



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio electrocatalítico del esqueleto metal-orgánico MOF-525 metalado para la reducción de CO₂

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Denise Esther Narváez Celada

Dra. Ana Sofía Varela Gasque
Instituto de Química, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO. MAYO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 electrocatalítico del esqueleto metal-orgánico MOF-525
metalado para la reducción de CO₂**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Denise Esther Narvárez Celada



Ciudad de México,

2023

Agradecimientos

Primeramente, gracias a la Dra. Ana Sofía Varela por hacerme parte de su grupo de investigación y por todo el apoyo brindado desde el día 1 de mi posgrado. Gracias por darme todos los recursos y el respaldo, académico y moral, necesarios para lograr obtener este grado.

Gracias a la Dra. Laura Gasque y a sus estudiantes, el M. en C. Alan Mendieta y la Dra. Brenda Sánchez, de la FQ-UNAM por el apoyo brindado para realizar las mediciones de UV-Vis en su laboratorio.

Gracias al técnico Uvaldo Hernández Balderas del CCIQS, UAEM-UNAM por las mediciones de difracción de rayos X de polvos.

Gracias al Dr. Diego Solís Ibarra del IIM-UNAM, por su invaluable asesoría y apoyo.

Gracias al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, encargado del microscopio SEM del Laboratorio Central de Microscopía, IF-UNAM.

Gracias a mis compañeros de grupo: Juan Álvarez, Ernesto de la Cruz, Paulina García y Emiliano Islas por su ayuda y compañía en el laboratorio. Especialmente, a Paulina y Emiliano por su valiosa contribución al proyecto de MOFs.

Al Instituto de Química de la UNAM por permitirme el uso de sus recursos e instalaciones, y al CONACYT por la beca otorgada para realizar mi maestría (CVU: 1101023).

Dedicatoria

A mis padres.

No habría llegado tan lejos sin su apoyo y amor incondicional. Gracias por inculcarme que no había nada que no pudiera lograr con esfuerzo y dedicación. Mis logros siempre serán de ustedes también.

A mi esposo, José Manuel.

Gracias por haber formado parte de este logro, por alentarme en todos mis sueños y por creer en mí siempre (incluso más que yo misma).

Al Señor de la creación. 1 Corintios 1:25-31

Índice

1. Introducción	
1.1. Problemática del CO ₂ y sus posibles soluciones	1
1.2. Electrorreducción de CO ₂	4
1.3. Catalizadores para la electrorreducción de CO ₂	5
1.4. MOFs (Metal Organic Frameworks)	6
1.4.1. Técnicas de caracterización de MOFs	7
1.4.1.1. Difracción de rayos X de polvos	8
1.4.1.1.1. Difracción de rayos X de polvos de haz rasante (GI-PXRD)	9
1.4.1.2. Microscopía electrónica (SEM y TEM)	9
1.4.1.3. Espectroscopía de UV-Visible	10
1.5. Conducción eléctrica en MOFs	11
1.6. Preparación de electrodos de MOF	13
1.6.1. <i>Drop-casting</i>	14
1.6.2. Crecimiento directo	15
1.6.3. Crecimiento epitaxial en fase líquida (LPE)	15
1.6.4. Métodos electroquímicos	16
1.7. Ejemplos de MOFs como electrocatalizadores para la reacción de reducción de CO ₂	
1.7.1. MOFs construidos con moléculas aromáticas	17
1.7.2. MOFs tipo ZIF	18
1.7.3. MOFs construidos con ftalocianinas	19
1.7.4. MOFs construidos con porfirinas	20
1.8. MOFs basados en Zr y la porfirina TCPP	22
1.9. MOF-525	24
1.10. RRCO ₂ con el MOF-525	24
1.11. Técnicas electroquímicas	26
1.11.1. Voltamperometría cíclica	26
1.11.2. Cronoamperometría y cronopotenciometría	29
2. Objetivos	
2.1. Objetivo general	31
2.2. Objetivos particulares	31
3. Procedimiento experimental	
3.1. Reactivos utilizados	32
3.2. Síntesis del MOF-525	32
3.3. Metalación del MOF-525	33
3.4. Síntesis de SURMOF-525 (crecimiento directo en papel carbón funcionalizado)	
3.4.1. Funcionalización de papel carbón con el radical 4-carboxifenilo	33
3.4.2. Síntesis de SURMOF-525	34
3.4.3. Metalación del SURMOF-525	35

3.5. Caracterización de los materiales	35
3.5.1. Espectroscopía de UV-Visible	35
3.5.2. Difracción de rayos X de polvo (PXRD)	36
3.5.3. Difracción de rayos X de polvo de haz rasante (GI-PXRD)	36
3.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
3.6. Caracterización electroquímica	36
3.6.1. Voltamperometría cíclica	37
3.6.1.1. Conversión de escalas de potencial	38
3.6.2. Cronoamperometría	39
3.6.3. Cromatografía de gases	40
3.6.3.1. Cálculo de eficiencia farádica	40
4. Resultados y discusión	
4.1. Síntesis del SURMOF-525	41
4.1.1. Funcionalización del papel carbón	41
4.1.2. Optimización de la síntesis del SURMOF-525	42
4.2. Caracterización de los materiales	43
4.2.1. Difracción de rayos X de polvos (PXRD)	43
4.2.2. Difracción de rayos X de polvos de haz rasante (GI-PXRD)	45
4.2.3. Espectroscopía de UV-Visible	48
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
4.3. Caracterización electroquímica del Ni-MOF-525	59
4.3.1. Optimización de tintas de MOF-525	59
4.3.2. Voltamperometría cíclica	63
4.3.2.1. Cantidad electroactiva de MOF	67
4.4. Caracterización electroquímica del Ni-SURMOF-525	70
4.4.1. Voltamperometría cíclica	70
4.4.1.1. Cantidad electroactiva de SURMOF	73
4.5. Medidas de actividad catalítica	75
4.5.1. Voltamperometría cíclica en presencia y ausencia de CO ₂	75
4.5.1.1. Ni-MOF-525	75
4.5.1.2. Ni-SURMOF-525	80
4.5.2. Electrólisis a potencial controlado	82
4.5.2.1. Cuantificación de productos con cromatografía de gases	84
4.5.2.1.1. Eficiencia farádica	85
4.6. Comparación entre el Ni-MOF-525 y los Ni-SURMOF-525	87
5. Conclusiones	90
6. Perspectivas del proyecto	93
7. Referencias	94

1. Introducción

Nota de la autora: Una gran parte de lo escrito en esta sección forma parte del artículo “CO₂ electrochemical reduction on metal–organic framework catalysts: current status and future directions” publicado por Denise Narváez-Celada y Ana Sofía Varela en el Journal of Materials Chemistry A de la Royal Society of Chemistry (*J. Mater. Chem. A*, 2022,**10**, 5899-5917). Este artículo surgió del extenso trabajo de revisión bibliográfica llevado a cabo en el semestre 2021-2, a falta de acceso a las instalaciones del Instituto de Química debido a las restricciones por la pandemia de COVID-19.

1.1 Problemática del CO₂ y sus posibles soluciones

El 12 de diciembre de 2015, los 197 países miembros de la Comisión Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático firmaron el Acuerdo de París, que es un tratado internacional jurídicamente vinculante respecto al cambio climático. La meta estipulada en este tratado es que el aumento de la temperatura media del planeta no sobrepase 2 °C o, preferentemente, 1.5 °C respecto a los niveles preindustriales. El logro de este objetivo está supeditado a la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero.

El gas de efecto invernadero más importante, por su impacto y cantidad de emisiones, es el CO₂. A pesar de que la pandemia causada por el virus SARS-CoV-2 provocó una reducción de las emisiones de CO₂ en el año 2020 de 5.4% respecto a los niveles del 2019 (34.8 Gt contra 36.7 Gt, respectivamente), en el año 2021 hubo nuevamente un aumento en las emisiones hasta llegar a niveles comparables a los del año 2019 (36.2 Gt). A pesar de que el efecto neto de la pandemia de COVID-19 sobre las emisiones futuras de CO₂ aún es incierto, no es posible descartar que éstas sigan aumentando, ya que la recuperación de ciertos sectores contribuyentes aún no se completa. El hecho de que la recuperación de la economía global, al desacelerarse la pandemia, haya provocado este rebote en las emisiones, nos demuestra la importancia de frenar y discontinuar el uso de energía proveniente de combustibles fósiles. Para ello será necesario fomentar la implementación de tecnologías verdes que no contribuyan a la emisión de gases de efecto invernadero.¹

La reducción de las emisiones de CO₂ es primordial para el cumplimiento del objetivo planteado en el Acuerdo de París, ya que el aumento de la temperatura media del planeta es directamente proporcional a la cantidad acumulada de CO₂ en la atmósfera. Es necesario establecer un límite a esta cantidad acumulada para detener el aumento de la temperatura

media, lo cual implica que la emisión neta anual de CO₂ debe convertirse en cero. Sin embargo, debido a múltiples factores, no existe un escenario plausible donde se contemple una emisión de CO₂ cero, incluso considerando las circunstancias más extremas de mitigación de las emisiones de CO₂ en todos los sectores económicos. La meta en la actualidad es llegar a la neutralidad de carbono, es decir que, por cada tonelada de CO₂ emitida por todas sus fuentes antropogénicas: energéticas, industriales, agrónomas, se retire exactamente una tonelada de CO₂ de la atmósfera mediante otro tipo de actividades humanas.²

Para alcanzar la neutralidad de carbono, es necesario el desarrollo de técnicas para remover el CO₂ atmosférico. Muchos de estos procesos tecnológicos pueden agruparse en captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS: Carbon Capture, Utilization and Sequestration). El primer paso en estas técnicas, ya sea para el posterior almacenamiento o utilización del CO₂, es la captura del CO₂ emitido en los efluentes gaseosos de procesos industriales como la combustión de combustibles fósiles, manufactura de cemento y acero, y tratamiento del gas natural. El almacenamiento de CO₂ consiste en presurizar el CO₂ capturado al menos a 100 bar, transportarlo e inyectarlo en formaciones geológicas estables, donde queda atrapado por siglos o milenios. A pesar del atractivo de esta estrategia, su alto costo y la incertidumbre sobre sus efectos a largo plazo ha impedido su implementación a gran escala. Además, es importante considerar que los procesos actuales de captura de CO₂ tienen requerimientos energéticos muy demandantes y dependen mucho de la composición de las emisiones de cada proceso industrial.³

Una alternativa más atractiva que el almacenamiento del CO₂ capturado como un desecho es su utilización como fuente de carbono. El CO₂ capturado puede utilizarse como una materia prima renovable para transformarlo en productos de alto valor, incluso pudiendo reemplazar algunas materias primas petroquímicas convencionales.⁴ A pesar de las ventajas significativas que tiene esta estrategia, el obstáculo principal de utilizar CO₂ como reactivo es la gran estabilidad termodinámica de esta molécula (figura 1).

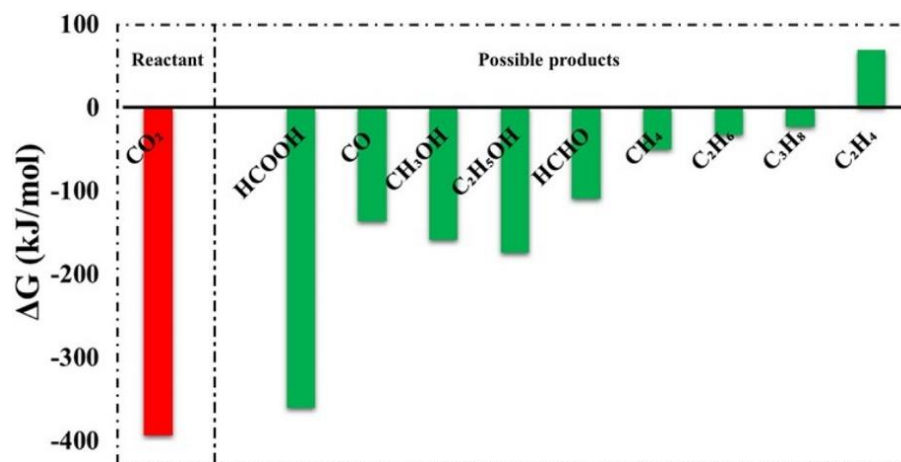


Figura 1. Comparación entre las energías libres de Gibbs de la molécula de CO₂ y la de varios posibles productos de su transformación. Reproducida con permiso de la ref. 5, copyright 2018 American Chemical Society.

El CO₂ puede transformarse en una gran variedad de productos, desde combustibles sintéticos como metano y metanol, hasta materias primas como etileno, carbonatos y urea. La producción de combustibles utilizando CO₂ capturado es una ruta particularmente interesante para su utilización, debido a que éstos pueden servir como un medio para almacenar energía como energía química.

La transformación del CO₂ capturado en moléculas de alta densidad energética es una estrategia que puede ser de gran ayuda para la expansión del uso de energías renovables, en consonancia con el objetivo final de llegar a la neutralidad de carbono. El uso de energías renovables se ha expandido debido a la disminución gradual de sus costos de implementación y al endurecimiento de las políticas de diversos países, sin embargo, el problema de la intermitencia que tienen las fuentes de este tipo de energía es algo que debe superarse para soportar su crecimiento. La transformación electroquímica de precursores químicos en especies que puedan utilizarse como combustibles, utilizando excedentes de energía eléctrica de fuentes renovables, es una alternativa prometedora para solucionar este problema, ya que permitiría almacenar los excedentes de energía en enlaces químicos de alta densidad energética. Esto puede lograrse transformando precursores abundantes, como agua o CO₂, en combustibles como H₂ e hidrocarburos en celdas electroquímicas conectadas a la corriente generada por la fuente renovable. La electrólisis del agua ha sido un proceso ampliamente estudiado para este propósito, con el desarrollo de catalizadores para ambas semireacciones, la evolución de hidrógeno y la evolución de oxígeno (HER y OER, respectivamente, por sus siglas en inglés), tanto en medio acuoso ácido y básico, como en medios no acuosos.

La electroreducción del CO₂ como un medio para alcanzar la neutralidad de carbono es una alternativa prometedora cuya exploración a fondo es relativamente reciente. Una de las ventajas de este proceso sobre el de generación de H₂ es que sus productos son combustibles a base de carbono, cuyo almacenaje y transportación se pueden realizar con tecnologías ya desarrolladas. Sin embargo, esta técnica aún tiene retos significativos por superar, debido a problemas con la selectividad y eficiencia energética del mismo.

1.2 Electroreducción de CO₂

El CO₂ es una fuente abundante y accesible de carbono que puede utilizarse para generar combustibles u otros compuestos químicos por medio de reacciones electroquímicas. Además de su gran estabilidad termodinámica, otro de los grandes problemas que presenta su transformación es la gran variedad de productos que se pueden generar, dependiendo del medio de reacción y sobrepotencial de trabajo.

Los dos productos más comunes son el CO y el ácido fórmico, los cuales pueden generarse con sobrepotenciales bajos y altas eficiencias farádicas al utilizar catalizadores adecuados^{6,7}, ya que la producción de estos productos sólo requiere la transferencia de dos electrones y de dos protones, de acuerdo con las siguientes semirreacciones:



El CO es un producto valioso, ya que se utiliza como precursor químico en varios procesos industriales, entre los que se cuentan la producción de metanol y la hidroformilación de olefinas.⁸ Además, trabajando en medios acuosos, es posible obtener mezclas de CO y H₂. Esta mezcla, en las proporciones correctas, es conocida industrialmente como gas de síntesis o syngas, y se transforma directamente en otras especies químicas mediante el proceso Fischer-Tropsch.⁹

La diferencia clave entre la formación de CO y HCOOH está en el mecanismo catalítico de la reducción electroquímica. Las moléculas de CO₂ pueden unirse a los sitios activos del catalizador a través de uno de los átomos de oxígeno o a través del carbono. Se ha observado que los catalizadores que se unen al CO₂ a través de oxígeno forman ácido fórmico como producto principal, mientras que para los catalizadores que se enlazan a través del carbono el producto principal es CO.¹⁰ Éste puede desorberse o continuar reduciéndose para formar hidrocarburos o alcoholes de acuerdo con las siguientes reacciones:



Para la formación del CO, el paso limitante de la reacción suele ser la primera transferencia electrónica, la cual se puede plantear como una transferencia protón-electrón acoplada o desacoplada. La diferencia principal entre las dos propuestas es su dependencia con el pH: las transferencias protón-electrón acopladas dependen de la concentración de los iones H⁺, mientras que las desacopladas no.¹¹

La transformación directa de CO₂ a productos con dos o más átomos de carbono es muy deseable debido a su alta densidad energética y relevancia en la industria, sin embargo, no es trivial obtener estas especies por lo que suelen presentarse como productos minoritarios. Hasta ahora, la formación de productos como etanol o etileno se ha logrado solamente cuando se utilizan catalizadores de cobre.¹²

1.3 Catalizadores para la electroreducción de CO₂

Considerando que la actividad y la selectividad del proceso de electroreducción de CO₂ dependen fuertemente de la naturaleza del catalizador utilizado, el reto principal de la optimización de este proceso es encontrar un catalizador con las características correctas. Un catalizador ideal debe estar hecho de elementos abundantes, para que su costo y disponibilidad no sean una limitante, debe tener alta eficiencia energética, y debe ser selectivo y estable en las condiciones de reacción.

Se han reportado varios catalizadores potenciales para las reacciones electroquímicas de reducción de CO₂ (RRCO₂), homogéneos y heterogéneos. El Cu es un catalizador interesante, ya que es de los pocos centros metálicos que produce hidrocarburos como CH₄ y C₂H₄ de manera preferente. Otros catalizadores metálicos con resultados interesantes son Au y Ag, para la producción de CO, y Sn para la producción de formiato.^{7,10} Asimismo, se han utilizado algunos catalizadores homogéneos basados en complejos metálicos de especies como porfirinas o ftalocianinas, los cuales han resultado muy selectivos hacia la formación de CO, pero presentan problemas de solubilidad en medio acuoso y dificultad para su recuperación.¹³

Recientemente, el enfoque se ha dirigido al desarrollo de catalizadores heterogéneos, especialmente aquellos con sitios activos definidos de estructura similar a los catalizadores

moleculares. Este tipo de estructuras, mejor conocidas como *single-atom catalysts*,¹⁴ son muy útiles para entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso catalítico, y entonces poder modular las propiedades de los sitios catalíticos para optimizar su desempeño.

Existen varios tipos de catalizadores que pueden clasificarse como *single-atom catalysts*. Unos son los materiales de carbono dopados con nitrógeno y metales de transición,¹⁵ los cuales poseen varias clases de sitios activos estructuralmente distintos entre sí que pueden caracterizarse, pero es difícil determinar cuáles son los más importantes.¹⁶ También es posible obtener catalizadores heterogéneos con sitios activos bien definidos al inmovilizar catalizadores moleculares sobre algún sustrato, sin embargo, comúnmente sólo se logra incorporar pocos sitios activos.¹⁷ Otra opción que ha generado un gran interés recientemente para obtener esta clase de catalizadores heterogéneos son los MOFs.

1.4 MOFs (Metal Organic Frameworks)

Los MOFs (Metal Organic Frameworks) son sólidos cristalinos porosos, compuestos por moléculas orgánicas y clústeres inorgánicos. Estos materiales poseen propiedades muy interesantes, como una alta área superficial, una gran diversidad de morfologías y una distribución de tamaños de poro uniforme. Debido a estas propiedades excepcionales, se ha explorado el uso de los MOFs en muchas aplicaciones como captura y separación de gases, sensores, biomedicina y catálisis.¹⁸

Asimismo, estas estructuras resultan extremadamente modulables y versátiles, ya que al modificar los clústeres inorgánicos o cambiar las estructuras orgánicas que los componen se pueden obtener diversos tipos de MOFs con morfologías y propiedades diferentes. Estas características los hacen ideales para el desarrollo y la optimización de sitios catalíticos activos, ya que su versatilidad permite realizar ajustes finos en sus propiedades fisicoquímicas, y la estructura bien definida de los sitios activos los hace buenos candidatos para realizar estudios teórico-experimentales para encontrar relaciones estructura-actividad catalítica. Además, su porosidad facilita el transporte de masa de los reactivos dentro de su estructura y les confiere una alta área superficial, que permite la participación de un gran número de sitios activos en el proceso catalítico.¹⁹

Sin embargo, estos materiales aún presentan retos respecto a su uso como electrocatalizadores, tales como su baja conductividad eléctrica e inestabilidad bajo ciertas condiciones. La baja conductividad eléctrica en los MOFs reduce la cantidad de sitios activos

disponibles para llevar a cabo la catálisis, por lo cual la reacción se llevaría a cabo sólo en los centros metálicos cercanos a la superficie del electrodo de trabajo. Se han propuesto algunas estrategias para crear MOFs con mejor conductividad eléctrica, como el dopaje de las redes con moléculas redox huésped o el diseño de MOFs que posean bandas de conducción para el transporte de carga.²⁰ Comúnmente, para aumentar la conductividad de los MOFs para aplicaciones en electroquímica se utilizan mezclas de MOFs con distintos tipos de materiales de carbono para crear compósitos conductores.²¹

Para hablar de la estabilidad de un MOF como catalizador en condiciones de electrólisis hay que considerar dos aspectos principales: la estabilidad estructural del MOF y la robustez de la unión entre el catalizador y la superficie del electrodo. La estabilidad estructural del MOF se puede ver afectada durante el proceso de electrocatálisis por varios factores, como la hidrólisis del MOF por interacciones con el medio de reacción, la delaminación del material por el proceso de transferencia de carga y reducción u oxidación irreversible de los centros activos.²² En medio acuoso, algunos MOFs son inestables a ciertos valores de pH: generalmente los MOFs construidos a partir de nodos de metales de valencia baja y ligantes de azolato son susceptibles a la hidrólisis en medio ácido, mientras que en medio básico se descomponen los MOFs compuestos por metales de valencia alta y ligantes de carboxilatos.²³ Esto es un problema especialmente significativo al considerar su uso en la electrorreducción de CO₂, ya que en medio acuoso esta reacción suele llevarse a cabo en disoluciones amortiguadas de carbonatos o fosfatos, los cuales pueden competir con los enlaces de coordinación metal-carboxilato que sostienen la red. Es posible llevar a cabo la reducción del CO₂ en electrolitos no acuosos como el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo o DMF. Estos medios tienen la ventaja de que presentan una mayor solubilidad de CO₂. Sin embargo, para procesos a gran escala es deseable desarrollar sistemas estables en medio acuoso.

