalación del MOF-525) se dividen en dos y se coloca en viales pyrex de 10 mL de capacidad (4 mL c/u). A estos viales se coloca dentro el electrodo de carbón vítreo o papel carbón funcionalizado de manera inclinada con la cara funcionalizada inmersa en la disolución (figura 6-2). Los viales se calientan a 70 °C durante 48 h en baño de aceite de silicón. Tras este tiempo el carbón vítreo o papel carbón funcionalizado (como SURMOF) se retiran del vial y se enjuagan con 20 mL de DMF (para retirar las sales o ligante en exceso) y 20 mL de metanol, después se dejan durante dos días en metanol intercambiando repetidamente el disolvente y finalmente se activan bajo vacío a 80 °C durante 12 h.

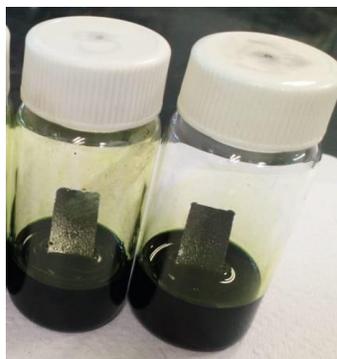


Figura 6-2. Fotografía. Posición del electrodo de carbón vítreo o papel carbón dentro de la disolución de síntesis del MOF-525.

Para el último paso (#4) se procede con la metalación del SURMOF, para lo cual se pesaron 16.7 mg (6.2×10^{-5} mol) de FeCl₃·6H₂O, 18.4 mg (7.7×10^{-5} mol) de CoCl₂·6H₂O y 18.3 mg (7.7×10^{-5} mol) de NiCl₂·6H₂O, para el caso de la metalación con Fe, Co y Ni respectivamente y se disolvieron en 10 mL de DMF. A esta disolución se le incorpora el SURMOF crecido en carbón vítreo o papel carbón y se calienta a 100 °C durante 48 h, tras este calentamiento el SURMOF se lava con 20 mL de DMF para retirar el exceso de la sal metálica correspondiente, se almacena en DMF durante un día y se intercambia el disolvente con metanol, mismo que repetidamente se cambia durante 2 días. Finalmente, el SURMOF se transfiere a un matraz Schlenk donde se activa con vacío y calentamiento (80 °C, 12 h). *Notas:* A los SURMOFs obtenidos como resultado de la metalación con Fe, Co y Ni se les denominó como SURMOF-525@Fe, SURMOF-525@Co y SURMOF-525@Ni, con un guión seguido de PC o CV (para indicar si el sustrato es papel carbón o carbón vítreo).

6.4.3 Método del crecimiento directo (FTO)

Este método ya ha sido utilizado por Kung *et al.*[47] para producir películas delgadas del MOF-525 mediante proceso solvotermal. Para este procedimiento se cortó el sustrato de vidrio con FTO en piezas de $\sim 2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, esto con el fin de que cupieran dentro del vial pyrex de 10 mL. Cada pieza se sonicó durante 10 minutos dentro de una disolución 0.2 % p/v de extran[®], se enjuagó con agua desionizada, sonicó de nuevo durante 10 minutos en metanol HPLC, enjuagó con agua desionizada y finalmente sonicó otros 10 minutos en agua MilliQ para después secarse al aire libre. Posteriormente, la pieza de vidrio se sumergió en una disolución $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina ($\text{H}_4\text{TCCP-H}_2$) en DMF durante 12 h a temperatura ambiente, el sustrato se removió de la disolución y se lavó con DMF seguido de su inmersión en 4 mL de la disolución de síntesis del MOF (ver sección: síntesis y metalación del MOF-525) con la cara conductora hacia arriba. Los pasos posteriores son los mismos mencionados en el paso #3 y #4 del método del 4-carboxifenilo.

6.5 Celda electroquímica

Toda la vidriería utilizada en la celda electroquímica fue lavada con disolución 0.2 % p/v de extran[®], enjuagada con agua MilliQ[®] y almacenada en una disolución 10 % v/v de HNO_3 . Previo a cada experimento la celda se enjuaga con agua MilliQ y se seca con aire comprimido. La celda electroquímica utilizada para los experimentos (figura 6-3) consta de un preburbujeador para saturar N_2 o CO_2 con vapores de acetonitrilo HPLC (secado con malla molecular de 3 \AA). Para cada gas (N_2 de ultra alta pureza (INFRA) o CO_2 grado investigación (INFRA)), se tiene un propio preburbujeador. El objetivo de este es evitar la evaporación rápida del disolvente cuando el gas se burbujee a la celda [62]. Estos gases pasan por el preburbujeador y la celda con un tubo de vidrio difusor de gases.

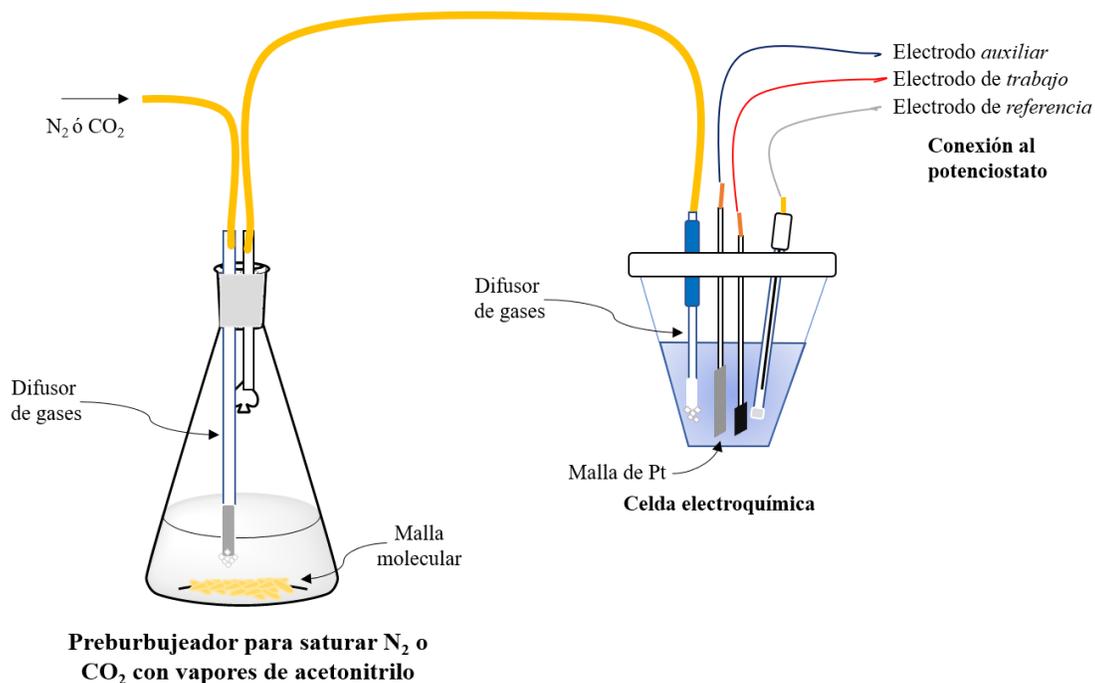


Figura 6-3. Esquema de la celda electroquímica.

El electrodo de trabajo es el SURMOF del metal y sustrato correspondiente. Para el caso de los experimentos en papel carbón y carbón vitreo se exponen solo 2 cm² del área modificada (1 cm²/lado, el área no expuesta de los electrodos se recubre con Parafilm y cinta de teflón) mientras que para FTO se expone solo 1 cm² en una cara. Esta área fue contemplada en cálculos de densidad de corriente. Como electrodo auxiliar se utilizó una malla de platino y un electrodo de Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) casero como electrodo de referencia (ver sección 10.2 para su elaboración y sección 10.3 para el cambio de escala al ENH). El electrólito de soporte son 10 mL de una disolución 0.3 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio o hexafluorofosfato de tetraetilamonio para análisis electroquímico ≥ 99.0 % en acetonitrilo HPLC (previamente secado con malla molecular de 3 Å). La celda cuenta con una tapa de rosca con 6 orificios, 4 de los cuales son ocupados por los 3 electrodos y uno por el difusor de gases mientras los otros dos restantes son ocupados por septas.

6.6 Voltamperometría cíclica, cronoamperometría de potencial escalonado y electrólisis a potencial controlado

Para todos los experimentos electroquímicos se utilizó el potencióstato Bio-logic SP-300 controlado con el software EC-lab V11.30. En los experimentos de voltamperometría cíclica se burbujó N₂ a la celda durante 10 minutos y se colocó el difusor de gases arriba de la disolución y con flujo de N₂, posteriormente se monitoreo el potencial de circuito abierto durante 20 minutos (este tiempo permitirá la permeación tentativa de los iones a la red del MOF) para comenzar la voltamperometría cíclica desde este potencial.

Las medidas de actividad para la RRCO₂ se llevaron a cabo inmediatamente después de las voltamperometrías cíclicas en N₂. Para ello la celda se saturó durante 15 minutos con CO₂, se dejó el difusor de gases arriba de la disolución y se midió el potencial de circuito durante 10 minutos para comenzar el experimento desde este potencial. Todos los picos se analizaron con las herramientas del software EC-lab V11.30.

Los detalles del programa de pulsos empleado en cronoamperometría se muestran en la figura 6-4. Estas medidas se realizaron saturando la celda electroquímica con N₂ durante 10 minutos, después el difusor de gases se colocó arriba de la disolución con flujo de N₂ y se monitoreo el potencial de circuito abierto durante 20 minutos. La secuencia utilizada consistió en mantener un potencial de 0.350 V vs. Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) durante 0.1 s y llevarlo a -1.5 V vs. Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) registrando 10 s de la respuesta cronoamperométrica. Estos potenciales se eligieron con base al comportamiento electroquímico en voltamperometría cíclica de los SURMOFs metalados.

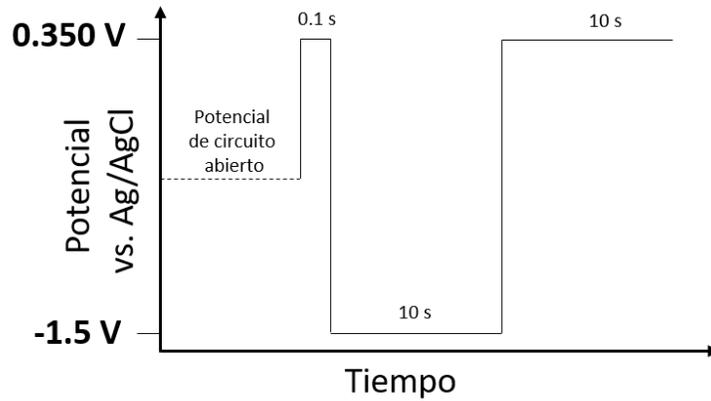


Figura 6-4. Programa de pulsos utilizado en cronoamperometría.

Para los experimentos de electrólisis a potencial controlado se empleó la celda electroquímica utilizada en los experimentos voltamperométricos y de cronoamperometría. A esta se le añadió una barra de agitación previamente limpiada con disolución piraña y enjuagada con agua MilliQ. Se saturó la celda durante 15 minutos con CO_2 , se retiró el tubo de difusor de gases y rápidamente en su lugar se coloca una septa sobre la cual se conecta una aguja con la que se burbujea CO_2 para desplazar el O_2 que entra cuando se realiza esta operación. La velocidad de agitación se mantuvo a 400 rpm. El volumen arriba de la celda es de 30 mL de los cuales se toman 10 mL con una jeringa hermética para su cuantificación por cromatografía de gases, esto después de 15 minutos de electrólisis a potencial constante. Algunos cambios en la configuración se mencionan en la sección de anexos.

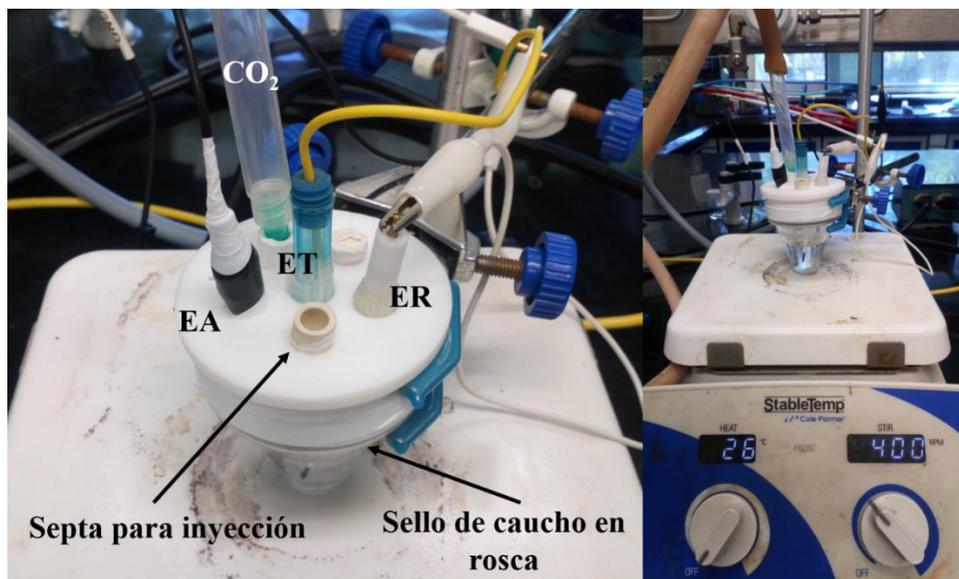


Figura 6-5. Montaje de la celda de electrólisis para la RRCO_2 en los SURMOFs. El primer montaje no incluía el burbujeo constante de CO_2 durante la electrólisis.

7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización del MOF-525, MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni

Como se describió en la sección 6.3, se realizó la síntesis del MOF-525 y sus análogos metalados con Fe, Co y Ni, los cuales fueron caracterizados por distintas técnicas. La primera de ellas fue IR por reflexión total atenuada (ATR). La figura 7-1B compara los espectros de infrarrojo de la DMF, H₄TCPP-H₂ (ligante) y el MOF-525. Los espectros del MOF-525 y ligante concuerdan con los reportados en la literatura (figura 7-1A)[69]. En el espectro del MOF-525 sobresalen dos bandas intensas en 1603 cm⁻¹ y 1413 cm⁻¹, atribuidas al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carboxilatos del H₄TCPP-H₂ y que concuerdan con la coordinación *syn-syn* puente en el nodo del MOF (Zr-O-C-O-Zr) [70]. Además, en el espectro del MOF-525 no se observan las bandas características en 2927 y 2857 cm⁻¹ propias de la DMF, lo que se interpreta preliminarmente como un proceso de activación exitoso (no remanentes de solvente).

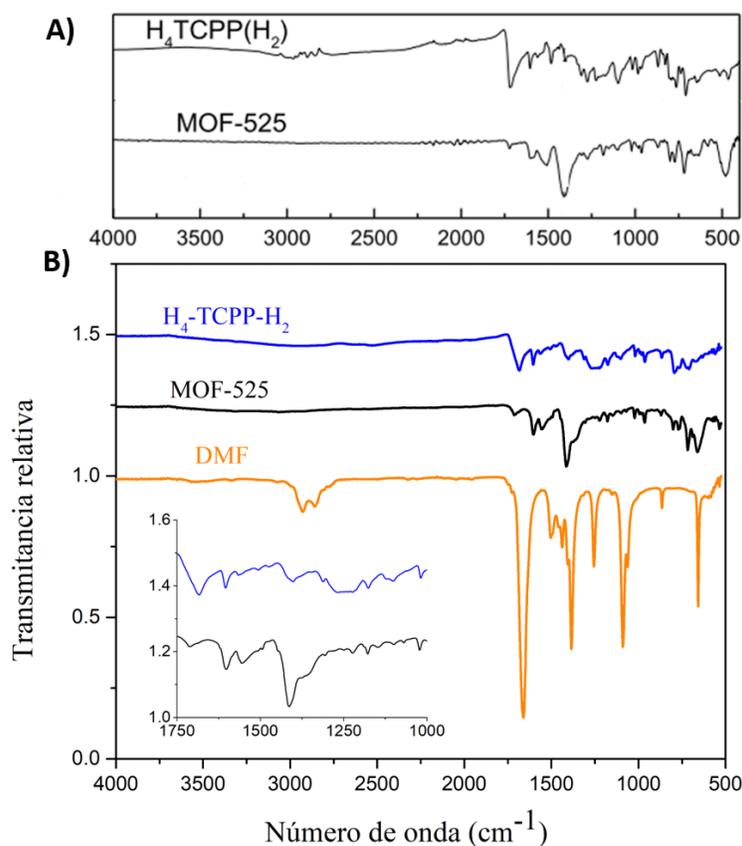


Figura 7-1. A) Espectros IR-ATR del ligante y MOF-525 reportados en la literatura [69], B) comparación de espectros IR-ATR de la *N,N*-Dimetilformamida (DMF), meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (H₄TCPP-H₂) y el MOF-525. El recuadro indica las vibraciones atribuidas al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carboxilatos del H₄TCPP-H₂

Para confirmar la formación del MOF-525 se realizó difracción de rayos X de polvos. El patrón de difracción obtenido resulta en picos bien definidos a bajos 2θ : 6.5° , 8.0° , 9.2° , 11.3° y 13.8° que concuerdan con los 6.4° , 7.8° , 9.1° , 11.2° y 13.7° reportados por Zhang *et al.* [71] y que además concuerdan con el difractograma simulado del archivo cristalográfico proporcionado por Morris *et al.* [44], indicación de la formación exitosa del MOF.

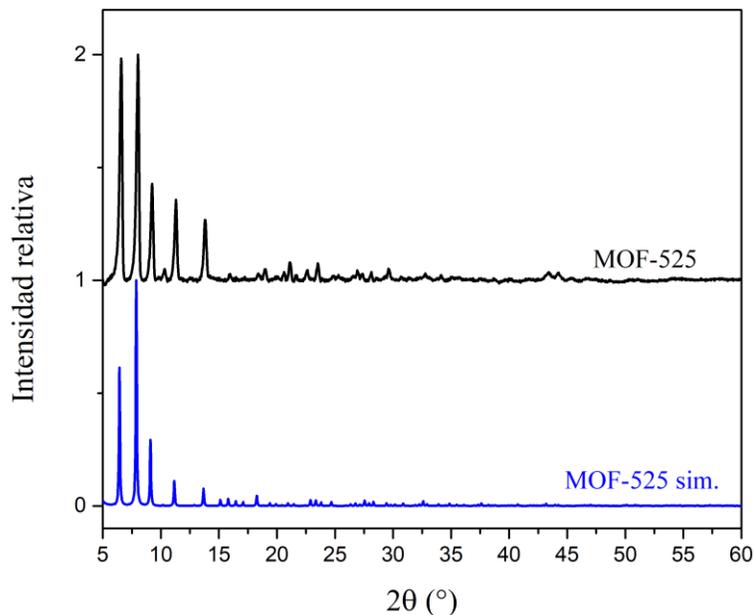


Figura 7-2. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos del MOF-525. Experimental vs. simulado del archivo CIF proporcionado por Morris *et al.* [44].

Los MOFs de zirconio basados en el ligante meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina se obtienen bajo condiciones solvotermales similares, sugiriendo la falta de una fase termodinámicamente dominante, como resultado estas síntesis producen dos o más fases [26]. Además, se sabe que presentan dos tipos de defectos: ligantes faltantes y nodos faltantes. En el primer caso los ligantes faltantes son reemplazados por agentes de modulación (ácido benzoico en el caso del MOF-525), hidróxidos y moléculas de disolvente mientras que, en el caso de nodos faltantes, el nodo completo de zirconio junto a sus ligantes que les rodean son removidos (*idem*).

El análisis elemental del MOF-525 (tabla 7-1) muestra inconsistencias que sugieren la presencia de otras fases o defectos en el material. Estos defectos no fueron estudiados por calorimetría diferencial de barrido o análisis termogravimétrico.

Tabla 7-1. Resultados de análisis elemental para el MOF-525 [$Zr_6(OH)_4O_4(C_{48}N_4O_8H_{26})_3$]. Las pequeñas diferencias entre los valores calculados y reportados podrían deberse a defectos en el material o la presencia de otras fases.

	N [%]	C [%]	H [%]
Exp.1	3.47	51.69	2.93
Exp. 2	3.92	49.76	3.20
Exp. 3	4.52	43.26	2.97
Calculado	5.53	56.90	2.72
Reportado [69]	5.95	58.21	3.44

Respecto a la metalación del MOF (dícese metalación del ligante), el primer indicio se observa en cambios en su coloración dependiendo del metal incorporado. Así el MOF-525, MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni presentan una coloración tinta/púrpura, negra, café y carmesí, respectivamente. Para comprobar la metalación del MOF-525 se utilizó ATR-IR. En el espectro correspondiente al MOF-525 sin metal se aprecian 4 bandas de intensidad moderada en 1022, 994, 980 y 960 cm^{-1} , que han sido previamente asignadas a la vibración tipo rocking del enlace C-H del anillo de pirrol (ver figura 7-3). En cambio, para los MOFs metalados se observa sólo una banda cercana a los 1000 cm^{-1} , que es característica de las metaloporfirinas [72]. Esta banda se corre en función del átomo metálico y se debe a la disminución de grados de libertad en la vibración que trae consigo la incorporación del metal sobre la porfirina. La posición de esta banda está además relacionada con la fuerza de los enlaces metal-nitrógeno (M-N). Para el MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni esta banda aparece en 996, 1001 y 1005 cm^{-1} respectivamente, siendo la tendencia de fuerza del enlace M-N: Ni-N > Co-N > Fe-N (*idem*).

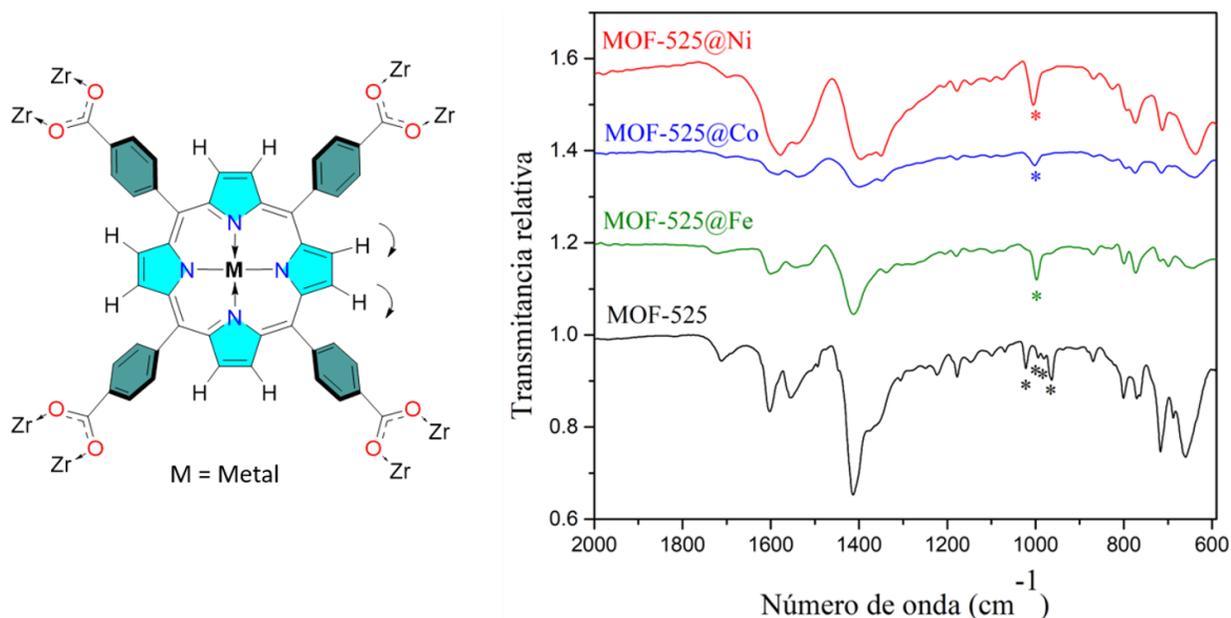


Figura 7-3. Comparación de espectros de ATR-IR del MOF-525, MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni. Los asteriscos indican la vibración tipo rocking del enlace C-H de los anillos de pirrol en la porfirina mostrados en la figura de la izquierda.

Para dar validez a los estados de oxidación de los centros metálicos en las metaloporfirinas del MOF se empleó espectroscopía UV-vis. Los espectros de absorción mostrados en la figura 7-4 corresponden a las metaloporfirinas del MOF, que se obtuvieron luego de digerir el MOF en KOH y que se diluyeron para no saturar la señal del equipo. Para el MOF-525 sin metalar se presenta una banda de soret bien definida que corresponde a la transición del estado basal al segundo estado excitado $S_0 \rightarrow S_2$ (375–450 nm) y 4 bandas Q que corresponden a la transición del estado basal al primer estado excitado $S_0 \rightarrow S_1$ (500-700 nm) [73].