1.4.1 Técnicas de caracterización de MOFs (PXRD, UV-Vis, SEM)

Las técnicas de caracterización básicas utilizadas en el estudio de los MOFs son la difracción de rayos X de polvos, para corroborar su cristalinidad; el análisis BET de adsorción/desorción de N₂, para confirmar la porosidad del material y poder calcular un tamaño de poro aparente, y la microscopía electrónica para observar la morfología y el tamaño de partícula. Esto se puede complementar con técnicas como espectroscopía de UV-Vis para los MOFs con ligantes con propiedades ópticas, análisis termogravimétrico para medir la estabilidad térmica del material, espectroscopía de infrarrojo para observar cambios en los modos de vibración de las

moléculas del ligante y una gran variedad de técnicas adicionales, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Técnicas de caracterización empleadas en el estudio de MOFs

Propiedad observable	Técnica(s) de medición
Cristalinidad	Difracción de rayos X (polvo y monocristal)
Morfología	Microscopía electrónica (de barrido y de transmisión)
Topografía superficial	Microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)
Absorción óptica	Espectroscopía de UV-Vis
Área superficial y porosidad	Análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller)
Estabilidad térmica	Análisis termogravimétrico (TGA)
Composición química	Análisis elemental, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía Raman, espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopías de rayos X (XAS, EXAFS, XANES, NEXAFS), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

1.4.1.1 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

En la difracción de rayos X de polvo se obtiene el patrón de difracción resultante al hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra policristalina. El patrón de difracción obtenido depende de los planos cristalográficos presentes en la estructura cristalina del material, los cuales definen direcciones y distancias en el cristal. La difracción ocurre cuando los átomos ordenados periódicamente dispersan la radiación de manera coherente, produciendo interferencia constructiva en ángulos de incidencia específicos. Para planos cristalográficos paralelos, con una distancia d_{hkl} entre ellos, esta interferencia constructiva sólo ocurre cuando se satisface la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalográficos y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión.

La difracción asociada a cada uno de los planos cristalográficos presentes en una muestra produce el patrón de difracción, el cual contiene información sobre su arreglo cristalino. Además, utilizando la información de los patrones de difracción, también es posible calcular características como el tamaño de la cristalita y la cantidad de defectos cristalinos en la muestra.²⁴

1.4.1.1.1 Difracción de rayos X de polvos de haz rasante (GI-PXRD)

Un caso particular de la PXRD es la difracción de rayos X de polvos de haz rasante (GI-PXRD, por sus siglas en inglés), la cual se utiliza para el estudio de superficies que contienen materiales cristalinos que están sobre un sustrato que no sea de interés. En la geometría Bragg-Brentano, la más ampliamente utilizada en la medición de difracción de rayos X, el haz de rayos X penetra profundamente en la muestra analizada, lo cual sería un problema al analizar películas finas depositadas sobre un sustrato, ya que las señales observadas estarían fuertemente dominadas por las señales del sustrato y las del material de interés serían de intensidad débil. Cuando se hace incidir el haz de rayos X en la muestra a un ángulo muy pequeño, entre 0.1° y 2° , se limita la penetración del haz en la muestra y se maximizan los picos de difracción generados por el material en la superficie. Esta configuración se denomina de haz rasante, y permite generar difractogramas de buena resolución para muestras depositadas como películas sobre un sustrato.²⁵

1.4.1.2 Microscopía electrónica (SEM y TEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales. Esta técnica utiliza un haz de electrones con energía definida para escanear la superficie de una muestra sólida. Al interactuar con la muestra, el haz de electrones incidentes genera varios tipos de electrones como electrones retrodispersados, electrones de Auger y electrones secundarios. Los electrones secundarios se producen por interacciones inelásticas entre el haz de electrones y la muestra, y se originan en su región superficial, por lo que en la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo son colectados en el detector y utilizados para examinar la topografía de la muestra. De esta manera se obtienen imágenes del material, donde se puede observar su morfología, además de obtener información sobre la distribución del tamaño de partícula y mezclas de fases. Debido a la naturaleza aislante de los MOFs, éstos pueden presentar un “efecto de carga” por la incidencia del haz de electrones. Los efectos de carga en las imágenes de SEM de MOFs dan lugar a áreas oscurecidas o áreas muy brillantes por una distorsión de los haces de electrones secundarios generados. Usualmente, para evitar este efecto se requiere depositar una capa de un material conductor como oro o platino en la superficie de la muestra de MOF o bajar el voltaje de aceleración del haz de electrones al tomar las imágenes.^{26, 27}

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se basa en la interacción entre un haz de electrones de alta energía (≥ 80 keV) y un material sólido. Los electrones transmitidos a través de la muestra se colectan y son utilizados para generar una

imagen que contiene información sobre la morfología y la estructura de la muestra analizada. TEM es la técnica más utilizada para observar estructuras locales no periódicas en materiales cristalinos, las cuales son invisibles en las técnicas de difracción de rayos X. Además, las imágenes obtenidas por TEM y TEM de alta resolución pueden utilizarse para determinar la estructura cristalina de MOFs nanocristalinos. Sin embargo, esta técnica no es utilizada rutinariamente en la caracterización de MOFs debido a que éstos son muy sensibles al tipo de irradiación de electrones utilizada en TEM, por lo que la mayoría de los MOFs se vuelven amorfos rápidamente en las condiciones estándar de medición en TEM. Para superar este obstáculo, se han desarrollado técnicas mejoradas de TEM con equipos más especializados, como la microscopía electrónica de transmisión de campo brillante (BFTEM) y la microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF-STEM).^{28, 29}

1.4.1.3 Espectroscopía de UV-Visible

La espectroscopía de UV-Vis se utiliza para obtener los espectros de absorción de una muestra sólida o en disolución, al irradiarlas con un intervalo de frecuencias de luz. La luz ultravioleta tiene una longitud de onda de 100-380 nm y la luz visible llega hasta los 800 nm de longitud de onda. En consecuencia, la mayoría de los espectrofotómetros tienen un intervalo de trabajo de longitud de onda de 200 a 800 nm. El principio fundamental de esta espectroscopía es la ley de Lambert-Beer, la cual establece que la absorbancia de una especie es directamente proporcional a su concentración, su coeficiente de absortividad molar y el tamaño del paso de luz. La absorbancia, a su vez, tiene una relación logarítmica con la transmitancia, que es el cociente de la intensidad de la radiación transmitida a través de una muestra entre la intensidad de la radiación incidente:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \epsilon lc \quad (7)$$

Donde A es la absorbancia medida, ϵ es el coeficiente de extinción molar en $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$, l es la longitud del paso óptico en cm y C es la concentración del analito en mol L^{-1} .

Los compuestos insaturados que pueden sufrir transiciones electrónicas cuya energía corresponde a las longitudes de onda de la radiación ultravioleta y visible, absorben la energía de la radiación de longitudes de onda específicas y poseen bandas de absorbancia características. Cambios en el ambiente químico de una molécula modifican su estructura electrónica y desplazan las longitudes de onda a las cuales presentan estas transiciones energéticas. Por lo tanto, la espectroscopía de UV-Vis es una técnica muy sensible para

determinar cambios en algunas moléculas. Por esta razón, se suele utilizar esta técnica para identificar cambios en la funcionalización de los componentes de las estructuras de los MOFs, cuando éstos poseen ligantes o nodos que son susceptibles de sufrir transiciones electrónicas características que puedan detectarse por medio de esta espectroscopía.³⁰

1.5 Conducción eléctrica en MOFs

Para la utilización de electrodos a base de MOFs en aplicaciones electroquímicas, es crucial que presenten un transporte de carga eficiente. Una conductividad eléctrica pobre reduce el número de sitios activos disponibles, ya que la reacción se llevaría a cabo sólo en los centros metálicos próximos a la superficie del electrodo, lo cual limitaría la máxima corriente catalítica posible. Adicionalmente, si la conducción eléctrica es deficiente, la reacción catalítica podría estar limitada por el transporte de carga y no por la cinética de la reacción. Como se mencionó previamente, la estrategia más común para mejorar la conductividad de los MOFs es utilizarlos en un compuesto hecho con una mezcla del MOF y alguna especie conductora como el carbón. A pesar de que esta estrategia usualmente da buenos resultados, utilizar un MOF con una alta conductividad eléctrica intrínseca es esencial para asegurar una buena respuesta eléctrica.

El transporte de carga en los MOFs es fundamentalmente diferente de lo observado en electrodos hechos de materiales más tradicionales como metales, carbono u óxidos metálicos. Aunque para algunos MOFs existe carga deslocalizada que permite el transporte a través de bandas de conducción, para la gran mayoría la transferencia de carga ocurre *via* un mecanismo de “saltos” de los electrones llamado *electron hopping* o salto redox. En los saltos redox los portadores de carga, que pueden ser electrones o huecos, se mueven entre centros redox vecinos.³¹ Este proceso va acompañado por la difusión de contraiones a través de la estructura del MOF para mantener la electroneutralidad. Por lo tanto, la transferencia de carga en los MOFs puede estudiarse como un fenómeno de difusión y es posible obtener el valor de su coeficiente de difusión (D_{hop}) con un análisis de Cottrell, junto con la distancia del salto (r).³² Estos datos pueden utilizarse para estimar la constante de intercambio de electrones (k) utilizando la siguiente ecuación:

$$k_{hop} = \frac{D_{hop}}{r^2} \quad (8)$$

Los coeficientes de difusión observados experimentalmente involucran tanto al coeficiente de difusión de los electrones de un centro redox al otro (D_e) como al coeficiente de difusión de los contraiones a través de la estructura del MOF (D).³³ El valor de D_e depende de la

concentración total del fragmento redox activo (C_p^0) y de la velocidad de transferencia de electrones (k_e), el cual asume la ocurrencia de reacciones homogéneas de auto-intercambio entre los vecinos más cercanos ($k_e=6k_{ex}$)³⁴, de acuerdo con:

$$D_e = \frac{k_e}{6} C_p^0 r^2 \quad (9)$$

Consistentemente, observaciones experimentales han demostrado que el centro metálico afecta la velocidad de transferencia de carga en los MOF, aumentando con la velocidad de auto-intercambio de su proceso redox.³³

La difusión de los contraiones también depende del tamaño y concentración de los iones en disolución, el tamaño de poro del MOF y su habilidad de formar pares iónicos. Como resultado, la elección del electrolito soporte puede tener un efecto significativo en la respuesta electroquímica de electrodos basados en MOF. Asimismo, la proporción entre el tamaño del contraión y los canales del MOF también debe considerarse al optimizar el transporte de carga. Los iones más voluminosos se difundirán más lentamente a través del MOF, especialmente si sus canales son estrechos. Ya que la difusión de los iones limita la velocidad global de transporte de carga, aumentar el tamaño de poro resulta en una constante de velocidad de transferencia, k_{hop} , mayor.³⁵ Sin embargo, un tamaño de poro demasiado grande podría tener un impacto negativo, ya que una distancia de salto muy larga limitaría la difusión de los electrones.

Esto ilustra la complejidad del mecanismo de carga en los MOFs, lo cual representa uno de los retos más grandes en su aplicación en electrocatálisis. Por lo tanto, se han utilizado diversas estrategias para aumentar la conductividad eléctrica de los MOFs. Una estrategia común es la introducción post-sintética de moléculas redox como huéspedes en las estructuras.³⁶ Estas moléculas huésped pueden formar caminos de transporte de carga a través de interacciones huésped-huésped o huésped-MOF. Desafortunadamente, este método puede resultar en el bloqueo de los poros y en una disminución del área superficial, las cuales son propiedades claves para la electrocatálisis.

Una alternativa más atractiva para superar las limitaciones del transporte de carga es el desarrollo de MOFs conductores con transporte por bandas de conducción. Esto puede lograrse teniendo deslocalización de carga en la estructura del MOF. En este sentido, el utilizar ligantes que contengan átomos de azufre o nitrógeno como bloques de construcción que se coordinen a los centros metálicos, puede mejorar el traslape de los orbitales del metal y el ligante y facilitar el transporte de carga.²⁰ Otro enfoque es el tener conjugación π para permitir

el movimiento de largo alcance de los acarreadores de carga a través del MOF, lo cual ha demostrado ser una forma efectiva de sintetizar MOFs conductores 2D.³⁷ La presencia de electrones π también promueve la conducción electrónica por interacciones π - π . Aunque el apilamiento π de los ligantes del MOF ha resultado en MOFs altamente conductores, estas interacciones pueden resultar en interpenetración o en una estructura no porosa, lo cual reduce el área superficial disponible para realizar la electrocatálisis.

Para el caso de la reacción de reducción electroquímica de CO_2 , se han probado MOFs conductores basados en ftalocianinas en trabajos como los de Yi *et al.* y Meng *et al.*^{38, 39} Como se discutirá más adelante, estos dos estudios reportan corrientes catalíticas mayores comparadas con las obtenidas con otros electrocatalizadores basados en MOFs, y eficiencias farádicas altas hacia la formación selectiva de CO.

A pesar de estos prometedores resultados iniciales obtenidos de las pruebas utilizando MOFs conductores como electrocatalizadores, el número de MOFs conductores reportados es aún limitado, lo cual reduce las oportunidades de realizar la optimización de los catalizadores. Por lo tanto, el desarrollo de más MOFs conductores con nuevos ligantes y nuevas topologías es necesario para establecer correlaciones de estructura-actividad que serán necesarias para la optimización catalítica.

1.6 Preparación de electrodos de MOF

Como ya se mencionó, una parte crucial de la estabilidad de un electrocatalizador de MOF tiene que ver con la solidez de la unión entre el material y el sustrato del electrodo. Esta unión, además, impacta en otros aspectos del catalizador como el grosor y la morfología de la película depositada sobre el electrodo, que a su vez tienen efecto sobre la estabilidad a largo plazo del catalizador.

En esencia, el proceso de preparación de electrodos con catalizadores de MOF es similar en todas sus posibles aplicaciones. El MOF se dispersa sobre un sustrato conductor, y la unión entre ambos materiales se puede lograr a través de interacciones físicas o enlaces químicos (covalentes o de coordinación). Existen diversos enfoques para lograr esto, cada uno con sus ventajas y desventajas.

1.6.1 *Drop-casting*

El método más común utilizado para preparar electrodos de trabajo con MOFs es el *drop-casting* (depósito por gota). Éste consiste en preparar suspensiones del MOF, comúnmente llamadas tintas, y después aplicarlas gota a gota sobre un sustrato, donde se evapora el disolvente y queda una película del catalizador sobre él.

La preparación de tintas es un proceso muy versátil, en el cual se pueden utilizar una gran variedad de disolventes o mezclas de disolventes, diferentes proporciones de MOF y se pueden añadir materiales conductores como carbón para aumentar la conductividad del material depositado. Además, se añade un agente vinculante, como el Nafion®, el cual es un ionómero que ayuda a que las cristalitas de MOF queden fijas sobre la superficie del electrodo. El Nafion® es ampliamente usado como agente vinculante en la preparación de tintas de catalizadores para la RRCO₂ por su excelente conductividad iónica de protones, los cuales son necesarios para que la RRCO₂ se lleve a cabo. La suspensión resultante se vierte gota a gota sobre la superficie de un material conductor, como carbón vítreo, vidrio conductor (como FTO o ITO) o papel carbón, donde posteriormente se seca y se forma una película de apariencia uniforme sobre él. Las tintas también pueden utilizarse para crear electrodos de difusión de gas (GDE, por sus siglas en inglés), donde se dispersan sobre una pieza de papel carbón con un aerógrafo.

Si bien el método de *drop-casting* es sencillo y versátil, también tiene algunos inconvenientes. Al utilizar este método, es difícil controlar el grosor y morfología de las películas de catalizador resultantes, además de que el transporte de carga entre el electrodo y el MOF puede resultar ineficiente. Algunos trabajos también han demostrado que las películas de MOF obtenidas por *drop-casting* no tienen buena estabilidad a largo plazo, por lo cual estos electrodos no podrían utilizarse por varios ciclos o un periodo de tiempo largo.⁴⁰

Asimismo, es importante tener en cuenta que mientras los agentes poliméricos como el Nafion® tienen efectos benéficos sobre la unión MOF-electrodo, éstos también pueden provocar un aumento en la resistencia del electrodo, limitar el transporte de masa o bloquear los poros o sitios activos del MOF.⁴¹ Por lo tanto, se han desarrollado otros métodos de construcción de electrodos de MOF que no requieran de este tipo de especies para mantener la unión catalizador-sustrato.

1.6.2 Crecimiento directo

Una alternativa que presenta muchas ventajas es el crecimiento directo del MOF sobre un sustrato, ya que así el MOF está unido mediante un enlace covalente a la superficie, además de que se tiene control sobre el grosor de la película resultante. Estas características llevan a una mejora en el proceso de transporte de carga, en la estabilidad y en la eficiencia en masa del catalizador.

La forma más sencilla de realizar una síntesis por crecimiento directo es llevar a cabo la síntesis solvotermal con una pieza de sustrato sumergida en la mezcla de síntesis. Los sustratos más comunes para realizar este tipo de síntesis son las espumas de metal, el vidrio FTO, el papel carbón y el carbón vítreo. Para que esta síntesis sea efectiva, es necesario tener un punto de nucleación en la superficie sobre el cual pueda comenzar el crecimiento del MOF. En el vidrio FTO, los óxidos metálicos en la superficie funcionan como sitios de nucleación⁴², mientras que la superficie de los sustratos de carbono muchas veces se modifica para incorporar grupos funcionales como ácidos carboxílicos, los cuales pueden formar enlaces de coordinación con los elementos que componen el MOF. Además, es posible modificar la superficie del sustrato para conferir una orientación preferencial al crecimiento de los MOFs, depositando especies como hidróxidos dobles laminares (LDHs), alúmina o metales previo a la síntesis sobre ellos.⁴³⁻⁴⁵

1.6.3 Crecimiento epitaxial en fase líquida (LPE)

El crecimiento epitaxial en fase líquida (LPE, por sus siglas en inglés) es una técnica particular de crecimiento directo, con la cual es posible obtener SURMOFs (Surface-grafted MOFs), los cuales son películas delgadas de MOFs altamente orientadas y homogéneas sintetizadas directamente sobre un sustrato. Este método ofrece ventajas como control sobre la orientación y grosor de la película y una unión fuerte con la superficie del electrodo.⁴⁶

Para utilizar un sustrato en una síntesis de LPE, es necesario crecer una monocapa autoensamblada (SAM, por sus siglas en inglés) en su superficie previo a la síntesis del MOF. Estas monocapas suelen construirse con moléculas orgánicas con grupos carboxilato o piridinio libres que puedan servir como puntos de nucleación.⁴⁷ Esto crea una capa aislante entre la superficie del electrodo y el MOF, lo cual puede aumentar la resistencia interna del electrodo y obstaculizar el transporte de carga. A pesar de esta desventaja, esta técnica es muy poderosa para controlar la morfología y composición del SURMOF resultante, ya que los grupos funcionales en la monocapa pueden inducir una orientación preferencial del

crecimiento cristalino e incluso asistir procesos de depósito selectivo al inhibir o promover el crecimiento en sustratos funcionalizados con distintos patrones químicos.⁴⁸

El proceso básico de este método consiste en que el sustrato con la SAM ya depositada se sumerge de manera secuencial en distintas disoluciones de los precursores del MOF utilizando un sistema de bombeo automático, de forma que se construya capa a capa la película del MOF. Mediante este proceso se pueden obtener SURMOFs con las mismas características del MOF en sólido, pero también algunos polimorfos que no son accesibles a través de una síntesis solvotermal convencional.⁴⁹

Los SURMOFs obtenidos mediante LPE tienen varias características que los hacen candidatos interesantes para estudios electrocatalíticos, ya que su estructura bien definida y altamente orientada podría ayudar a establecer relaciones entre la morfología del material y su desempeño catalítico, estudiar el transporte de masa y de carga en películas de MOF de diferentes grosores y para evaluar las propiedades catalíticas de diferentes facetas cristalinas.

1.6.4 Métodos electroquímicos

Los dos métodos electroquímicos más comunes para la construcción de electrodos a base de MOFs son la síntesis electroquímica y el depósito electroforético de algún material previamente sintetizado. Las principales ventajas que ofrecen estos métodos sobre el depósito de tintas es la eliminación de la necesidad de un agente vinculante y un mejor control del grosor de la película resultante.

Para el depósito por electroforesis, se debe preparar una celda electroquímica con una disolución de electrolito soporte que contenga una muestra de MOF sólido previamente sintetizado suspendido en ella. El ánodo y el cátodo son dos piezas del mismo sustrato elegido para hacer el depósito. Se aplica un potencial, que suele ser alto, por un tiempo determinado (típicamente 50-100 V por 1 a 3 horas). Típicamente, los MOFs presentan defectos estructurales por la pérdida de algunos nodos o ligantes, lo que les confiere una carga parcial en su superficie que generalmente es negativa. Esta carga parcial dirige el proceso de electroforesis, que resulta en películas de MOF fuertemente unidas a la superficie del ánodo, lo cual mejora el contacto eléctrico con la superficie.⁵⁰

La síntesis electroquímica directa es una alternativa prometedora, la cual se ha llevado a cabo directamente sobre espumas metálicas. Ésta es una manera accesible de obtener películas delgadas de MOF, fuertemente unidas a una superficie metálica sin la necesidad de un agente

vinculante, lo cual les da una conductividad y estabilidad superior. Sin embargo, al utilizar un electrodo de este tipo se debe asegurar que cualquier actividad catalítica observada se deba al MOF y no al sustrato metálico. Una celda electroquímica para síntesis consiste en dos piezas del sustrato como ánodo y cátodo, sumergidos en una disolución que contiene todos los precursores para la síntesis del MOF y el electrolito soporte. La diferencia de potencial aplicada y el tiempo de síntesis son mucho menores comparados con el depósito electroforético, del orden de 1 a 10 V por algunos segundos.⁵¹

1.7 Ejemplos de MOFs como electrocatalizadores para la reacción de reducción de CO₂

Los primeros reportes acerca de la utilización de MOFs como catalizadores en la reacción de reducción electroquímica de CO₂ (RRCO₂) surgieron en el 2012, con un MOF compuesto por cobre y ácido rubeánico.⁵² Desde entonces, una gran variedad de MOFs constituidos de diversos nodos metálicos y componentes orgánicos se han probado como catalizadores para este proceso. Aunque algunos de ellos han mostrado buena actividad, selectividad y estabilidad, se observa una tendencia general hacia productos de un solo átomo de carbón como CO, contra especies más valiosas de dos carbonos como etileno o etanol.⁵³ A continuación, se enlistarán ejemplos representativos de MOFs utilizados como electrocatalizadores en la RRCO₂, agrupados de acuerdo con la naturaleza de los ligantes que los componen, y se mostrarán detalles de los resultados catalíticos obtenidos: potencial de trabajo, productos principales de la reacción y la eficiencia farádica (EF) máxima obtenida.

1.7.1 MOFs construídos con moléculas aromáticas

El ácido trimésico (ácido 1,3,5-bencentricarboxílico, BTC) es un bloque de construcción aromático clásico utilizado en la síntesis de MOFs de diferentes morfologías, como la familia HKUST-1. Como se puede observar en los ejemplos presentados en la Tabla 2, a pesar de estar compuestos con la misma molécula orgánica, factores como el centro metálico, la morfología, la preparación del electrodo y el electrolito soporte utilizado tienen una gran influencia en el desempeño catalítico de los MOFs preparados con BTC. Asimismo, se ha demostrado que este tipo de MOFs puede generar una amplia variedad de productos durante la RRCO₂, incluyendo CO, formiato, metano y alcoholes. Desafortunadamente, no ha habido un esfuerzo extensivo para observar alguna tendencia en su desempeño electrocatalítico, lo

cual es necesario para entender la influencia que cada uno de los factores mencionados tiene en el proceso catalítico.

Tabla 2: MOFs constituidos por moléculas aromáticas como ligantes orgánicos probados como electrocatalizadores para la RRCO₂.

Centro metálico	MOF	Electrolito	Potencial	Producto principal	EF máx. (%)	Ref.
Re	ReL(CO) ₃ Cl (L=ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico) (SURMOF)	0.1 M TBAH (CH ₃ CN)	-1.6 V (vs ENH)	CO	93	46
Cu	Cu ₃ (BTC) ₂	0.01 M TBABF ₄ (DMF)	-2.5 V (vs Ag ⁺ /Ag)	H ₂ C ₂ O ₄	51	54
In	MFM-300(In)	0.5 M EmimBF ₄ (CH ₃ CN)	-2.15 V (vs Ag ⁺ /Ag)	HCOOH	99	55
Zn	ZnBTC-MOF	BmimBF ₄	-2.2 V (vs Ag ⁺ /Ag)	CH ₄	80	50
Cu	(Cu)HKUST-1	0.5 M KHCO ₃	-0.9 V (vs ERH)	MeOH	15	56
Cu + Ru	(Cu,Ru)HKUST-1	0.5 M KHCO ₃	-1.1 V (vs Ag ⁺ /Ag)	MeOH, EtOH	47	57
Zn	Zn-MOF-74	0.5 M KHCO ₃	-0.91 V (vs ERH)	CO (H ₂)	15	58

1.7.2 MOFs tipo ZIF

Los ZIF son un tipo de MOFs con topología de zeolita construidos con ligantes de imidazolatos e iones metálicos, los cuales tienen buena estabilidad en medio acuoso que los hace atractivos como electrocatalizadores para la RRCO₂. Además, estudios previos han demostrado que especies como el ZIF-8 poseen una alta capacidad de adsorción de CO₂. El centro metálico más comúnmente utilizado en la síntesis de esta clase de MOFs es el Zn²⁺, que se ha demostrado que produce CO de manera selectiva, como se puede ver en la tabla 3.

Tabla 3: Sistemas de MOFs tipo ZIF probados como electrocatalizadores para la RRCO₂.

Centro metálico	MOF	Electrolito	Potencial	Producto principal	EF máx. (%)	Ref.
Zn	ZIF-8-phen	0.1 M KHCO ₃	-1.1 V (vs ERH)	CO	90	59
Ni	Ni(Im) ₂ ZIF	0.5 M KHCO ₃	-0.85 V (vs ERH)	CO	79	60
Zn	ZIF-8 ZIF-7	0.25 M K ₂ SO ₄	-1.1 V (vs ERH)	CO	81 24	61
Zn	ZIF-8	0.5 M NaCl	-1.8 V (vs ESC)	CO	66	62

1.7.3 MOFs contruidos con ftalocianinas

El uso de ftalocianinas como bloques de construcción en la síntesis de MOFs es una de las estrategias más novedosas y prometedoras en la búsqueda de sistemas de MOFs que sean electrocatalizadores eficientes para la RRCO₂. Las ftalocianinas son moléculas que están estructuralmente relacionadas con las porfirinas, ya que también poseen un sistema extenso de electrones π deslocalizados que, junto con interacciones tipo d- π y π - π , ofrecen la posibilidad de superar el problema de la conductividad eléctrica baja en los MOF. Como se muestra en la tabla 4, el uso de MOFs con ftalocianinas ha resultado en una catálisis altamente selectiva en la formación de CO en electrolitos acuosos.

Tabla 4: MOFs contruidos con ftalocianinas como ligantes orgánicos probados como electrocatalizadores para la RRCO₂.

Centro metálico	MOF	Electrolito	Potencial	Producto principal	Máx. EF (%)	Ref.
Ni	NiPc-Ni(NH) ₄	0.5 M KHCO ₃	-0.7 V (vs ERH)	CO	96	63
Zn	PcCu-O ₈ -Zn	0.1 M KHCO ₃	-0.7 V (vs ERH)	CO	88	64
Co	CoPc-Cu-O	0.2 M KHCO ₃	-0.74 V (vs ERH)	CO	85	39
Ni	NiPc-NiO ₄	0.5 M KHCO ₃	-0.85 V (vs ERH)	CO	98.4	38

Co	MOF-1992	0.1 M KHCO ₃	-0.63 V (vs ERH)	CO	78	65
----	----------	----------------------------	---------------------	----	----	----

1.7.4 MOFs constituidos con porfirinas

Como se puede notar en la tabla 5, el ligante porfirínico más utilizado en la síntesis de MOFs es la meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina (TCPP-H₂), en la cual los grupos carboxilato unidos al anillo de la porfirina forman enlaces de coordinación con los nodos inorgánicos. Además, es posible coordinar iones metálicos a los átomos de nitrógeno del anillo central de la porfirina, donde éstos pueden actuar como sitios activos. Una característica relevante de los MOFs sintetizados con porfirinas es que algunos de ellos presentan polimorfismo, el cual es un fenómeno que se puede utilizar para establecer con más claridad la relación que tiene la morfología del MOF con su desempeño electrocatalítico.

Tabla 5. MOFs con porfirinas como ligantes orgánicos probados como catalizadores en la RRCO₂.

Centro metálico	MOF	Electrolito	Potencial	Producto principal	EF máx. (%)	Ref.
Co (Cu, Zn)	[Al ₂ (OH) ₂ TCPP-M']	0.5 M KHCO ₃	-0.7 V (vs ERH)	CO	76	45
Cu	Cu ₂ (CuTCPP) (nanoláminas)	0.5 M EmimBF ₄ (en CH ₃ CN)	-1.2 V (vs Ag ⁺ /Ag)	HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻	85	66
Fe	Fe-MOF-525	1 M TBAPF ₄ (en DMF)	-1.3 V (vs ENH)	CO	54	67
Fe	PCN-222(Fe)	0.5 M KHCO ₃	-0.6 V (vs ERH)	CO	91	68
Co	CoCp ₂ @PCN-222- Co	0.5 M KHCO ₃	-0.7 V (vs ERH)	CO	97	69

Resulta interesante comparar los trabajos de Hod *et al.* y Dong *et al.*, ya que los sistemas metalados con Fe que estudiaron, el Fe-MOF-525 y el PCN-222(Fe), respectivamente, tienen una relación de polimorfismo entre ellos. Hod *et al.* probaron películas de Fe-MOF-525 depositadas electroforéticamente como electrocatalizadores para la RRCO₂ en acetonitrilo, obteniendo una eficiencia farádica del 54 % en la formación de CO.⁶⁷ Por otro lado, Dong *et al.* obtuvieron el mismo producto principal de reacción utilizando el PCN-222(Fe), pero con una eficiencia farádica máxima del 91 % en una disolución acuosa 0.5 M de KHCO₃ a un menor

sobrepotencial.⁶⁸ El mejor desempeño de este sistema contra el de Fe-MOF-525 puede ser el resultado de un mejor transporte de masa a través de los canales del PCN-222, una mejor conductividad al tratarse de un compósito con carbón y una mayor disponibilidad de protones al trabajar en un medio acuoso. Es interesante que la selectividad hacia el proceso en competencia, la evolución de hidrógeno, se mantiene baja a pesar de trabajar en medio acuoso, lo cual demuestra que los sitios activos FeN₄ pueden ser muy selectivos hacia la formación de CO en las condiciones correctas.

El Co es un centro metálico que se utiliza en catalizadores basados en porfirinas para la reducción de CO₂ hacia CO, por lo cual no es sorprendente que se hayan reportado MOFs con porfirinas metaladas con Co con una alta eficiencia farádica hacia la formación de CO. Kornienko *et al.* estudiaron el efecto del centro metálico en una familia de M-TCPP MOFs. En su trabajo, se llevó a cabo la síntesis de un MOF 3D sobre un electrodo con un recubrimiento de alúmina utilizando las porfirinas metaladas. Se sintetizaron y probaron MOFs de Zn, Cu y Co, de los cuales sólo el MOF de Co mostró un buen desempeño electrocatalítico y estabilidad en electrólisis continua.⁴⁵ Más recientemente, Xin *et al.* reportaron una alta eficiencia farádica del 97 % hacia la formación de CO utilizando el MOF-545-Co dopado con cobaltoceno.⁶⁹

Otro centro metálico utilizado en catalizadores para la RRCO₂ es el Cu, por su notable actividad catalítica en su forma metálica. Sin embargo, en los catalizadores de MOFs con Cu es importante asegurar que el metal sea un sitio aislado y que no exista formación de nanopartículas. Desafortunadamente, esto fue lo que se observó en el trabajo de Wu *et al.*, quienes utilizaron el MOF 2D Cu₂(CuTCPP). En su estudio, se observó que el MOF como tal no era el catalizador, sino una especie de Cu generada *in situ* por el proceso de electrólisis, por lo cual se requería una electrólisis previa del catalizador para activarlo.⁶⁶ Esto resalta la importancia de la caracterización de un catalizador después de la reacción, ya que la estructura de los MOFs puede evolucionar significativamente bajo condiciones electroquímicas.

Mientras que los estudios de la actividad de los MOFs basados en piridinas hacia la RRCO₂ se ha concentrado en la porfirina TCPP, existen más tipos de sistemas de porfirinas metaladas que son catalizadores homogéneos eficientes. Se ha observado que cambiar los sustituyentes en los grupos fenilo de la porfirina altera la densidad electrónica del centro metálico, lo cual puede usarse para modular la eficiencia y selectividad de un catalizador homogéneo.⁷⁰ Un enfoque similar podría usarse en el estudio de los MOFs con actividad electrocatalítica para mejorar su desempeño, al incorporar diferentes grupos funcionales en el ligante porfirínico y

establecer relaciones entre las propiedades electrónicas del sustituyente y el desempeño electrocatalítico del sistema.

1.8 MOFs basados en nodos de Zr y la porfirina TCPP

Los primeros MOFs basados en nodos de Zr, UiO-66, UiO-67 y UiO-68, fueron reportados por Cavka *et al.* en el 2008.⁷¹ La estructura de estos MOFs contiene un nodo inorgánico basado en Zr(IV) octacoordinado, $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$. Este nodo es un octaedro formado por 6 átomos de Zr, cuyas caras triangulares están delimitadas por grupos μ_3 -O y μ_3 -OH alternados, y sus aristas se unen mediante puentes formados por los carboxilatos ($-CO_2$) de los ligantes que se coordinan al nodo. A pesar de que el nodo pierde sus grupos hidroxilo entre 250-300 °C para formar un nuevo nodo de fórmula $Zr_6O_6(CO_2)_{12}$, este cambio no tiene un impacto en la estructura global del MOF, lo cual explica la gran estabilidad térmica de esta clase de MOFs.

La clave de la estabilidad de los MOFs construidos con nodos de Zr es la gran afinidad que existe entre los cationes Zr^{4+} y los átomos de oxígeno de un carboxilato. Esta afinidad se puede explicar con la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, bajo la cual se considera al Zr^{4+} como un ácido duro por su alta densidad de carga y baja polarizabilidad y al carboxilato como una base dura, resultando en enlaces de coordinación fuertes entre ellos. En consecuencia, los Zr-MOF suelen ser estables en disolventes orgánicos y en medio acuoso, incluso en condiciones ácidas. Sin embargo, su estabilidad es menor en medio acuoso básico, lo cual se explica con la teoría de los orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés). Según los NBO, la carga de los átomos de oxígeno de un anión OH^- es mayor que la encontrada en el anión carboxilato (-1.403 vs -0.74, respectivamente), por lo que está más favorecida la formación de un enlace de coordinación entre el Zr^{4+} y un OH^- que con un carboxilato, lo que llevaría a la descomposición del MOF en medio básico. Además, aniones como el fluoruro, carbonato y fosfato, que también se clasifican como bases de Lewis duras, también son capaces de degradar los MOFs con nodos de Zr^{4+} .^{72, 73}

Por otro lado, la fuerza y estabilidad de los enlaces de coordinación Zr(IV)-O representan un problema en la síntesis de los MOFs, dado que esto vuelve más lentas las reacciones de intercambio cluster-ligante. Esto provoca que la corrección de defectos cristalinos sea desfavorable energéticamente, dando como resultado fases de baja cristalinidad. Por lo tanto, es necesario realizar síntesis moduladas en la preparación de este tipo de MOFs. La síntesis modulada se refiere a la regulación del equilibrio de coordinación al introducir moléculas, llamadas moduladores, con una funcionalidad química similar a la del ligante del MOF para

obstruir los enlaces de coordinación entre los nodos y el ligante. Esta reacción en competencia ayuda entonces a modular la velocidad de la nucleación y el crecimiento cristalino, lo cual lleva a un mejor control sobre características del material como el tamaño de partícula, morfología y cristalinidad.⁷⁴

La síntesis de MOFs utilizando el nodo de Zr(IV), $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ y el ligante tetratópico H_4 -TCPP (*meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina*) puede llevar a la obtención de varios polimorfos. Factores como el modulador empleado en la síntesis, así como la temperatura y tiempo de reacción son los que definen cuál será el MOF cuya formación estará favorecida. Hasta ahora, se han reportado 5 polimorfos posibles utilizando este nodo de Zr y porfirina: MOF-525, PCN-222, PCN-223, PCN-224 y PCN-225, mostrados en la figura 2. Al realizarse estudios de modulación de la temperatura de síntesis, los resultados sugieren que el MOF-525 y el PCN-224 existen como los productos cinéticos, y se puede obtener el producto termodinámico PCN-222 sólo al suministrar energía térmica adicional. Las topologías de estos MOFs difieren por el ángulo de torsión de los grupos carboxilato respecto del anillo central de la porfirina, y la topología csq del PCN-222 requiere el mayor ángulo de torsión.⁷⁵ El modulador empleado también juega un papel importante en la síntesis, ya que características como su *pKa* y estructura pueden favorecer ciertos polimorfos, induciendo incluso la obtención de fases puras. También se ha observado que la proporción entre la concentración de modulador y porfirina $[Mod^-]/[TCPP^{4-}]$ influye en las proporciones de polimorfos presentes en el producto de la síntesis.⁷⁶

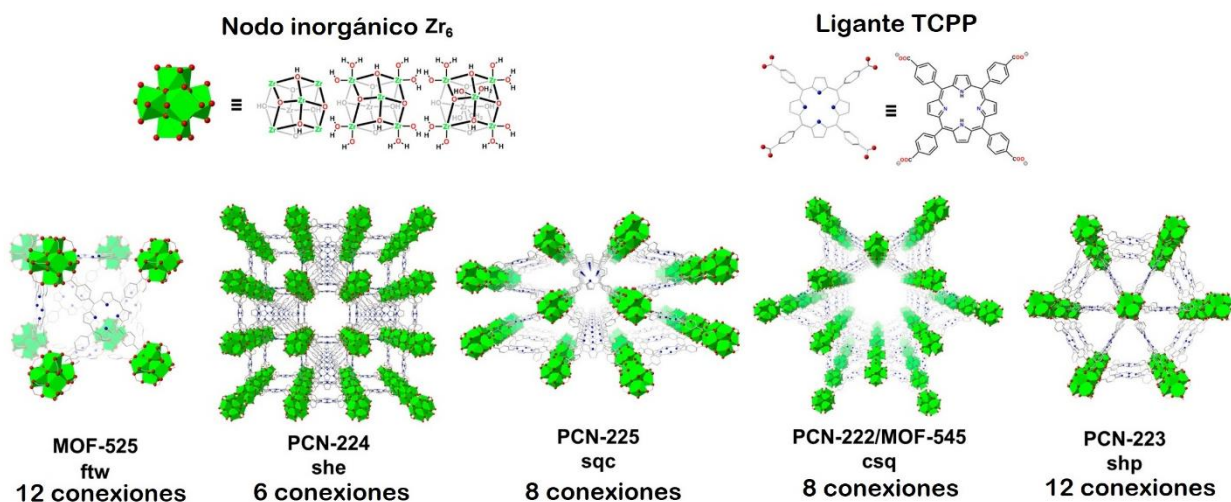


Figura 2. Estructuras de las 5 formas polimórficas de los MOFs basados en nodos de Zr₆ y TCPP, con su topología y conectividad de los nodos. Adaptado de la referencia 75.

1.9 MOF-525

El MOF-525 se reportó por primera vez en el trabajo de Morris et al.⁷⁷ Su fórmula mínima es $Zr_6(OH)_4O_4(TCPP-H_2)_3$. La estructura de este MOF presenta una topología **ftw** y pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Tanto el tamaño del ligante como la topología del MOF-525 previenen que haya interpenetración en la red, lo cual influye en la gran área superficial (BET) que presenta de $2\ 620\ m^2\ g^{-1}$. La estructura cúbica tiene un parámetro de celda $a=19.39\ \text{Å}$ y un tamaño de poro de $20\ \text{Å}$. Cada cubo está compuesto por 8 nodos de Zr(IV) compartidos en los vértices y seis porfirinas compartidas en las caras, donde cada molécula de porfirina une cuatro nodos de Zr(IV).

La presencia de la porfirina en este MOF lo hace aún más versátil, ya que estas unidades permiten la incorporación de centros metálicos adicionales en el MOF, los cuales se coordinan al anillo central de la porfirina. Se ha observado que la incorporación de centros metálicos activos en los MOF mejora sus propiedades catalíticas y de adsorción de gases, por lo que el MOF-525 metalado post-sintéticamente tiene potencial para diversas aplicaciones.

1.10 RRCO2 con el MOF-525

Basándose en la propiedad mencionada del MOF-525 de poder ser metalado post-sintéticamente para conferirle actividad catalítica, Hod et al. utilizaron el Fe-MOF-525 como catalizador para la reducción electroquímica de CO_2 .⁶⁷ El Fe es un centro metálico interesante para la electrocatalisis de la RRCO2, dado que se ha utilizado exitosamente para este propósito en catalizadores homogéneos y en materiales de carbono dopados con nitrógeno. Hod et al. utilizaron MOF-525 policristalino sintetizado vía solvotermal para realizar un depósito electroforético sobre vidrio FTO. El MOF se metaló con una disolución de $FeCl_3$ posterior al depósito sobre el sustrato del electrodo.

En primer lugar, se caracterizó electroquímicamente el Fe-MOF-525 en atmósfera de N_2 . Utilizaron una disolución 1 M de $TBAPF_6$ en acetonitrilo, que es una concentración alta de electrolito soporte que puede facilitar el mecanismo de salto redox.

En el voltamperograma obtenido (Figura 3a), se puede apreciar el comportamiento debido al transporte de carga vía salto redox. Se observan tres procesos cuasirreversibles: Fe(III/II) ($E \approx -0.32\ V$ vs ENH), Fe(II/I) ($E \approx -0.87\ V$ vs ENH) y Fe(I/0) ($E \approx -1.4\ V$ vs ENH). El ensanchamiento de los picos es una indicación de que existe una difusión lenta de los acarreadores de carga o de los contraiones necesarios a través de la estructura del MOF.

Al realizar la voltamperometría cíclica en presencia de CO₂, con y sin una fuente de protones, se observa claramente la aparición de corriente catalítica de reducción (Figura 3b). Por lo tanto, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado a -1.3 V vs ENH. Se puede observar en la figura 4, que se alcanza una eficiencia farádica máxima de 99 ± 3 % hacia la formación de una mezcla de CO y H₂. Como se mencionó previamente, esta mezcla podría utilizarse directamente en un proceso Fischer-Tropsch. La proporción CO:H₂ obtenida está claramente influenciada por la presencia de una especie donadora de protones como es el trifluoroetanol (TFE), la cual favorece la evolución de hidrógeno.

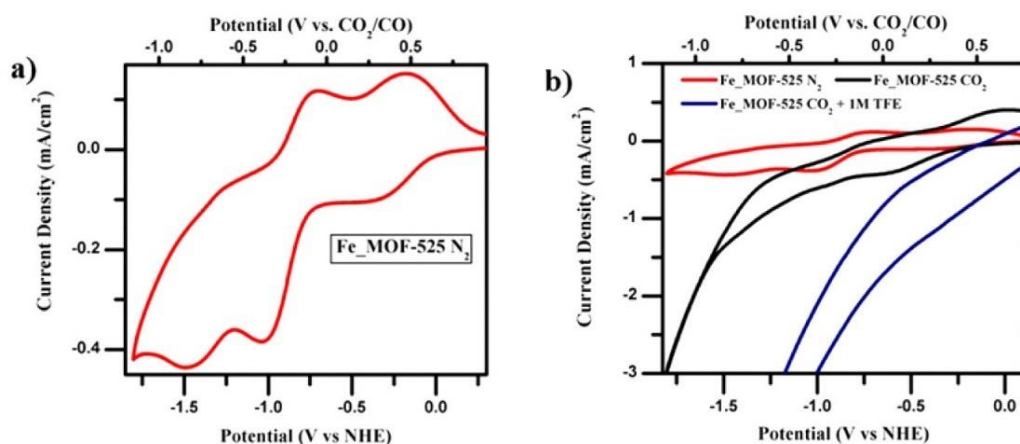


Figura 3. Voltamperometría cíclica del Fe-MOF-525 en una disolución 1 M de TBAPF₆ en acetonitrilo en atmósfera de N₂ (a) y su comparación con el comportamiento en atmósfera de CO₂ con y sin una fuente de protones (trifluoroetanol) (b). Reproducida con permiso de la ref. 67, copyright 2015 American Chemical Society*.

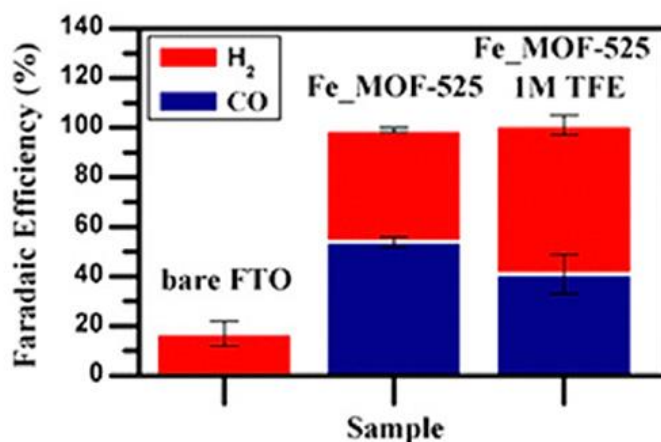


Figura 4. Eficiencia farádica del Fe-MOF-525 en condiciones de electrólisis a potencial controlado en una disolución 1 M de TBAPF₆ en acetonitrilo (4 h). Reproducida con permiso de la ref. 67, copyright 2015 American Chemical Society*.

* Permisos adicionales relacionados con este material deben solicitarse a la ACS.

Sin embargo, se observó una disminución continua de la corriente de reducción observada después de 30 min de electrólisis que se atribuyó a la degradación del catalizador. Como se discutió, a pesar de que este estudio demuestra el gran potencial que tienen esta clase de MOFs para ser utilizados como electrocatalizadores existe todavía la necesidad de optimizar estos sistemas, para lo cual es necesario explorar diversos tipos de MOFs, centros metálicos activos, morfologías, métodos de síntesis, etc.

1.11 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas permiten utilizar parámetros medibles como el potencial de electrodo, la corriente y la carga para determinar características de interés de una especie electroquímicamente activa.

La caracterización electroquímica de materiales con posibles aplicaciones en el campo de la energía, sensores y catálisis es muy importante, ya que esto permite entender los mecanismos de procesos relacionados con el transporte de carga y masa en su estructura.

1.11.1 Voltamperometría cíclica

Comúnmente, la voltamperometría cíclica es el primer análisis electroquímico que se realiza sobre un material, ya que permite observar rápidamente el comportamiento redox en un intervalo grande de potencial.