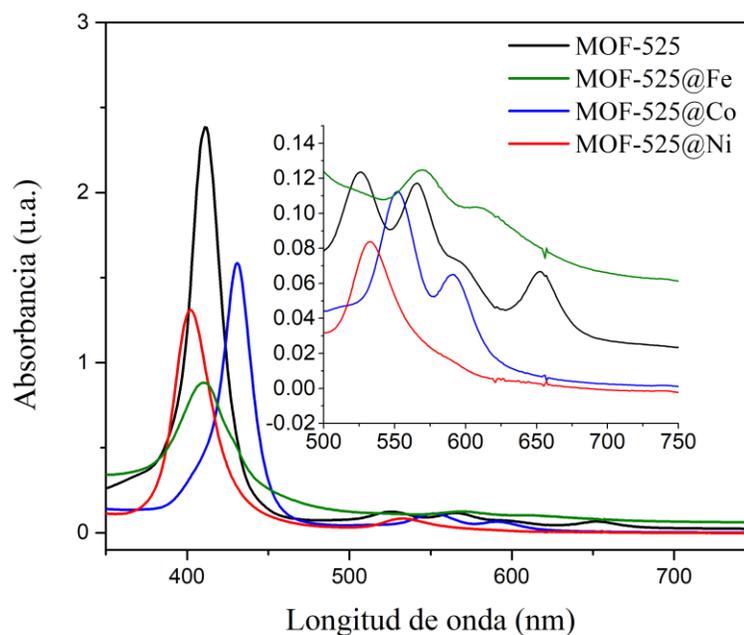


Figura 7-4. Espectros de absorción UV-vis del MOF-525, MOF-525@Fe, MOF-525@Co y MOF-525@Ni digeridos en KOH. En la digestión del MOF se pesaron ~1 mg de este y se añadió 1 mL de disolución 1.0 mol L⁻¹ de KOH en agua y se sonicó durante 5 minutos, posteriormente se tomaron 100 μ L y se completaron a 4 mL con agua desionizada. Nota: Debido al desplazamiento de la línea base por arriba del cero es probable la presencia de partículas sólidas suspendidas por lo que se recomienda filtrar o centrifugar previo a la medición.

Tabla 7-2. Banda de soret y bandas Q de las metaloporfirinas correspondientes a los MOFs digeridos.

	Banda de soret (nm)			Bandas Q (nm)					
	Exp.	Rep.		Exp.	Rep.				
MOF-525	411	412	[44]	526	525	565	566	598 599	652 653
MOF-525@Fe	410	411	[44]	569	569	613	612		
MOF-525@Co	431	430	[50]	552	550	591	590		
MOF-525@Ni	402	404	[74]	532	531				

Cada metaloporfirina presenta un espectro de absorción característico que responde a diferencias energéticas en las transiciones entre el HOMO y LUMO. Los valores de las bandas de soret y bandas Q corresponden para el MOF-525 metalado con Fe(III) [44], el MOF-525 metalado con Co(III) [50] y el MOF-525 metalado con Ni(II) [74]. Cabe mencionar que esta técnica demostró la metalación cuantitativa

del MOF-525 ya que cuando la metalación total no se completaba, el espectro resultante era una mezcla de señales de la porfirina sin metalar con la del correspondiente metal.

Respecto al número de coordinación del centro metálico, el Co(III) en el MOF-525@Co presenta un número de coordinación de 5 con geometría piramidal cuadrada, siendo 4 de las posiciones las ocupadas por los átomos de nitrógeno de la porfirina mientras que un cloruro se presenta en posición axial, de acuerdo con lo obtenido por Kung *et al.* [50]. Por otro lado, el Ni(II) incorporado en el MOF-525@Ni es estable con una coordinación cuadrado planar lo que implica un número de coordinación 4 [75], mientras que el Fe(III) incorporado en el MOF-525@Fe presenta un número de coordinación de 5 con geometría piramidal cuadrada con un cloruro en posición axial [44].

Los reportes de la literatura muestran que la post-metalación del MOF-525 con Fe, Zn, Cu, Co y Mn [44], [50], [69] no altera su patrón de difracción de rayos X de polvos respecto al MOF sin metalar, por lo que los arreglos estructurales son muy similares a este último. La figura 7-5 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos experimentales de los MOFs metalados comparados con el simulado del archivo cristalográfico y en ellos se puede apreciar que sólo en el MOF-525@Fe existen discrepancias con los demás MOFs metalados.

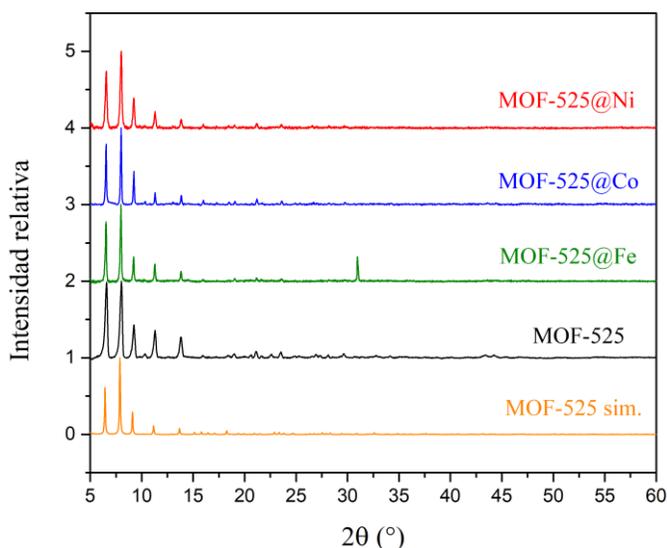


Figura 7-5. Comparación de los difractogramas de rayos X de polvos del MOF-525 simulado, MOF-525, MOF-525@Fe (metalado con FeCl₃/DMF), MOF-525@Co y MOF-525@Ni.

Esta discrepancia en el MOF-525@Fe se observa como un pico anómalo en *ca.* 31°, el cual, por su forma presenta cristalinidad. En un intento de identificar esta señal, se compararon los patrones de difracción de especies químicas de hierro (óxidos, hidróxidos, cloruros) que podrían formarse durante la metalación con FeCl₃/DMF y quedar embebidos en los poros del material. Sin embargo, no se pudo asignar a ningún compuesto en particular. Por otro lado, su espectro de XPS (figura 7-6) resalta por la ausencia de las señales de Zr3d y N1s (provenientes del nodo y ligante) en el espectro de barrido amplio, estas señales son apenas perceptibles en los espectros de alta resolución (30 ciclos). Destacan, además las señales pronunciadas de Fe2p y O1s que podrían apuntar a la presencia de una impureza que dificulta la identificación de señales propias del MOF.

Debido a limitaciones técnicas no se lograron interpretar correctamente las señales (deconvolución de los espectros de alta resolución) y por ende vislumbrar si una especie de óxido/hidróxido o una mezcla de estos pudiera haberse formado durante el proceso de metalación.

Tratando de evitar la posible impureza cristalina con el sistema de metalación de FeCl_3/DMF , se decidió usar FeCl_2/DMF ya que está reportado que solo genera la metaloporfirina de Fe(III) en condiciones aeróbicas [75]. El resultado de la metalación se muestra en los difractogramas de la figura 7-7, en los que resalta la desaparición del pico antes mencionado sugiriendo que la impureza había sido eliminada. Este problema se discute posteriormente en la sección 7.3.2.2.

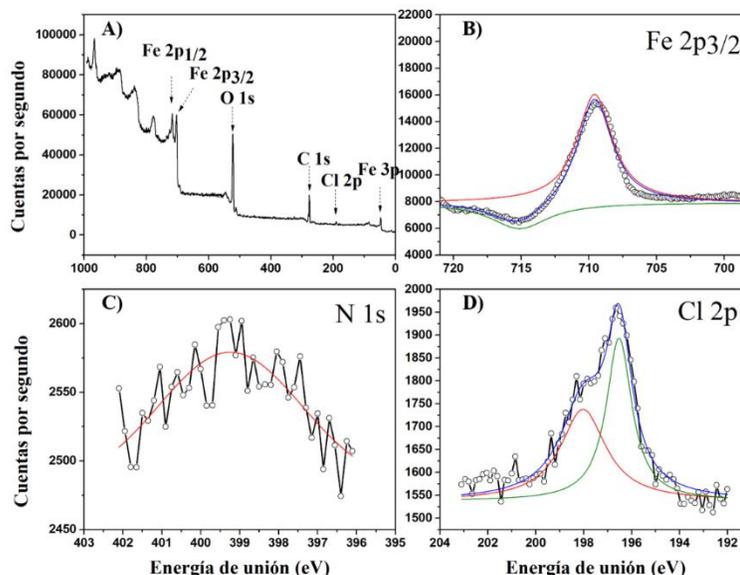


Figura 7-6. Espectros XPS del MOF-525@Fe. A) espectro de barrido amplio, B) región Fe2p3/2, C) región N1s y D) región Cl 2p.

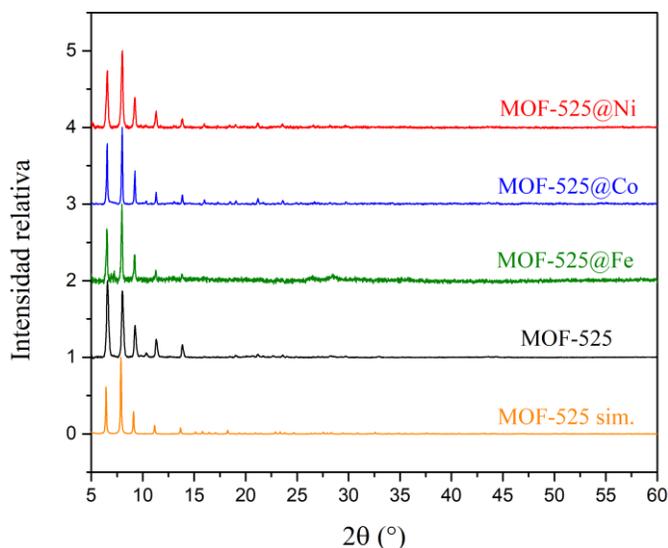


Figura 7-7. Comparación de los difractogramas de rayos X de polvos del MOF-525 simulado, MOF-525, MOF-525@Fe (metalado con FeCl_2/DMF), MOF-525@Co y MOF-525@Ni.

7.2 Caracterización de los SURMOFs sobre diferentes sustratos

Como se mencionó previamente en la sección 6.4, se llevó a cabo el crecimiento directo del MOF-525 sobre diferentes sustratos para discriminar cuál de ellos ofrecía una plataforma conveniente para llevar a cabo los experimentos electroquímicos. Los resultados obtenidos son descritos en esta sección.

7.2.1 Método de la superficie rugosa (carbón vítreo)

La figura 7-8 muestra la comparación de los espectros de ATR del MOF-525 y del SURMOF-525-CVr (CVr = carbón vítreo rugoso). Debido a la semejanza entre ambos espectros, preliminarmente se intuye la formación exitosa del MOF sobre el carbón vítreo rugoso. Sin embargo, debido a que en este método el carbón vítreo se debe cortar y lijar vigorosamente (que implica la destrucción de su carácter vítreo), no resulta atractivo el uso de este SURMOF para pruebas electroquímicas y su caracterización sólo se limitó a espectroscopía infrarrojo.

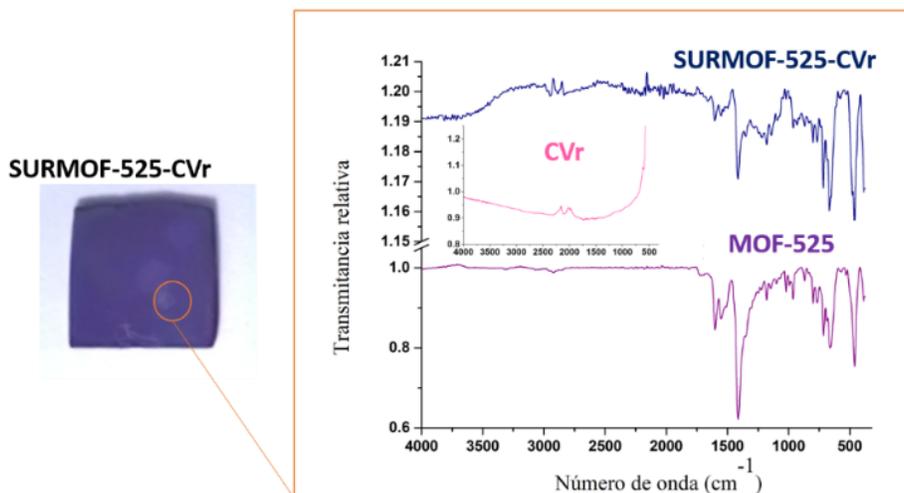


Figura 7-8. Comparación de espectros de ATR del MOF-525 y SURMOF-525-CVr.

7.2.2 Método del crecimiento directo (FTO)

La figura 7-9 muestra una fotografía del SURMOF-525-FTO y su especie metalada con hierro. La morfología cúbica esperada para este MOF [44], [50] fue corroborada mediante microscopía electrónica de barrido (figura 7-10 B). Este método produce películas de espesores de *ca.* $45.9 \pm 2.8 \mu\text{m}$ (figura 7-10 D), espesor considerablemente mayor al obtenido por Kung *et al.* [50] ($0.5 - 1 \mu\text{m}$). Esta diferencia tan notable se debe a que no fue posible crecer el MOF colocando la cara conductora del FTO mirando hacia abajo del vial, como lo indica Kung *et al.* [50], probablemente debido a que no se tuvo acceso a la limpieza del sustrato mediante UV-ozono, como es recomendado por este último. Debido a ello, la cara conductora del FTO se colocó mirando hacia arriba, creando por efecto de gravedad una película más prominente. A modo de comparación, este espesor obtenido es mayor al reportado por Epley *et al.* [32] (*ca.* $30 \mu\text{m}$) para

el PCN-224, el cual también es un MOF compuesto por nodos de zirconio y H_4 -TCPP- H_2 como ligante y que se crece colocando la cara conductora del FTO hacia arriba. Desafortunadamente esta película sufre delaminación (figura 7-10 C&D), probablemente debido a su espesor, por lo cual fue descartado este método de crecimiento para las pruebas electroquímicas.

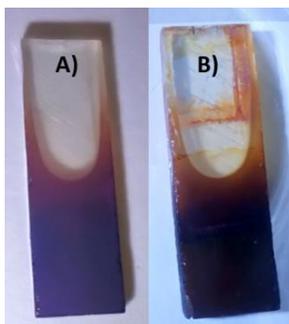


Figura 7-9. Fotografía del SURMOF-525-FTO (A) y SURMOF-525@Fe-FTO (B).

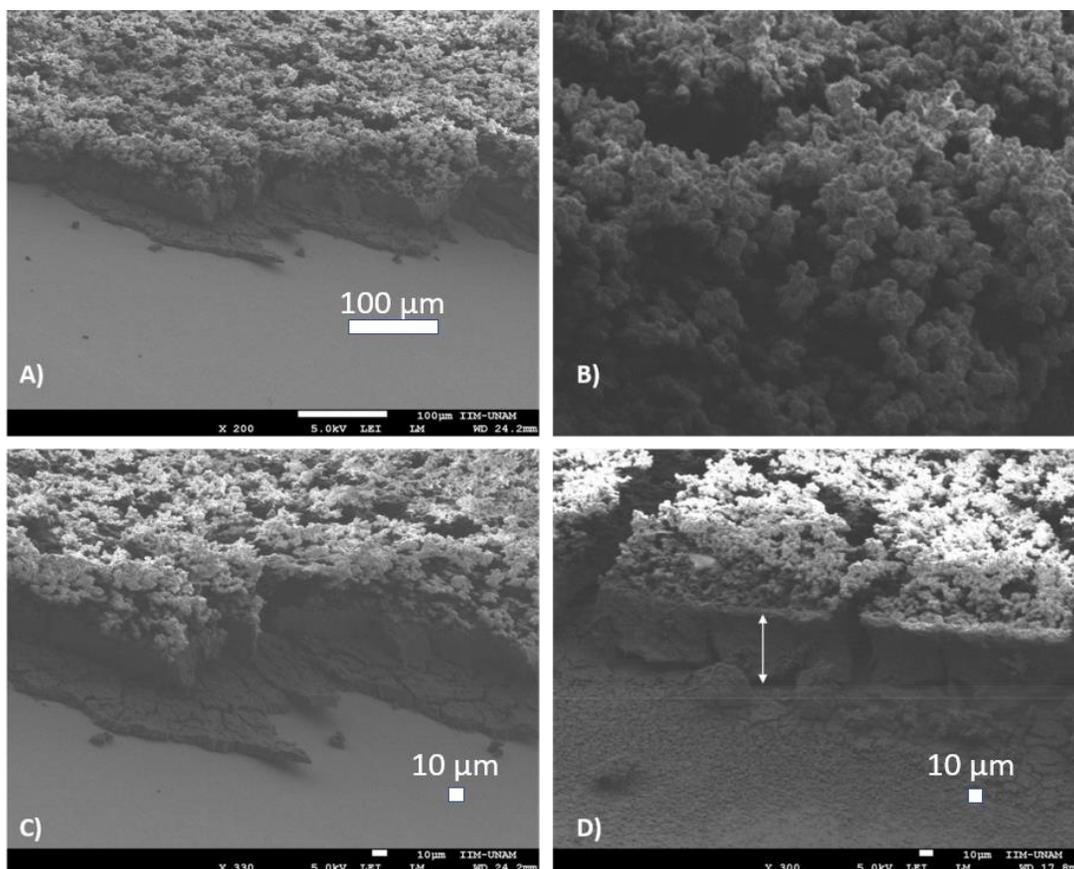


Figura 7-10. Micrograffías de MEB del SURMOF-525-FTO. A) magnificación 200 X, B) duplicado de la micrografía A mostrando una zona de interés, C) magnificación 330 X, D) magnificación 300 X.

7.2.3 Método del radical 4-carboxifenilo (carbón vítreo y papel carbón)

Como ya se mencionó en el paso #2 del método del 4-carboxifenilo (ver sección 6.4.2), el objetivo de utilizar voltamperometría cíclica en medio acuoso es formar electroquímicamente el radical 4-carboxifenilo, para que reaccione por vía radicalaria con el carbón vítreo y así funcionalizar el electrodo. El voltamperograma A de la figura 7-11 muestra un pico de reducción bien definido en *ca.* 0.21 V *vs.* Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl), que sólo aparece en el primer ciclo, señal que es atribuida a la reacción en cuestión. Este mismo comportamiento fue reportado por Hou *et al.* [68]. Por integración de la respuesta voltamperométrica se obtuvo una carga de 3.79 mC y mediante el uso de ley de Faraday se obtuvo un recubrimiento de 1.96 x10⁻⁸ mol cm⁻². Este valor es 10 veces superior al comparado con la formación del radical 4-carboxifenilo en acetonitrilo (partiendo de la sal tetrafluoroborato de 4-carboxibencendiazonio) (1.62x10⁻⁹ mol cm⁻² & 1.8x10⁻⁹ mol cm⁻²) [67], [68]. El origen de estas diferencias podría radicar en la naturaleza misma del electrólito o a que durante el experimento electroquímico se expone una mayor área geométrica del electrodo.

Al término del experimento de voltamperometría cíclica se observó un cambio en la coloración del electrodo a un tono más oscuro (ver fotografía del voltamperograma B de la figura 7-11) por ambas caras, que es un indicio de la funcionalización. Con el objetivo de comprobar lo anterior, se realizó una voltamperometría cíclica en una disolución 1.0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de ferroceno en 0.1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo a 100 mV s⁻¹, empleando un electrodo sin funcionalizar y el tentativamente funcionalizado como electrodos de trabajo. El resultado se muestra en la figura 7-11 B. En estos voltamperogramas se puede observar una disminución drástica en la intensidad del pico de oxidación y reducción del ferroceno, así como una mayor diferencia entre picos en el electrodo tentativamente funcionalizado respecto al no funcionalizado (206.2 mV *vs.* 62.3 mV). Este comportamiento se debe a la ya reportada inhibición de la transferencia de carga de los grupos 4-carboxifenilo [67], [76]. Con base a los resultados anteriores y a que fue posible la formación del MOF sobre este sustrato (que se discute más adelante) se concluye que la funcionalización del electrodo fue exitosa.

	E_{ox} , V (vs. Ag/Ag ⁺)	E_{red} , V (vs. Ag/Ag ⁺)	ΔE , mV
Carbón vítreo sin funcionalizar	0.079	0.017	62.26
Carbón vítreo funcionalizado	0.152	-0.054	206.15

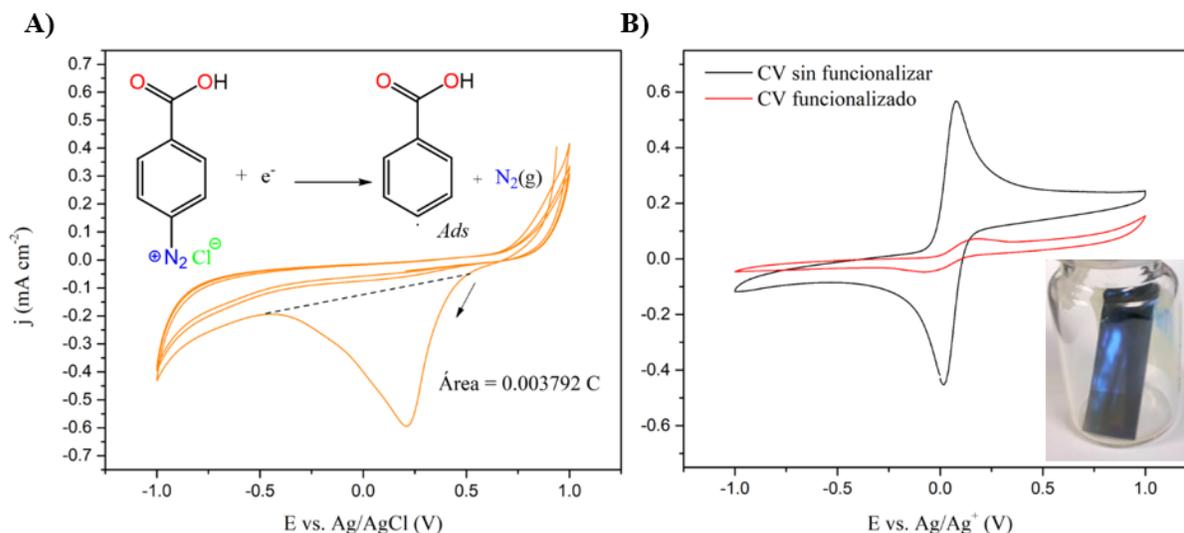


Figura 7-11. A) Voltamperograma cíclico del cloruro de 4-carboxibencendiazonio. ET: Carbón vítreo (área geométrica = 2 cm² (1 cm²/lado)), EA: Placa de platino, ER: Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl). Los iones cloruro formados de la síntesis del 4-carboxibencendiazonio fungen como electrólito, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) voltamperogramas cíclicos de una disolución 1.0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de ferroceno en 0.1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo. ET: Carbón vítreo sin funcionalizar o funcionalizado (2 cm²), EA : barra de carbón, ER : Ag/AgNO₃ (0.01 mol L⁻¹ AgNO₃ en 0.1 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamonio en acetonitrilo), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

El proceso de funcionalización fue aplicado también al papel carbón (figura 7-12 A). Con este electrodo se obtuvo un pico de reducción bien definido en *ca.* 0.25 V vs. Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl) atribuido a la reacción en cuestión y con un recubrimiento de 2.34 x 10⁻⁸ mol cm⁻² (calculado mediante ley de Faraday). Tras el término del experimento también se observa que el área expuesta cambia de color (ver fotografía del voltamperograma B de la figura 7-12).

Los voltamperogramas de ferroceno en carbón vítreo vs. papel carbón muestran diferencias. La primera de ellas es que en el papel carbón se presentan picos de mayor intensidad resultado de la mayor área que ofrecen los poros del electrodo y la segunda es la forma del pico que estaría relacionada con la difusión del ferroceno en los poros. Por otro lado, los voltamperogramas del ferroceno en carbón vítreo y papel carbón funcionalizados también presentan diferencias. En el caso del carbón vítreo funcionalizado se presenta una inhibición casi total de la transferencia de carga pues las señales del ferroceno casi desaparecen mientras que estas no presentan mucha diferencia entre el papel carbón funcionalizado y sin funcionalizar. Lo anterior sugiere una funcionalización homogénea del carbón vítreo mientras que en papel carbón sugiere la formación de un depósito poroso, ello probablemente a las características propias del electrodo (dícese porosidad y superficie no uniforme).

	E_{ox} , V (vs. Ag/Ag ⁺)	E_{red} , V (vs. Ag/Ag ⁺)	ΔE , mV
Carbón vítreo sin funcionalizar	0.111	0.018	93.30
Carbón vitreo funcionalizado	0.106	0.010	96.38

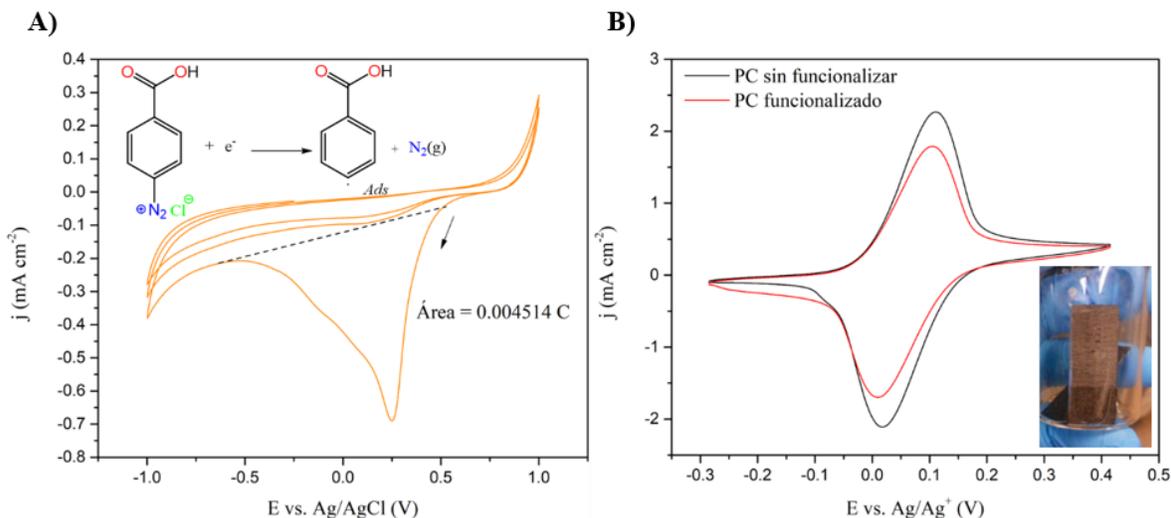


Figura 7-12. A) Voltamperograma cíclico del cloruro de 4-carboxibencendiazonio. ET: Papel carbón (2 cm²), EA: Placa de platino, ER: Ag/AgCl. Los iones cloruro formados de la síntesis del 4-carboxibencendiazonio funcionan como electrólito, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B) voltamperogramas cíclicos de una disolución $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno en 0.1 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo. ET: Papel carbón sin funcionalizar o funcionalizado (2 cm²), EA : barra de carbón, ER : Ag/AgNO₃ ($0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ en 0.1 mol L^{-1} de perclorato de tetrabutilamonio en acetonitrilo), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

El papel carbón además de su maniobrabilidad presenta una porosidad con la que se espera se facilite a que tanto el CO₂ como el electrólito difundan con mayor facilidad hacia los sitios activos del MOF responsables de la catálisis, proceso que no puede suceder con el carbón vítreo, por lo que se optó por trabajar en papel carbón, creciendo el MOF-525 sobre la superficie funcionalizada de este mediante el método del radical 4-carboxifenilo. La formación exitosa del SURMOF se confirma dada la similitud de los difractogramas de rayos X (de haz rasante) de las películas obtenidas con el simulado del archivo cristalográfico. Fue necesario el uso de haz rasante debido a que, utilizando el método de polvos, la señal del papel carbón ($2\theta = 26.5$) era de gran intensidad relativa con respecto a las señales del MOF (figura 7-13 A), comportamiento típico de experimentos de difracción de rayos X de polvos que usan la geometría Bragg-Brentano sobre películas [77].

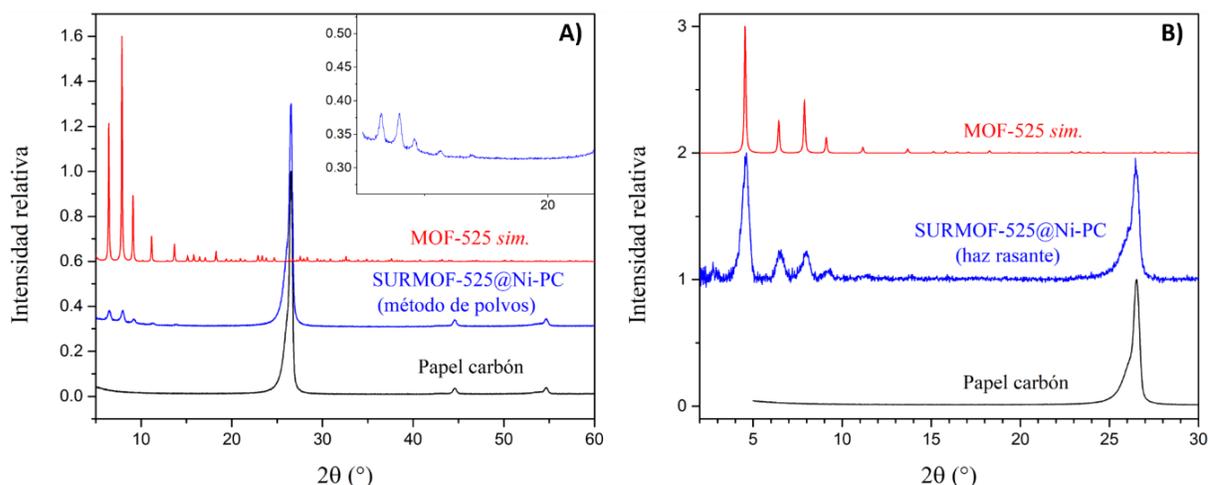


Figura 7-13. Comparación de los difractogramas de rayos X del papel carbón, SURMOF-525@Ni-PC, y MOF-525 simulado. A) Método de polvos, B) Método haz rasante: Comparación de los difractogramas del papel carbón, SURMOF-525@Ni-PC y MOF-525 simulado.

A pesar del uso de la técnica de haz rasante la señal del papel carbón se hace presente en el difractograma del SURMOF (figura 7-13 B). Esto puede ser debido a la formación de una película no uniforme ni densa sobre el sustrato o por efecto del ángulo del haz utilizado. Aunque sólo se corroboró la formación del SURMOF-525@Ni-PC, se demuestra que la metalación del SURMOF con níquel no altera su estructura cristalina (como fue observado previamente en los MOF-525 metalados). No se obtuvieron los patrones de difracción de haz rasante del SURMOF-525-PC, SURMOF-525@Fe-PC y SURMOF-525@Co-PC por lo que no fue posible saber si su metalación modifica su estructura cristalina.

La metalación de los SURMOFs fue corroborada por los cambios en su coloración dependiendo del metal incorporado (figura 7-14 A) y por los espectros de absorción UV-vis de las películas (figura 7-14 B). Estas fueron parcialmente delaminadas, digeridas con KOH y diluidas, por lo que las señales obtenidas corresponden solo a las metaloporfirinas. La tabla 7-3 muestra una comparación de las bandas de soret y bandas Q de los MOFs metalados en polvo con las de los SURMOFs metalados en donde es posible apreciar que los valores son muy similares entre el MOF-525, MOF-525@Co y MOF-525@Ni, mientras que estos difieren en el MOF-525@Fe, resultado que tiene su origen en el problema de la contaminación cristalina antes mencionada, producto del proceso de metalación. En comparación con el espectro mostrado en la figura 7-4, la diferencia en intensidad de las señales se debe a que no hubo control sobre la cantidad de MOF que se delaminó para su digestión y posterior medición.

La similitud entre las bandas de soret y bandas Q entre el MOF-525 metalado en polvo con las de los SURMOFs metalados da soporte a la asignación estructural previamente asignada donde el MOF-525@Co presenta un centro metálico con estado de oxidación III y con geometría piramidal cuadrada con un cloruro en posición axial [50], el centro metálico en el MOF-525@Ni presenta estado de oxidación II con geometría cuadrado planar [75], mientras que el MOF-525@Fe su centro metálico presenta estado de oxidación III con geometría piramidal cuadrada y un cloruro en posición axial [44]. Aunado a lo anterior, se comprobó que la metalación de los SURMOFs fue cuantitativa.

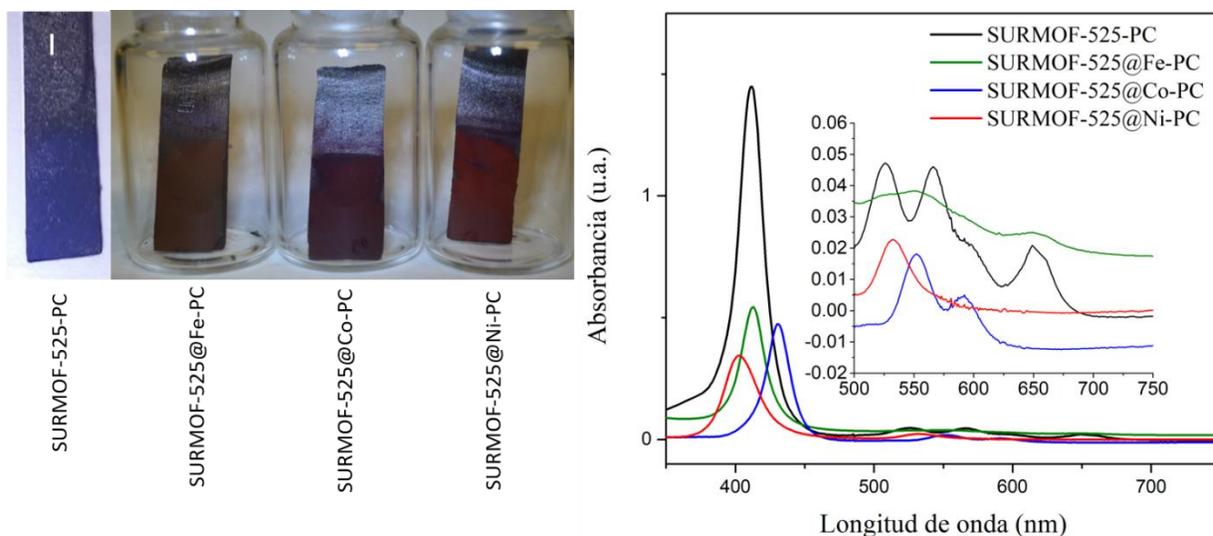


Figura 7-14. A) Fotografía de los SURMOFs metalados. B) espectros de absorción UV-vis del SURMOF-525, SURMOF-525@Fe, SURMOF-525@Co y SURMOF-525@Ni.

Tabla 7-3. Comparación de las bandas de solet y bandas Q experimentales de las metaloporfirinas correspondientes a los MOFs en polvo, con la de los SURMOFs digeridos con las reportadas en la literatura.

	Banda de solet (nm)	Bandas Q (nm)			
	polvo/película	polvo/película			
MOF-525 exp.	411/411	526/526	565/565	598/595	652/649
<i>rep.</i>	412 [44]	525	566	599	653
MOF-525@Fe exp.	410/412	569/551	613/649		
<i>rep.</i>	411 [44]	569	612		
MOF-525@Co exp.	431/431	552/552	591/592		
<i>rep.</i>	430 [50]	550	590		
MOF-525@Ni exp.	402/402	532/532			
<i>rep.</i>	404 [74]	531			

Las micrografías de MEB del SURMOF-525-PC y SURMOF-525-CV (figura 7-15) permiten apreciar que ambas películas están compuestas por agregados esféricos de diámetros *ca.* $2.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$ y *ca.* $2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ para el SURMOF-525-PC y SURMOF-525-CV, respectivamente. Estos agregados están formados por cristales cúbicos del MOF exhibiendo un mayor carácter cristalino en el SURMOF-525-PC. La formación de estos agregados está relacionada al uso del 4-carboxifenilo, ya que están ausentes en FTO. Un comportamiento similar fue observado por Mitra *et al.* [76].

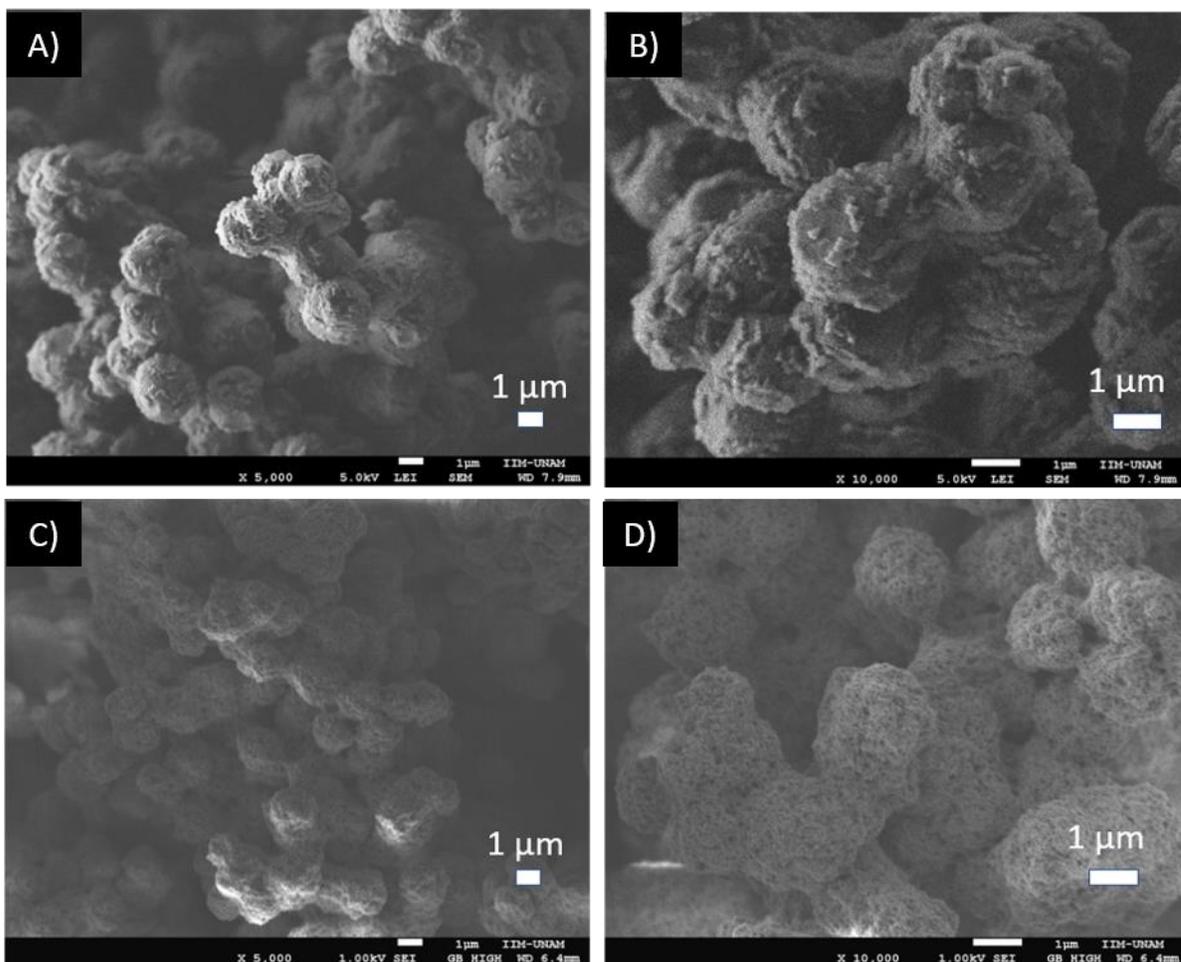


Figura 7-15. Micrografías de MEB del SURMOF-525-PC: A) magnificación 5000 X, B) magnificación 10000 X. Micrografías de MEB del SURMOF-525-CV: C) magnificación 5000 X, D) magnificación 10000 X

7.3 Caracterización electroquímica de los SURMOFS

7.3.1 Estudio de casos: transporte de carga en el MOF-525

Con base a lo mencionado en el apartado 2.4.2 se realizó un breve análisis de la estructura cristalina del MOF y los iones utilizados en los experimentos electroquímicos con el fin de comprender y promover un mejor transporte de carga en el MOF-525. Cabe mencionar que esto no fue contemplado por Hod *et al.* [31], quienes ya usaron el MOF-525@Fe para la RRCO₂ (ver sección 2.4.7). El análisis consistió en medir el tamaño de los iones usados como electrólito, así como distancias en la estructura cristalográfica del MOF, proveniente de dos archivos de información cristalográfica (archivos CIF) mostrados en la figura 7-16 utilizando el software Mercury v4.2.0.

La estructura mostrada en la figura 7-16 A corresponde al archivo CIF del MOF-525 proporcionado por Morris *et al.* [44], el cual es resultado de una estructura propuesta que concuerda con el patrón de difracción de rayos X de polvos experimental obtenido mediante sincrotrón. Lo anterior como resultado de que los tamaños de cristales son muy pequeños y no fueron candidatos para difracción de rayos X de monocristal, por lo que fue necesaria una propuesta de estructura y un análisis de Pawley y refinamiento de Rietveld (*idem*). Mientras que la figura 7-16 B es resultado de un modelo computacional proporcionado en el trabajo de Gomez-Gualdron *et al.* [37].

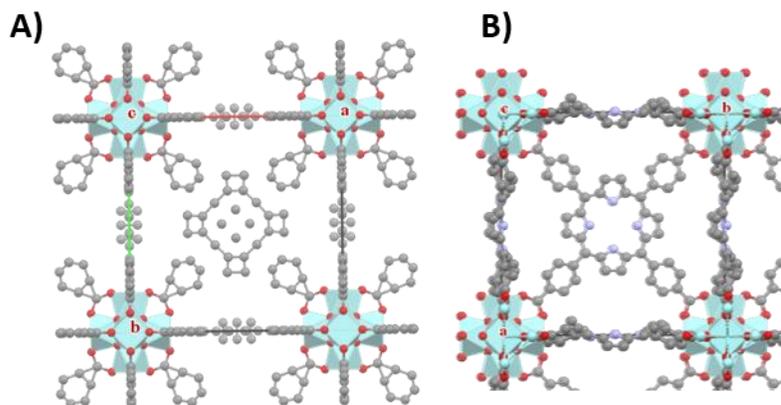


Figura 7-16. Estructura cristalográfica del MOF-525 visualizada con el software *Mercury v4.2.0* usando la representación poliédrica. A) Extraído del archivo CIF proporcionado por Morris *et al.* [44]. B) Extraído del archivo CIF proporcionado por Gomez-Gualdron *et al.* [37].

La red cristalina del MOF-525 está conformada por unidades cúbicas con diámetros de poro de 20 Å, en donde cada cara del cubo está ocupada por un ligante mientras que los vértices son ocupados por los nodos de zirconio (ver sección 2.3.1). Esta red es bastante compacta y no está conformada por canales unidimensionales, siendo el espacio entre nodo-nodo y ligante-ligante el único intersticio por donde cationes y aniones pueden entrar y salir para contrarrestar la carga debida a la oxidación o reducción del ligante (figura 7-17).

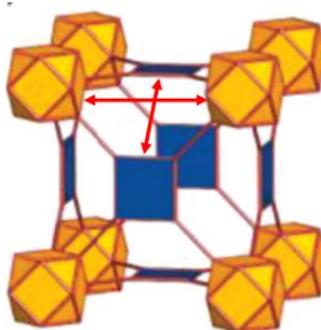


Figura 7-17. Intersticio en el MOF-525 por donde es posible la entrada y salida de iones.

Una vez localizado el intersticio del MOF, se realizaron medidas en los archivos cristalográficos (figura 7-18). Para las medidas de ligante–ligante se calculó la distancia entre dos centroides de tres ligantes continuos. Cada centroide fue calculado a la mitad de los dos carbonos β de los anillos de pirrol en la porfirina. En el caso de las medidas nodo–nodo se calculó la distancia entre dos centroides de dos nodos ubicados sobre la misma arista. El centroide fue calculado entre dos átomos de oxígeno de cada nodo (que corresponden a un ligante coordinado).

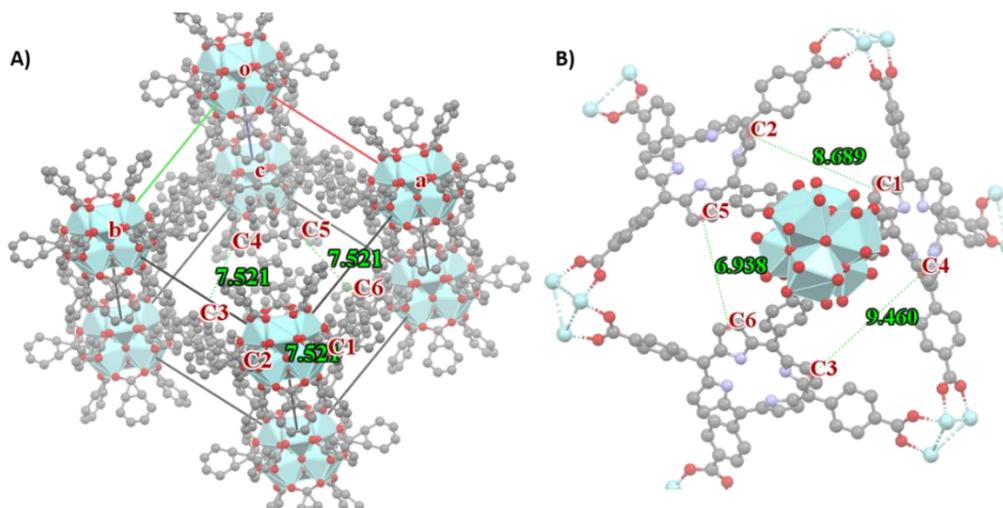


Figura 7-18. Medidas realizadas sobre la estructura cristalina del MOF-525. A) CIF proporcionado por Morris *et al.* [44]. B) CIF proporcionado por Gomez-Gualdron *et al.* [37].

La tabla 7-5 muestra las medidas obtenidas para ambos archivos cristalográficos. Entre ellos se pueden notar diferencias significativas en las distancias ligante–ligante, que son debidas a que en la estructura del archivo cristalográfico de Gomez-Gualdron *et al.* [37] los anillos de pirrol de la porfirina se encuentran torsionados. En cambio, en la estructura del archivo de Morris *et al.* [44] los anillos de pirrol se encuentran sobre el plano. Aunque estos datos deben ser tomados con recelo debido a la incertidumbre asociada a la posición de los átomos, esta representación se asemeja más al sistema del MOF metalado debido a que la inclusión del metal en la porfirina provoca la planaridad de los anillos de pirrol.

Tabla 7-4. Distancias entre nodo-nodo y ligante-ligante en el MOF-525.

	nodo – nodo/ Å	ligante – ligante/ Å
CIF de Morris <i>et al.</i>	12.527	7.521
		7.521
		7.521
CIF de Gomez-Gualdron <i>et al.</i>	12.264	9.460
		8.689
		6.938
		Promedio: 8.362 ± 1.292

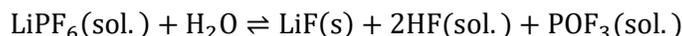
Para discernir si los iones pueden entrar por el intersticio y por ende al poro del MOF, las medidas del intersticio ($12.5 \times 7.5\text{-}8.3$ Å) fueron comparadas con el tamaño de los iones usados como electrólito. Una

primera opción fue el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo usado por Hod *et al.* [48] como electrólito de soporte. Ya que estos iones presentan una solvatación mínima en acetonitrilo atribuido a su gran tamaño y pequeña densidad de carga, el radio cristalográfico es el mismo o similar al radio de Stokes [78]. Los diámetros estimados fueron de 10.1 y 6.7 Å para los iones tetrabutilamonio y hexafluorofosfato respectivamente.

Con esta comparación es evidente que el tamaño del ion tetrabutilamonio es superior al del intersticio del MOF-525, por lo que su entrada al poro del MOF no es posible. Aunque en caso contrario, lo intrincado de la estructura del MOF limitaría la difusión del tetrabutilamonio hacia las posiciones más internas del arreglo. Cabe mencionar que esta es una estimación que no considera conformaciones en la cadena alifática del ion tetrabutilamonio, repulsiones electrostáticas del MOF, interacciones no covalentes *e. g.* rotación del grupo fenilo o el efecto del campo eléctrico local.

Con el objetivo de aumentar la velocidad de transporte de carga se pensó en utilizar diferentes electrólitos comúnmente usados en medios orgánicos. De los iones enlistados en la tabla 7-6 se pueden mencionar sales como: LiClO₄, NaClO₄, LiPF₆ o NaPF₆. Sin embargo, en el caso de las dos primeras a pesar de ser ampliamente utilizadas en electroquímica, el diámetro estimado (considerando el radio de Stokes) de los iones Li⁺ y Na⁺ es de 9.2 Å y 8.6 Å respectivamente, además de que el anión perclorato es 0.5 Å más grande que el anión hexafluorofosfato (ver tabla 7-6), lo que dificultaría su acceso por el intersticio del MOF.

Otras sales como LiPF₆ o NaPF₆ presentan un equilibrio a temperatura ambiente, que es favorecido hacia la derecha por la formación de PF₅(g). En solventes no acuosos este ácido de Lewis puede promover reacciones químicas no deseadas además, estas sales sufren hidrólisis en presencia de agua o humedad formando HF y POF₃ [79], que destruirían al MOF y dañarían la vidriería de la celda electroquímica. Cabe mencionar que la presencia de agua es de vital importancia en los experimentos electroquímicos pues esta se añade como fuente de protones para la reducción electroquímica de CO₂.



Con las consideraciones antes mencionadas se pensó en la sal hexafluorofosfato de tetraetilamonio debido a que la cadena alifática del catión es dos átomos de carbono más corta que el tetrabutilamonio, lo que aumentaría sus posibilidades de entrar al intersticio del MOF. Debido a que no fue posible encontrar el archivo cristalográfico de esta sal, se realizaron medidas sobre el tetrabutilborato de tetrabutilamonio [80], analizando sólo el catión (figura 7-19). La distancia calculada entre los dos átomos de carbono terminales es de 10.065 Å y la distancia entre los segundos átomos de carbón (que corresponderían a una cadena de etilo) es de 5.112 Å.