La voltamperometría cíclica consiste en ciclar el potencial de un electrodo y medir la corriente resultante como función del potencial. Este estudio generalmente se realiza en una celda electroquímica con tres electrodos: electrodo de referencia, de trabajo y auxiliar, sumergidos en una disolución con un electrolito soporte. El proceso de interés se lleva a cabo sobre el electrodo de trabajo, y sobre él se varía el potencial a lo largo del experimento. El potencial sobre el electrodo de trabajo se mide contra el potencial del electrodo de referencia, el cual tiene un potencial de equilibrio estable y bien definido. El electrodo auxiliar o contraelectrodo completa el circuito eléctrico de la celda, la corriente medida es el flujo de electrones entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. El área del electrodo auxiliar debe ser mayor a la del electrodo de trabajo para que la reacción que se lleva a cabo sobre él, que es la reacción contraria a la que sucede en el electrodo de trabajo, no limite la reacción electroquímica del electrodo de trabajo. Las mediciones se pueden realizar tanto en medio acuoso como orgánico, utilizando una variedad de electrolitos soporte.

Para realizar la voltamperometría cíclica se utiliza un potenciostato, el cual aplica una corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, ajustando esta corriente para mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, de acuerdo con el programa definido para el experimento. En este caso, el programa utilizado es un barrido de potencial con forma triangular, como se muestra en la figura 5, donde se va de un potencial inicial hacia un potencial final y de regreso con una velocidad de barrido determinada. El voltamperograma se obtiene midiendo y graficando la corriente en el electrodo de trabajo como una función del potencial aplicado. Los picos de corriente, anódicos o catódicos, que se observan en un voltamperograma se deben a los procesos de oxidación o reducción, respectivamente, que se dan sobre el electrodo.⁷⁸ La corriente catódica, por ejemplo, se da cuando el potencial aplicado en el electrodo de trabajo es lo suficientemente reductor (negativo) para reducir al analito, por lo cual la corriente de reducción aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo en el potencial de pico E_p , para luego disminuir por el consumo de la especie electroactiva. En el caso de materiales catalíticos inmovilizados sobre el electrodo de trabajo, los procesos redox observados se atribuyen a los sitios activos superficiales electroquímicamente activos o incluso al mismo sustrato del electrodo, lo que implica que están en contacto eléctrico con el sustrato del electrodo de trabajo y en contacto iónico con el electrolito soporte.

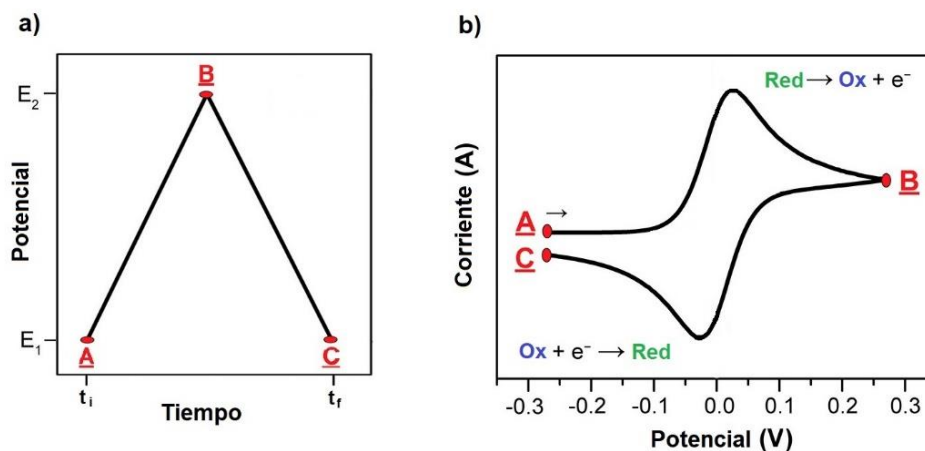


Figura 5. Barrido de potencial aplicado (a) para obtener un voltamperograma cíclico, suponiendo una sola especie electroactiva (b, convención IUPAC). Adaptado de la ref. 80.

Idealmente, las concentraciones de las formas oxidada y reducida de la especie redox sobre el electrodo de trabajo están en equilibrio termodinámico con la superficie del electrodo de acuerdo con la ecuación de Nernst. La ecuación 10 corresponde a la ecuación de Nernst expresada para un proceso de la forma: $\alpha Ox + ne^- \rightarrow \beta Red$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \quad (10)$$

donde E^0 es el potencial estándar de reducción del par (en V), R es la constante universal de los gases (en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T es la temperatura (en K), n el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday y a_{Ox} y a_{Red} las actividades de la especie oxidada y reducida, respectivamente (en mol/L). Sin embargo, los coeficientes de actividad necesarios para calcular la actividad de una especie suelen ser desconocidos y difíciles de obtener experimentalmente, por lo que para simplificar la ecuación 10, se puede utilizar el potencial estándar formal del par, $E^{0'}$:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}^\alpha}{\gamma_{Red}^\beta} \quad (11)$$

Donde γ_{Ox} y γ_{Red} son los coeficientes de actividad de la especie oxidada y reducida, respectivamente. Los potenciales estándar formales de un par pueden obtenerse midiendo el potencial en una celda, con condiciones específicas de pH y fuerza iónica, donde el cociente $[\text{Ox}]^\alpha/[\text{Red}]^\beta$ sea 1. De esta manera, la ecuación 10 se simplifica a la ecuación 12, que es la forma más reducida de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta} \quad (12)$$

La ecuación de Nernst es una ecuación termodinámica, por lo cual es válida sólo en sistemas en estado de equilibrio, también llamados reversibles o Nernstianos. En este tipo de reacciones, la cinética de la transferencia de carga es lo suficientemente rápida como para que siempre se conserve el equilibrio entre el potencial del electrodo y las concentraciones de las especies en el electrodo.⁷⁸

Si el proceso redox es química y electroquímicamente reversible, la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico (a 25 °C) será de 59/n mV. La reversibilidad química denota si el analito es estable al ser oxidado o reducido y si puede llevar a cabo el proceso inverso al cambiar el sentido del barrido de potencial. La reversibilidad electroquímica tiene que ver con la cinética de la transferencia electrónica entre el electrodo y el analito. En los electrocatalizadores heterogéneos no suele observarse una respuesta Nernstiana, debido a efectos cinéticos y de transporte de masa. La oxidación y reducción de los centros redox requieren flujo de electrones y de iones en el material, y ambos procesos pueden conferir características no ideales a los picos observados, tales como una mayor separación entre los

potenciales de pico, ensanchamiento de los picos y dependencia de su forma con la velocidad de barrido.

Adicionalmente, la corriente de pico y la velocidad de barrido están relacionadas. Un barrido más rápido disminuye el tamaño de la capa de difusión, lo cual lleva a observar valores de corriente más altos. La capa de difusión es la capa de electrolito en la región alrededor del electrodo donde el flujo por convección tiende a cero y existe un gradiente de concentración de los iones (ya sea del analito o del electrolito soporte) debido al flujo por difusión de las cargas inducido por el campo eléctrico.⁷⁹ Asimismo, la difusión de especies sin carga hacia el electrodo puede provocarse por un gradiente de concentración causado por el consumo de estas en algún proceso redox. Si el cambio en el potencial del electrodo de trabajo es lento, la capa de difusión aumenta su tamaño y el flujo de especies hacia el electrodo disminuye, por lo cual la corriente medida será menor.

Para proceso electroquímicamente reversibles, la relación corriente-velocidad de barrido se expresa en la ecuación de Randles-Ševčík:

$$j_p = 0.446nFC^0 \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (13)$$

donde j_p es la densidad de corriente de pico (en A/cm²), C^0 es la concentración del analito en el seno de la disolución (en mol/cm³), v es la velocidad de barrido (en V/s) y D es el coeficiente de difusión de la especie asociada al pico (en cm²/s). Cuando la especie redox está adsorbida en el electrodo, la ecuación que describe el comportamiento de la corriente de pico es:

$$j_p = \frac{n^2F^2}{4RT} v\Gamma^* \quad (14)$$

Donde Γ^* es la cobertura superficial electroquímicamente activa de la especie adsorbida.^{80, 81}

1.11.2 Cronoamperometría y cronopotenciometría

La cronoamperometría es una técnica donde se aplica un escalón de potencial al electrodo de trabajo, desde un potencial donde no existe corriente asociada a un proceso redox hasta un potencial E donde existe una reacción de transferencia de carga. El potencial E se mantiene constante a lo largo de todo el experimento, y se mide entonces la corriente asociada al proceso redox a través del tiempo. Cuando la reacción redox está limitada sólo por difusión, el comportamiento de la corriente como función del tiempo obedece a la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{nFAC^0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (15)$$

De este modo, la cronoamperometría puede utilizarse para determinar los coeficientes de difusión de la especie electroquímicamente activa.

Cuando existen especies electroactivas inmovilizadas sobre el electrodo de trabajo, pueden existir desviaciones de comportamiento de la ecuación de Cottrell debido a fenómenos como migración de las especies en la película del electrodo, y la resistencia y capacitancia del sistema.

La cronopotenciometría es una técnica donde se mide el potencial en el electrodo de trabajo como función del tiempo al aplicarle una corriente que se mantiene constante durante todo el experimento. El potencial del electrodo toma un valor en el cual el flujo de la especie electroactiva es capaz de sostener la corriente aplicada.⁸²

Los procesos de electrólisis a escalas mayores a las del laboratorio se realizan generalmente utilizando cronopotenciometría, debido a que el montaje requerido para un sistema de este tipo es relativamente sencillo y es posible alcanzar mayores velocidades de conversión del reactivo. La cronoamperometría requiere instrumentación más especializada, pero realizar una electrólisis a potencial constante mejora significativamente la selectividad del proceso.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Determinar cómo afecta el método de preparación de electrodos basados en Ni-MOF-525 a sus propiedades fisicoquímicas y su desempeño electrocatalítico hacia la RRCO₂, para establecer un método de preparación óptimo que asegure que los electrodos elaborados sean activos, selectivos y estables al ser utilizados como catalizadores en la reducción electroquímica de CO₂.

2.2 Objetivos particulares

- a. Sintetizar el MOF-525 y el SURMOF-525, así como sus formas metaladas con Ni: Ni-MOF-525 y Ni-SURMOF-525, y caracterizar su estructura y morfología por medio de PXRD, espectroscopía de UV-Vis y SEM.
- b. Optimizar las tintas basadas en Ni-MOF-525 a ser depositadas sobre carbón vítreo, con y sin la adición de Carbón Ketjen como aditivo conductor.
- c. Optimizar los parámetros de la síntesis del SURMOF-525 y el Ni-SURMOF-525.
- d. Caracterizar y comparar el comportamiento electroquímico de ambas clases de electrodos: los depositados con tintas de Ni-MOF-525 y los sintetizados por crecimiento directo de Ni-SURMOF-525, mediante voltamperometría cíclica en acetonitrilo en atmósfera de N₂.
- e. Determinar cuáles son los electrodos con el desempeño más prometedor hacia la RRCO₂, al obtener y comparar los perfiles electroquímicos de los mismos mediante voltamperometría cíclica en ausencia y presencia de CO₂.
- f. Hacer experimentos de electrólisis de CO₂ a potencial constante utilizando como catalizador los electrodos con mejor desempeño electrocatalítico, cuantificar los productos de la electrólisis y calcular las eficiencias farádicas obtenidas para cada producto.
- g. Establecer relaciones entre las propiedades fisicoquímicas de los electrodos a base de Ni-MOF-525 y Ni-SURMOF-525 y su desempeño electrocatalítico.

3. Procedimiento experimental

3.1 Reactivos utilizados

Reactivo	Especificaciones
ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O	Merck, EMSURE® ≥99.0 %
Ácido benzoico	Sigma-Aldrich, reactivo Ph.Eur., ≥99.9 %
N,N'-Dimetilformamida	Sigma-Aldrich, anhidro, 99.8 %
Meso-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina	Sigma-Aldrich, 75 %
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	Sigma-Aldrich, BioReagent®
Metanol	Sigma-Aldrich, para HPLC, ≥99.9 %
Papel carbón	AvCarb MGL370
Ácido p-aminobenzoico	Sigma-Aldrich, ReagentPlus®, 99 %
NaNO ₂	Sigma-Aldrich, ReagentPlus®, ≥99.0 %
HCl	Sigma-Aldrich, reactivo ACS, 37 %
KOH	Sigma-Aldrich, 99.99 %
Acetonitrilo	Merck, para LC-MS, ≥99.97 %
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	Sigma-Aldrich, para análisis electroquímico, ≥99.0 %
2-Propanol	Sigma-Aldrich, BioReagent, ≥99.5 %
Nafion® 117	Sigma-Aldrich, disolución al 5 %
N ₂	Infra, ultra alta pureza
CO ₂	Infra, grado investigación

3.2 Síntesis del MOF-525

Para la síntesis del MOF-525, se utilizó una versión modificada del método empleado por Hod *et al.*⁶⁷ En nuestra metodología, se pesan 105 mg de ZrOCl₂ · 8 H₂O (0.30 mmol) y 2.7 g (22 mmol) de ácido benzoico, los cuales se colocan en un vial de vidrio Pyrex® de 10 mL. Se añaden 8 mL de DMF al vial y se disuelven los sólidos colocando los viales en un baño ultrasónico durante 10 min. La disolución incolora se incuba ya sea en un horno isotérmico o en un baño de aceite a 80 °C durante 2 h y, pasado este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden a la disolución 47 mg de meso-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina (H₄TCPP-H₂, 0.06 mmol) y el vial se coloca en el baño ultrasónico durante 20 min. La mezcla de reacción se calienta en un horno isotérmico o en un baño de aceite a 70

°C durante 48 h. Pasado el tiempo de reacción, el sólido púrpura obtenido se filtra con un filtro de membrana y se le realizan 3 lavados con 20 mL de DMF. Para realizar la activación del MOF sintetizado, el sólido lavado se suspende en acetona y se deja en acetona durante 2 días, intercambiando el disolvente por disolvente fresco por lo menos cada 24 h, esto para asegurar el desplazamiento completo del DMF residual en los poros del MOF y que éste sea reemplazado por acetona. Finalmente, se remueve el sobrenadante de acetona y el MOF en polvo se activa utilizando calentamiento (80 °C) y vacío por 12 h. Utilizando este método de síntesis, se obtuvo un rendimiento promedio del 45 % de MOF ya activado.

3.3 Metalación del MOF-525

La metalación del MOF se realizó de manera post-sintética adaptando el método reportado por Morris *et al.*⁷⁷ Para este proceso, se utilizó como fuente de iones metálicos al $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Se pesan 0.62 mmol de la sal correspondiente y se disuelven en 10 mL de DMF. A la disolución de sal metálica se le añaden 50 mg del MOF-525 previamente activado, y la suspensión resultante se calienta a 100 °C durante 48 h en un baño de aceite mineral. Terminado el calentamiento, el MOF metalado se filtra utilizando un filtro de membrana y se le realiza un lavado con 20 mL de DMF y un lavado con 20 mL de metanol. Posteriormente, para el proceso de activación del MOF metalado, el sólido se suspende en metanol y se mantiene en el disolvente durante 48 h, intercambiándolo constantemente por metanol fresco. Pasado este tiempo, el MOF metalado se activa nuevamente utilizando calentamiento (80 °C) y vacío por 12 h.

3.4 Síntesis de SURMOF-525 (crecimiento directo en papel carbón funcionalizado)

3.4.1 Funcionalización de papel carbón con el radical 4-carboxifenilo

La funcionalización del papel carbón se realiza mediante la diazotización del ácido *p*-aminobenzoico y su posterior reacción electroquímica en presencia del papel carbón. Para el primer paso, la reacción de diazotización, se sigue una versión modificada⁸³ del procedimiento descrito por Balakrishnan *et al.* y Saby *et al.*^{84, 85}, en el cual se pesan 1.39 g (10 mmol) de ácido *p*-aminobenzoico que es disuelto por calentamiento en 3 mL de HCl 12 M y 14 mL de agua MilliQ®. Esta disolución se deja enfriar a temperatura ambiente, punto en el cual se observa la recristalización del ácido, y después se coloca en baño de hielo para enfriarla a 0 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añade lentamente una disolución con 0.752 g (10.9 mmol)

de NaNO_2 en 4 mL de agua MilliQ®. Al terminar la adición, el precipitado desaparece y la disolución se torna de color amarillo claro. Se deja proceder la reacción por 15 minutos, tras lo cual la mezcla de reacción se transfiere a una celda electroquímica limpia.

En el segundo paso del proceso, se realiza la funcionalización del papel carbón por vía electroquímica. Para ello se utiliza una pieza de papel carbón de 3 cm x 1 cm, la cual se limpia previamente colocándola en agua MilliQ® en el baño ultrasónico por 10 min. Se deja un área expuesta de 2 cm² de papel (1 cm² en cada cara expuesta del papel) como electrodo de trabajo y, en la celda electroquímica, se utiliza además una malla de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia comercial de Ag/AgCl ALS RE-1B. La disolución en la celda electroquímica se satura con N_2 por 5 minutos utilizando un burbujeador de vidrio. Después de esto se realiza la voltamperometría cíclica, ciclando 3 veces de 1.0 V a -1.0 V vs Ag/AgCl a 100 mV/s. En esta reacción electroquímica se forma el radical 4-carboxifenilo, el cual reacciona con la superficie de papel carbón y genera una superficie funcionalizada vía enlaces covalentes, como se muestra en la figura 6. Una vez que se ha funcionalizado el electrodo, éste se retira de la celda electroquímica, se enjuaga con agua destilada y se seca bajo flujo de N_2 .

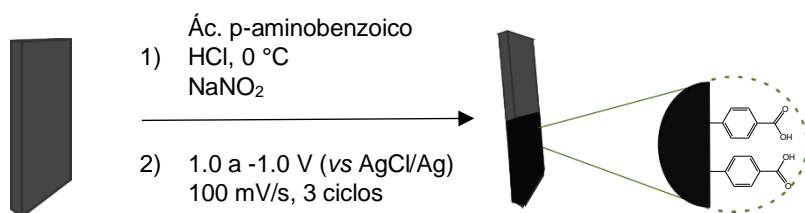


Figura 6. Reacción de funcionalización de la superficie del papel carbón utilizando el radical 4-carboxifenilo.

3.4.2 Síntesis de SURMOF-525

Para la síntesis del MOF sobre el papel carbón (SURMOF 525), se utiliza la misma disolución de síntesis empleada en la síntesis del MOF-525 en polvo, cuya preparación se ha descrito en la sección anterior. Los 8 mL de mezcla de reacción se dividen en dos partes iguales, en dos viales Pyrex® de 10 mL. En los viales se introducen las piezas de papel carbón de forma inclinada, con la superficie funcionalizada inmersa en la disolución. Los viales de reacción se colocan en un horno isotérmico a 70 °C durante 30 o 48 h. Tras este tiempo, se retiran los viales del horno y se extrae el papel carbón, que tiene el crecimiento del SURMOF-525 en su parte inferior, y se enjuaga con 20 mL de DMF, para retirar el exceso de reactivos, y 20 mL de

metanol. Las placas de papel carbón se mantienen en metanol durante 48 h para el proceso de activación, intercambiando continuamente el disolvente por metanol fresco, y finalmente el SURMOF se activa utilizando calentamiento (80 °C) y vacío por 12 h.

3.4.3 Metalación del SURMOF-525

Se pesan 1×10^{-4} mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (23.8 mg) y se disuelven en 10 mL de DMF en un vial de vidrio Pyrex® de 10 mL. Se introduce la placa de papel carbón con el lado del crecimiento del SURMOF-525 sumergida en la disolución de la sal metálica, y el vial se coloca en el horno isotérmico a 85 °C por 48 h. Terminada la reacción, se retira el papel carbón del vial y se lava con 20 mL de DMF, para retirar el exceso de la sal metálica, y se almacena en DMF durante 24 h. Posteriormente, se intercambia el DMF con metanol y las placas de papel carbón se dejan en metanol por 48 h, reemplazando constantemente el disolvente por metanol fresco. Finalmente, el SURMOF metalado se activa utilizando calentamiento (80 °C) y vacío por 12 h.

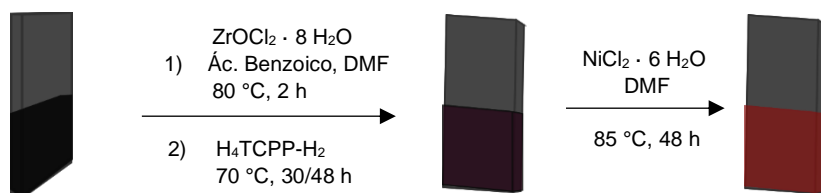


Figura 7. Ejemplo de la síntesis de un electrodo de Ni-SURMOF-525 utilizando el papel carbón funcionalizado como sustrato.

3.5 Caracterización de los materiales

3.5.1 Espectroscopía de UV-Visible

Los estudios de espectroscopía de UV-Vis se realizaron en un equipo Agilent 8453 acoplado al software UV-Visible ChemStation. El procedimiento general de preparación de las muestras consiste en la digestión en medio básico del MOF y la posterior dilución de la disolución obtenida de acuerdo con el contenido de porfirina esperado. La digestión del MOF se lleva a cabo colocando en un tubo de ensayo 1 mg de MOF en polvo o una placa de SURMOF y añadiendo 1 mL de una disolución 1 M de KOH. Los tubos se colocan en el baño ultrasónico por 5 minutos. La disolución obtenida se diluye con agua MilliQ® previo a su medición en el espectrofotómetro. Generalmente, para los MOF en polvo se toman 45 μL de la disolución de digestión y se llevan a 4 mL con agua MilliQ®. Para las placas de SURMOF, se toman 10 μL

de la disolución de digestión del SURMOF y se llevan a 4 mL totales con agua MilliQ[®]. Sin embargo, en este caso puede haber una variación del factor de dilución necesario para obtener buenos espectros, lo cual está asociado a las fluctuaciones de la cantidad de MOF crecido en cada placa de papel carbón, que a su vez están relacionadas con el proceso de síntesis.

3.5.2 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

Se utilizó un difractómetro D8 Advance de Bruker, en configuración Bragg-Brentano con barrido θ - 2θ , utilizando radiación Cu- $K\alpha$ (1.541 Å) operando a 35 kV, y un detector LYNXEYE XE-T[®]. Se emplearon 10 mg de muestra para cada medición y el barrido de 2θ se realizó de 3° a 30°, a 0.13° por minuto.

Los análisis de PXRD de las películas crecidas de SURMOF-525 y Ni-SURMOF-525 se realizaron en el mismo difractómetro, también con radiación Cu- $K\alpha$ (1.541 Å, 35 kV), pero en modo Detector Scan, en el cual θ se mantiene fijo en un valor de 1°, y se realiza el barrido sobre 2θ de 3° a 30°, a 0.4° por minuto.

3.5.3 Difracción de rayos X de polvo de haz rasante (GI-PXRD)

Se realizó con un difractómetro Rigaku ULTIMA IV, con una fuente de radiación Cu- $K\alpha$ (1.54056 Å) operando a 40 kV. Las mediciones se hicieron en modo de haz rasante con un ángulo de incidencia de 1°, incrementos escalonados de 0.02° y un barrido sobre 2θ de 2° a 30°, a 0.5° por minuto.