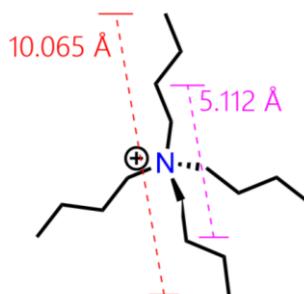


Figura 7-19. Medidas del ion tetrabutilamonio del archivo del archivo cristalografico de tetrabutylborato de tetrabutilamonio [80]. Estructura realizada en ChemDraw para mejor representación.

Para dar validez a esta última medida se analizaron los archivos cristalográficos del cloruro de tetraetilamonio [81] y del hidróxido de tetraetilamonio tetrahidratado [82] arrojando valores de 4.421 - 4.590 Å y 5.100 Å respectivamente. Con base a estos resultados se estima que el ion tetraetilamonio puede entrar al intersticio del MOF-525 (12.5 x 7.5 - 8.3 Å), además al ser más pequeño, se hipotetiza que su viaje por el entramado se dé con más facilidad y permita eficientar el transporte de carga.

Tabla 7-5. Radios cristalográficos y de Stokes para algunos iones comúnmente usados en electroquímica de medios orgánicos.

ion	Radio cristalografico/ Å	Radio de Stokes o solvatado (MeCN, 298.15 K)/ Å	Diámetro (considerando radio de Stokes) / Å
Li ⁺ (LiClO ₄)	0.6 [78]	4.6 [78]	9.2
Na ⁺ (NaClO ₄)	0.95 [78]	4.3 [78]	8.6
[NBu ₄] ⁺	5.0 [78], 4.94 [83]	5.0 [78]	10.1
[ClO ₄] ⁻	3.6 [78]	3.6 [78]	7.2
[PF ₆] ⁻	2.9 [84]	3.4 [85]	6.7
Distancia C-C (extremos)			
[NBu ₄] ⁺ (NBu ₄ BBu ₄)	10.065 [80]		
[NEt ₄] ⁺ (NEt ₄ Cl) (NEt ₄ OH*4H ₂ O) (NBu ₄ BBu ₄)	4.421, 4.504, 4.507, 4.590 [81] 5.100 [82] 5.112 [80]		

Con base en lo anterior, se usaron las sales hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (abreviado como TBA⁺) y hexafluorofosfato de tetraetilamonio (abreviado como TEA⁺) en las mismas concentraciones (0.3 mol L⁻¹) para los experimentos electroquímicos mostrados en las secciones siguientes. Cabe mencionar que ambas sales comparten el mismo anión [PF₆]⁻ (que sería de importancia si el estudio se enfocará en el proceso de oxidación). Debido al interés particular de estudiar la reacción de reducción, cambiar solo el catión permitirá estudiar su efecto en el transporte de carga y catálisis de los SURMOFs metalados.

7.3.2 Voltamperometría cíclica de los SURMOFs

El objetivo de usar voltamperometría cíclica es estudiar solo algunos de los procesos de oxidación y/o reducción que tienen lugar en los SURMOFs.

7.3.2.1 SURMOF-525@Fe-PC

Previo a los experimentos voltamperométricos en los SURMOFs se adquirió la ventana de electroactividad, que permite trabajar entre -1.7 V y 2.0 V/ENH (ver anexo 1).

El voltamperograma del SURMOF-525@Fe-PC en atmósfera de N₂ mostrado en la figura 7-20 fue exploratorio, con el objetivo de conocer hasta que límite de potencial se puede trabajar con los SURMOFs. En este se aprecia una región enmarcada en un rectángulo, la cual muestra un aumento de corriente considerable y que posteriormente genera un pico de oxidación (indicado con una cruz roja). Conforme esta señal es ciclada es posible observar visualmente como el electrolito se tiñe de color amarillo verdoso a la vez que es posible apreciar la delaminación del SURMOF mientras que el voltamperograma muestra cómo se forman e incrementan las señales mostradas en asteriscos. El que la señal enmarcada presente una disminución en intensidad conforme aumentan los ciclos a la vez que aparecen otras es indicativo de que la conexión eléctrica electrodo-MOF se pierde y que otras especies se incorporan a la disolución. Tras comparar el comportamiento con el blanco (papel carbón) se descarta que la señal se deba a la reducción del electrolito por lo que puede ser atribuida a la reducción de los grupos 4-carboxifenilo usados para conectar el electrodo con el MOF. A la vez, las señales en asteriscos se deben a metaloporfirinas de hierro que se incorporan gradualmente a la disolución.

La confirmación de que la señal se debe a metaloporfirinas de hierro se da al adquirir voltamperogramas en las regiones donde se observan las señales con asteriscos luego de 10 ciclos, donde es posible apreciar procesos de oxidación y reducción del centro metálico. Así, el proceso TCPP-Fe(III)/TCPP-Fe(II) presenta un $E_{1/2}$ de -0.35 V/ENH (rep. = -0.32 V [31]), el proceso TCPP-Fe(II)/TCPP-Fe(I) un $E_{1/2}$ de -0.94 V/ENH (rep. = -0.87 V [*ídem*]) y el proceso TCPP-Fe(I)/TCPP-Fe(0) un $E_{1/2}$ de -1.35 V/ENH (rep. = -1.4 V [*ídem*]).

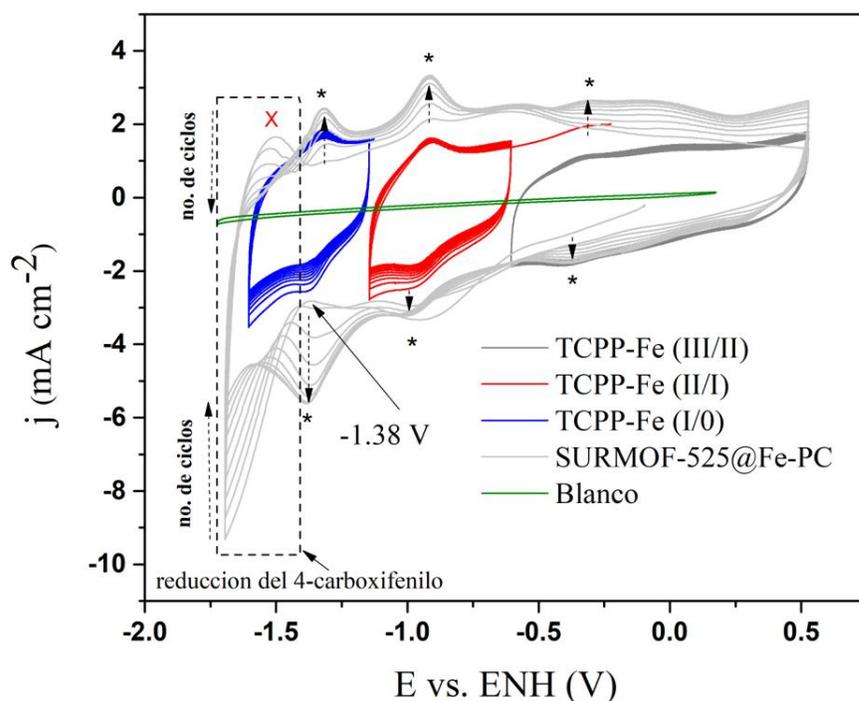


Figura 7-20. Voltamperograma cíclico del SURMOF-525@Fe-PC en atmósfera de N_2 y 0.3 mol L^{-1} de TBA^+MeCN , $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. El recuadro de la gráfica indica la zona de potencial donde el SURMOF comienza a delaminarse acompañado de la aparición de nuevas señales (mostradas en asteriscos). Los voltamperogramas azul, rojo y gris intenso se adquirieron luego de que se delaminó el MOF (tras 10 ciclos).

Con la información obtenida es posible observar que la señal atribuida a la reducción de los grupos 4-carboxifenilo comienza en -1.38 V/ENH , potencial que se evitó en experimentos posteriores con todos los SURMOFs. Con esto en mente, el voltamperograma del SURMOF-525@Fe-PC en atmósfera de N_2 de la figura 7-21 A muestra un intervalo de potencial menos negativo, que no presentó delaminación del MOF (figura 7-21 B izq.). En este se pueden apreciar ligeras señales ensanchadas que no concuerdan en forma a las reportadas por Hod *et al.* [31] para el MOF-525@Fe. La causa de esto se debe principalmente a dos factores: 1) el trabajo antes mencionado utiliza FTO para soportar el MOF por lo que la transferencia electrónica entre la superficie del electrodo y las primeras capas de MOF es diferente y 2) el soporte se logra mediante depósito electroforético (ver sección 10.1), el cual se da mediante suspensión del MOF en tolueno y con la aplicación de 130 V de corriente directa, que harían que la estructura del MOF se vuelva más débil exponiendo metaloporfirinas. De hecho, existe una enorme probabilidad que a causa del depósito electroforético incrementen los defectos en el material y que gracias a estos sea posible el ingreso de un mayor número de iones $[NBu_4]^+$ y $[PF_6]^-$ para contrarrestar la carga debida a la reducción y oxidación

del ligante y que eso sea lo que observan. Aunado a lo anterior, el transporte de dichos iones tampoco discutido en el trabajo antes mencionado.

La posibilidad de que el SURMOF-525@Fe-PC no presente señales redox debido a que no se haya metalado se descarta pues los espectros de UV-vis indican la incorporación del centro metálico a sus ligantes, además de que la voltamperometría cíclica previamente mostrada (figura 7-20) exhibe señales propias de las metaloporfirina de hierro.

La observación más importante en los experimentos con el SURMOF-525@Fe-PC se hace sobre el electrolito, el cual se tiñó de un color verdoso durante el experimento (figura 7-21 B der.). Con el objetivo de identificar la causa de esta coloración se realizó UV-vis sobre el electrolito (anexo 2), encontrándose que las bandas corresponden con las del FeCl₃ en MeCN. Como se discutió previamente (sección 7.1), el origen de esta impureza metálica proviene del proceso de metalación. Al realizar experimentos de voltamperometría cíclica en atmósferas de N₂ y CO₂ de papeles carbón que previamente estuvieron inmersos en las dos disoluciones de metalación (FeCl₃/DMF y FeCl₂/DMF) y que además se sometieron a los mismos pasos de activación de los SURMOFs metalados se encontró que presentan similitudes importantes con el SURMOF-525@Fe-PC (anexo 3), indicando que probablemente la(s) impureza(s) formada(s) son responsables en parte de la respuesta electroquímica del SURMOF-525@Fe-PC.

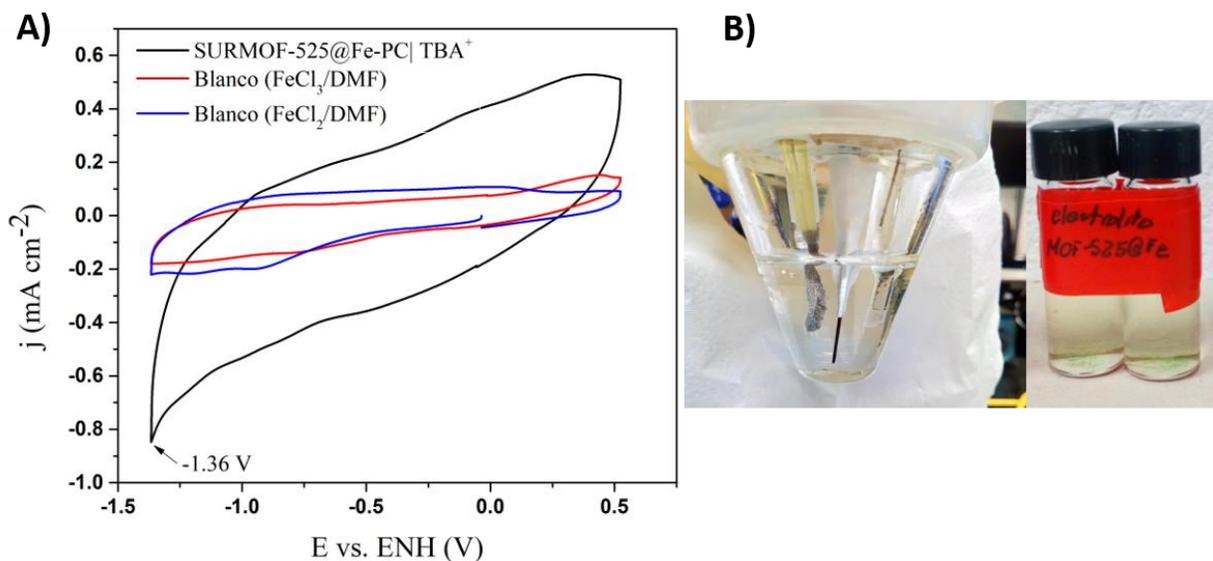


Figura 7-21. A) Voltamperograma cíclico del SURMOF-525@Fe-PC en atmósfera de N₂ y 0.3 mol L⁻¹ de TBA⁺/MeCN, $\nu = 10$ mV s⁻¹. B) Fotografía tomada a la celda electroquímica durante los experimentos con el SURMOF-525@Fe-PC (izq.) y electrolito (der.) al término de estos.

Debido a que se ha reportado que el MOF-525@Fe no se puede sintetizar partiendo del respectivo ligante metalado (H₄-TCPP-FeCl) [44], la atención se centró en encontrar un método eficiente de 'limpieza' del SURMOF-525@Fe-PC con el fin de mitigar las impurezas. Se encontró que la inmersión repetida del SURMOF en una disolución 0.1 mol L⁻¹ de ácido acético en agua desionizada resulta aparentemente ser exitosa. En este método la disolución se torna amarilla debido a la formación de acetato de hierro. Además, con el objetivo de comprobar la presencia de iones hierro, se utilizó un análisis cualitativo, en el cual se añadieron unas gotas de disolución metanólica de fenantrolina que tiñe de color

naranja-rojizo la disolución al contacto con iones Fe^{2+} debido a la formación de la ferroína. Este método se repitió durante 21 días hasta no observar coloración alguna en la disolución. Sin embargo, no pudieron realizarse pruebas de caracterización posteriores que comprueben la ausencia de estas impurezas, por lo que su caracterización electroquímica está incompleta. La problemática de contaminación en el SURMOF-525@Fe-PC no se menciona en el trabajo de Hod *et al.* [31] a pesar de que ellos emplean la metalación con FeCl_3/DMF . Los autores no muestran espectros de XPS u otra técnica complementaria que pudiera delatar la presencia de impurezas de hierro y solo muestran micrografías de SEM, XRD y EDS (que solo muestra el porcentaje de metalación de la porfirina) de la película.

7.3.2.2 SURMOF-525-PC

En disoluciones no acuosas las porfirinas libres de metal pueden ser oxidadas reversiblemente en dos pasos de un electrón a la especie π radical catión y dicatión, así como reducirse reversiblemente en dos pasos de un electrón formando la especie π radical anión y dianión [86]. También se ha reportado su actividad catalítica para producir H_2 [87]. El voltamperograma del SURMOF-525-PC (figura 7-22) muestra los tres primeros ciclos continuos en atmósfera de N_2 . Durante el primer ciclo se observan dos picos pronunciados de reducción I y II en -0.66 V y -1.28 V respectivamente. Estos picos irreversibles concuerdan con el comportamiento catalítico de la meso-tetrafenilporfirina en un solvente orgánico con presencia de protones para la formación de H_2 , reportado por Yanyu *et al.* [ídem]. Debido a que precisamente la formación de H_2 requiere de protones en el medio, estos provendrían del agua remanente en el acetonitrilo. El pico II muestra también una disminución considerable de intensidad en el segundo ciclo, indicio del agotamiento de protones, a la vez que aparecen una señal de reducción (III) y oxidación (IV) en -0.87 V y -0.80 V respectivamente y de carácter reversible con $E_{1/2}$ de -0.83 V que concuerda con los -0.81 V reportados para la formación del π radical anión [88].

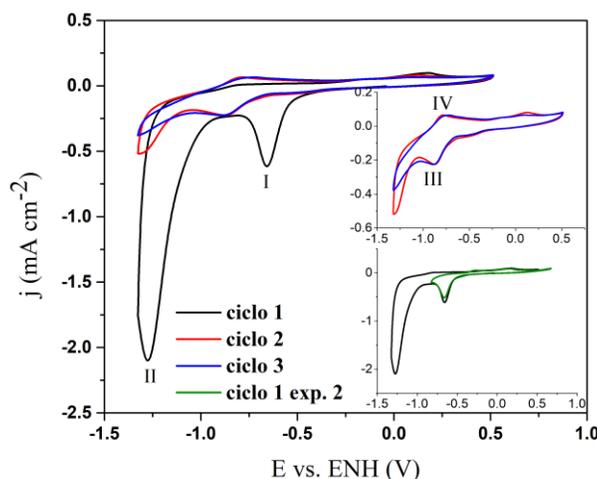
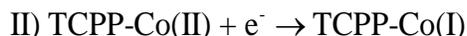
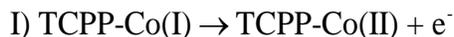


Figura 7-22. Voltamperograma cíclico del SURMOF-525-PC en atmósfera de N_2 y 0.3 mol L^{-1} de TBA^+/MeCN . Se muestran los tres primeros ciclos, $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$.

Debido a que el enfoque central de este trabajo es evaluar los MOFs metalados para la RRCO_2 , no se dan más detalles mecanísticos del proceso de formación de hidrógeno además se ha reportado por Maryam *et al.* [89] que la meso-tetrafenilporfirina no presenta actividad para reducir electroquímicamente CO_2 siendo H_2 el único producto formado (100 % eficiencia farádica).

7.3.2.3 SURMOF-525@Co-PC

El voltamperograma del SURMOF-525@Co-PC mostrado en la figura 7-23 A muestra un proceso de oxidación (I) y reducción (II) reversibles atribuidos a cambios en el estado de oxidación del centro metálico de cobalto en los ligantes porfirínicos (TCPP = meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina) :



El $E_{1/2}$ para este proceso es de -0.590 V y -0.553 V para TBA⁺ y TEA⁺ respectivamente, que se encuentra ligeramente desplazado con lo reportado en la literatura para el par redox TCCP-Co(II)/ TCCP-Co(I) en disolución (-0.501 V) [90].

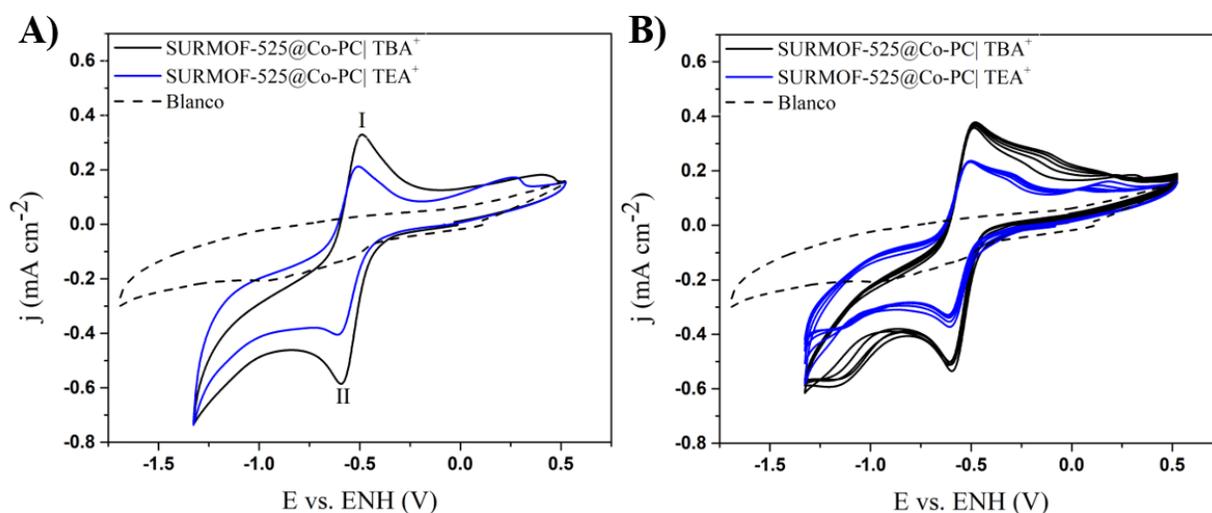


Figura 7-23. Voltamperograma cíclico del SURMOF-525@Co-PC en atmósfera de N₂ y 0.3 mol L⁻¹ de TBA⁺/MeCN y 0.3 mol L⁻¹ TEA⁺/MeCN, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El blanco es papel carbón que previamente estuvo inmerso en la disolución de metalación (CoCl₂/DMF) y se activó al igual que los SURMOFs. Primer ciclo (A). Ciclos 2-6 sucesivos (B).

Tabla 7-6. Parámetros electroquímicos del SURMOF-525@Co en TBA⁺ y TEA⁺, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. La cifra entre paréntesis indica la desviación estándar.

electrolito	$E_{ox}, \text{ V}$	$E_{red}, \text{ V}$	$E_{1/2}, \text{ V}$	$\Delta E, \text{ mV}$	$I_{pa}, \text{ mA}$	$I_{pc}, \text{ mA}$
TBA ⁺	-0.483 (0.006)	-0.696 (0.137)	-0.590 (0.066)	214 (141)	0.357 (0.009)	0.363 (0.015)
TEA ⁺	-0.497 (0.016)	-0.608 (0.007)	-0.553 (0.005)	112 (23)	0.226 (0.010)	0.214 (0.007)

El voltamperograma del SURMOF-525@Co-PC en TBA⁺ destaca por la definición de sus señales contrario al comportamiento voltamperométrico mostrado por otros MOFs, los cuales presentan picos aún más ensanchados y con mayores separaciones entre picos, debido al control del transporte de electrones y el movimiento de contraiones al interior de la red [42], [51]. Esto sugiere que los iones [NBu₄]⁺ entran a posiciones externas del arreglo cristalino del MOF pero no a las más internas, debido al congestionado

tamaño del intersticio del MOF discutido en el estudio de casos (sección 7.3.1) ya que se esperaría que cuando se lleva a cabo el proceso de reducción entrarían y difundirían iones $[\text{NBu}_4]^+$ a posiciones más internas del arreglo cristalino a la vez de que en el proceso de oxidación deberán entrar iones $[\text{PF}_6]^-$ lo cual se dificultaría aún más considerando que el poro estaría ocupado por los cationes. Con base a lo anterior la respuesta electroquímica mostrada provendría de metaloporfirinas más externas del arreglo cristalino, aquellas donde es posible que los iones penetren en los huecos.

Un comportamiento similar se muestra para TEA^+ , que igualmente sugiere que los iones $[\text{NEt}_4]^+$ no entran a los poros de las posiciones más internas del MOF. Lo anterior derriba la propuesta de que el tamaño de estos iones sería el adecuado para ingresar al MOF y contrarrestar la carga de los ligantes más internos del arreglo. Destaca además que en este electrólito las señales de I_{pa} y I_{pc} presentan una disminución de *ca.* 40 % respecto a TBA^+ . Una posible explicación se fundamenta en el trabajo realizado por Bijan *et al.* [91] en el cual se estudiaron los valores de la constante de asociación (K_A) de bromuros de tetraalquilamonio de diferentes tamaños de cadena en acetonitrilo, mediante estudios de conductancia. Se encontró que los valores de K_A decreman conforme incrementa el tamaño del catión mostrando la siguiente tendencia: $[\text{NEt}_4]^+ > [\text{NPr}_4]^+ > [\text{NBu}_4]^+ > [\text{NPen}_4]^+$

El que $[\text{NEt}_4]^+$ presente valores de K_A más altos que $[\text{NBu}_4]^+$ indica que los iones $[\text{NEt}_4]^+$ y $[\text{PF}_6]^-$ en acetonitrilo se encuentran en equilibrio: $[\text{NEt}_4]^+[\text{PF}_6]^- \rightleftharpoons [\text{NEt}_4]^+ + [\text{PF}_6]^-$ y que resultado de este equilibrio hay una menor disponibilidad de iones $[\text{NEt}_4]^+$ y $[\text{PF}_6]^-$ que contrarresten la carga en el proceso de la reducción y oxidación de las metaloporfirinas. Esto explica a la vez la disminución en la intensidad de corriente en estos picos. Igualmente se sabe que los iones $[\text{NBu}_4]^+$ presenta un mayor carácter hidrofóbico que $[\text{NEt}_4]^+$ [92] y que el anillo central de la porfirina presenta carácter hidrofóbico por lo que el aumento de corriente con este electrolito es resultado de un mayor número de interacciones del tipo no covalente entre los iones $[\text{NBu}_4]^+$ y el anillo central de las porfirinas.

Un aspecto relevante en el voltamperograma es que cuando se usa TEA^+ el E_{red} se desplaza 88 mV menos negativo respecto a TBA^+ , que se relaciona con una asociación más pronunciada entre la carga positiva de los iones $[\text{NEt}_4]^+$ y la carga negativa de los centros metálicos de las metaloporfirinas (efecto de par iónico).

El que el voltamperograma muestre solo los picos de oxidación/reducción del proceso TCCP-Co(II)/TCCP-Co(I) indica que la respuesta electroquímica proviene en gran parte de los centros metálicos pues no se encontraron picos correspondientes al SURMOF-525 sin metal, además debido a que los iones no pueden entrar a posiciones más internas del arreglo, la respuesta provendría solo de las metaloporfirinas más externas del arreglo cristalino del MOF. También, la gran separación entre picos $\Delta E = 214$ y 112 mV en TBA^+ y TEA^+ respectivamente sugiere que la respuesta electroquímica no proviene de metaloporfirinas en disolución pues para estas se presentaría una separación próxima a $57\text{-}60$ mV (proceso de un electrón) para el caso de una cinética de transferencia electrónica rápida, además de que la solución no se tiñe de color durante los experimentos (ver figura 7-24), que pudiera indicar metaloporfirina en disolución, pues estas presentan colores intensos.

Como fue mencionado previamente en la sección 2.4.5, los ciclos sucesivos de voltamperometría en MOFs pueden mostrar un decremento inicial de intensidad en los picos redox hasta alcanzar la estabilización comúnmente atribuido a la delaminación parcial del MOF [63]. En el voltamperograma de la figura 7-23 B se muestra este comportamiento y la señal se estabiliza luego de 4 ciclos para ambos electrólitos, sin embargo, no se pudo apreciar evidencia de la delaminación del SURMOF o de la descoordinación del ligante del MOF pues la disolución no se tiñe de color durante y al término del

experimento (figura 7-24), por lo que el comportamiento podría ser atribuido al proceso de carga y descarga continua en el MOF.



Figura 7-24. Fotografía tomada a la celda electroquímica durante los experimentos con el SURMOF-525@Co-PC (izq.) y electrólito (der.) al término de estos.

En electroquímica la ecuación de Randles-Sevcik se utiliza para distinguir si las reacciones redox están controladas por difusión o dependen de especies adsorbidas en el electrodo. Esta ecuación describe la dependencia de la corriente en el pico I_p sobre la velocidad de barrido y revela que, para un proceso controlado por difusión, las gráficas de I_p vs. $v^{1/2}$ deberán ser lineales [62]. En MOFs, precisamente el transporte de carga por salto redox obedece a la ecuación de Randles-Sevcik [41]. Para confirmar o descartar lo anterior, se realizaron experimentos a diferentes velocidades de barrido (desde 10 a 50 mV s^{-1}) en el SURMOF-525@Co-PC (anexo 4) y se graficó la I_p vs. v además de la I_p vs. $v^{1/2}$ (figura 7-25) comparando ambos electrólitos. Estas velocidades de barrido se utilizaron con base a lo mostrado por Roy *et al.* [93] en el UU-100(Co). En este trabajo cuando se realizaban experimentos en un intervalo de velocidades bajas (5-80 mV s^{-1}), la corriente en el pico mostraba una dependencia lineal con la velocidad de barrido, consistente con un proceso confinado en la superficie y que no es limitado por el transporte de masa, pero cuando se utilizaban mayores velocidades de barrido ($> 100 \text{ mV s}^{-1}$) la corriente en el pico se desviaba del comportamiento lineal con la velocidad de barrido, mostrando en su lugar una correlación con $v^{1/2}$, característico de procesos controlado por difusión.

Las gráficas de I_p vs. v muestran correlaciones pobres mientras que las de I_p vs. $v^{1/2}$ presentan coeficientes de correlación de 0.99 confirmando que el transporte de carga por salto redox en el MOF-525 metalado con cobalto está controlado por la difusión de los iones en los huecos del MOF para ambos electrólitos. Otro descriptor que evidencia cualitativamente lo anterior es la gran separación entre picos ΔE del proceso redox [51], la cual es de 214 mV para TBA^+ y de 112 mV para TEA^+ .

Para descartar el efecto de la presencia de impurezas, como sucedió con el SURMOF-525@Fe-PC se midió un blanco, el cual es papel carbón que previamente estuvo inmerso en la disolución de metalación de CoCl_2/DMF y se activó al igual que los SURMOFs. Se encontró que este no presenta señales de intensidad importante que delataría la respuesta de una impureza. Lo anterior se soportaría con estudios de XPS del SURMOF-525@Co-PC y blanco de papel carbón.

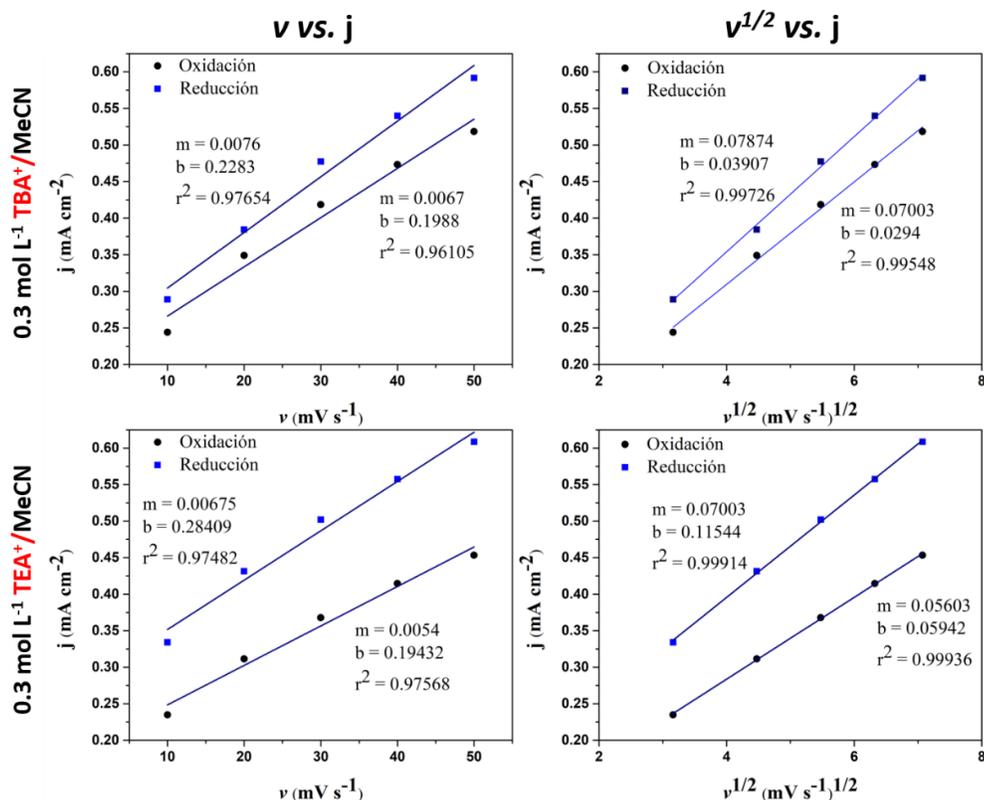
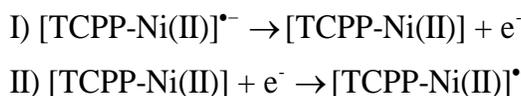


Figura 7-25. Confirmación de que el transporte de carga por salto redox en el SURMOF-525@Co-PC está controlado por la difusión del electrolito en el MOF. Gráficas de v vs. j (izq.) y $v^{1/2}$ vs. j para ambos electrolitos.

7.3.2.4 SURMOF-525@Ni-PC

El voltamperograma de este SURMOF (figura 7-26 A) muestra un proceso de oxidación (I) y reducción (II) reversible que corresponden al proceso de la formación de la especie π radical anión [94]:



Se ha reportado que esta reducción se centra en el macrociclo y no el centro metálico [95]. Este proceso presenta un $E_{1/2} = -0.933$ V y -0.923 V para TBA⁺ y TEA⁺ respectivamente y que es similar al mostrado por la meso-tetrafenilporfirina Ni(II) en disolución (-1.066 V) [94]. Esta diferencia en el potencial de media onda radica en parte en que la meso-tetrafenilporfirina Ni(II) no posee grupos carboxilos, que son electroattractores y modifican las propiedades electrónicas del macrociclo.

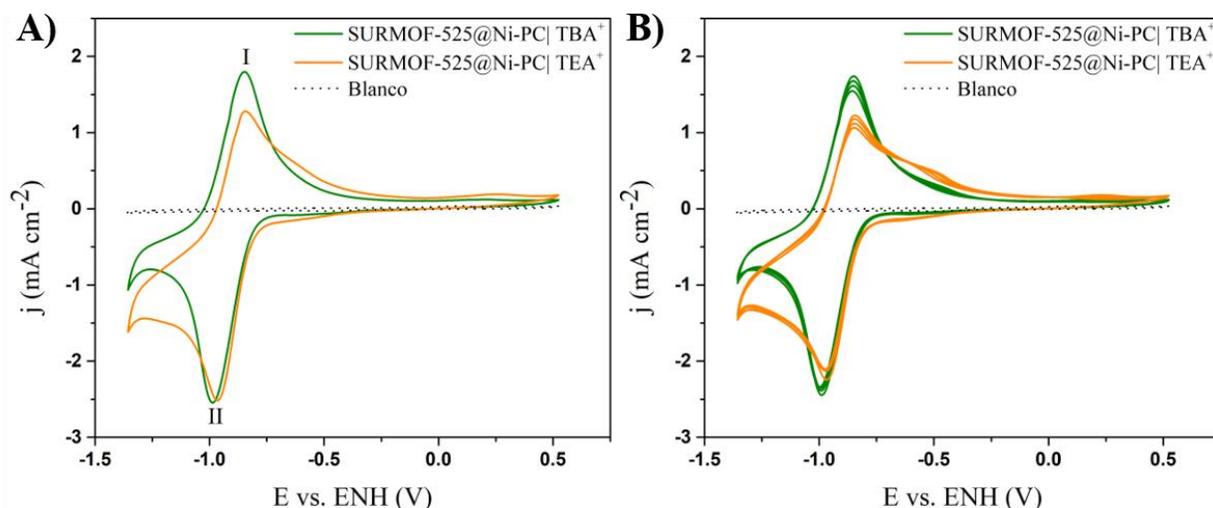


Figura 7-26. Voltamperograma cíclico del SURMOF-525@Ni-PC en atmósfera de N_2 y 0.3 mol L^{-1} de TBA^+/MeCN y 0.3 mol L^{-1} TEA^+/MeCN , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El blanco es papel carbón que previamente estuvo inmerso en la disolución de metalación ($NiCl_2/\text{DMF}$) y se activó al igual que los SURMOFs. Primer ciclo (A). Ciclos 2-6 sucesivos (B).

Tabla 7-7. Parámetros electroquímicos del SURMOF-525@Ni en TBA^+ y TEA^+ , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. La cifra entre paréntesis indica la desviación estándar.

electrólito	$E_{ox}, \text{ V}$	$E_{red}, \text{ V}$	$E_{1/2}, \text{ V}$	$\Delta E, \text{ mV}$	$I_{pa}, \text{ mA}$	$I_{pc}, \text{ mA}$
TBA^+	-0.855 (0.010)	-1.010 (0.033)	-0.933 (0.022)	155 (23)	1.647 (0.074)	2.020 (0.060)
TEA^+	-0.857 (0.018)	-0.989 (0.032)	-0.923 (0.025)	131 (13)	1.230 (0.100)	1.640 (0.161)

La forma del voltamperograma de este SURMOF al igual que con el SURMOF-525@Co sugieren que, si bien los iones entran a la cavidad del poro del MOF, solo lo hacen en las posiciones más externas del arreglo ya que lo intrincado de este y el problema de la pequeña cavidad limitan a que más iones $[NBu_4]^+$ y $[NEt_4]^+$ entren a posiciones más internas del arreglo. Igualmente, la intensidad de las señales I_{pa} y I_{pc} es menor cuando se usa TEA^+ como electrólito de soporte a causa de una menor disponibilidad de iones libres para contrarrestar la carga del proceso redox y son de mayor intensidad en TBA^+ como producto de las interacciones no covalentes entre los iones $[NBu_4]^+$ y el anillo central de las porfirinas (ambos de carácter hidrofóbico). El voltamperograma muestra además que no existen picos atribuibles al MOF-525 sin metalar por lo que la respuesta electroquímica mostrada es de la metaloporfirinas de níquel, en específico de aquellas más externas en el arreglo cristalino. La separación entre picos $\Delta E = 155$ y 131 mV en TBA^+ y TEA^+ y la no coloración del electrólito durante y al término del experimento (figura 7-27) muestra además que la respuesta electroquímica no proviene de metaloporfirinas en disolución.

Además, el voltamperograma 7-26 B muestra que luego de 4 ciclos la señal se estabiliza, respuesta probablemente atribuida al proceso de carga y descarga continua en el MOF puesto que no se observó delaminación de este (figura 7-27). Finalmente, el blanco que previamente estuvo inmerso en la disolución de metalación de $NiCl_2/\text{DMF}$ y que se activó al igual que los SURMOFs no presenta señales atribuibles a impurezas. Lo anterior se soportaría con estudios de XPS del SURMOF-525@Ni-PC y blanco de papel carbón (que permitan ver especies químicas de níquel)



Figura 7-27. Fotografía tomada a la celda electroquímica durante los experimentos con el SURMOF-525@Ni-PC (izq.) y electrólito (der.) al término de estos.

Una característica importante en este voltamperograma es que los picos son más intensos que los del SURMOF-525@Co-PC por motivos que se explican en la sección siguiente (7.3.3).

El proceso de oxidación/reducción en el SURMOF-525@Ni-PC también exhibe un transporte de carga por salto redox controlado por difusión de iones en los huecos del MOF ya que al graficar I_p vs. $v^{1/2}$ se obtuvieron mejores coeficientes de correlación que al graficar I_p vs. v (anexo 5 y figura 7-28). Además, también se obtuvieron separaciones entre picos ΔE altas: 155 mV y 131 mV para TBA⁺ y TEA⁺, respectivamente.

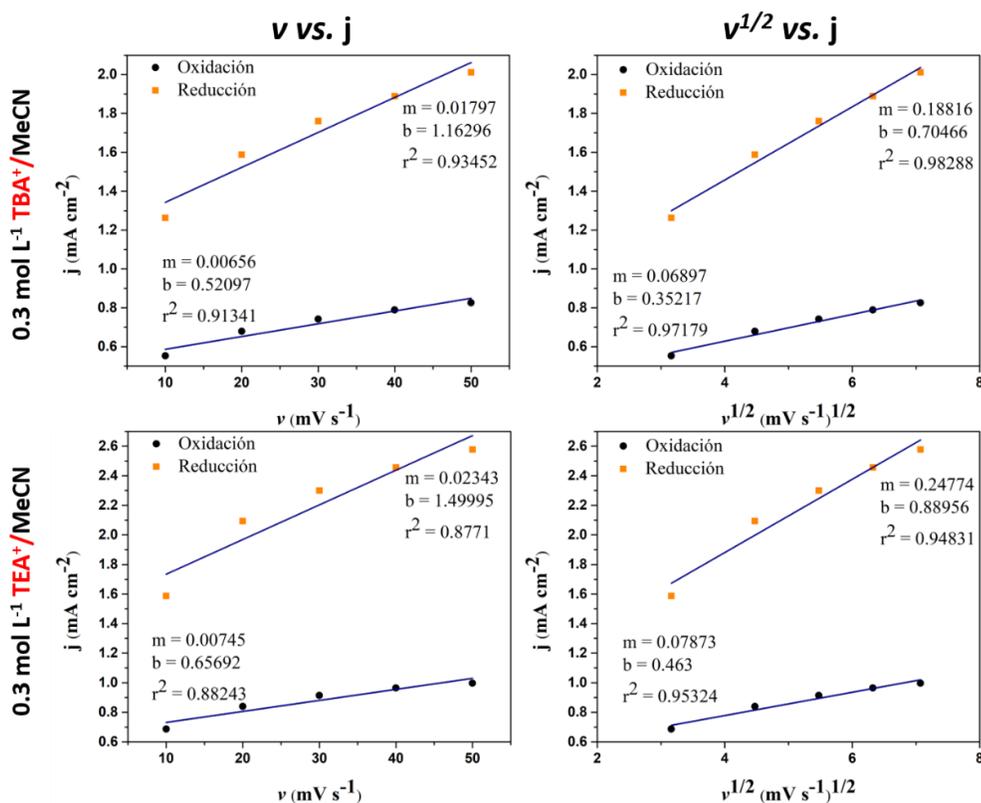


Figura 7-28. Confirmación de que el transporte de carga por salto redox en el SURMOF-525@Ni-PC está controlado por la difusión del electrólito en el MOF. Gráficas de v vs. j (izq.) y $v^{1/2}$ vs. j para ambos electrólitos.

7.3.3 Cronoamperometría de potencial escalonado

El único trabajo descrito en la literatura que aborda el estudio del transporte de carga en relación con el metal incorporado en el MOF-525 fue realizado por Kung *et al.* [50]. En este trabajo se logró un alto grado de metalación con cobalto y zinc en los ligantes de películas del MOF-525 crecidas sobre FTO (corroborado mediante EDS) y a estas se les aplicó un potencial escalonado entre 0 y 0.9 V vs. Ag/AgCl/KCl (sat.) para poder estimar mediante la ecuación de Cottrell valores de D_{salto} para el proceso de oxidación (ya sea de la porfirina o del centro metálico). Sin embargo, ante la problemática de que la concentración de centros porfirínicos en las películas no se pudo estimar con precisión, los valores de D_{salto} no se lograron determinar, pero se asumió que todas las películas tienen la misma concentración de centros porfirínicos. Con esto, las pendientes en la figura 7-29 B son proporcionales a $D_{salto}^{0.5}$ (ver ecuación de Cottrell).

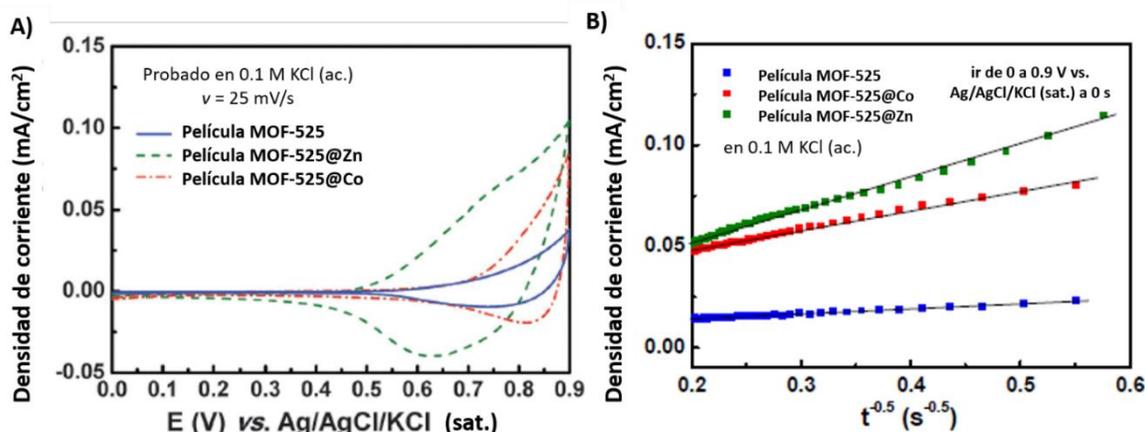


Figura 7-29. A) Voltamperogramas cíclicos de películas del MOF-525, MOF-525@Zn y MOF-525@Co, llevados a cabo en una disolución acuosa de KCl 0.1 mol L⁻¹ a una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹. B) Gráficas de densidad de corriente vs. $t^{-1/2}$ de las películas del MOF-525, MOF-525@Zn y MOF-525@Co. El escalón de potencial va desde 0 a 0.9 V (vs. Ag/AgCl/KCl (sat.)) a $t = 0$ s para cada experimento. Adaptado de Kung *et al.* [50].

De todas las pendientes destaca por ser mayor la del MOF-525@Zn. Lo anterior es explicado en función de que el MOF-525@Zn exhibe un salto de carga o una difusión de iones más rápida comparada con el MOF-525@Co y MOF-525. Los autores atribuyen a que esta es la razón por la cual el MOF-525@Zn presenta una señal más pronunciada en voltamperometría cíclica (figura 7-29 A). Con lo anterior la tendencia en D_{salto} es de: MOF-525@Zn > MOF-525@Co > MOF-525.

Con base al estudio recién descrito se comparó el comportamiento de las pendientes en el SURMOF-525 metalado con níquel y cobalto. Sólo se estudiaron estos MOFs ya que el SURMOF-525-PC no es de interés particular y que el SURMOF-525@Fe-PC presentó problemas debido a impurezas.

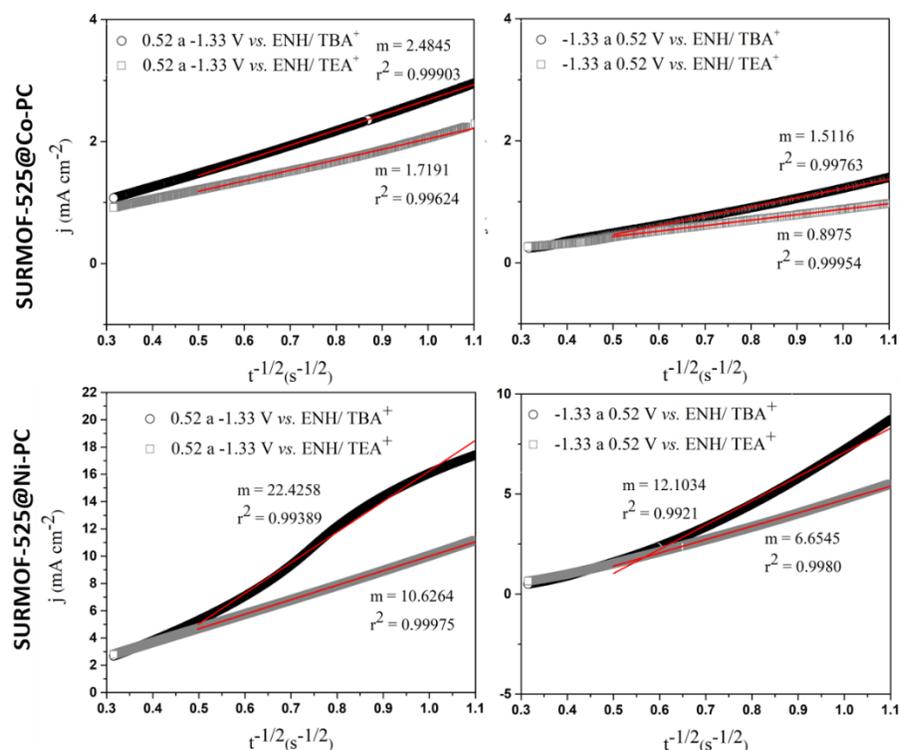


Figura 7-30. Gráficas de Cottrell en sentido catódico y anódico en el SURMOF-525@Co-PC y SURMOF-525@Ni-PC, comparando las pendientes para ambos electrolitos.

Debido a limitaciones técnicas no fue posible calcular el espesor de las películas de los SURMOFs. Sin embargo, se asumió lo mismo que el trabajo de Kung *et al.* [50] respecto a que todas las películas tienen la misma concentración de centros porfirínicos (puesto que todas las películas fueron crecidas en iguales condiciones tienen espesores similares), además estas se encuentran cuantitativamente metaladas como se mencionó anteriormente (ver UV-vis de las películas digeridas).

Tanto para el SURMOF-525@Co como el SURMOF-525@Ni se obtuvieron gráficas de Cottrell con correlaciones lineales aceptables en ambos electrolitos (figura 7-30) siendo entre 8 y 9 veces superior la pendiente en el SURMOF-525@Ni-PC respecto al SURMOF-525@Co-PC para el proceso catódico y anódico, respectivamente. Como fue propuesto por Kung *et al.* [50] la causa de esto podría deberse a que el proceso de salto redox es más rápido en el SURMOF-525@Ni y que guarda relación con su pronunciada señal redox respecto al SURMOF-525@Co en voltamperometría cíclica (figura 7-31).

Se sabe que el salto redox se define mediante el intercambio electrónico entre sitios redox por reacciones de auto-intercambio, este tipo de reacciones en metaloporfirinas en disolución presentan valores de constantes de velocidad (k_{ex}) del orden de 10^7 a 10^8 L mol⁻¹ s⁻¹ y 10^{-3} a 10^{-4} L mol⁻¹ s⁻¹ para Fe^{2+/3+} y Co^{2+/3+} respectivamente. Estos procesos de transferencia electrónica se encuentran centrados en el metal y son mucho menores a aquellos procesos donde la oxidación o reducción está centrada en el macrociclo (10^9 a 10^{11} L mol⁻¹ s⁻¹ para el caso de una metaloporfirina de Cu²⁺). Esta diferencia radica en que la constante de velocidad de intercambio depende de valores como la energía de reorganización (teoría de transferencia electrónica de Marcus), por lo que cuando existen cambios en la longitud de enlace metal-nitrógeno, la energía de reorganización aumenta y se tienen valores bajos de k_{ex} , contrario a lo que sucede cuando la reducción u oxidación se centra en el macrociclo donde no hay cambios en la longitud de enlace

metal-nitrógeno y por ende mayores k_{ex} [96]. En analogía a los procesos de reducción anteriormente descritos en el SURMOF-525@Co (centrada en el metal) y SURMOF-525@Ni (centrada en el macrociclo), el salto de carga es más rápido en este último debido a que no hay cambios en las distancias Ni-N.