3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las mediciones se realizaron con un microscopio Field Emission Scanning Electron Microscope JSM-7800F (IF-UNAM). Por la naturaleza conductora del papel carbón, fue posible tomar las imágenes directamente del Ni-SURMOF-525, a 5 y 15 kV, con aumentos desde 100x hasta 50 000x. Las muestras de MOF en polvo, tanto el MOF-525 como el Ni-MOF-525, se colocaron sobre etiquetas de Leit de carbón para tener un fondo conductor. Las imágenes se obtuvieron a 1 kV, desde los 5 000 hasta los 20 000 aumentos.

3.6 Caracterización electroquímica

Todas las pruebas electroquímicas tanto para el MOF como para el SURMOF se realizaron en medio orgánico, específicamente en acetonitrilo previamente secado con malla molecular de 4 Å. El material de vidrio empleado en las pruebas electroquímicas se limpia antes de usarse

utilizando disolución piraña (3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$). Los restos de disolución piraña se retiran llenando el material con agua MilliQ[®] y colocándolo en el baño ultrasónico por 15 min, posteriormente se seca con aire comprimido antes de utilizarlo. Como electrolito soporte se utiliza hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) en una concentración 0.3 M. El montaje de la celda consiste en un electrodo de referencia de Ag/AgCl Metrohm[®] 6.0726.10, una malla de platino como electrodo auxiliar (la cual se limpia con HNO_3 al 70 % previo a cada uso) y el electrodo de trabajo a base de MOF, ya sea una placa de carbón vítreo sobre la que se deposita Ni-MOF-525 o una placa de Ni-SURMOF-525 crecido sobre papel carbón; en ambos casos con 1 cm^2 de material expuesto. Adicionalmente, la saturación con gases, N_2 o CO_2 , se lleva a cabo con un difusor de gases de vidrio fritado conectado a una trampa de acetonitrilo. Se utiliza la trampa de acetonitrilo para saturar los gases que entran a la celda electroquímica con vapores de acetonitrilo, con el fin de evitar pérdidas de disolvente en la celda. La celda electroquímica se cierra herméticamente con una tapa especial con 5 orificios, de los cuales se ocupan 3 para los electrodos, 1 para el difusor de gases y el último se cierra con un septum de hule, como se muestra en la figura 8. Todos los experimentos electroquímicos se realizan con alguno de los potenciostatos SP-150 o SP-300 de BioLogic[®], ambos acoplados al software EC-Lab V. 11.43.

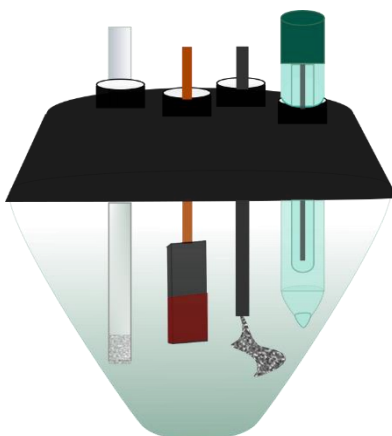


Figura 8. Esquema de la celda electroquímica utilizada. De izquierda a derecha se ilustra el burbujeador, el electrodo de trabajo, el contraelectrodo (malla de Pt) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl).

3.6.1 Voltamperometría cíclica

En este trabajo se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para caracterizar los electrodos de trabajo y para evaluar su actividad catalítica. Las voltamperometrías cíclicas de caracterización se llevan a cabo en atmósfera de N_2 , saturando la disolución de electrolito con

burbujeo de N₂ por 10 min previo a las mediciones. Posteriormente, aun con flujo de N₂ en la disolución, se realizaron los diversos experimentos de voltamperometría cíclica. Para el MOF y SURMOF metalado con Ni, se realizan los barridos de -0.53 a -1.53 V (vs ENH) a 100, 50 y 10 mV/s.

Seguido de los experimentos de caracterización electroquímica, se llevan a cabo las medidas de actividad catalítica hacia la reducción de CO₂. Para ello, se retira el burbujeo de N₂ en la celda electroquímica y se intercambia por burbujeo con CO₂. Se satura el electrolito con CO₂ durante 10 min y posteriormente se realizan las voltamperometrías cíclicas en la misma ventana de potencial utilizada en las caracterizaciones electroquímicas, bajo un flujo constante de CO₂, a 50 y 10 mV/s. Esto permite comparar la corriente de reducción en presencia y ausencia de CO₂ para tener una primera noción de la actividad de los electrodos hacia la RRCO₂.

3.6.1.1 Conversión de escalas de potencial

Como se mencionó previamente, se utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl para realizar las mediciones electroquímicas en este trabajo. En general, se prefiere reportar los potenciales de trabajo en la escala del electrodo normal de hidrógeno (ENH), para poder comparar mejor entre distintos trabajos. Para hacer la conversión, se utiliza el valor del potencial de media onda del par ferricinio/ferroceno (Fc⁺/Fc): uno experimental medido con el electrodo de referencia utilizado y el reportado vs ENH en el electrolito de trabajo:

$$E \text{ vs ENH} = E \text{ vs Ag/AgCl} - E_{1/2} \left(\text{Fc}^+/\text{Fc} \right)_{\text{Ag/AgCl}} + E_{1/2} \left(\text{Fc}^+/\text{Fc} \right)_{\text{ENH}} \quad (16)$$

Para obtener el valor de $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})_{\text{Ag/AgCl}}$ se realizó la voltamperometría cíclica de una disolución de ferroceno en TBAPF₆ 0.1 M en acetonitrilo, utilizando papel carbón como electrodo de trabajo y una malla de Pt como electrodo auxiliar, en atmósfera de N₂, de 0.1 a 0.6 V (vs Ag/AgCl) a 100 y 50 mV/s (figura 9).

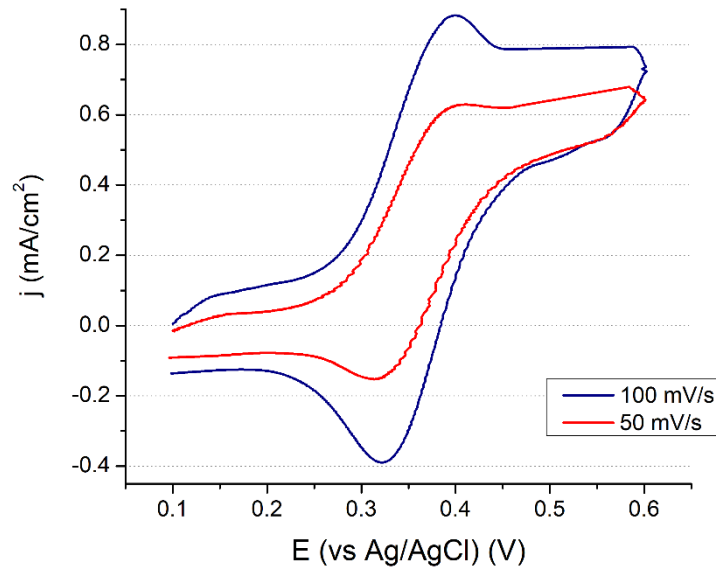


Figura 9. Voltamperometría cíclica de ferroceno en TBAPF₆ 0.1 M en acetonitrilo, en atmósfera de N₂, a distintas velocidades de barrido utilizando el electrodo de referencia comercial de Ag/AgCl Metrohm® 6.0726.10. Electrodo de trabajo de papel carbón y Pt como electrodo auxiliar.

De estos voltamperogramas se obtiene el valor experimental de $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})_{\text{Ag/AgCl}}$: 0.360 5 V. Con el valor reportado de $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})_{\text{ENH}}$, 0.630 V⁸⁶, la ecuación 16 se reduce a:

$$E \text{ vs ENH} = E \text{ vs Ag/AgCl} + 0.269 5 \text{ V} \quad (17)$$

3.6.2 Cronoamperometría

La selectividad de la reducción de CO₂ se evaluó por medio de electrólisis a potencial constante. Antes de realizar la cronoamperometría con CO₂, se satura por 10 min el electrolito con burbujeo de CO₂. Previo al comienzo del experimento, se fija el flujo de CO₂ en el medio a 45 mL/min con ayuda de un regulador de flujo. Se obtiene el valor de la resistencia del sistema mediante una prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica y se realiza la corrección por resistencia correspondiente con el valor medido.

En el programa de cronoamperometría, el potencial de la celda se fija a -1.33 V vs ENH por 20 min. Pasado este tiempo, se toma la muestra para el análisis de cromatografía de gases para realizar la cuantificación de los productos.

3.6.3 Cromatografía de gases

El análisis de cromatografía de gases se realiza en un equipo Shimadzu® GC-2014, operado con el programa LabSolutions. La muestra se toma del *headspace* de la celda electroquímica utilizando una jeringa hermética de 10 mL, y se inyecta directamente al cromatógrafo.

El cromatógrafo cuenta con dos columnas capilares (HayeSep-N y HayeSep-T) y dos detectores, un TCD (detector de conductividad térmica) que permite la detección y cuantificación de H₂, N₂ y O₂, y un FID (detector de ionización de flama) que está acoplado a un metanizador para poder analizar CO₂, CO e hidrocarburos como metano. El programa de temperatura de la columna consiste en: iniciar a 60 °C por 7 min, seguido de una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta llegar a 110 °C, y mantener a 110 °C por 8 min, para un total de 25 min de análisis. La calibración del equipo se realiza utilizando un gas de calibración (Shimadzu® 220-909.4) y las concentraciones de las especies detectadas en el análisis se obtienen integrando el área de los picos con ayuda del programa LabSolutions.

3.6.3.1 Cálculo de eficiencia farádica (EF)

Por definición, la eficiencia farádica es la relación entre la cantidad de electrones utilizados en una reacción electroquímica y la cantidad total de electrones que pasan por el sistema. Para este trabajo se utiliza como una medida de la selectividad del proceso. Con las concentraciones medidas de los productos de la electrólisis, la eficiencia farádica para cada uno se calcula de la siguiente manera:

$$\% EF = \frac{e^- \text{ producto}}{e^- \text{ total}} \times 100 = \frac{nF(C_{\text{prod}} * 10^{-6}) \varphi_{\text{CO}_2}}{i} \times 100 \quad (18)$$

Donde n es la cantidad de electrones transferidos en la reacción de reducción para obtener cada producto, F es la constante de Faraday, C_{prod} es la concentración obtenida de producto en ppm, φ_{CO_2} es el flujo de CO₂ en mol/s e i es la corriente medida en A.

4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis del SURMOF-525

4.1.1 Funcionalización del papel carbón

En la figura 10 se presentan los voltamperogramas obtenidos en la reacción de funcionalización para un lote de placas de papel carbón, cuya forma es característica para el proceso de funcionalización de la superficie con el radical 4-carboxifenilo generado electroquímicamente.

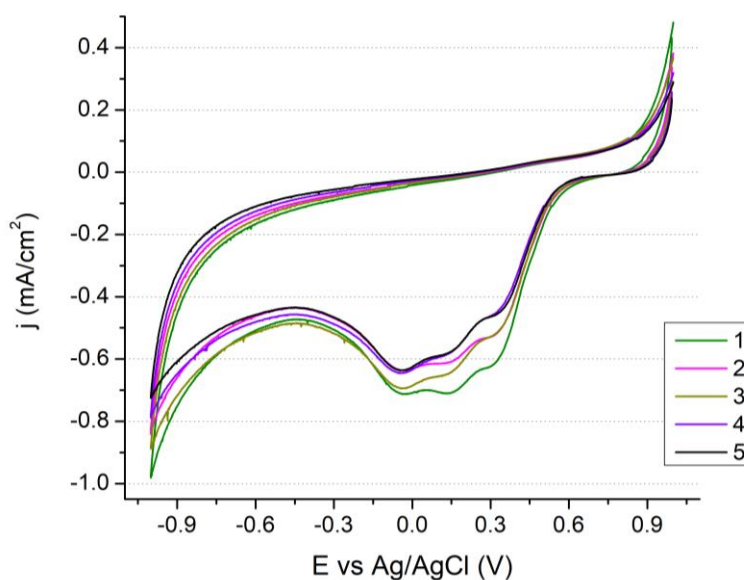


Figura 10. Voltamperogramas de funcionalización del papel carbón con el radical 4-carboxifenilo.

Cada lote de placas funcionalizadas se prepara utilizando la misma mezcla de reacción, por lo cual se espera que los voltamperogramas de funcionalización sean muy similares entre sí. Los voltamperogramas de la figura 10 tienen prácticamente la misma forma, con ligeras variaciones en los valores de las corrientes de pico. Esto se explica considerando que el área superficial del papel carbón expuesto no es completamente homogénea entre las distintas placas por variaciones inherentes al papel carbón utilizado, por lo tanto, es esperable una ligera variación en la cantidad de área funcionalizada entre las distintas placas preparadas.

A pesar de estas pequeñas diferencias detectadas en todas las placas preparadas, no se encontró una correlación clara entre el valor y la forma de la corriente de funcionalización y la cantidad de SURMOF crecido o su comportamiento electroquímico.

4.1.2 Optimización de la síntesis del SURMOF-525

A través de una serie de experimentos, se corroboró que el tiempo y temperatura de reacción son parámetros claves para el correcto crecimiento del MOF-525 sobre el papel carbón funcionalizado. Se encontró mediante difracción de rayos X de polvos de haz rasante que no existen dominios cristalinos a las 24 h de reacción o si la temperatura de síntesis era menor a 70 °C. Esto es notorio incluso a simple vista, ya que en estas condiciones de síntesis no hay material depositado o el material depositado presenta el color verde oscuro de la porfirina sin reaccionar y no el color violeta característico del MOF-525. Estas diferencias se muestran en la figura 11.

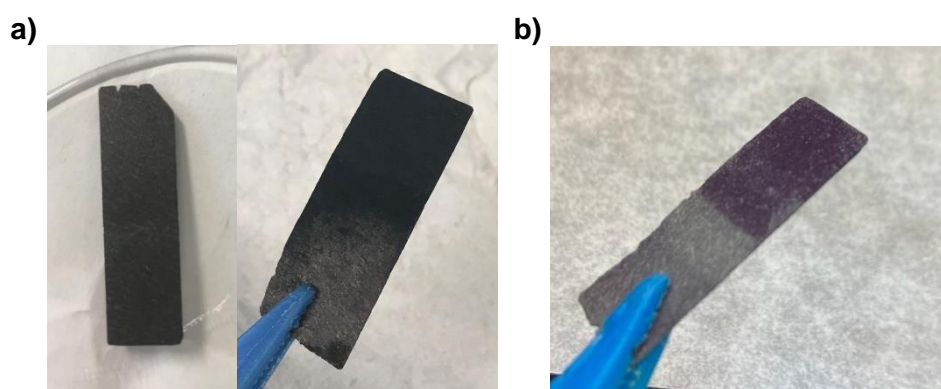


Figura 11. Comparación entre electrodos preparados con condiciones de síntesis inadecuadas (a) y un electrodo de SURMOF-525(48).

Además del aspecto sintético del SURMOF-525, también se deben considerar sus propiedades electroquímicas para encontrar las mejores condiciones de síntesis. Se espera que exista un grosor de capa ideal para obtener el mejor desempeño del SURMOF como electrocatalizador. Por consiguiente, se decidió probar dos tiempos de síntesis: 30 y 48 h, para comprobar las diferencias en su comportamiento electroquímico y su actividad catalítica para la reducción de CO₂.

Para entender la diferencia que provocan los distintos tiempos de reacción entre los electrodos de Ni-SURMOF-525, se realizó la caracterización completa de ambos electrodos: Ni-SURMOF-525(30) y Ni-SURMOF-525(48), preparados con 30 y 48 h de síntesis solvotermal, respectivamente. Los resultados de la caracterización se discutirán en las secciones posteriores.

Por otra parte, el proceso de metalación del SURMOF-525 resultó más complicado que el del MOF-525 en polvo. Se encontró que el MOF crecido sobre el papel carbón pierde cristalinidad al llevarlo a 100 °C, que son las condiciones de la reacción de metalación empleada para el

MOF-525 en polvo. Fue necesario entonces optimizar esta reacción también, para encontrar la temperatura correcta para realizar la metalación sin comprometer la estabilidad del MOF. Esta temperatura optimizada resultó ser 85 °C. Se encontró además que el tiempo de la reacción de metalación no contribuye a la inestabilidad del sistema cristalino, pero sí influye en el grado de metalación de las porfirinas del MOF. El grado de metalación de las porfirinas del MOF puede seguirse mediante espectroscopía de UV-Vis, por las diferencias entre los espectros de la porfirina libre y de la porfirina metalada con Ni. Esta discusión se retomará en una sección posterior correspondiente a la caracterización por espectroscopía de UV-Vis. Con los resultados obtenidos, se determinó que la reacción de metalación debía llevarse a cabo a 85 °C por 48 h para todas las placas de SURMOF-525.

De igual manera, es importante conocer la cantidad de MOF-525 crecido sobre las placas de papel carbón. Para esto, es necesario realizar una curva de calibración para poder calcular su valor. Ésta se realizó con espectroscopía de UV-Vis, y se analizará en la sección correspondiente.

4.2 Caracterización de los materiales

4.2.1 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

Para confirmar la formación del MOF-525 se realizó un análisis de difracción de rayos X de polvos (PXRD) del producto de la reacción solvotermal. Debido a que su parámetro de celda es considerablemente mayor a los que poseen los materiales cristalinos convencionales, el escaneo debe llevarse a cabo en una ventana de 2θ de 5 a 30°. En el difractograma obtenido de la muestra de MOF-525 sintetizado se observan 5 señales principales muy finas en 6.6, 8.1, 9.3, 11.3 y 13.9°, valores que concuerdan bastante bien con los reportados por Huang *et al.* de 6.5, 8.0, 9.2, 11.3 y 13.8°. ⁸⁷ Además, en la figura 12 se muestra una comparación entre el difractograma experimental y el difractograma teórico calculado utilizando la estructura cristalina reportada por Morris *et al.* ⁷⁷, en la cual se observa una coincidencia casi exacta, aunque el difractograma experimental se encuentra ligeramente corrido a la derecha respecto al calculado.

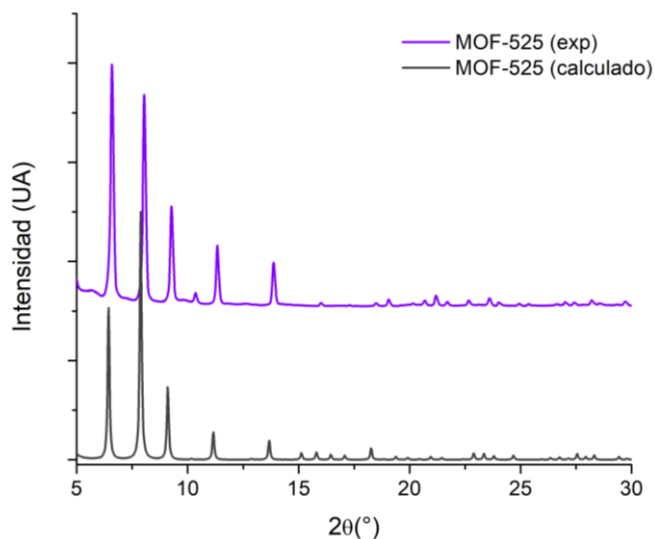


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de polvos teórico y experimental del MOF-525.

Ya que la incorporación del centro metálico a la porfirina en la metalación post-sintética no implica una modificación estructural del MOF, se espera que el difractograma de polvos del Ni-MOF-525 corresponda con el del MOF-525, tanto el calculado como el obtenido experimentalmente. Esto puede observarse en la figura 13, en la cual se confirma que no hay pérdida de cristalinidad o cambios estructurales por la reacción de metalación. Además, en la figura 13 podemos comprobar que el ligero desplazamiento del difractograma a la derecha respecto del calculado se conserva en ambos difractogramas experimentales, lo que indica que existe un error sistemático en el experimento, el cual probablemente se deba a que hubo un ligero desfase en la alineación de la muestra con el haz de rayos X o el detector.

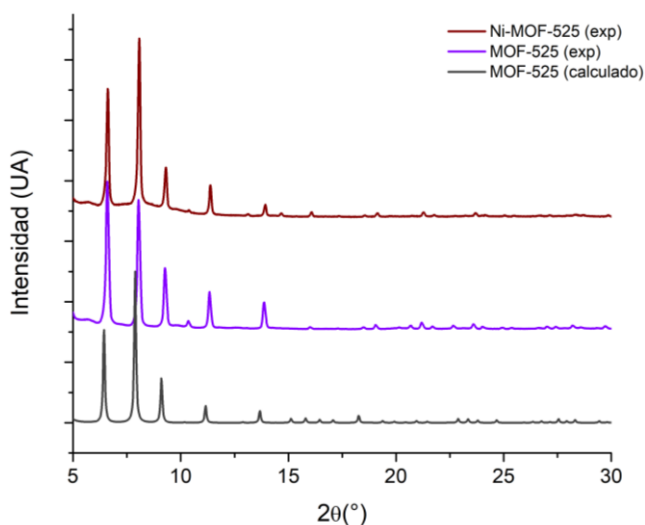


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X experimentales de Ni-MOF-525 y MOF-525, comparados contra el calculado para el MOF-525.

Adicionalmente, una de las primeras evidencias de la incorporación de los centros metálicos a las porfirinas del MOF es el cambio de color observado, de púrpura a rojo, posterior a la metalación con Ni (figura 14). Sin embargo, debido a que no hay alguna diferencia característica entre los patrones de difracción del MOF sin metalar y metalado, es necesario emplear otras técnicas para confirmar la metalación completa del MOF.

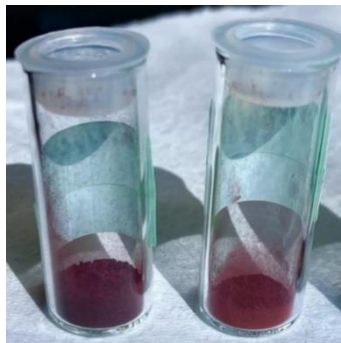


Figura 14. Fotografía de un vial con MOF-525 (izq) y uno con Ni-MOF-525 (der).

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos de haz rasante (GI-PXRD)

Los SURMOFS preparados con distintos tiempos de reacción (30 y 48 horas) fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X de polvos de haz rasante (GI-PXRD). Esta configuración es necesaria para obtener buenos resultados de difracción de los SURMOFs, ya que evita que la señal del papel carbón sobre el cual se creció el MOF sea tan intensa que impida observar correctamente los picos de difracción. De esta forma, el haz incidente de rayos X toca prácticamente sólo la parte superficial de la muestra, permitiendo obtener mayoritariamente el patrón de difracción debido al MOF crecido. Esto puede observarse en la figura 15, donde el difractograma del SURMOF-525(48) corresponde nuevamente con el difractograma teórico, salvo por la señal en 27° , la cual se debe al papel carbón.