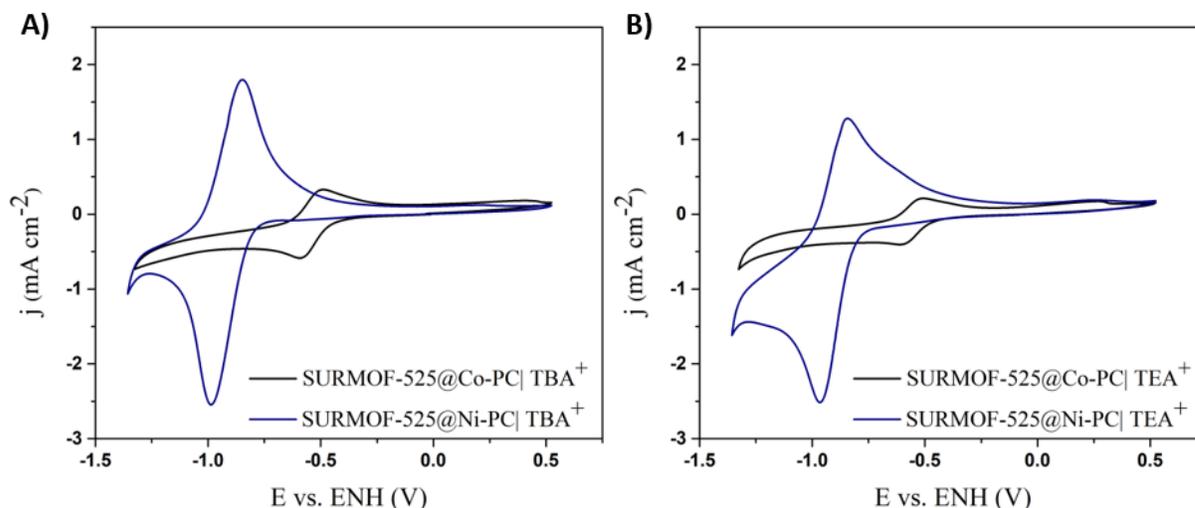


Figura 7-31. Comparación de los voltamperogramas cíclicos del SURMOF-525@Co-PC y SURMOF-525@Ni-PC en atmósfera de N₂ y 0.3 mol L⁻¹ de TBA⁺/MeCN (A) y 0.3 mol L⁻¹ TEA⁺/MeCN (B), $v = 10$ mV s⁻¹.

Interesantemente también se encontró que en ambos SURMOFs las pendientes en TEA⁺ son menores que TBA⁺, resultados que concuerdan con la intensidad de las señales en voltamperometría cíclica y que se sustentan por el hecho de la baja disponibilidad de iones [NEt₄]⁺ y [PF₆]⁻ para contrarrestar la carga de los ligantes durante el proceso además de que las pendientes en TBA⁺ como resultado de las interacciones no covalentes entre los iones [NBu₄]⁺ y el anillo central de las porfirinas, ambos de carácter hidrofóbico.

7.3.4 Medidas de actividad para la RRCO₂

Al igual que el SURMOF-525@Fe, existe la posibilidad de que se formasen especies químicas durante el proceso de metalación que presenten actividad para la RRCO₂, por lo que en los voltamperogramas del SURMOF-525@Co-PC y SURMOF-525@Ni-PC en atmósferas de N₂ y CO₂ se comparan sus respectivos blancos de papel carbón que fueron inmersos en las disoluciones de metalación de cobalto (CoCl₂/DMF) y níquel (NiCl₂/DMF) bajo las mismas condiciones de metalación y activación de los SURMOFs.

7.3.4.1 SURMOF-525@Co-PC

En los voltamperogramas en atmósferas de N₂ y CO₂ del SURMOF-525@Co-PC (figura 7-32) se aprecia que en presencia de CO₂, para ambos electrolitos, se produce una señal más pronunciada (*ca.* 0.2 mA cm⁻²) en la intensidad del pico previamente asignado de reducción de Co(II/I) (pico **II**) con respecto a N₂, la cual disminuye de intensidad en el segundo ciclo, igualmente esta señal comienza *ca.* 59 mV (TBA⁺) y *ca.* 20 mV (TEA⁺) más positivos que en presencia de N₂. Este comportamiento sugiere actividad catalítica

del SURMOF para reducir CO_2 . Sin embargo, se sabe que cuando existe corriente catalítica, la especie activa reducida se consume durante la reacción por lo que no está disponible en la reacción anódica cuando se invierte el potencial y por lo tanto su comportamiento voltamperométrico se vuelve irreversible [97]. Este no es el caso para el SURMOF-525@Co-PC y la razón radicaría en el transporte de carga por salto redox en el MOF. Como fue expuesto por Hod *et al.* [31], los tiempos para que la carga se difunda completamente en la red para formar la especie activa responsable de la catálisis son mayores a aquellos necesarios para la conversión catalítica efectiva en la metaloporfirina por lo cual hay una gran limitante en el proceso resultado de la velocidad de difusión de carga (recordar que la metaloporfirinas del MOF no solo fungen como electrocatalizadores, sino que además son el conducto por el cual se da el transporte de carga). Incorporando lo anterior, en la respuesta del voltamperograma se puede apreciar que, si bien existe un aumento de corriente en el pico **II**, continúa apareciendo el pico de oxidación **I**, resultado de que existe metaloporfirina a la cual la difusión de carga no se hace efectiva para generar la especie activa. Por otro lado, la disminución de la señal **II** en el segundo ciclo indica el probable consumo de CO_2 y protones en el MOF o envenenamiento de los sitios activos. Como fue mencionado previamente en la sección 2.1, la RRCO_2 requiere de procesos de transferencia múltiple de electrones y protones por lo que proponer reacciones químicas/electroquímicas asociadas a cada pico no es algo trivial e implica el soporte de técnicas experimentales como XAS y EXAFs y de técnicas computacionales para predecir intermediarios, lo cual está fuera del enfoque de este proyecto.

Como ya fue expuesto, el uso de TEA^+ disminuye la intensidad de los picos de oxidación y reducción y su uso genera una respuesta muy similar en atmósferas de N_2 y CO_2 comparándolo con TBA^+ y mostrando un aumento de corriente de *ca.* 0.2 mA cm^{-2} aunque a un sobrepotencial ligeramente menor. Además, destaca en los voltamperogramas que el blanco de papel carbon no presenta actividad para reducir CO_2 ,

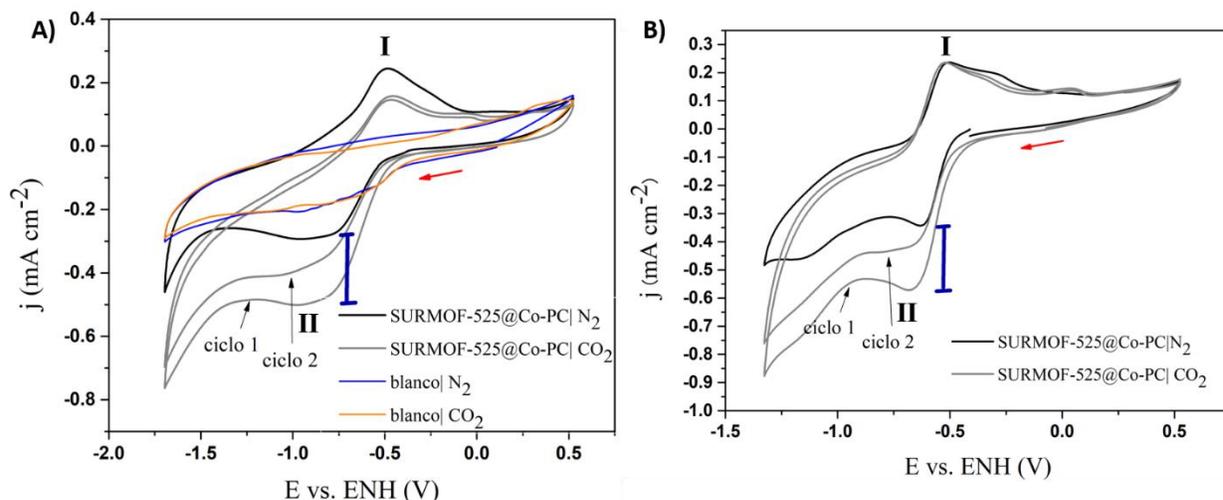


Figura 7-32. Medidas de actividad para la RRCO_2 del SURMOF-525@Co-PC en A) TBA^+ y B) TEA^+ , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

La literatura sugiere que en la meso-tetrafenilporfirina de Co(II) en disolución, la especie activa para reducir CO_2 es $\text{Co}(0)$, cuyo proceso presenta un $E_{1/2}$ de -1.57 V vs. ENH [98]. Inicialmente se pensó en explorar potenciales más negativos en el SURMOF-525@Co-PC para observar algo semejante a lo

reportado en la literatura, pero el potencial limite en el cual se pueden usar los SURMOFs es -1.38 V vs. ENH que es justo antes de que suceda la delaminación del material (ver sección 7.3.2.1).

7.3.4.2 SURMOF-525@Ni-PC

La figura 7-33 muestra el voltamperograma cíclico del SURMOF-525@Ni-PC en atmósferas de N_2 y CO_2 para ambos electrolitos. En estos se logra apreciar un incremento de corriente (*ca.* $0.7\text{-}0.8\text{ mA cm}^{-2}$) en el pico de reducción previamente asociado a $[\text{TCPP-Ni(II)}]/[\text{TCPP-Ni(II)}]^+$ (pico **II**) en el primer ciclo y en atmósfera de CO_2 , cabe mencionar que el pico de oxidación **I** desaparece, como es de esperarse para sistemas electrocatalíticos [97]. En el segundo ciclo la corriente del pico de reducción **II** disminuye probablemente como resultado del consumo de CO_2 y protones en el MOF o envenenamiento del sitio activo.

Previamente se discutió (sección 7.3.3) que el transporte de carga por salto redox es más rápido en este SURMOF y esto podría estar relacionado con la respuesta de electrocatalisis típica que se presenta y no como la mostrada en el SURMOF-525@Co-PC. Mas específicamente existe la posibilidad de que al ser más rápido el transporte de carga, la totalidad o gran mayoría de metaloporfirinas generaron la especie activa que posteriormente muestra la actividad catalítica.

El aumento en la densidad de corriente del pico **II** en atmósfera de CO_2 es similar para ambos electrolitos (*ca.* $0.7\text{-}0.8\text{ mA cm}^{-2}$), aunque con TEA^+ el inicio de la reducción en CO_2 comienza ligeramente antes que con TBA^+ . Además, los blancos de papel carbón no presentan actividad para reducir CO_2 y son de intensidad mínima comparada con la respuesta electroquímica del SURMOF-525@Ni-PC.

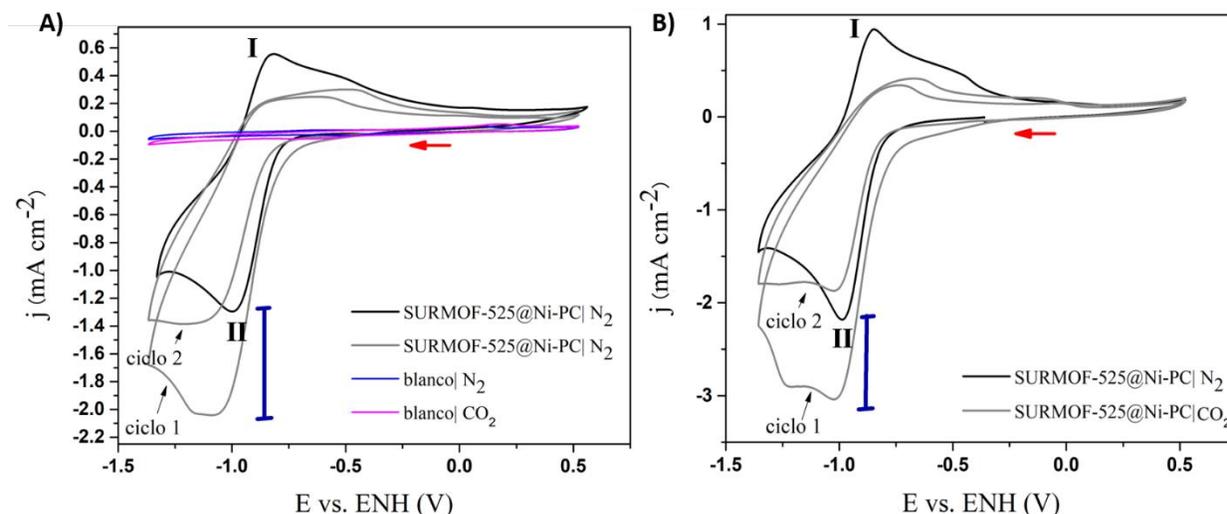


Figura 7-33. Medidas de actividad para la RRCO_2 del SURMOF-525@Ni-PC en A) TBA^+ y B) TEA^+ , $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$.

No existen reportes en la literatura del uso de la meso-tetrafenilporfirina Ni(II) o de la meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina Ni(II) en disolución o soportadas para la RRCO_2 , en su lugar hay estudios de los sitios Ni-N_4 en materiales basados en carbón que producen selectivamente CO [99], [100]. A pesar de que

la porfirina del MOF precisamente posea sitios Ni-N₄, el ambiente electrónico y la conductividad producto de los anillos aromáticos no es equivalente al de una red grafitica, por lo que es difícil armar analogías con el comportamiento del SURMOF-525@Ni-PC.

Como fue mencionado previamente, la corriente catalítica en atmósfera de CO₂ tiene lugar en los potenciales en que se forma la especie π radical anión, en el que el centro metálico no sufre cambios en el estado de oxidación. Este fenómeno fue descrito por Wu *et al.* [101] en una metaloporfirina de Zn(II) en la cual el Zn(II) no sufre cambios en su estado de oxidación durante las condiciones de electrocatalisis para la RRCO₂. Este concepto es definido por los autores como “centro metálico redox-inocente”.

Con base a los resultados de actividad se realizaron experimentos preliminares de electrólisis a potencial controlado en atmósfera de CO₂ para el SURMOF-525@Co-PC ($E_{aplicado} = -0.69$ V vs. ENH) y el SURMOF-525@Ni-PC ($E_{aplicado} = -1.03$ V vs. ENH) y se cuantificaron los productos gaseosos. Los resultados preliminares indican que para ambos SURMOFs se tienen densidades de corriente de *ca.* 0.5 mA cm⁻², CO como producto principal y eficiencias farádicas de entre el 1-3 %. Se dan más detalles en la sección 10.5 de anexos.

8. CONCLUSIONES

Fue posible obtener un mayor entendimiento del proceso de transporte de carga vía salto redox en relación con el centro metálico incorporado en el MOF-525. Los MOFs metalados con cobalto y níquel mostraron preliminarmente que son capaces de producir CO como producto principal.

Se logró llevar a cabo la síntesis del MOF-525 (confirmado por IR-ATR y DRX de polvos). La metalación de sus ligantes porfirínicos (dícese metalación del MOF) mediante el enfoque post-sintético ya reportado en la literatura pudo confirmarse por cambios en la coloración del material (dependiendo del metal incorporado), IR-ATR y UV-vis. Esta última mostró la metalación cuantitativa de los MOFs y que para el MOF-525@Fe el centro metálico incorporado a sus ligantes presenta estado de oxidación III y un número de coordinación 5 con geometría piramidal cuadrada, lo mismo para el SURMOF-525@Co mientras que en el SURMOF-525@Ni, el níquel presenta un estado de oxidación II con geometría cuadrado planar. La metalación del MOF-525 no provoca cambios en su estructura cristalina (confirmado por DRX de polvos). Sin embargo, la metalación del MOF-525 con hierro, partiendo de la disolución de metalación FeCl₃/DMF resultó en la formación de impurezas.

El MOF-525 se creció mediante método solvotermal sobre en un electrodo de papel carbón funcionalizado con los grupos 4-carboxifenilo y se aplicó el mismo proceso de metalación al material, resultando en la incorporación del metal con las características estructurales y electrónicas previamente mencionadas en el párrafo anterior (confirmado mediante cambios en la coloración, UV-vis y posteriormente en voltamperometría cíclica).

El análisis de la estructura cristalina del MOF-525 y de los iones usados como electrolito (para estudiar si era posible el acceso de iones a los poros del MOF, fenómeno clave para el proceso de transporte de carga por salto redox) indicó que los iones [NBu₄]⁺ (que previamente se usaron en experimentos electroquímicos en este MOF [31]) no entrarían a los poros del material, por lo que se propuso a los iones [NEt₄]⁺ como una alternativa para promover un mejor transporte de carga. Sin embargo, las formas de los voltamperogramas sugieren que si bien es posible el ingreso de los iones [NBu₄]⁺ y [NEt₄]⁺ al poro de MOF para contrarrestar la carga de los ligantes, esto solo sucede en las posiciones más externas del arreglo

cristalino, pues lo intrincado de la red y lo acotado del intersticio impiden que se muevan a posiciones más internas del arreglo. Lo anterior limita la disponibilidad de sitios activos para electrocatálisis.

Se identificó al transporte de carga en MOFs como un reto clave que limita la aplicación de estos materiales como electrocatalizadores. Un estudio del arreglo cristalino del MOF (arquitectura, tamaños de poro, interpenetración, etcétera) así como de los iones usados en los experimentos electroquímicos (tamaño, solvatación de iones, efecto de par iónico, etcétera) como el mostrado en este trabajo, entre otras consideraciones, son vitales para promover un transporte de carga más eficiente y que permita la conversión catalítica efectiva de todos sus sitios redox activos pues, en el caso del MOF-525, las metaloporfirinas no solo funcionan como electrocatalizadores sino que además con el conducto por el cual se da el transporte de carga.

La presencia del metal en los SURMOFs (la cual se confirmó por la aparición de señales redox en los voltamperogramas y que concuerdan con las reportadas en la literatura, además de UV-vis, así como cambios en la coloración del SURMOF) juega un papel muy importante en el transporte de carga y actividad catalítica del MOF-525 metalado. Los experimentos de cronoamperometría y voltamperometría cíclica indican un transporte de carga más rápido para el SURMOF-525@Ni. Lo anterior guarda relación con su positiva respuesta catalítica para la RRCO_2 . Por otro lado, a pesar de que el SURMOF-525@Co también mostró corriente catalítica para la RRCO_2 , la forma del voltamperograma sugiere que debido a que el transporte de carga es más lento, la formación de la especie activa para reducir CO_2 no se alcanzó en su totalidad y la actividad catalítica es menor.

Finalmente, los estudios preliminares indican que el SURMOF-525@Co y SURMO-525@Ni producen CO como producto principal aunque con densidades de corriente bajas (*ca.* 0.5 mA cm^{-2}) y eficiencias farádicas pobres de entre el 1-3 % que se atribuyen en parte al bajo número de sitios activos disponibles.

Los experimentos pendientes, así como retos y perspectivas del proyecto se describen en la siguiente sección.

9. TRABAJO POR HACER, RETOS Y PERSPECTIVAS DEL PROYECTO

Este primer estudio en el grupo de investigación respecto al uso de MOFs en la reducción electroquímica de CO_2 permitió identificar retos importantes, así como adquirir conocimiento valioso de ciencia básica.

Algunas de las medidas pendientes son resultado de la suspensión de labores de investigación debida a la pandemia de SARS-CoV-2 mientras que otras se deben realizar para taclear los retos presentados en el proyecto y conocer más sobre estos sistemas. En el primer caso, queda pendiente la caracterización del SURMOF-525@Fe-PC para comprobar que el método de limpieza fue efectivo y lograron retirarse la o las impurezas metálicas. Si así resulta, se necesitará realizar voltamperometría cíclica, cronoamperometría de potencial escalonado, medidas de actividad y cuantificación de productos en la RRCO_2 en este SURMOF. También queda pendiente encontrar un mejor sistema para cuantificar los productos gaseosos de las electrolisis a potencial controlado en los SURMOFs.

Los experimentos por hacer resultado de los retos del proyecto son la cuantificación de productos de la RRCO_2 tras la adición de ácidos de Bronsted como fuentes de protones con el objetivo de aumentar la actividad y selectividad hacia determinados productos. Respecto a lo anterior es necesario también comparar todos los SURMOFs metalados en un mismo potencial para distinguir cuál de ellos es mejor en términos de sobrepotencial, actividad y selectividad. También es necesaria la caracterización de los

SURMOFs metalados al termino de los experimentos de electrólisis para observar los cambios estructurales y electrónicos que sufren durante las condiciones de catálisis.

Uno de los mayores retos del proyecto es encontrar un electrólito de tamaño suficiente y con un efecto de par iónico débil que permita que metaloporfirinas más internas del arreglo cristalino del MOF-525 presenten respuesta electroquímica y sean activas en catálisis. Sin embargo, esta tarea puede resultar complicada y costosa debido a que muchos de los experimentos son a prueba y error y el costo de las sales es elevado.

Como fue mencionado en el manuscrito, el MOF-525 no se puede sintetizar partiendo de los ligantes metalados, en su lugar se métalo una vez ya sintetizado. Esta propuesta abre la puerta a que distintas impurezas del tipo metálicas se formen durante el proceso de metalación y aunque no fue posible cuantificar si estas producían algún producto de la reducción de CO_2 o generaban hidrógeno, su implementación resulta aventurada. Una alternativa fue el uso de técnicas de “limpieza” pero estas consumen tiempo importante de horas laboratorio por lo que buscar otras opciones es una decisión inteligente.

En un afán por que más metaloporfirinas presenten respuesta electroquímica y sean activas en catálisis, se propone el uso de otro MOF que, al igual que el MOF-525 también está construido a partir de los nodos robustos de zirconio y los ligantes porfirínicos. El candidato propuesto es el PCN-222 (figura 9-1), que si puede ser sintetizado a partir del ligante metalado ($\text{H}_4\text{-TCPP-FeCl}$), evitando con ello el problema de las impurezas metálicas. La inclusión de metales en la porfirina no se limita solo a hierro, sino que se puede expandir a los metales empleados en este trabajo (esta referencia menciona el caso particular del PCN-222@Co: [102]) o incluso a metales no explorados. Además, su arquitectura de red presenta canales hexagonales y triangulares unidimensionales de 37 y 13 Å de diámetro, respectivamente. Estos canales son de los más grandes reportados en MOFs [30].

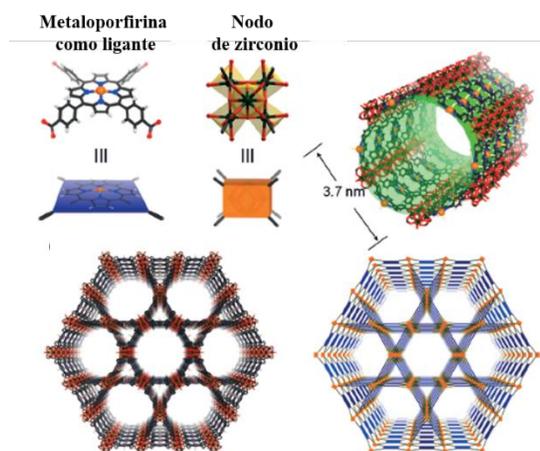


Figura 9-1. Topología de red del PCN-222. Adaptado de Feng *et al.* [30].

Con estos canales incluso iones tan grandes como el $[\text{NBu}_4]^+$ ($\sim 10 \text{ \AA}$) no presentarían dificultades en su trayecto por contrarrestar la carga de los ligantes, además de que, por la disposición de estos en canales, todas las metaloporfirinas serían accesibles electroquímicamente, lo que se espera se traduzca en mucha más actividad para reducir CO_2 que el MOF-525. Además de su excepcional arquitectura, el PCN-222

muestra una estabilidad hidrolítica impresionante, siendo capaz de resistir incluso a HCl concentrado [30]. Por ello, la adición de ácidos de Bronsted como fuentes de protones para la RRCO_2 no representaría problemas en la estabilidad del MOF.

Este MOF ya ha sido utilizado recientemente en la reacción de reducción de CO_2 en disolución acuosa de KHCO_3 , mostrando eficiencias farádicas del 91% hacia CO y a bajos sobrepotenciales [45]. Sin embargo, el método de deposición del MOF elegido por los autores fue drop-casting, necesitando para ello de carbón vulcan, acetona, nafion y sonicación. Como fue mencionado anteriormente en el texto, al usar este método se debe considerar que se introducen componentes no inocentes al sistema electroquímico. Igualmente, la adición de un soporte de carbón cambia considerablemente el modo de transporte de carga y aunque, si potencializa la conductividad del MOF, no garantiza un comportamiento prístino del transporte de carga como aquel que se tendría en un MOF crecido directamente sobre un electrodo funcionalizado, que da la certeza de que la respuesta electroquímica es sólo del MOF. Es aquí donde entra en juego la funcionalización realizada sobre papel carbón mencionada en este trabajo. La cual cabe mencionar, sólo existen contados reportes de su uso y que se puede extender al PCN-222. La sinergia entre un MOF con características estructurales deseables y un soporte de carbón poroso permitirá tener un catalizador eficiente en términos de conductividad, estabilidad y actividad.

Otro de los retos del proyecto es corroborar la formación de especies reducidas y activas *in situ* durante los experimentos electroquímicos. Técnicas como la espectroelectroquímica UV-vis o resonancia paramagnética electrónica resultarían de gran utilidad. Aunque, si se trata de ser más estricto, la implementación de técnicas como XAS (*In-situ* and *operando* X-ray Absorption Spectroscopy) y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) permitirán monitorear el estado de oxidación del centro metálico de la metaloporfirina, así como su estructura local [101]. Aunado a lo anterior, es necesaria una propuesta mecanística de la reducción de CO_2 en estos materiales, misma que deberá sustentarse en resultados obtenidos *in silico* y experimentales *in situ*, con el objetivo de eficientar la actividad o modificar la selectividad de estos materiales hacia productos de interés.

Respecto a aspectos técnicos, es necesaria la estandarización de las celdas de electrólisis pues la distribución de corriente y potencial es distinta en cada diseño, además de que se debe asegurar que la celda no presente fugas, que se tome una muestra de gas representativa en el *head-space* y que los productos de reacción no se reoxiden en el ánodo. Igualmente es necesario implementar técnicas de caracterización posterior a los experimentos de electrólisis a potencial o corriente controlada para evaluar los cambios estructurales en el MOF o si las metaloporfirinas sufren demetalación [42]. También existe la necesidad imperante de usar técnicas como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) en SURMOFs, la cual se ha usado en contados trabajos de la literatura y no hay casos de su implementación para describir el transporte de carga por salto redox. Igual de importante es el desarrollo de nuevos modelos matemáticos que permiten extraer parámetros que describan el transporte de carga en MOFs bajo condiciones catalíticas, pues estos se obtienen solo bajo condiciones difusionales y parten de condiciones Nernstianas. Además, estos modelos deberán relacionar directamente el transporte de carga por salto redox con la catálisis.

10.

ANEXOS

10.1 Descripción de la formación de un SURMOF usando el método electroforético

Este método consiste en la generación de un campo eléctrico al aplicar un voltaje de corriente directa entre dos electrodos. Este campo eléctrico al interactuar con una suspensión de partículas cargadas en un solvente no polar, promueven el transporte de estas hacia los electrodos de carga opuesta a la partícula, resultando en la formación de películas. Fue desarrollado por Hod *et al.* [46] para generar películas del NU-1000, UiO-66, HKUST-1 y el MIL-53. Debido a que durante la síntesis de los MOFs se presentan algunos defectos en su superficie (nodos o ligantes faltantes), estos confieren cargas negativas parciales sobre la superficie del material y que, al contacto con un campo eléctrico generado en un solvente de baja polaridad y carácter no ionizante como el tolueno, es que es posible formar películas (SURMOFs).

La metodología consiste en partir de un MOF previamente sintetizado (10 mg) con el cual se genera una dispersión coloidal homogénea en 20 mL de tolueno (luego de sonicarse 30 s) sobre la cual se colocan dos electrodos conductores transparentes (FTO) idénticos y separados 1 cm de distancia y se aplican entre 90 y 130 V de corriente directa con una fuente de poder (figura 10-1). La duración de la aplicación del voltaje determina el porcentaje de recubrimiento del electrodo y el espesor de la película.

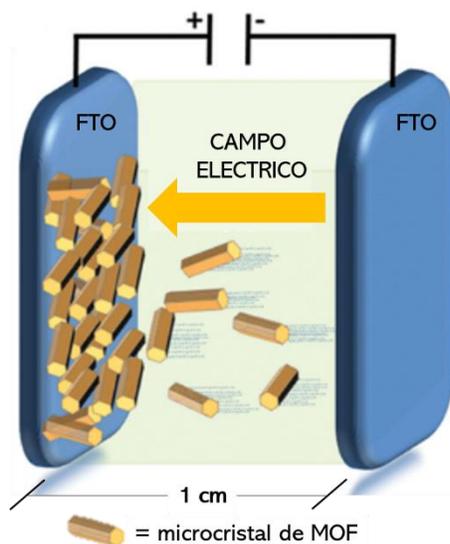


Figura 10-1. Esquema de la formación de un SURMOF por método electroforético.

Mediante microscopía electrónica de barrido, UV-vis y difracción de rayos X de haz rasante fue posible dar certeza de la formación de películas de microcristales de MOF con orientaciones aleatorias sobre el electrodo. Además, la respuesta voltamperométrica de estos SURMOFs muestra que existe una efectiva transferencia electrónica entre el electrodo y el MOF, tal que permite observar procesos electroquímicamente reversibles en sus ligantes, razón por la cual es un método preferido para estudiar procesos electroquímicos en MOFs.

10.2 Construcción de un electrodo de referencia casero de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{ac})}$

Debido a que en los experimentos iniciales los blancos de carbón vítreo mostraron una señal de oxidación de comportamiento anómalo y reproducible en $-0.25 \text{ V vs. Fe}^{0/+}$ se sospechó de algún contaminante en la celda. Después de descartar que la contaminación se debiese al electrolito o el electrodo de trabajo, las sospechas se volcaron sobre el electrodo de referencia comercial de Ag/AgNO_3 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y 0.1 mol L^{-1} de perclorato de tetrabutilamonio en acetonitrilo) de la marca *ALS Ltd.* Para medios orgánicos, éste es uno de los electrodos comúnmente utilizados y presenta problemas con la fuga de iones plata hacia la disolución [62]. Su pico de oxidación esta reportado en $-0.24 \text{ V vs. Fe}^{0/+}$ [103], valor que concuerda con el obtenido en los experimentos (figura 10-2).

La presencia de plata en el electrodo es desventajosa ya se sabe que es activa para la RRCO_2 y además puede presentar densidades de corriente del orden de 5 mA cm^{-2} a sobrepotenciales de $\sim 500 \text{ mV}$ para la reacción de evolución de hidrógeno [104]. Para evitar este problema Roger *et al.* [104] recomiendan utilizar un electrodo de referencia de Ag/AgCl con doble unión donde el electrolito interno contenga una disolución saturada de KCl mientras que el electrolito externo contenga el mismo electrolito usado en los experimentos electroquímicos.

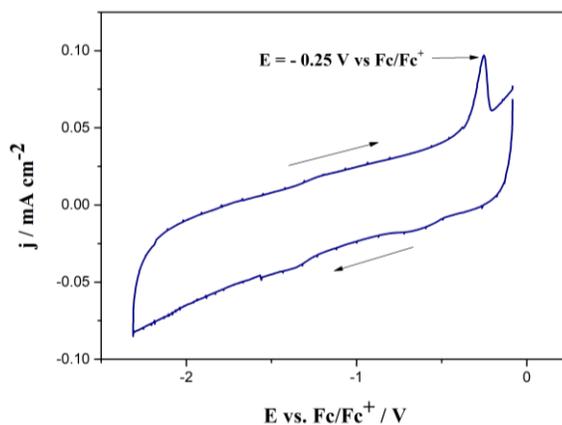


Figura 10-2. Voltamperograma cíclico del carbón vítreo en una disolución 0.1 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando un electrodo de Ag/AgNO_3 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y 0.1 mol L^{-1} de perclorato de tetrabutilamonio en acetonitrilo).

Para confirmar la fuga de iones plata se adicionaron $20 \mu\text{L}$ de disolución 3.5 mol L^{-1} de KCl a 2 mL de la disolución donde se encontraba almacenado el electrodo y se observó la presencia de un coloide blanco debido a la formación de cloruro de plata, igualmente al colocar la membrana porosa Vycor[®] del electrodo en una solución $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno en acetonitrilo, esta se tiñó de color azul (indicativo de la formación del ion ferricinio) al paso del tiempo (figura 10-3). Estas dos pruebas cualitativas permitieron verificar la fuga de iones plata en el electrodo comercial.



Figura 10-3. Formación gradual del ion ferricinio, indicando la difusión de iones plata desde la membrana hacia el seno de la disolución.

Con el objetivo de retirar los iones plata del electrodo comercial se siguió un procedimiento descrito en la literatura [105], en el cual se colocó la membrana Vycor® en ácido nítrico (66.5 %) hirviendo y con clorato de potasio. Este método no funcionó para la remoción de los iones plata pero aprovechando la alta solubilidad que estos presentan en acetonitrilo, la inmersión de la membrana en acetonitrilo durante 5 días permitió que estos difundieran hacia la disolución. Este procedimiento resultó exitoso, como pudo comprobarse al no observar cambios en la coloración de una disolución $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno a la que se le colocó la membrana luego de esta estuviera 5 días en acetonitrilo (figura 10-4).



Figura 10-4. Disolución $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno en acetonitrilo (izq.), disolución $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno en acetonitrilo con la membrana (centro) y disolución donde se mantuvo la membrana del electrodo de referencia durante 5 días (der.). El color azul indica que toda la plata difundió de la membrana.

Luego de que se lograron remover los iones plata de la membrana Vycor® se optó por realizar un electrodo de Ag/AgCl casero siguiendo una metodología previamente reportada [106], aprovechando el alambre de plata y el cuerpo del electrodo comercial de Ag/AgNO₃. Para ello, el alambre de plata se introdujo en HNO₃ 0.1 mol L^{-1} por unos segundos para remover cualquier óxido de su superficie, se enjuagó con agua desionizada y se anodizó en KCl 0.05 mol L^{-1} con una densidad de corriente de 0.15 mA cm^{-2} durante 3 minutos. Posteriormente, el alambre de plata recubierto de AgCl se colocó dentro del cuerpo de vidrio del electrodo y se añadió disolución de KCl 3.0 mol L^{-1} , se introdujo la membrana y el electrodo se mantuvo inmerso en una disolución de KCl de la misma concentración (es muy importante mantener la membrana inmersa en disolución debido a que esta se reseca y puede sufrir fracturas). Una vez construido el electrodo casero de Ag/AgCl_(ac) (3.0 mol L^{-1} KCl) se midieron de nuevo los blancos y se observó la desaparición del pico antes mencionado (figura 10-5). Además, se realizó la medición del par redox Fc^{0/+} en voltamperometría cíclica para garantizar que el potencial de media onda se mantuviera estable, para ello se adquirió un voltamperograma cada 20 minutos por 5 veces consecutivas arrojando un promedio de $E_{1/2} = 0.4367 \pm 0.0020 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(ac)} (3.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl})$ (reportado = 0.402 V [107]).

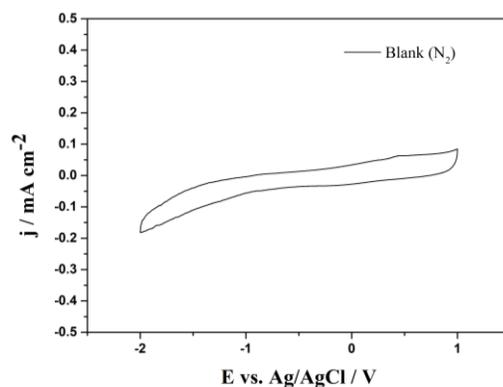


Figura 10-5. Voltamperograma cíclico del carbón vítreo en una disolución 0.1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3.0 mol L⁻¹) casero como electrodo de referencia. No se observa el pico de oxidación de la plata.

Para verificar la reproducibilidad, se realizó el mismo experimento un día después, arrojando un promedio de $E_{1/2}$ de $0.4385 \pm 0.0003 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(ac)}$ (3.0 mol L⁻¹ KCl), valor que se encuentra en el intervalo previamente obtenido. El potencial de media onda del par $\text{Fc}^{0/+}$ se midió cada semana para verificar la estabilidad del electrodo de referencia y realizar las correcciones necesarias en las medidas.

10.3 Cambio de escala: Ag/AgCl_(ac.) (3.0 mol L⁻¹ KCl) a ENH

Con el electrodo casero de Ag/AgCl_(ac.) (3.0 mol L⁻¹ KCl) se tiene un $E_{1/2}$ para el par $\text{Fc}^{0/+}$ de **438 mV** (0.1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo). El valor reportado por Tsierkezos *et al.* [107] donde emplearon electrodo de Ag/AgCl(KCl sat.) es de 415 mV, que convertido a Ag/AgCl(KCl 3.0 mol L⁻¹) da un valor de **402 mV**, por lo que el potencial experimental se encuentra desplazado 36 mV, valor que fue sustraído de las medidas para la calibración del electrodo.

Potencial vs. ENH (25 °C)		
Ag/AgCl, KCl (saturado)	Ag/AgCl, KCl (3.0 mol L ⁻¹)	ESC
0.197 [54]	0.210 [108]	0.244 [109]

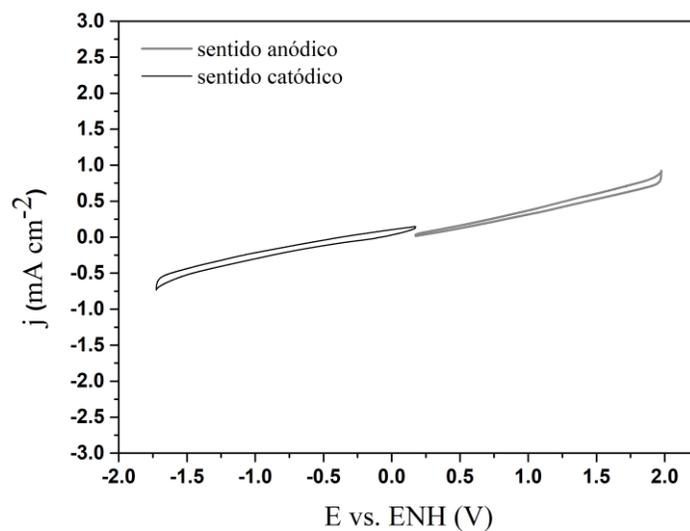
	ENH	Ag/AgCl, KCl (3.0 mol L ⁻¹)	ESC
ENH	0	0.210	0.244
Ag/AgCl, KCl (3.0 mol L ⁻¹)	-0.210	0	0.034
ESC	-0.244	-0.034	0

Por lo que para cambiar la escala a ENH se tiene la siguiente formula:

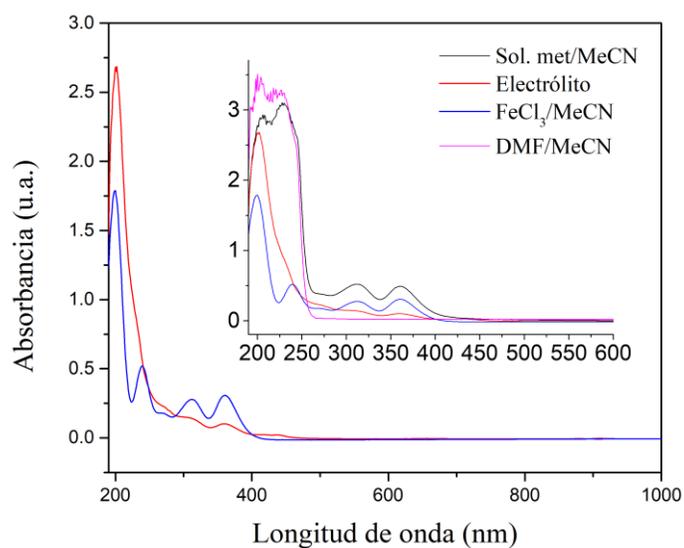
$$E_{\text{ENH}} = E_{\text{Ag/AgCl(KCl 3.0 mol/L)}} + 0.210 - 0.036$$

Donde el valor en rojo indica el valor sustraído para la calibración del electrodo.

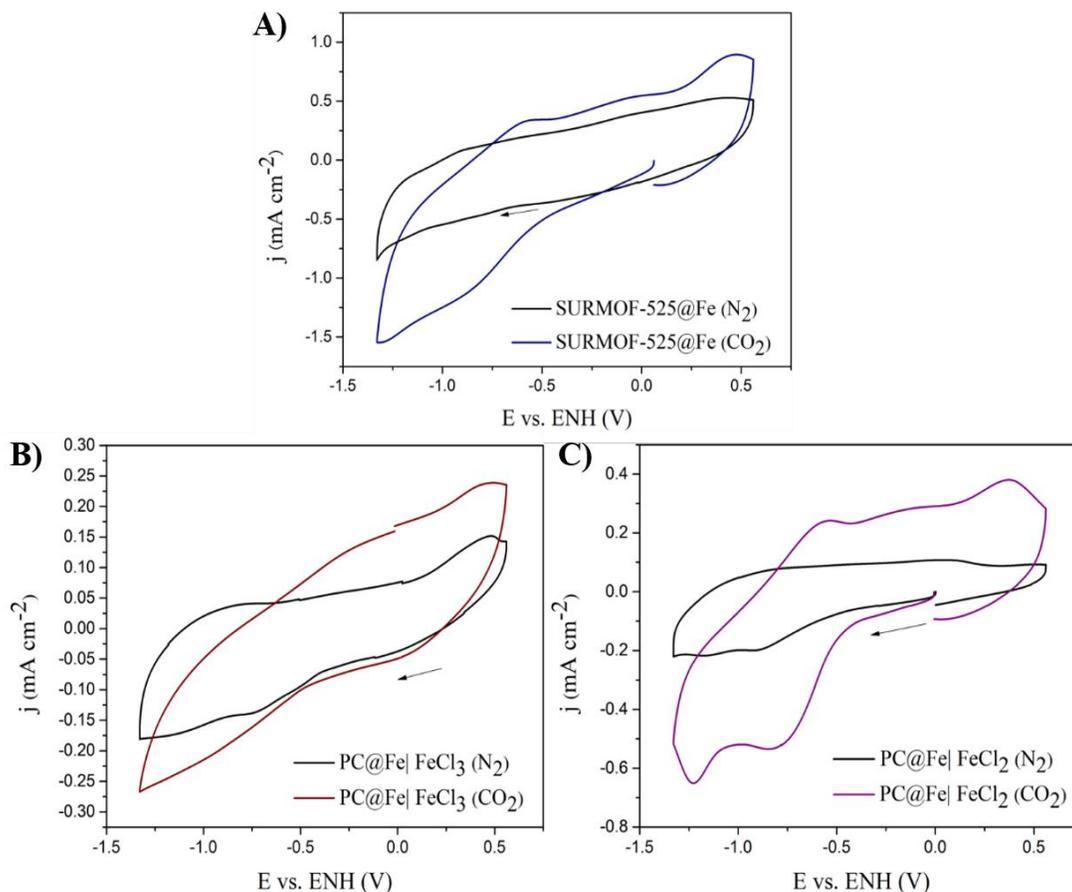
10.4 Figuras de Anexos



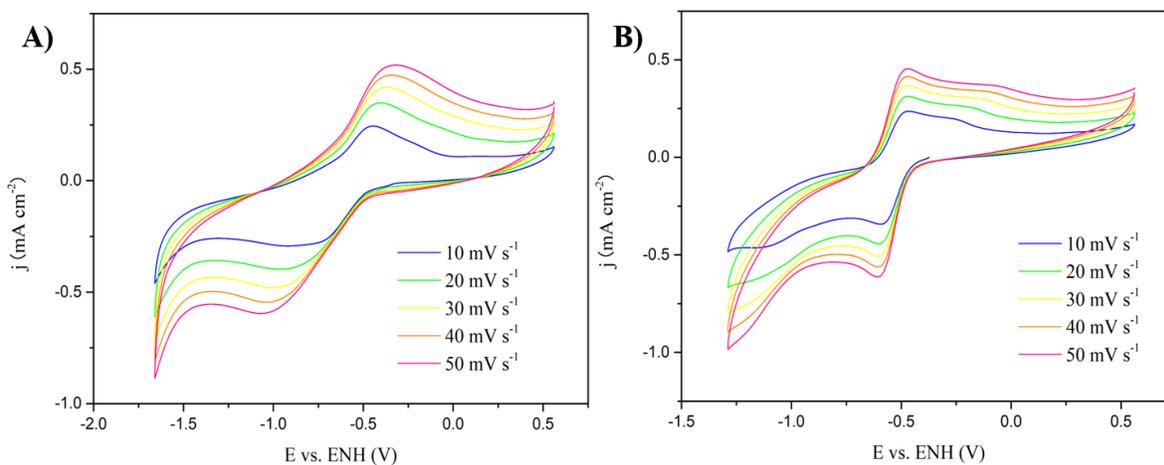
Anexo 1. Ventana de electroactividad para los experimentos con 0.3 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



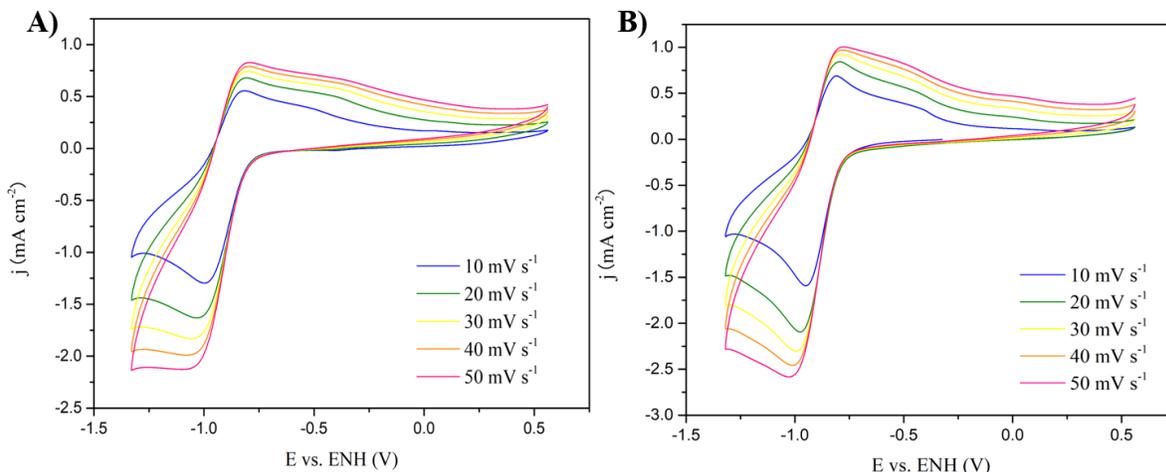
Anexo 2. Espectros UV-vis de la disolución de metalación de hierro (FeCl_3/DMF) en MeCN, electrólito del SURMOF-525@Fe-PC al término del experimento de voltamperometría cíclica, $\text{FeCl}_3/\text{MeCN}$ y DMF/MeCN .



Anexo 3. Comparación de los voltamperogramas cíclicos en atmósferas de N₂ y CO₂ del A) SURMOF-525@Fe, B) papel carbón que estuvo inmerso en la disolución de metalación de FeCl₃/DMF y C) papel carbón que estuvo inmerso en la disolución de metalación de FeCl₂/DMF, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Anexo 4. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (10-50 mV s⁻¹) del SURMOF-525@Co-PC. A) 0.3 mol L⁻¹ TBA⁺/MeCN, B) 0.3 mol L⁻¹ TEA⁺/MeCN.

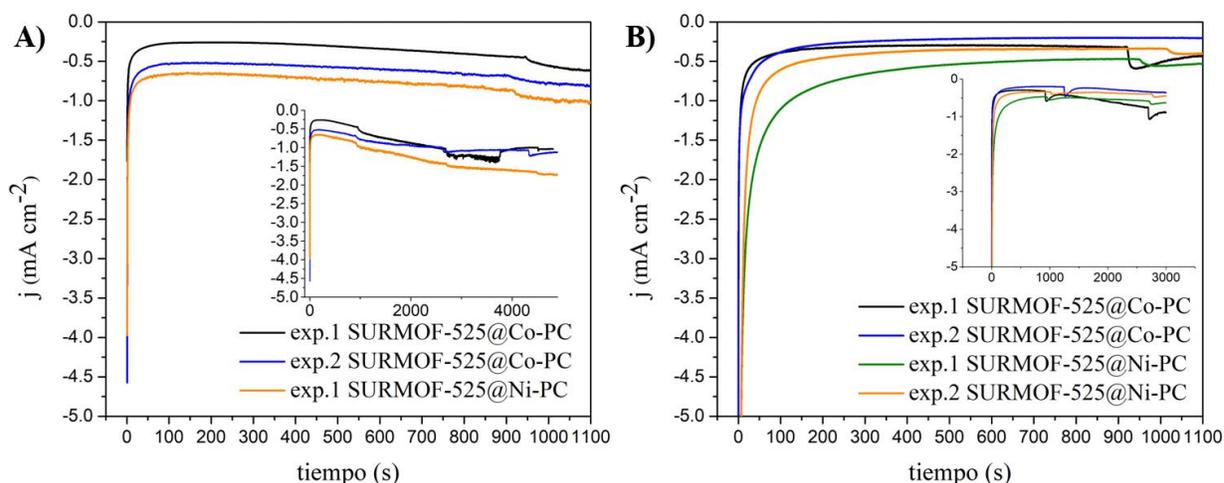


Anexo 5. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido ($10\text{-}50\text{ mV s}^{-1}$) del SURMOF-525@Ni-PC. A) 0.3 mol L^{-1} TBA⁺/MeCN, B) 0.3 mol L^{-1} TEA⁺/MeCN.