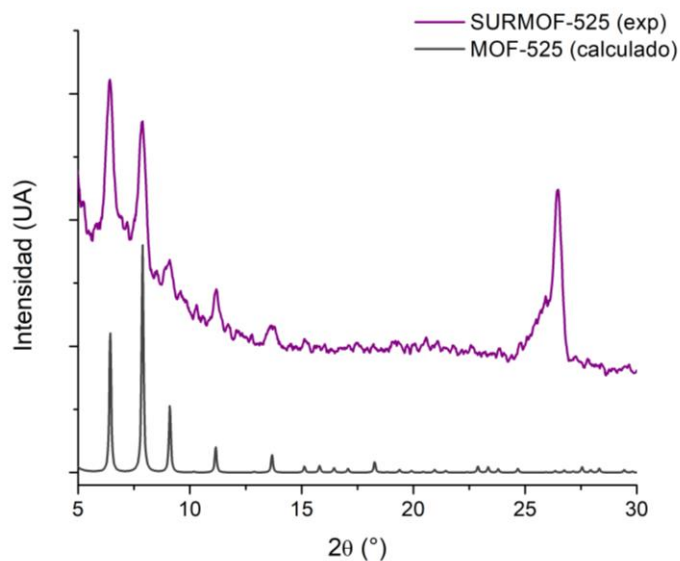


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X de polvos en configuración de haz rasante del SURMOF-525(48) comparado con el patrón calculado para el MOF-525.

Debido a limitaciones técnicas, no fue posible obtener el difractograma de haz rasante para el Ni-SURMOF-525(48), y debió obtenerse utilizando el difractómetro de polvos en configuración de “Detector Scan”, en el cual el ángulo θ del haz se mantiene fijo. Los difractogramas de películas delgadas obtenidos con esta configuración son de menor resolución en comparación con los de haz rasante, lo cual es evidente en la figura 16, donde se compara el difractograma de GI-PXRD del SURMOF-525 con uno obtenido en modo Detector Scan.

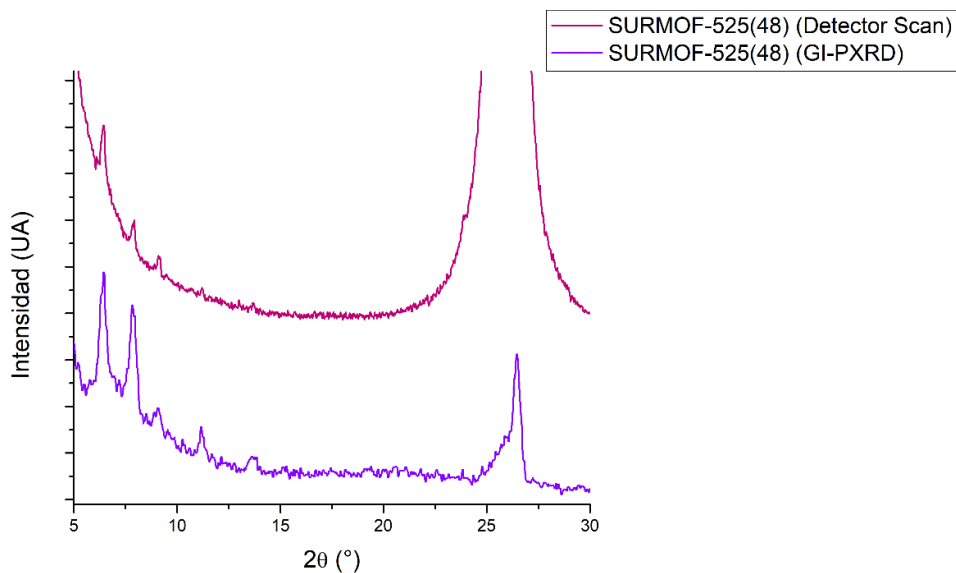


Figura 16. Comparación entre dos técnicas distintas de PXR realizadas sobre el SURMOF-525(48).

A pesar de estas limitaciones, es claro que el difractograma medido con Detector Scan permite observar una buena coincidencia con las señales esperadas para el SURMOF-525. Esto mismo sucede con el difractograma del Ni-SURMOF-525(48), que muestra los picos de difracción esperados al compararlos con los difractogramas teóricos y experimentales del MOF-525 (figura 17), lo que nos permite confirmar que el SURMOF sintetizado durante 48 horas tiene la estructura cristalina del MOF-525 y que esta se mantiene después de la metalación.

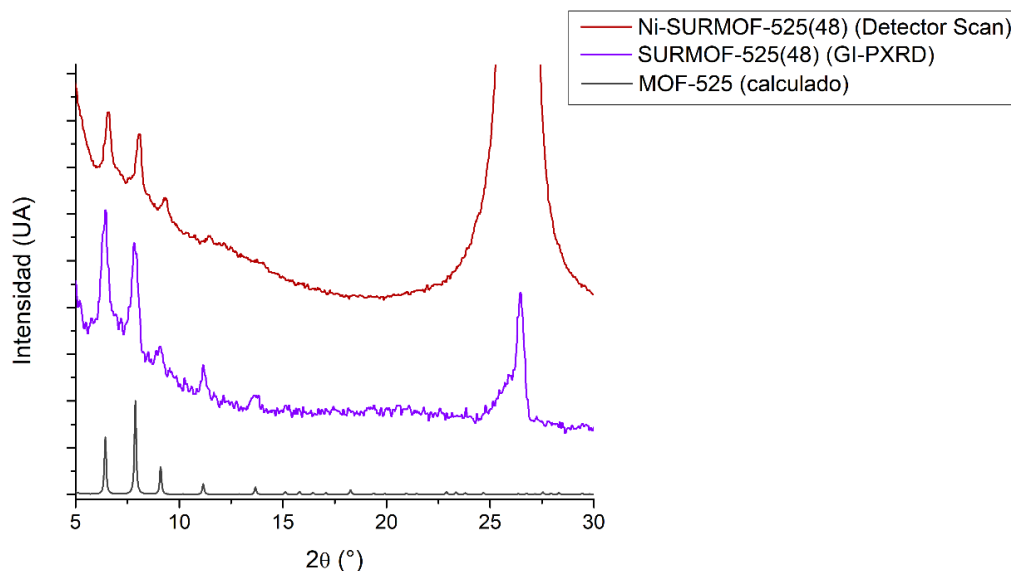


Figura 17. PXRD de Ni-SURMOF-525(48) comparada con el difractograma obtenido mediante GI-PXRD del SURMOF-525(48) y el calculado del MOF-525.

También se analizaron mediante GI-PXRD el SURMOF-525(30) y el Ni-SURMOF-525(30), sintetizados con 30 h de reacción solvotermal. Al comparar los difractogramas obtenidos con el difractograma del SURMOF-525(48) en la figura 18, se observa una clara diferencia en la forma de las señales. El SURMOF-525(30) presenta algunas señales que pueden atribuirse al MOF-525, sin embargo, éstas son muy anchas y poco definidas. Este cambio puede deberse principalmente a dos razones: que el material depositado es predominantemente amorfo o que las cristalitas del MOF-525 en la superficie del papel carbón son mucho más pequeñas en el SURMOF-525(30) que en el SURMOF-525(48). Entonces, las películas obtenidas en ambos tiempos de síntesis son claramente diferentes entre sí, aunque exista la presencia del MOF-525 en ambas.

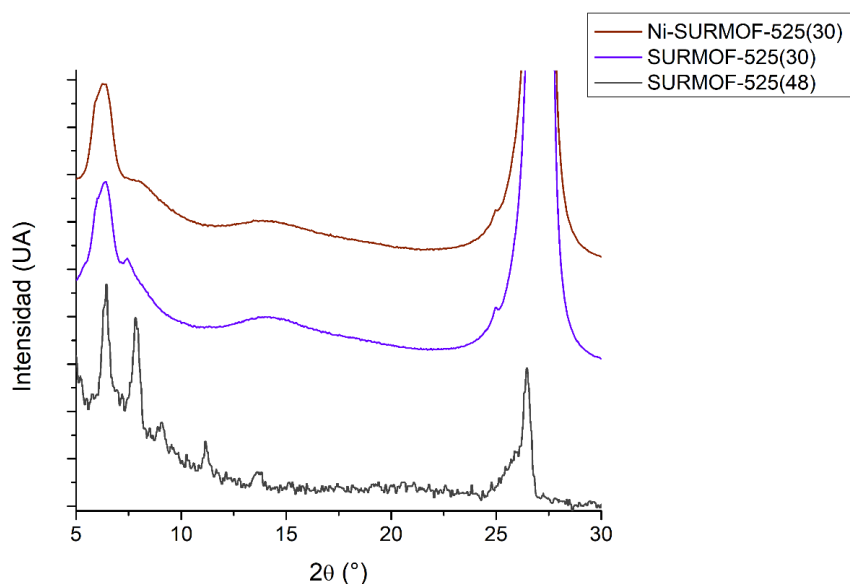


Figura 18. Difractogramas obtenidos mediante GI-PXRD para el SURMOF-525(30) y el Ni-SURMOF-525(30) y su comparación con el difractograma del SURMOF-525(48).

4.2.3 Espectroscopía de UV-Visible

Se utilizó la espectroscopía de UV-Vis para confirmar la metalación completa de las porfirinas del MOF en la reacción post-sintética. Las porfirinas en general poseen dos transiciones electrónicas π - π^* en la región del espectro visible: la banda de Soret o banda B entre 350-500 nm y la banda Q entre 500 y 750 nm. La banda de Soret está asociada a una transición del estado basal al segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$) y su coeficiente de absorptividad molar suele ser un orden de magnitud mayor al de la banda Q, la cual se asocia a una transición más débil desde el estado basal al primer estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$).⁸⁸ Sin embargo, en la práctica, suele observarse más de una banda Q, especialmente al analizar porfirinas no metaladas, ya que la banda Q de las porfirinas se desdobla por la reducción de la simetría molecular causada por la presencia de los protones alternados en los nitrógenos pirrólicos. Esto también sucede en las porfirinas metaladas, a pesar de la pérdida de estos protones, debido a que pueden presentar distorsión en la molécula originada por el tamaño y posición del centro metálico respecto a la cavidad de la porfirina. En general, mientras más simétrica sea la porfirina, la banda Q se desdoblará menos y se observará una menor cantidad de señales en esa zona del espectro.⁸⁹

Estas características espectrales de las porfirinas son útiles para determinar si la metalación del MOF-525 fue completa. La digestión del MOF en medio básico se lleva a cabo para romper

los enlaces de coordinación del MOF y obtener una disolución acuosa de la porfirina (TCPP- H_2)⁴⁻ o (TCPP-Ni)⁴⁻, cuyo espectro se obtiene de 200 a 800 nm. En la figura 19 se observan los espectros completos del MOF-525 y el Ni-MOF-525 (polvo) digeridos, y el detalle de la zona de las bandas Q.

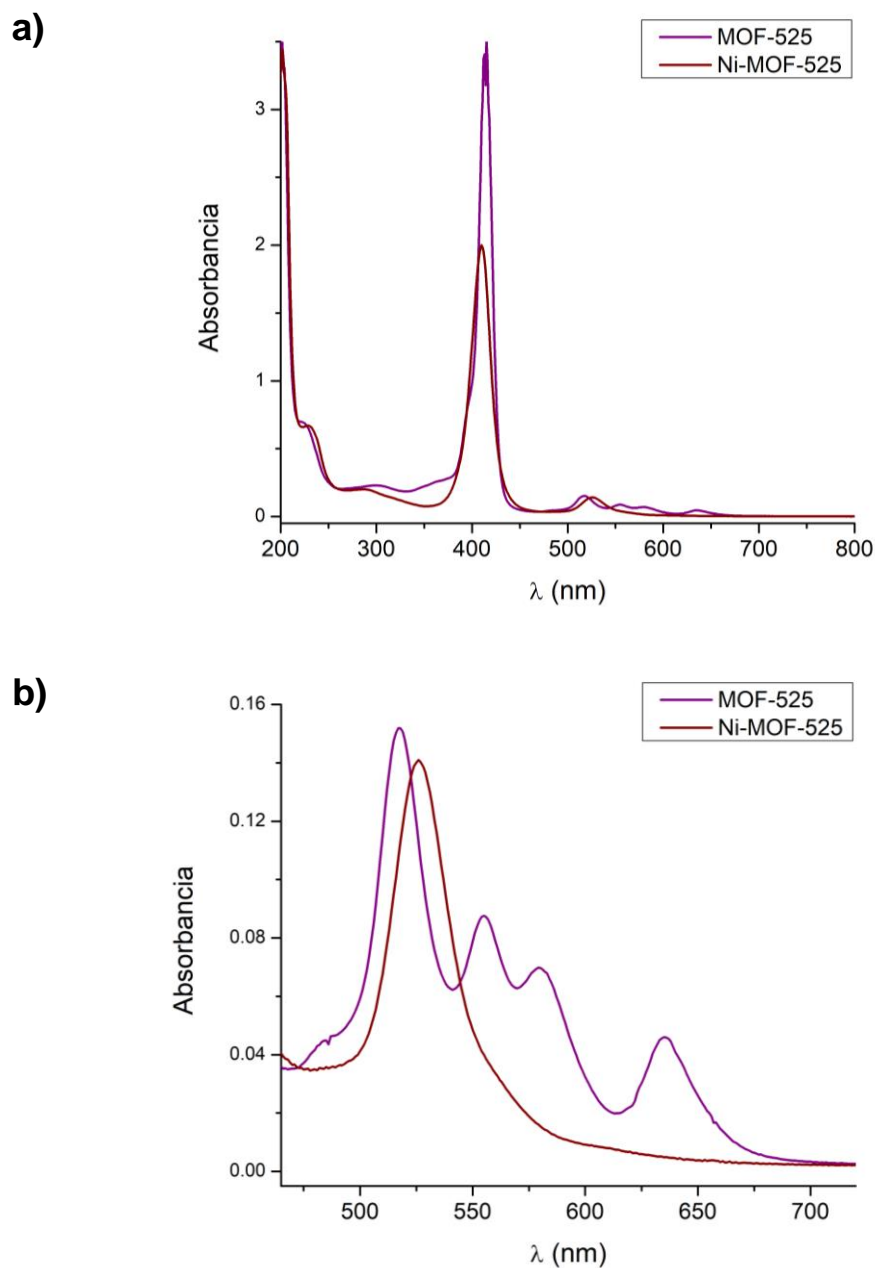
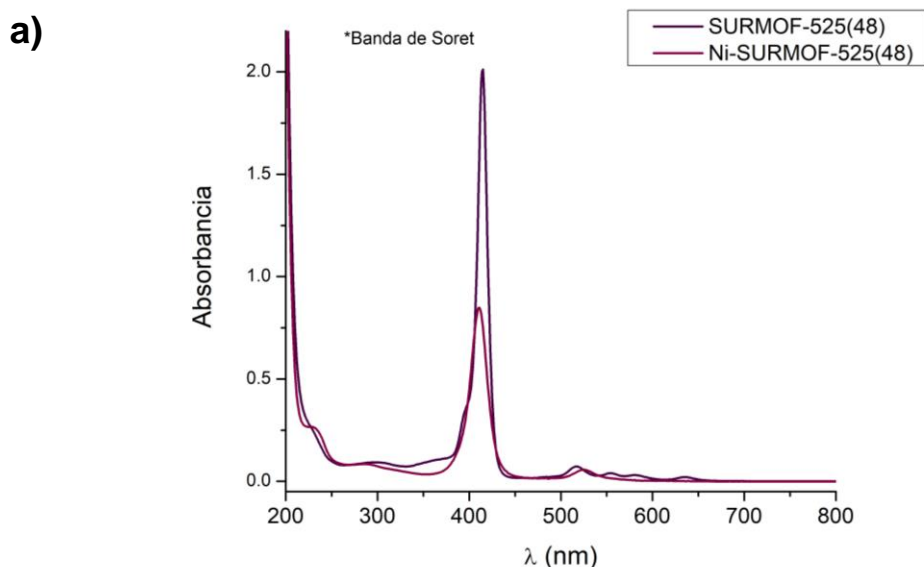


Figura 19. Espectro de UV-Vis del MOF-525 y Ni-MOF-525 digeridos completo (a) y la zona de las bandas Q (b).

Con respecto a la figura 19, es interesante mencionar que la concentración de MOF digerido en ambas disoluciones es la misma, por lo cual es claro que el coeficiente de extinción molar de la porfirina sin metalar es mayor que el de la porfirina metalada. Además, es posible confirmar con este espectro que la metalación del MOF-525 es completa, al utilizar el procedimiento post-sintético descrito, ya que se da un desplazamiento de la banda de Soret de 415 nm para el MOF-525 sin metalar a 410 nm para el Ni-MOF-525, además de que desaparecen las bandas Q desdobladas en el MOF sin metalar (517, 555, 579 y 635 nm) y sólo se observa una banda Q para el Ni-MOF-525 en 526 nm. Estas longitudes de onda observadas coinciden razonablemente bien con las reportadas: 416 nm (Soret) y 519, 557, 588 y 646 nm (bandas Q) de la (TCPP-H₂)⁴⁻⁷⁷ y 408 nm (Soret) y 529 nm (Q) de la (TCPP-Ni)⁴⁻⁹⁰

Se realizó un procedimiento similar para los SURMOFs para corroborar la metalación completa de las porfirinas del MOF. En general, se encontró que era necesario utilizar un factor de dilución (de la disolución de digestión) mayor que en los análisis del MOF en polvo para obtener valores de absorbancia similares; además, debido a la variabilidad en la cantidad de MOF crecido, algunas veces fue necesario alterar los factores de dilución empleados en los experimentos.

En la figura 20, se muestran los espectros de UV-Vis del SURMOF-525(48) y del Ni-SURMOF-525(48) previo a cualquier prueba electroquímica, en los cuales se observa que no hay cambios en las longitudes de onda de las bandas de Soret y las bandas Q obtenidas previamente en los análisis de los MOFs en polvo.



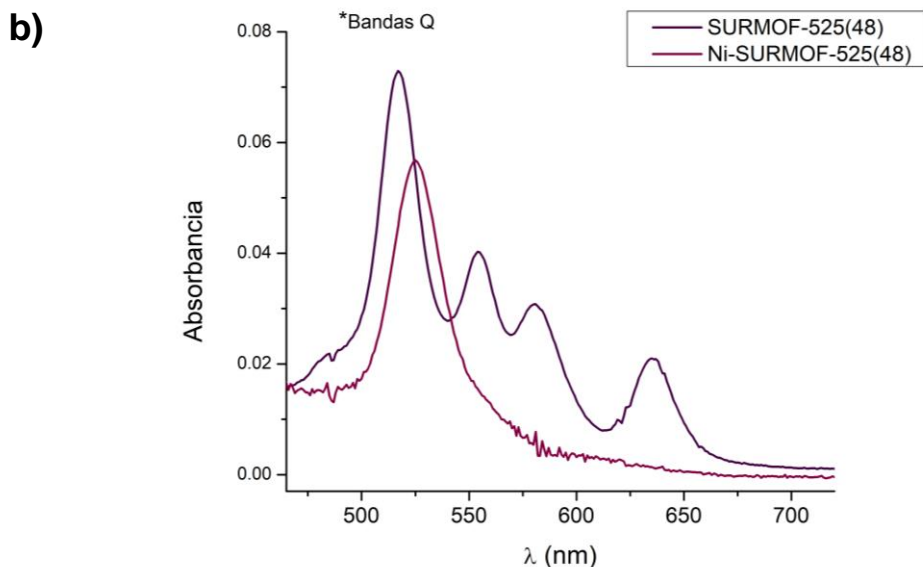


Figura 20. Espectro de UV-Vis del SURMOF-525(48) y del Ni-SURMOF-525(48) digeridos, completo (a) y la zona de las bandas Q (b). El factor de dilución es el mismo para ambas muestras (1:400).

Como se mencionó en la sección previa, se utilizó la espectroscopía de UV-Vis para la optimización de la reacción de metalación post-sintética del SURMOF-525(48), ya que al monitorear los cambios de los espectros es posible seguir el progreso de la reacción. En la figura 21 se presentan los espectros de UV-Vis, en la zona de las bandas Q, de distintas placas digeridas de Ni-SURMOF-525(48) sintetizadas con diferentes tiempos de la reacción de metalación.

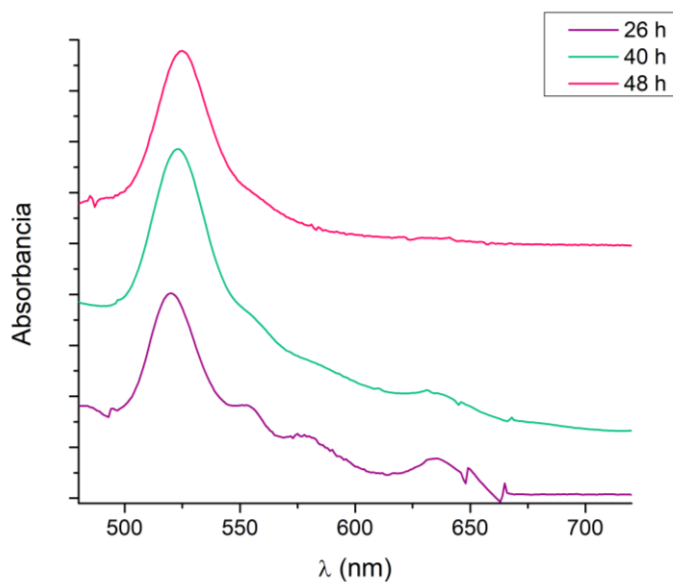


Figura 21. Comparación de los espectros de UV-Vis de placas de Ni-SURMOF-525(48) obtenidas con distintos tiempos de la reacción de metalación a 85 °C.

Con esta figura se siguió el progreso de la metalación, a través de la desaparición de las bandas Q asociadas a la porfirina sin metalar. Así, se concluyó que la metalación es completa hasta las 48 h de reacción.

Además de confirmar que los SURMOFs están completamente metalados, sus espectros de UV-Vis obtenidos son útiles para calcular la cantidad de MOF depositado en cada película mediante una curva de calibración. La curva de calibración se realizó con la espectroscopía UV-Vis de varias diluciones de una disolución de Ni-MOF-525 digerido, con el fin de utilizarla para determinar la cantidad de MOF crecido en las placas de Ni-SURMOF-525. La consideración principal para realizar esta curva de calibración es que el proceso de digestión es completo y equivalente para todas las muestras de MOF tratadas con este método. El valor de absorbancia tomado para los puntos de esta curva corresponde al de la banda de Soret en 410 nm. Asimismo, las unidades de concentración utilizadas para trazar la curva y para obtener el valor del coeficiente de extinción k son $\text{mg}_{\text{MOF digerido}}/\text{mL}$. La curva de calibración obtenida, con el valor de k y r^2 , se presentan en la figura 22. Con la pendiente de la recta obtenida y la ley de Lambert-Beer se obtiene la ecuación 19, que es la que se utiliza para calcular la concentración de MOF digerido (en mg/mL) en la muestra problema de Ni-SURMOF-525. Utilizando el factor de dilución correspondiente y dividiendo entre la masa molar del Ni-MOF-525 (3 221.77 g/mol), se calcula la cantidad de Ni-SURMOF-525 en cada placa digerida.

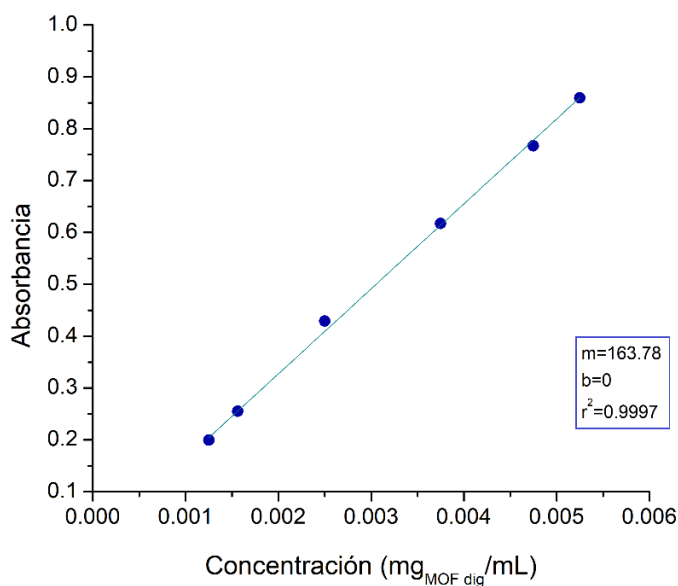


Figura 22. Curva de calibración para el cálculo de la cantidad de Ni-SURMOF-525 crecido sobre las placas de papel carbón funcionalizado.

$$C = \frac{Abs}{\left(163.78 \frac{mL}{mg\ cm}\right) (1\ cm)} \quad (19)$$

El espectro de UV-Vis mostrado en la figura 20 corresponde a una placa de Ni-SURMOF-525 elaborada con 48 h de síntesis solvotermal y con 48 h de la reacción de metalación post-sintética. La absorbancia de la banda de Soret ($\lambda=410\text{ nm}$) de una muestra preparada con 5.65 μL de la disolución de digestión de la placa llevados a 4 mL totales es de 0.498 0. Con este valor, se obtiene la cantidad de Ni-SURMOF-525 en la placa de la siguiente manera:

$$n_{\text{Ni-SURMOF-525}} = \left[\frac{0.498\ 0}{\left(163.78 \frac{mL}{mg\ cm}\right) (1\ cm)} \right] \left(\frac{4\ 000\ \mu\text{L}}{5.65\ \mu\text{L}} \right) \left(\frac{1\ mL}{3\ 221.77 \frac{mg}{mmol}} \right) = 6.68 \times 10^{-4}\ \text{mmol}_{\text{Ni-SURMOF-525}} \quad (20)$$

La ecuación 20, utilizada para determinar la cantidad en mol de Ni-SURMOF-525, está basada en algunas consideraciones importantes. Ya que la masa molar empleada en esta ecuación es la correspondiente a la de la fórmula mínima del MOF metalado, se está considerando que el Ni-MOF-525 está completamente metalado y que éste no presenta defectos en la red cristalina como nodos o ligantes faltantes.

Adicionalmente, los espectros de UV de distintas placas de Ni-SURMOF-525, preparados bajo las mismas condiciones de reacción, son útiles para conocer la variabilidad de la cantidad de MOF que crece sobre el papel carbón funcionalizado durante la síntesis. Por consiguiente, es interesante comparar los espectros de UV-Vis de placas de Ni-SURMOF-525(48) de lotes de síntesis distintos.

En la figura 23, se comparan dos placas de Ni-SURMOF-525(48) prístinas de lotes distintos. Las diferencias en los valores de absorbancia de estos espectros pueden atribuirse a ligeras variaciones de la cantidad crecida de MOF sobre el papel carbón en la síntesis solvotermal. Especialmente al comparar las áreas de los picos de Soret, la cual es un 12 % mayor para la placa del lote 4 vs el área del mismo pico del espectro correspondiente al lote 12, es claro que la cantidad de MOF crecido sobre el papel carbón no es exactamente la misma para cada placa, incluso si se realiza la reacción bajo las mismas condiciones. Esto es un indicio de que la síntesis del MOF-525 sobre papel carbón no es un proceso del todo uniforme.

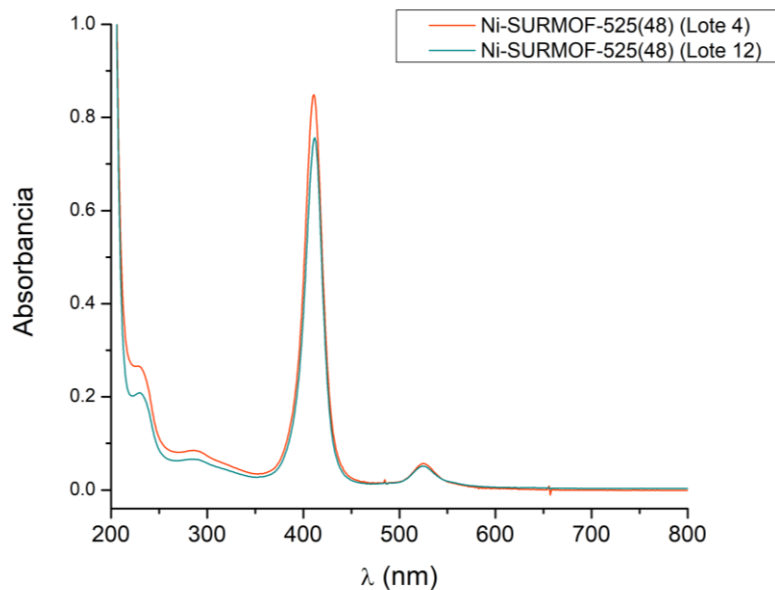
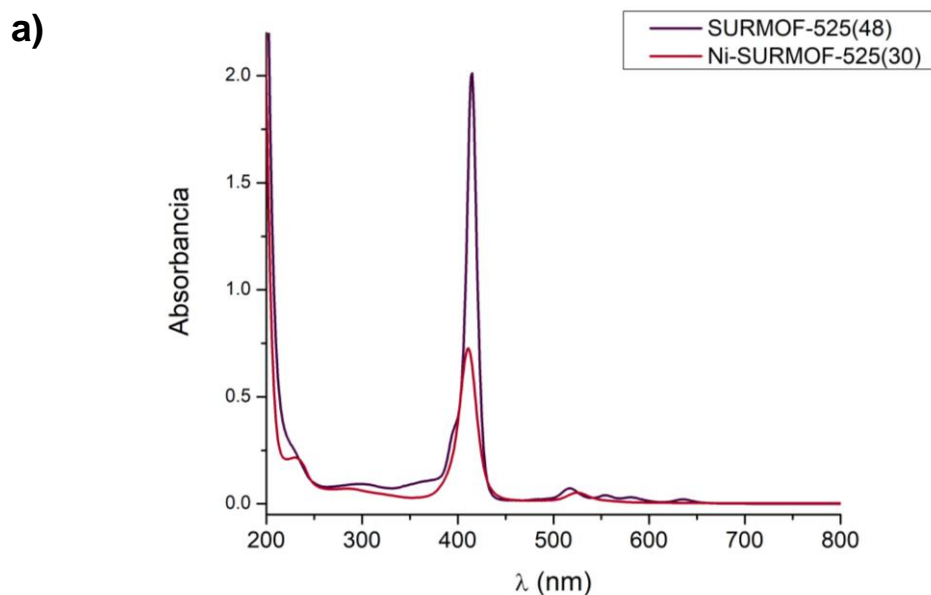


Figura 23. Comparación entre los espectros de UV-Vis de dos placas de Ni-SURMOF-525 limpias de distintos lotes.

Asimismo, se realizó la caracterización mediante espectroscopía de UV-Vis del Ni-SURMOF-525(30). En la figura 24 se muestra la comparación entre los espectros de UV-Vis del Ni-SURMOF-525(30) y el SURMOF-525(48), donde se aprecia que siguiendo el mismo procedimiento post-sintético (85 °C por 48 h) también se llega a la metalación completa del SURMOF-525(30).



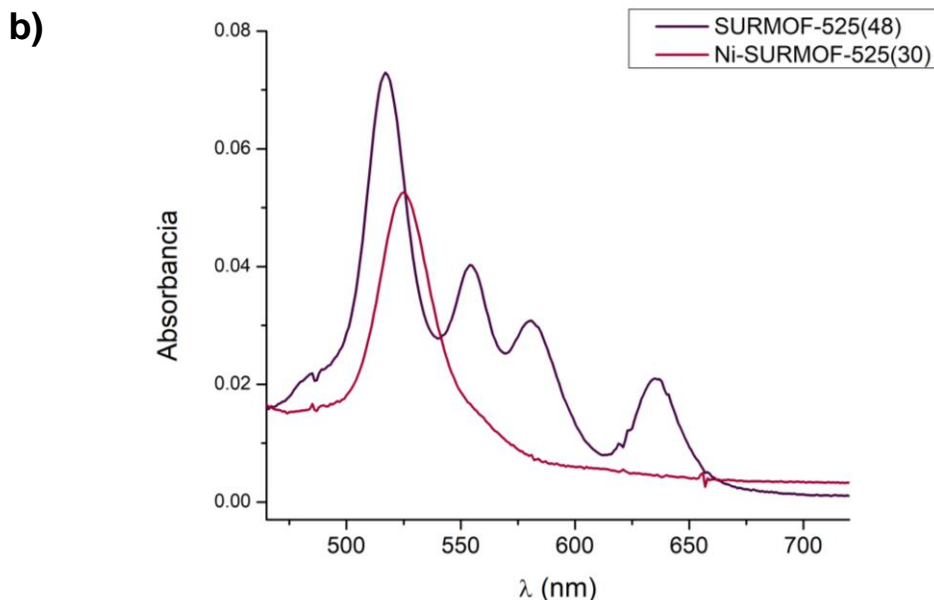


Figura 24. Espectro de UV-Vis del SURMOF-525(48) y del Ni-SURMOF-525(30) digeridos, completo (a) y la zona de las bandas Q (b). El factor de dilución es el mismo para ambas muestras (1:500).

Con los espectros obtenidos, se realiza una comparación directa entre el Ni-SURMOF-525(48) y el Ni-SURMOF-525(30), para comprobar si el tiempo de reacción de la síntesis de SURMOF-525 tiene un efecto sobre la cantidad de material crecido sobre el papel carbón. En la figura 25 se presentan dos espectros sobrepuestos correspondientes a las muestras de Ni-SURMOF-525(48) y Ni-SURMOF-525(30) diluidas en la misma proporción. En ella se aprecia que los espectros son prácticamente iguales, por lo tanto, la cantidad de material depositado sobre ambas placas debe ser casi la misma.

La absorbancia de la banda de Soret ($\lambda=410$ nm) de una muestra preparada con 6 μL de la disolución de digestión de la placa de Ni-SURMOF-525(30) llevados a 4 mL totales es de 0.5562. Con esta información, se calcula la cantidad de Ni-MOF-525 en esta placa de Ni-SURMOF-525(30):

$$n_{\text{Ni-SURMOF-525}} = \left[\frac{0.5562}{\left(163.78 \frac{\text{mL}}{\text{mg cm}}\right) (1 \text{ cm})} \right] \left(\frac{4000 \mu\text{L}}{6 \mu\text{L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{3221.77 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} \right) = 7.03 \times 10^{-4} \text{ mmol}_{\text{Ni-SURMOF-525}} \quad (21)$$

Nuevamente, en la ecuación 21 se hacen las consideraciones ya mencionadas de que el Ni-MOF-525 está completamente metalado y que éste no presenta defectos en la red cristalina.

Con este cálculo y el de la ecuación 20 del Ni-SURMOF-525(48) se confirma que la cantidad de Ni-SURMOF-525 es casi la misma para las placas preparadas con 30 y 48 h de síntesis

solvotermal (figura 25), la diferencia entre ellas es de tan solo 3.5×10^{-5} mmol de Ni-MOF-525 (<5 %)

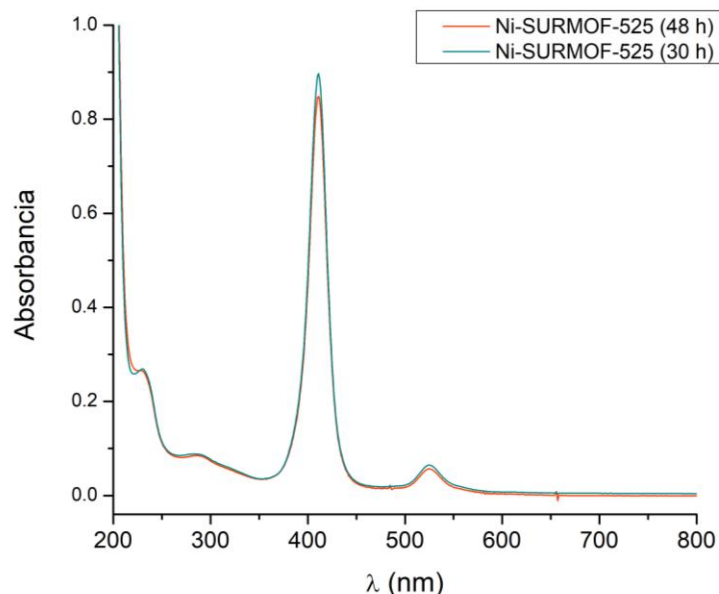


Figura 25. Comparación entre los espectros de UV-Vis de Ni-SURMOF-525(48) y Ni-SURMOF-525(30). El factor de dilución es el mismo para ambas muestras (1:400).

Considerando esto, además de las diferencias de cristalinidad entre el Ni-SURMOF-525(48) y el Ni-SURMOF-525(30), pareciera que el tiempo de reacción tiene más influencia sobre la cristalinidad del material que sobre la cantidad de MOF crecido. Esto podría relacionarse con el mecanismo de la síntesis del MOF-525 y ser un indicio de que el crecimiento del MOF no es exactamente un proceso lineal epitaxial, sino que es necesario que parte del tiempo de reacción se utilice para la autocorrección de defectos cristalinos en el material hasta generar una fase predominantemente cristalina, como la obtenida en el Ni-SURMOF-525(48).

Finalmente, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de UV-Vis del Ni-SURMOF-525(48) antes y después de la realización de pruebas electroquímicas. Los espectros de UV-Vis obtenidos de electrodos sometidos a algún proceso electroquímico previo, y su comparación con un espectro tomado antes de cualquier prueba, son útiles para verificar si existe pérdida de material por los ciclos de potencial a los que se someten. En la figura 26, se muestra una comparación de una serie de placas de Ni-SURMOF-525(48) utilizadas en pruebas de caracterización electroquímica contra una placa limpia del mismo lote. Ahí se observa que la cantidad depositada de MOF disminuye dramáticamente después de las medidas electroquímicas, a pesar de que sólo se realizaron pruebas de caracterización electroquímica y no un proceso más exhaustivo como una cronoamperometría. Además, las diferencias en

los valores de absorbancia medidos en cada uno de los electrodos usados es un indicio de que la degradación no es equivalente para todos ellos, a pesar de que las condiciones utilizadas en las pruebas de caracterización electroquímica (ventana de potencial, número total de ciclos, concentración de CO_2) son las mismas, aunque también estos cambios pueden atribuirse parcialmente a variaciones en la cantidad de MOF crecido en ellos desde la síntesis. Esto apunta a que, a pesar del enlace covalente entre el MOF y el sustrato y la aparente estabilidad del material en el medio de acetonitrilo, sí existe un problema de estabilidad al someter los electrodos de SURMOF a un potencial eléctrico. Se teoriza que una capa de MOF más delgada podría evitar la delaminación del material; pero la mejora de la estabilidad de estos electrodos no es un proceso trivial, ya que se deben hacer pruebas para optimizar la síntesis para obtener películas más delgadas o incluso modificar el proceso de crecimiento directo sobre el sustrato del electrodo.

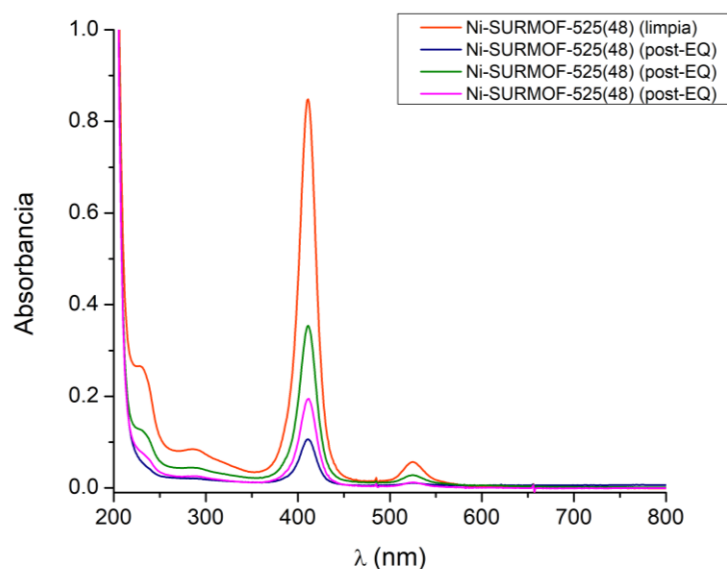


Figura 26. Comparación entre el espectro de UV-Vis de una placa limpia y los espectros de tres placas utilizadas en pruebas electroquímicas del mismo lote de Ni-SURMOF-525(48).

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) del Ni-SURMOF-525 y del MOF-525 y Ni-MOF-525 en polvo. Debido a la naturaleza aislante de los MOFs en polvo, fue necesario colocarlos sobre un fondo conductor para obtener las imágenes. Para el Ni-SURMOF-525, se seleccionó una muestra de Ni-SURMOF-525(48), cuyo sustrato de papel carbón hizo posible la toma de imágenes directamente.

Las imágenes de los MOF en polvo se obtuvieron utilizando un voltaje de aceleración de 1 kV, para minimizar los efectos de carga y obtener imágenes con la mejor resolución posible. En la figura 27 se presentan las imágenes del MOF-525 metalado y sin metalar, donde se aprecia un ligero cambio en la morfología de las cristalitas: el Ni-MOF-525 tiene una morfología prácticamente cúbica y sus cristalitas tienen más variabilidad en cuanto a su tamaño, mientras que el MOF-525 tiene una morfología más alargada y el tamaño de partícula parece más uniforme.

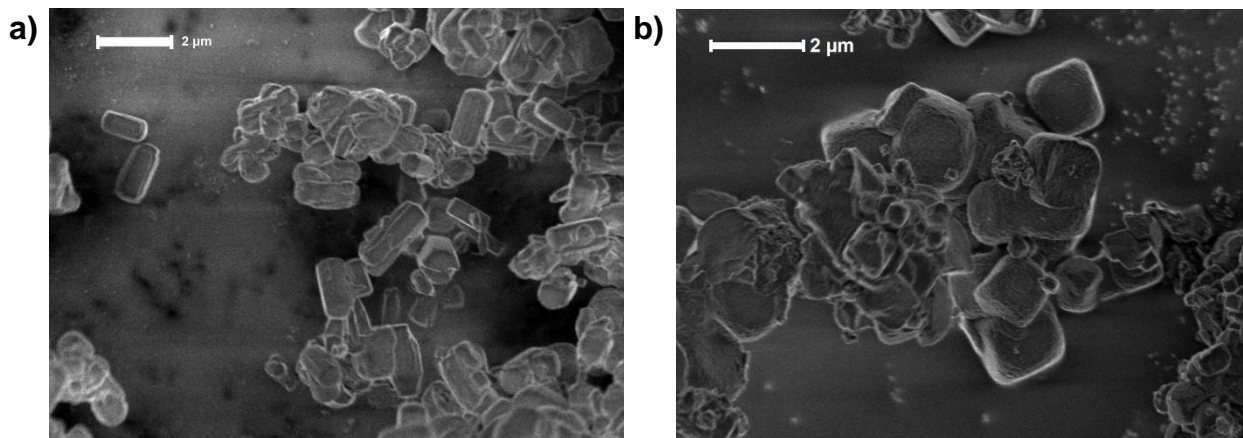
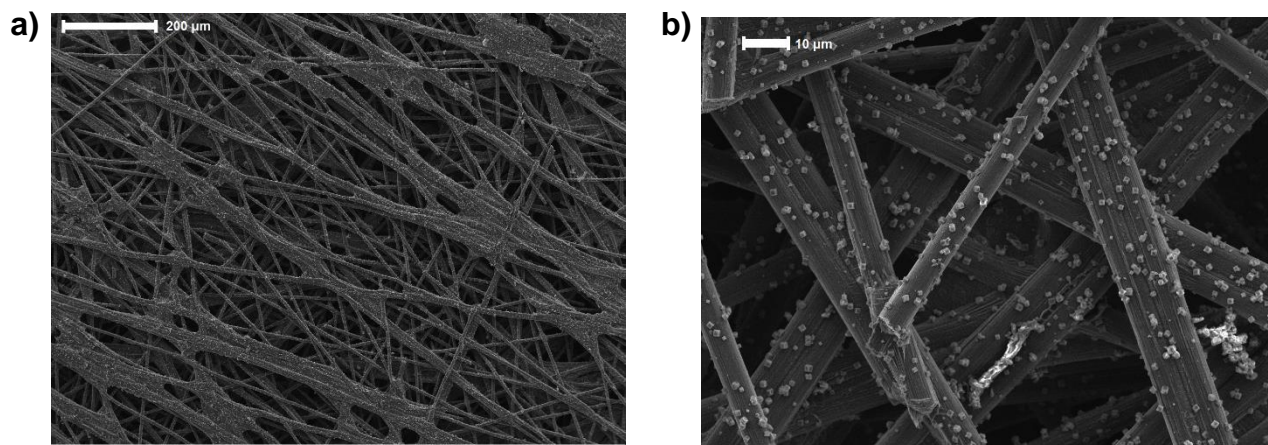


Figura 27. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del MOF-525 en polvo (a) y Ni-MOF-525 (b).

El sustrato conductor de papel carbón del Ni-SURMOF-525(48) hizo posible tomar imágenes con distintos voltajes de aceleración, lo cual permitió obtener imágenes con un mayor número de aumentos sin perder resolución (figura 28).



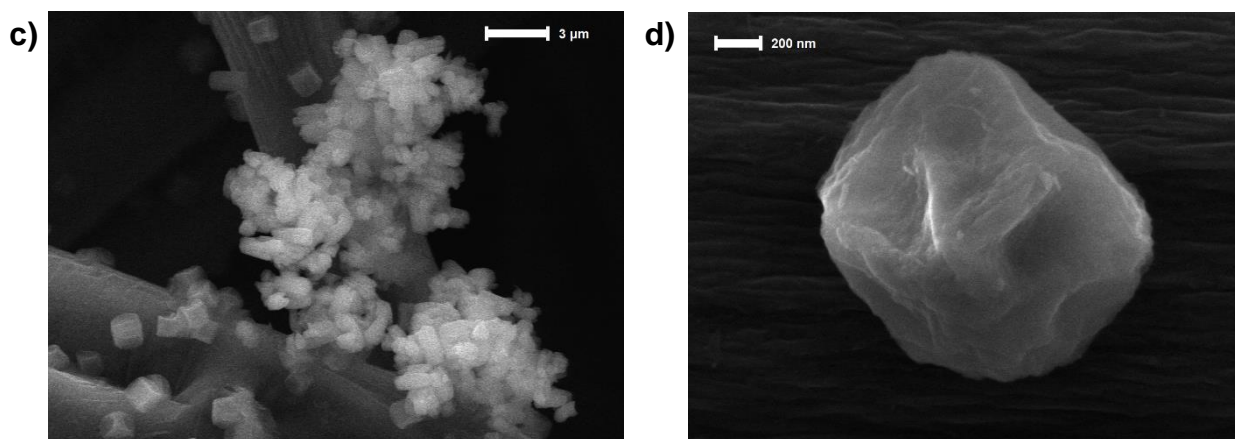


Figura 28. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del Ni-SURMOF-525(48) con distintos aumentos, (a,b y d) tomados a 5 kV y (c) tomado a 15 kV.