10.5 Cuantificación preliminar de productos gaseosos de la RRCO₂

El voltaje aplicado en las electrólisis a potencial controlado fue 100 mV más negativo que el potencial de media onda de los SURMOFs, que es donde se aprecia un aumento de corriente en atmósfera de CO₂. Estos fueron de -0.69 V en el caso del SURMOF-525@Co-PC y -1.03 V para el SURMOF-525@Ni-PC. En un primer intento por cuantificar los productos se utilizó la celda de electrólisis mostrada en la sección 6.6, figura 6-5. Los 10 mL de electrolito se saturaron durante 30 minutos con CO₂, después este mismo se burbujea colocando el difusor de gases arriba de la celda durante 10 minutos y posteriormente se colocaron septas para evitar fugas en la celda. La electrólisis se realizó sin flujo continuo de CO₂ y con velocidad de agitación de 400 rpm (montaje 1 figura 6-5).

El anexo 10 muestra los cronoamperogramas del SURMOF-525@Co-PC y SURMOF-525@Ni-PC en TBA⁺. En ellos se puede apreciar que ambos presentan densidades de corrientes bajas de *ca.* 0.5 mA cm^{-2} . La primera inyección al cromatógrafo de gases se hizo a los 15 minutos, encontrándose que el producto mayoritario fue monóxido de carbono, pero con eficiencias farádicas muy pobres que rondan entre el 1 y 1.5 %, siendo ligeramente mayores las del SURMOF-525@Co (tabla 10).



Anexo 1. Cronoamperogramas del SURMOF-525@Co-PC ($E_{\text{aplicado}} = -0.69 \text{ V vs. ENH}$) y SURMOF-525@Ni-PC ($E_{\text{aplicado}} = -1.03 \text{ V vs. ENH}$) usando el primer montaje de celda (A) y segundo montaje de celda (B) en ausencia de protones.

Tabla 10. Tabla de cuantificación de productos gaseosos de la RRCO_2 en SURMOFs

SURMOF-525@Co-PC, $E_{\text{aplicado}} = -0.69 \text{ V vs. ENH}$						
$Q_{\text{total}} / \text{C}$	$[\text{CO}] / \text{mol}$	$Q_{\text{exp}} / \text{C}$	$\text{EF}(\text{CO}) / \%$	$[\text{H}_2] / \text{mol}$		
0.62	4.95×10^{-8}	9.55×10^{-3}	1.53	-		
1.08	6.37×10^{-8}	1.23×10^{-2}	1.14	-		
SURMOF-525@Ni-PC, $E_{\text{aplicado}} = -1.03 \text{ V vs. ENH}$						
$Q_{\text{total}} / \text{C}$	$[\text{CO}] / \text{mol}$	$Q_{\text{exp}} / \text{C}$	$\text{EF}(\text{CO}) / \%$	$[\text{H}_2] / \text{mol}$	$Q_{\text{exp}} / \text{C}$	$\text{EF}(\text{H}_2) / \%$
1.38	5.36×10^{-8}	1.03×10^{-2}	0.75	2.66×10^{-9}	5.13×10^{-4}	0.04
1.49	6.67×10^{-8}	1.29×10^{-2}	0.86	-	-	-

Las causas de las pobres eficiencias farádicas se pueden atribuir a factores técnicos en la celda y a factores mecánicos en el MOF. Los factores técnicos contemplan que el electrodo auxiliar (malla de Pt) no se aisló de la disolución al no introducirlo dentro de un tubo con membrana, que la celda presentaba fugas por donde los productos gaseosos salen, la presencia importante de aire que diluye a los productos, entre otros. Respecto a las fugas en la celda, se decidió mantener un flujo constante de CO_2 arriba de la celda durante el experimento de electrólisis (montaje 2), con el objetivo de prevenir la entrada de aire. Los resultados se muestran en los cronoamperogramas del anexo 10 B. Con este nuevo montaje se aprecia que las densidades de corriente obtenidas son muy similares a las del montaje 1, aunque las eficiencias farádicas hacia CO lograron doblarse (próximas al 3%). A pesar de haber eficiencias farádicas pobres hacia CO, no se cuantificó la fase líquida (electrolito) para descartar o confirmar la presencia de productos líquidos de la RRCO_2 (e. g. formatos), por lo que parte de la corriente pudo dirigirse hacia la formación de estos productos.

Respecto a los factores mecánicos en el SURMOF, sin duda alguna la ausencia de protones en estos experimentos preliminares mostrados juega un papel importante, pues la RRCO_2 es dependiente de la concentración de protones. Otro factor mecánico contempla la poca actividad electroquímica de las metaloporfirinas disponibles como producto del transporte de carga en el MOF.

A los 30-40 min de electrólisis, el electrólito se torna amarillo, que es un indicio de la metaloporfirina en disolución, producto del colapso parcial del MOF. Debido a que estas metaloporfirinas en disolución son activas para reducir CO₂, cualquier medida durante y posterior a este fenómeno no representa la actividad catalítica del MOF. Si bien se observó en voltamperometría cíclica que los iones [NEt₄]⁺ no entran a posiciones más internas del MOF, esto no significa que no suceda en condiciones de cronoamperometría donde el factor de convección por agitación podría propiciar a que estos iones entren, logrando que más metaloporfirinas del arreglo cristalino muestren mayor respuesta catalítica, superior a la obtenida con los iones [NBu₄]⁺. Cabe recordar que el TEA⁺ mostró potenciales del inicio de la reducción en CO₂ más positivos que TBA⁺, por lo que se espera que con este electrólito ambos SURMOFs sean más eficientes.

11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. P. Peters *et al.*, “Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies,” *Nat. Clim. Chang.*, vol. 10, no. 1, pp. 3–6, 2020.
- [2] Z. W. She, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, “Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design,” *Science* (80-.), vol. 355, no. 6321, 2017.
- [3] R. Chauvy, N. Meunier, D. Thomas, and G. De Weireld, “Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment,” *Appl. Energy*, vol. 236, no. November 2018, pp. 662–680, 2019.
- [4] B. Khezri, A. C. Fisher, and M. Pumera, “CO₂ reduction: The quest for electrocatalytic materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 18, pp. 8230–8246, 2017.
- [5] R. M. Arán-Ais, D. Gao, and B. Roldan Cuenya, “Structure- and Electrolyte-Sensitivity in CO₂ Electroreduction,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 11, pp. 2906–2917, 2018.
- [6] US Department of Energy, “Technology Readiness Assessment Guide,” *SpringerReference*, no. August 2016, p. 73, 2011.
- [7] Z. Sun, T. Ma, H. Tao, Q. Fan, and B. Han, “Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials,” *Chem*, vol. 3, no. 4, pp. 560–587, 2017.
- [8] L. Fan, C. Xia, F. Yang, J. Wang, H. Wang, and Y. Lu, “Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO₂ reduction toward C₂⁺ products,” *Sci. Adv.*, vol. 6, no. 8, pp. 1–18, 2020.
- [9] Y. Wu, Z. Jiang, X. Lu, Y. Liang, and H. Wang, “Domino electroreduction of CO₂ to methanol on a molecular catalyst,” *Nature*, vol. 575, no. 7784, pp. 639–642, 2019.
- [10] F. Li *et al.*, “Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion,” *Nature*, vol. 577, no. 7791, pp. 509–513, 2020.
- [11] R. B. Lin and B. Chen, “Reducing CO₂ with Stable Covalent Organic Frameworks,” *Joule*, vol. 2, no. 6, pp. 1030–1032, 2018.
- [12] N. Kornienko *et al.*, “Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 44, pp. 14129–14135, 2015.
- [13] S. Garg *et al.*, “Advances and challenges in electrochemical CO₂ reduction processes: An

- engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 4, pp. 1511–1544, 2020.
- [14] M. T. Jensen *et al.*, “Scalable carbon dioxide electroreduction coupled to carbonylation chemistry,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [15] H. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, “Introduction to Metal – Organic Frameworks,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, 2012.
- [16] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, and C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*. 2019.
- [17] A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, “Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 26–39, 2017.
- [18] B. J. Bucior *et al.*, “Identification Schemes for Metal-Organic Frameworks To Enable Rapid Search and Cheminformatics Analysis,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 19, no. 11, pp. 6682–6697, 2019.
- [19] M. O. Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, and O. M. Yaghi, “The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 12, p. 1782/1789, 2008.
- [20] H. Al-Kutubi, J. Gascon, E. J. R. Sudhölter, and L. Rassaei, “Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities,” *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 4, pp. 462–474, 2015.
- [21] B. Karadeniz *et al.*, “Controlling the Polymorphism and Topology Transformation in Porphyrinic Zirconium Metal-Organic Frameworks via Mechanochemistry,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 49, pp. 19214–19220, 2019.
- [22] N. A. Khan and S. H. Jung, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 285, pp. 11–23, 2015.
- [23] T. H. Chang *et al.*, “Synthesis of MOF-525 Derived Nanoporous Carbons with Different Particle Sizes for Supercapacitor Application,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 12, no. 21, pp. 2857–2862, 2017.
- [24] F. Ke, C. Peng, T. Zhang, M. Zhang, C. Zhou, and H. Cai, “frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea,” *Sci. Rep.*, no. December 2017, pp. 1–11, 2018.
- [25] N. Hanikel *et al.*, “Rapid Cycling and Exceptional Yield in a Metal-Organic Framework Water Harvester,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 5, no. 10, pp. 1699–1706, 2019.
- [26] S. M. Shaikh, P. M. Usov, J. Zhu, M. Cai, J. Alatis, and A. J. Morris, “Synthesis and Defect Characterization of Phase-Pure Zr-MOFs Based on Meso-tetracarboxyphenylporphyrin,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 8, pp. 5145–5153, 2019.
- [27] C. Zhou *et al.*, “Metal-organic framework glasses with permanent accessible porosity,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [28] B. E. G. Lucier, S. Chen, and Y. Huang, “Characterization of Metal – Organic Frameworks : Unlocking the Potential of Solid-State NMR,” 2018.
- [29] Y. Zhang, B. E. G. Lucier, and Y. Huang, “Deducing CO₂ motion, adsorption locations and

- binding strengths in a flexible metal-organic framework without open metal sites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 12, pp. 8327–8341, 2016.
- [30] D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei, and H. C. Zhou, “Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 41, pp. 10307–10310, 2012.
- [31] I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha, and J. T. Hupp, “Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, pp. 6302–6309, 2015.
- [32] C. C. Epley *et al.*, “Cooperative electrochemical water oxidation by Zr nodes and Ni-porphyrin linkers of a PCN-224 MOF thin film,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 43, pp. 16818–16823, 2016.
- [33] T. Islamoglu, S. Goswami, Z. Li, A. J. Howarth, O. K. Farha, and J. T. Hupp, “Postsynthetic Tuning of Metal-Organic Frameworks for Targeted Applications,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, no. 4, pp. 805–813, 2017.
- [34] I. Liberman *et al.*, “Active-Site Modulation in a Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Through Ligand Axial Coordination : Accelerating Electrocatalysis and Charge-Transport Kinetics Active-Site Modulation in a Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Through Ligand A,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 4, pp. 1933–1940, 2020.
- [35] Y. Bai, Y. Dou, L. Xie, W. Rutledge, J. Li, and H. Zhou, “Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 2327–2367, 2016.
- [36] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, and F. A. Almeida Paz, “Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 19, pp. 6774–6803, 2015.
- [37] D. A. Gomez-Gualdron *et al.*, “Computational design of metal-organic frameworks based on stable zirconium building units for storage and delivery of methane,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 19, pp. 5632–5639, 2014.
- [38] J. H. Cavka *et al.*, “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851, 2008.
- [39] T. C. Wang *et al.*, “Scalable synthesis and post-modification of a mesoporous metal-organic framework called NU-1000,” *Nat. Protoc.*, vol. 11, no. 1, pp. 149–162, 2016.
- [40] M. H. Beyzavi *et al.*, “A hafnium-based metal-organic framework as an efficient and multifunctional catalyst for facile CO₂ fixation and regioselective and enantioselective epoxide activation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 45, pp. 15861–15864, 2014.
- [41] S. Lin, P. M. Usov, and A. J. Morris, “The role of redox hopping in metal-organic framework electrocatalysis,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 51, pp. 6965–6974, 2018.
- [42] B. D. McCarthy, A. M. Beiler, B. A. Johnson, T. Liseev, A. T. Castner, and S. Ott, “Analysis of electrocatalytic metal-organic frameworks,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 406, p. 213137, 2020.
- [43] Y. Bai, Y. Dou, L. H. Xie, W. Rutledge, J. R. Li, and H. C. Zhou, “Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 8, pp. 2327–2367, 2016.
- [44] W. Morris *et al.*, “Synthesis , Structure , and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal-Organic Frameworks,” *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 12, pp. 6443–6445, 2012.

- [45] B. X. Dong *et al.*, “Electrochemical Reduction of CO₂ to CO by a Heterogeneous Catalyst of Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 9, pp. 4662–4669, 2018.
- [46] I. Hod *et al.*, “Directed growth of electroactive metal-organic framework thin films using electrophoretic deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 36, pp. 6295–6300, 2014.
- [47] C. W. Kung, T. H. Chang, L. Y. Chou, J. T. Hupp, O. K. Farha, and K. C. Ho, “Porphyrin-based metal-organic framework thin films for electrochemical nitrite detection,” *Electrochem. commun.*, vol. 58, pp. 51–56, 2015.
- [48] I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha, and J. T. Hupp, “Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, pp. 6302–6309, 2015.
- [49] G. Genesio, J. Maynadié, M. Carboni, and D. Meyer, “Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO),” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 4, pp. 2351–2363, 2018.
- [50] C. W. Kung, T. H. Chang, L. Y. Chou, J. T. Hupp, O. K. Farha, and K. C. Ho, “Post metalation of solvothermally grown electroactive porphyrin metal-organic framework thin films,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 12, pp. 2414–2417, 2015.
- [51] S. Goswami *et al.*, “Anisotropic Redox Conductivity within a Metal-Organic Framework Material,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 44, pp. 17696–17702, 2019.
- [52] J. Calbo, M. J. Golomb, and A. Walsh, “Redox-active metal-organic frameworks for energy conversion and storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 28, pp. 16571–16597, 2019.
- [53] I. Liberman, R. Shimoni, R. Ifraemov, I. Rozenberg, C. Singh, and I. Hod, “Active-Site Modulation in an Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework through Ligand Axial Coordination: Accelerating Electrocatalysis and Charge-Transport Kinetics,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 4, pp. 1933–1940, 2020.
- [54] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*, 2th ed. United states: John Wiley & sons, inc., 2001.
- [55] P. J. Celis-Salazar *et al.*, “Independent Quantification of Electron and Ion Diffusion in Metallocene-Doped Metal-Organic Frameworks Thin Films,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 30, pp. 11947–11953, 2019.
- [56] A. E. Baumann, D. A. Burns, B. Liu, and V. S. Thoi, “Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices,” *Commun. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–14, 2019.
- [57] C. W. Kung *et al.*, “Metal-organic framework thin films composed of free-standing acicular nanorods exhibiting reversible electrochromism,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 5012–5017, 2013.
- [58] C. S. Diercks, Y. Liu, K. E. Cordova, and O. M. Yaghi, “The role of reticular chemistry in the design of CO₂ reduction catalysts,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 10, p. 943, 2018.
- [59] P. M. Usov *et al.*, “Study of electrocatalytic properties of metal-organic framework PCN-223 for the oxygen reduction reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33539–33543, 2017.

- [60] L. Zhang *et al.*, “Facile synthesis of amorphous MoS: X-Fe anchored on Zr-MOFs towards efficient and stable electrocatalytic hydrogen evolution,” *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 18, pp. 2763–2766, 2020.
- [61] G. Mouchaham, S. Wang, and C. Serre, “The Stability of Metal-Organic Frameworks,” in *Metal-Organic Frameworks*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, pp. 1–28.
- [62] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018.
- [63] B. A. Johnson, A. Bhunia, and S. Ott, “Electrocatalytic water oxidation by a molecular catalyst incorporated into a metal-organic framework thin film,” *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 5, pp. 1382–1388, 2017.
- [64] C. R. Wade, M. Li, and M. Dincă, “Facile deposition of multicolored electrochromic metal-organic framework thin films,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 50, pp. 13377–13381, 2013.
- [65] A. J. Clough, J. W. Yoo, M. H. Mecklenburg, and S. C. Marinescu, “Two-dimensional metal-organic surfaces for efficient hydrogen evolution from water,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 1, pp. 118–121, 2015.
- [66] S. Balakrishnan, A. J. Downard, and S. G. Telfer, “HKUST-1 growth on glassy carbon,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 48, pp. 19207–19209, 2011.
- [67] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, and D. Bélanger, “Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups,” *Langmuir*, vol. 13, no. 25, pp. 6805–6813, 2002.
- [68] C. Hou, J. Peng, Q. Xu, Z. Ji, and X. Hu, “Elaborate fabrication of MOF-5 thin films on a glassy carbon electrode (GCE) for photoelectrochemical sensors,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 33, pp. 12696–12698, 2012.
- [69] K. Epp, A. L. Semrau, M. Cokoja, and R. A. Fischer, “Dual Site Lewis-Acid Metal-Organic Framework Catalysts for CO₂ Fixation: Counteracting Effects of Node Connectivity, Defects and Linker Metalation,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 16, pp. 3506–3512, 2018.
- [70] Z. Su, Y. R. Miao, G. Zhang, J. T. Miller, and K. S. Suslick, “Bond breakage under pressure in a metal organic framework,” *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 8004–8011, 2017.
- [71] G. Y. Zhang, C. Cai, S. Cosnier, H. B. Zeng, X. J. Zhang, and D. Shan, “Zirconium-metalloporphyrin frameworks as a three-in-one platform possessing oxygen nanocage, electron media, and bonding site for electrochemiluminescence protein kinase activity assay,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11649–11657, 2016.
- [72] D. W. Thomas and A. E. Martell, “Metal Chelates of Tetraphenylporphine and of Some p-Substituted Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 19, pp. 5111–5119, 1959.
- [73] R. Giovannetti, “The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins,” in *Macro To Nano Spectroscopy*, 2012.
- [74] H. Chen, J. N. H. Reek, M. Williams, and A. M. Brouwer, “Halogenated earth abundant metalloporphyrins as photostable sensitizers for visible-light-driven solution †,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 15191–15198, 2016.

- [75] K. Kadish, K. Smith, and R. Guilard, *The porphyrin handbook vol. 3, Inorganic, organometallic and coordination chemistry*. Academic Press, 2000.
- [76] T. Mitra *et al.*, “Characterisation of redox states of metal-organic frameworks by growth on modified thin-film electrodes,” *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 31, pp. 6572–6579, 2018.
- [77] T. Ryan, “The development of instrumentation for thin-film X-ray diffraction,” *J. Chem. Educ.*, vol. 78, no. 5, pp. 613–616, 2001.
- [78] H. Anand and N. Singh, “CODEN (USA): PCHHAX Comparative Solvation Behaviour of Li + and Na + ions in Acetonitrile and Nitromethane Binary Mixtures at 298 . 15 K,” *Der Pharma Chem.*, vol. 9, no. 5, pp. 63–65, 2017.
- [79] K. Xu, “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, 2004.
- [80] V. Stilinović and B. Kaitner, “Comparative refinement of correct and incorrect structural models of tetrabutylammonium tetra-butylborate-pitfalls arising from poor-quality data,” *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 66, no. 4, pp. 441–445, 2010.
- [81] Y. Yan, J. T. Mague, and J. P. Donahue, “A polymorph of tetraethylammonium chloride,” *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 65, no. 7, pp. 231–232, 2009.
- [82] M. Wiebcke and J. Felsche, “NEt₄OH·4H₂O containing infinite hydroxide-water ribbons,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 56, no. 7, pp. 901–902, 2000.
- [83] R. C. Paul, S. P. Johar, J. S. Banalt, and S. P. Narula, “Transference number and solvation studies in tetramethylurea,” *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 4, pp. 351–352, 1976.
- [84] A. Coefficients, O. F. Benzoic, A. In, S. Aqueous, and S. Solutions, “Activity Coefficients of benzoic acid in some aqueous salt solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 8, pp. 1139–1140, 1956.
- [85] N. G. Tsierkezos and A. I. Philippopoulos, “Studies of ion solvation and ion association of n-tetrabutylammonium hexafluorophosphate and n-tetrabutylammonium tetraphenylborate in various solvents,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 277, no. 1, pp. 20–28, 2009.
- [86] J. H. Fuhrhop, K. M. Kadish, and D. G. Davis, “The Redox Behavior of Métallo Octaethylporphyrins,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 16, pp. 5140–5147, 1973.
- [87] Y. Wu, N. Rodríguez-López, and D. Villagrán, “Hydrogen gas generation using a metal-free fluorinated porphyrin,” *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 20, pp. 4689–4695, 2018.
- [88] R. H. Felton and H. Linschitz, “Polarographic Reduction of Porphyrins and electron spin resonance of porphyrin anions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 6, pp. 1113–1116, 1966.
- [89] M. Abdinejad, A. Seifitokaldani, C. Dao, E. H. Sargent, X. A. Zhang, and H. B. Kraatz, “Enhanced Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Cobalt and Iron Amino Porphyrin Complexes,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 1330–1335, 2019.
- [90] J. M. Fritsch and K. McNeill, “Aqueous reductive dechlorination of chlorinated ethylenes with tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin cobalt,” *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 13, pp. 4852–4861, 2005.
- [91] B. Das and N. Saha, “Electrical conductances of some symmetrical tetraalkylammonium salts in methanol, acetonitrile, and methanol (1)+acetonitrile (2) mixtures at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no. 1, pp. 2–5, 2000.

- [92] D. E. Ramírez-Chan, R. Fragoso-Soriano, and F. J. González, “Effect of Electrolyte Ions on the Formation, Electroactivity, and Rectification Properties of Films Obtained by Electrografting,” *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 4, pp. 904–913, 2020.
- [93] S. Roy *et al.*, “Electrocatalytic Hydrogen Evolution from a Cobaloxime-Based Metal-Organic Framework Thin Film,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 40, pp. 15942–15950, 2019.
- [94] D. Chang, T. Malinski, A. Ulman, and K. M. Kadish, “Electrochemistry of nickel(II) porphyrins and chlorins,” *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 7, pp. 817–824, 1984.
- [95] M. S. Liao and S. Scheiner, “Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 205–219, 2002.
- [96] K. Aoki *et al.*, “Electron transfer reaction of porphyrin and porphycene complexes of Cu(II) and Zn(II) in acetonitrile,” *Dalt. Trans.*, no. 1, pp. 119–125, 2009.
- [97] R. Francke and R. D. Little, “Redox catalysis in organic electrosynthesis: Basic principles and recent developments,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 8, pp. 2492–2521, 2014.
- [98] D. Behar *et al.*, “Cobalt porphyrin catalyzed reduction of CO₂. Radiation chemical, photochemical, and electrochemical studies,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 17, pp. 2870–2877, 1998.
- [99] X. Li *et al.*, “Exclusive Ni-N₄ Sites Realize Near-Unity CO Selectivity for Electrochemical CO₂ Reduction,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 42, pp. 14889–14892, 2017.
- [100] D. M. Koshy *et al.*, “Understanding the Origin of Highly Selective CO₂ Electroreduction to CO on Ni,N-doped Carbon Catalysts,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 10, pp. 4043–4050, 2020.
- [101] Y. Wu *et al.*, “Electroreduction of CO₂ Catalyzed by a Heterogenized Zn – Porphyrin Complex with a Redox-Innocent Metal Center,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 3, pp. 847–852, 2017.
- [102] E. Liu, J. Zhu, W. Yang, F. Liu, C. Huang, and S. Yin, “PCN-222(Co) Metal–Organic Framework Nanorods Coated with 2D Metal–Organic Layers for the Catalytic Fixation of CO₂ to Cyclic Carbonates,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 3578–3584, 2020.
- [103] B. D. McCarthy, D. J. Martin, E. S. Rountree, A. C. Ullman, and J. L. Dempsey, “Electrochemical reduction of brønsted acids by glassy carbon in acetonitrile-implications for electrocatalytic hydrogen evolution,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 16, pp. 8350–8361, 2014.
- [104] I. Roger and M. D. Symes, “Silver leakage from Ag/AgCl reference electrodes as a potential cause of interference in the electrocatalytic hydrogen evolution reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 1, pp. 472–478, 2017.
- [105] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, 1st ed. Elsevier science, 2006.
- [106] S. N. Inamdar, M. A. Bhat, and S. K. Haram, “Construction of Ag/AgCl reference electrode from used felt-tipped pen barrel for undergraduate laboratory,” *J. Chem. Educ.*, vol. 86, no. 3, pp. 355–356, 2009.
- [107] N. G. Tsierkezos and U. Ritter, “Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry of ferrocene in acetonitrile/acetone system,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 2, pp. 409–417, 2010.
- [108] E. P. Friis, J. E. T. Andersen, L. L. Madsen, N. Bonander, P. Moller, and J. Ulstrup, “Dynamics of pseudomonas aeruginosa azurin and its Cys3Ser mutant at single-crystal gold surfaces

investigated by cyclic voltammetry and atomic force microscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 9, pp. 1114–1122, 1998.

- [109] D. Sawyer, S. Andrzej, and J. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, 2th ed. Wiley-Interscience, 1995.