En las imágenes del Ni-SURMOF-525(48) se aprecia que se conserva la morfología cúbica del Ni-MOF-525 (polvo), y que las cristalitas cúbicas del material se sitúan y crecen sobre las fibras del papel carbón.

Desafortunadamente, no fue posible obtener imágenes de SEM del Ni-SURMOF-525(30). Estas nos hubieran permitido comprobar las hipótesis planteadas al analizar sus difractogramas de GI-PXRD, ya que en las imágenes de SEM se habrían podido observar diferencias en cristalinidad respecto del Ni-SURMOF-525(48) o si el tamaño de partícula era considerablemente más pequeño en el Ni-SURMOF-525(30) que en el Ni-SURMOF-525(48).

4.3 Caracterización electroquímica del Ni-MOF-525

4.3.1 Optimización de tintas de MOF-525

Previo a la realización de las pruebas electroquímicas con el Ni-MOF-525 fue necesario optimizar la composición de la tinta a depositar sobre el carbón vítreo. La composición general de una tinta de catalizador para aplicaciones electroquímicas es el polvo del catalizador, uno o más disolventes y un ionómero. El ionómero utilizado en este trabajo es el Nafion®, por su excelente conductividad iónica de protones, los cuales son necesarios para la RRCO₂. Asimismo, cuando el catalizador es un material poco conductor se puede añadir un soporte de carbón, como el carbón Ketjen o Vulcan, para aumentar la conductividad de la capa resultante.

Una formulación óptima de la tinta de MOF es necesaria para obtener una capa del catalizador uniforme, continua y bien adherida al sustrato; ya que las propiedades físicas del disolvente utilizado, particularmente su viscosidad y punto de ebullición, juegan un papel muy importante

en el proceso de depósito de la tinta y el secado de la capa de catalizador resultante.⁹¹ También la preparación de la tinta tiene un impacto significativo sobre la viscosidad de la tinta, la interacción entre el catalizador y el ionómero, el tamaño de las partículas y la morfología y grosor de la capa resultante.⁹²

Sobre la preparación de la tinta, uno de los pasos principales es la dispersión de los componentes sólidos en el medio, la cual generalmente se realiza mediante homogeneización ultrasónica utilizando un baño o una punta ultrasónicos. Ambos equipos utilizan ondas ultrasónicas para romper los aglomerados de catalizador que se puedan formar en la tinta, la diferencia principal entre ellos es que el baño ultrasónico realiza una dispersión menos agresiva que la punta. En general, una buena dispersión ultrasónica aumenta la respuesta electroquímica de la capa de catalizador depositada, pero es necesario considerar que una sonicación demasiado intensa puede llegar a degradar el catalizador.

Considerando todo lo anterior, se probaron varias composiciones de tintas y tiempos y formas de dispersión hasta encontrar la tinta que produjera las capas de catalizador más estables y con mejor respuesta electroquímica. Esto se resume en la tabla 6, que muestra las composiciones y formas de preparación probadas y los resultados obtenidos de estabilidad y respuesta electroquímica (REQ) con cada una de ellas.

Tabla 6. Optimización de la tinta basada en el Ni-MOF-525.

Núm.	Composición	Preparación	Resultado (estabilidad o REQ)
1	5 mg Ni-MOF-525 5 mg C Ketjen 500 µL agua MilliQ® 450 µL isopropanol 50 µL Nafion®	Colocar en el baño ultrasónico por 3 minutos	Película inestable, se degrada al realizar las pruebas
2	6 mg Ni-MOF-525 4 mg C Ketjen 950 µL isopropanol 50 µL Nafion®	Colocar en el baño ultrasónico por 3 minutos	Película inestable, se desprende del sustrato en contacto con el medio de MeCN.

3	6 mg Ni-MOF-525 4 mg C Ketjen 950 μ L metanol 50 μ L Nafion®	Colocar en el baño ultrasónico la mezcla sin el MOF por 5 minutos, y 10 s adicionales después de añadir el MOF.	La suspensión no es estable y la película resultante no es uniforme. La película se degrada al realizar las pruebas.
4	6 mg Ni-MOF-525 4 mg C Ketjen 500 μ L metanol 450 μ L isopropanol 50 μ L Nafion®	Colocar en el baño ultrasónico la mezcla sin el MOF por 5 minutos, y 10 s adicionales después de añadir el MOF.	La película se degrada al realizar las pruebas, aunque más lentamente que con las tintas anteriores.
5	6 mg Ni-MOF-525 4 mg C Ketjen 750 μ L isopropanol 200 μ L DMF 50 μ L Nafion®	Colocar en el baño ultrasónico la mezcla C + IPA + Nafion® por 5 minutos, aparte dispersar manualmente el MOF en el DMF. Dispersar por 10 s la tinta final con la punta ultrasónica.	La suspensión es ligeramente inestable, la película resultante es estable pero no muy uniforme. Señales electroquímicas no reproducibles.
6	6 mg Ni-MOF-525 4 mg C Ketjen 750 μ L isopropanol 200 μ L metanol 50 μ L Nafion®	Colocar en el baño ultrasónico la mezcla C + IPA + Nafion® por 10 minutos, aparte dispersar manualmente el MOF en el DMF. Dispersar por 20 s la tinta final con la punta ultrasónica.	La suspensión es ligeramente inestable, la película resultante es estable. No se observan señales electroquímicas atribuibles al MOF.
7	8 mg Ni-MOF-525 2 mg C Ketjen 950 μ L metanol 50 μ L Nafion®	Dispersar la tinta por 20 s con la punta ultrasónica.	La película resultante es estable, pero las señales electroquímicas observadas no son reproducibles.

8	8 mg Ni-MOF-525 2 mg C Ketjen 800 µL metanol 150 µL DMF 50 µL Nafion®	Colocar la suspensión de MOF en DMF por 20 min en el baño ultrasónico. La tinta final se dispersa por 10 min con la punta ultrasónica.	La película resultante es estable, pero no se observan señales electroquímicas atribuibles al MOF.
9	8 mg Ni-MOF-525 800 µL metanol 150 µL DMF 50 µL Nafion®	Dispersar la tinta por 40 min con la punta ultrasónica.	Películas estables y señales electroquímicas reproducibles atribuibles al MOF.
10	8 mg Ni-MOF-525 2 mg C Ketjen 800 µL metanol 150 µL DMF 50 µL Nafion®	Dispersar la tinta por 40 min con la punta ultrasónica.	Películas estables y señales electroquímicas reproducibles atribuibles al MOF (anchas).

La inestabilidad de una película de MOF se manifiesta usualmente por desprendimiento del carbón vítreo o por delaminación del MOF, la cual se evidencia por una disolución de la porfirina en el electrolito, que se torna de color amarillo.

Durante el proceso de optimización de la tinta se encontró que al agregar carbón Ketjen de alta superficie para aumentar la conductividad de las capas depositadas, la respuesta electroquímica observada estaba dominada por la corriente capacitiva asociada al carbón. Para comprobar esto, se realizó una tinta “blanco” de la tinta #8, con la misma composición y preparación, pero sin añadir el MOF. En la figura 29 se muestra la comparación entre los voltamperogramas obtenidos con las tres tintas: MOF+C, sólo MOF y sólo C, depositando en todos los casos 50 µL de tinta sobre cada placa de carbón vítreo.

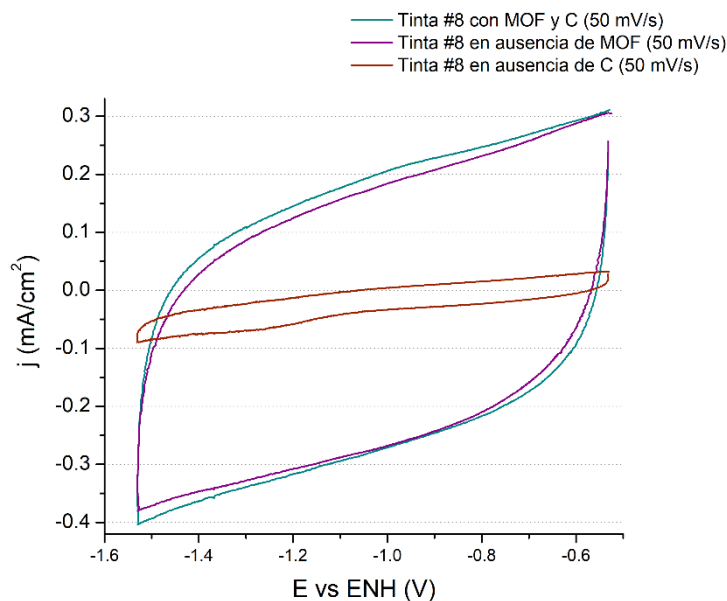


Figura 29. Voltamperometría cíclica de tres versiones distintas de la tinta #8: con MOF y C (azul), en ausencia de MOF (morado) y en ausencia de C (café) en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M) en atmósfera de N₂.

En los voltamperogramas de la figura 29, se puede apreciar que la corriente capacitiva del carbón por sí sólo es prácticamente toda la corriente observada en la tinta con Ni-MOF-525 y carbón, además de que las señales del proceso redox del MOF se definen mejor en la tinta sólo con MOF aunque la corriente es mucho menor. Con esto, se concluyó que la mejor manera de observar los picos de corriente asociados al proceso redox del Ni-MOF-525 era utilizando tintas sin carbón, a pesar de la caída de los valores de corriente observados que esto implicaba.

Por otra parte, en experimentos posteriores, se comprobó que un mayor tiempo de dispersión utilizando la punta ultrasónica daba lugar a suspensiones más estables en las tintas de MOF y películas depositadas más uniformes, además de un comportamiento electroquímico más consistente, con lo cual se llegó a la receta de la tinta #9, la cual se utilizó a lo largo de este trabajo. La tinta #10 se utilizó para determinar si la presencia de C Ketjen aumentaba la cantidad de MOF electroactivo disponible, punto que se discutirá en la siguiente sección.

4.3.2 Voltamperometría cíclica

Durante los experimentos realizados, se encontró que la mejor ventana de potencial para observar las señales redox del MOF y apreciar la posible corriente catalítica asociada a la reducción de CO₂ es de -0.53 V a -1.53 V (vs ENH). En la figura 30, se muestran los

voltamperogramas en esta ventana en atmósfera de N_2 , a distintas velocidades de barrido, de un electrodo de Ni-MOF-525 preparado haciendo *drop-casting* de tres volúmenes distintos de tinta #9.

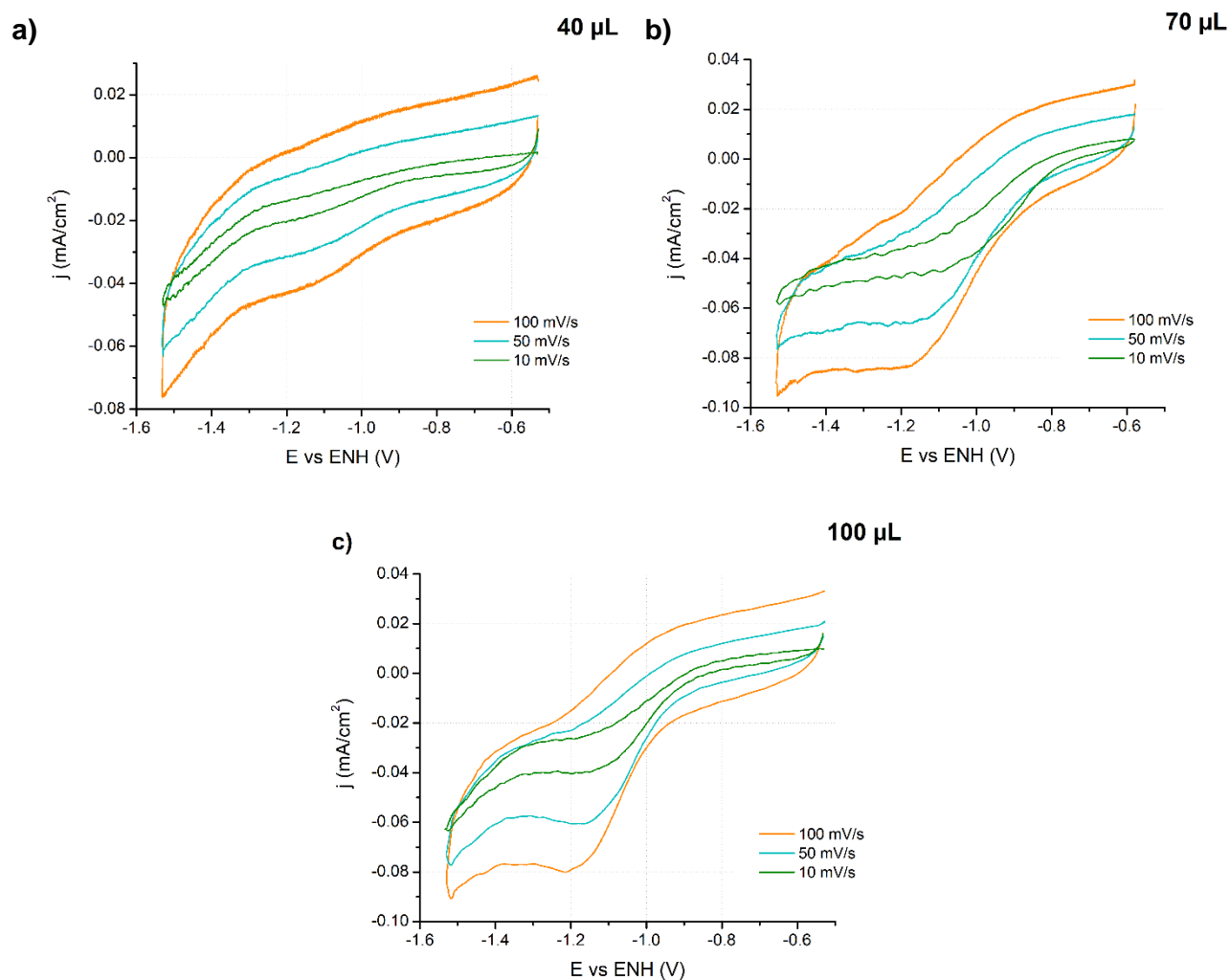


Figura 30. Voltamperometría cíclica de electrodos con: a) 40 μL , b) 70 μL y c) 100 μL de tinta de Ni-MOF-525 en acetonitrilo (TBAPF_6 0.3 M) en atmósfera de N_2 a distintas velocidades de barrido.

Los picos de corriente tanto anódicos como catódicos observados son ligeramente anchos, lo cual es característico de las señales electroquímicas de los MOFs. Las señales electroquímicas de los MOFs son más anchas que las de sus ligantes en disolución ya que el mecanismo de transferencia de carga es más lento al depender de la difusión de los contraiones a través de la red del MOF, pues ésta puede estar impedida estéricamente dependiendo de su tamaño, además de que el MOF puede contener una gran cantidad de ligantes no disponibles para el proceso redox. Además, la forma de los voltamperogramas de

la figura 30 presenta variaciones dependiendo de la cantidad de material depositado y la velocidad del barrido de potencial.

Es interesante que la forma del voltamperograma obtenido con un depósito de únicamente 40 μL de tinta #9 es muy distinta a la de los voltamperogramas obtenidos con una mayor cantidad de tinta. Esta forma asemeja a la corriente capacitiva que observa en un electrodo limpio de carbón vitreo, y las señales redox del MOF no se aprecian claramente, lo cual sugiere que la respuesta electroquímica de este electrodo está dominada por la del carbón vitreo. Esto quizá se debe a que la cantidad de MOF depositado no es suficiente para cubrir adecuadamente todo el electrodo.

Utilizando estos voltamperogramas, es posible determinar los valores de las corrientes y potenciales de pico (tabla 7), los cuales se asocian al siguiente proceso redox de los centros de Ni^{2+} :



Tabla 7. Potenciales y corrientes de pico observados en el voltamperograma cíclico del Ni-MOF-525 en el barrido a 100 mV/s (Fig. 29c).

Vol. Tinta (μL)	40		70		100	
	E_p (V)	i_p (mA)	E_p (V)	i_p (mA)	E_p (V)	i_p (mA)
Catódico	-1.136	-0.040	-1.146	-0.089	-1.143	-0.085
Anódico	-0.947	0.014	-0.936	0.014	-0.952	0.015
ΔE_p (mV)	189		210		191	

La separación entre los picos redox es de 200 mV en promedio, mucho mayor a lo esperado para un proceso completamente reversible de transferencia de un electrón (59 mV). Esto sugiere que la respuesta electroquímica observada está asociada al proceso redox del MOF y no a la posible presencia de la porfirina de Ni en disolución, atribuible a la descomposición del MOF.

Como se mencionó en la sección 1.11.1, las corrientes de pico observadas se pueden relacionar con la velocidad de barrido mediante la ecuación de Randles-Ševčík, ya sea que el proceso electroquímico esté controlado por difusión o por adsorción sobre el electrodo. Cuando el comportamiento de la corriente de pico está controlado por el transporte de carga en el MOF por salto redox, que a su vez depende de la difusión de los contraiones a través de

la red, la relación entre j_p y $v^{1/2}$ debe ser lineal. Por otro lado, si j_p está controlado por la presencia de especies redox adsorbidas en el electrodo, la relación entre j_p y v debe ser lineal.

Por lo tanto, se realizaron gráficos de j_p vs $v^{1/2}$ e j_p vs v para cada uno de los volúmenes de tinta depositados y las respectivas regresiones lineales, para verificar cuál es el fenómeno que controla el comportamiento de las corrientes de pico observadas. En la figura 31, se presentan las gráficas junto con los respectivos valores de las correlaciones lineales calculadas.

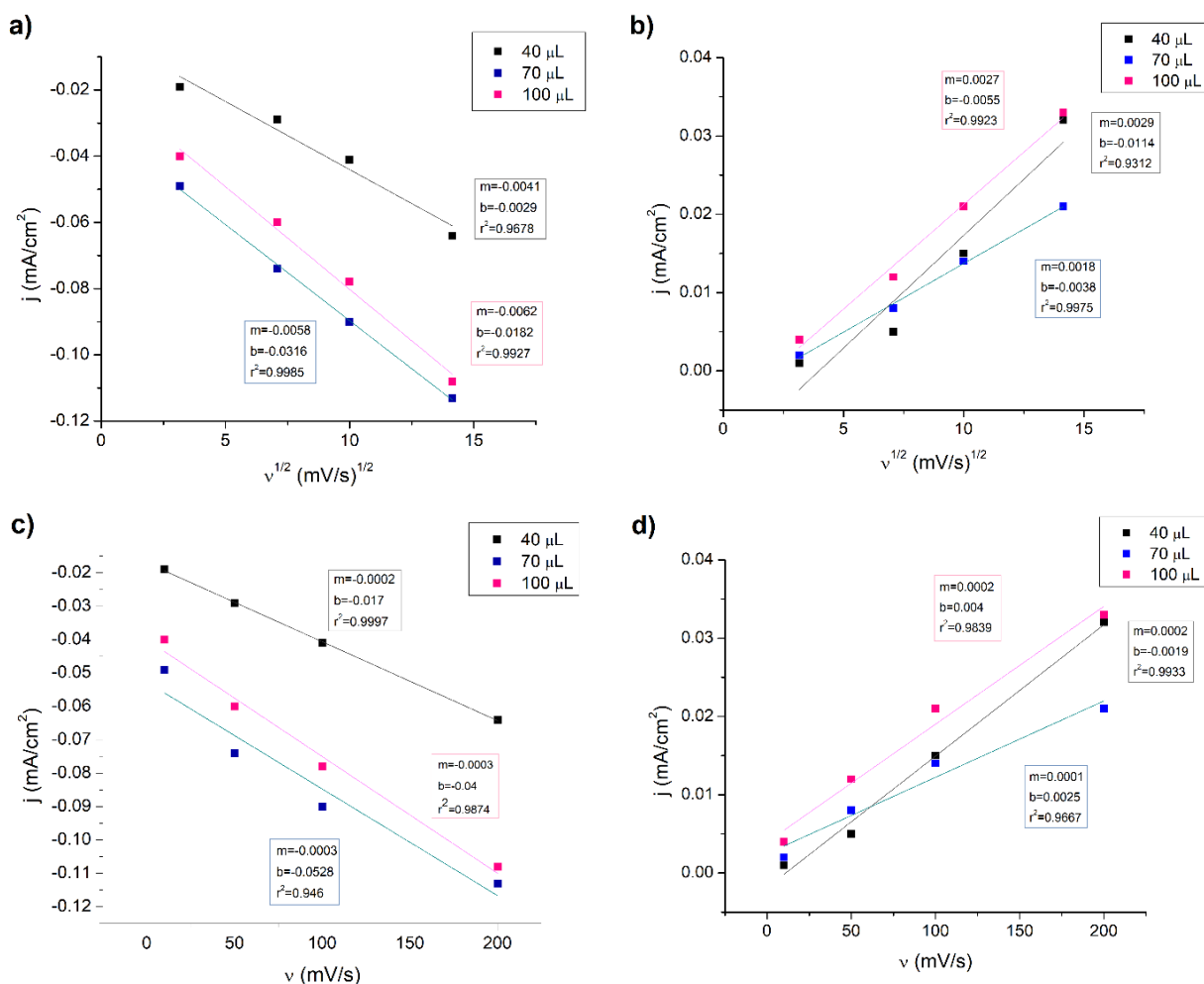


Figura 31. Gráficos de j_p vs $v^{1/2}$ (a, corriente de pico catódica y b, corriente de pico anódica) y de j_p vs v (c, corriente de pico catódica y d, corriente de pico anódica) para los tres distintos volúmenes de tinta depositados: 40 (negro), 70 (azul) y 100 μL (rosa).

Tabla 8. Valores del coeficiente de correlación lineal de las regresiones lineales obtenidas en la figura 31.

	40 μL		70 μL		100 μL	
	r^2 , catódico	r^2 , anódico	r^2 , catódico	r^2 , anódico	r^2 , catódico	r^2 , anódico
j_p vs $v^{1/2}$	0.967 8	0.931 2	0.998 5	0.997 5	0.992 7	0.992 3
j_p vs v	0.999 7	0.993 3	0.946 0	0.966 7	0.987 4	0.983 9

Como se puede verificar en la tabla 8, para 70 y 100 μL de tinta de Ni-MOF-525, el comportamiento de j_p es lineal con $v^{1/2}$, lo cual concuerda con lo esperado para un mecanismo de transferencia de carga de salto redox. Por el contrario, para 40 μL de tinta depositados, pareciera que es un proceso controlado por adsorción de las especies redox sobre el electrodo. Esto es un indicio de que existe una cantidad crítica de MOF necesaria para que predomine el salto redox a través de la red, y que este mecanismo de transferencia de carga se vuelve más importante al depositar más MOF sobre el carbón vítreo. Entonces, al depositar 40 μL la cantidad de MOF depositado es muy poca, por lo que la transferencia de carga está dominada por el contacto entre el MOF y el electrodo de carbón vítreo.

4.3.2.1 Cantidad electroactiva de MOF

Debido a la naturaleza aislante de los MOFs, no se espera que todo el MOF depositado sea electroactivo, especialmente al utilizar la tinta sin Carbón Ketjen. Por lo tanto, resulta interesante calcular la cantidad de MOF electroactivo para cada cantidad de tinta depositada, para analizar la relación que existe entre ambas cantidades.

Para calcular la cantidad de MOF electroactivo es necesario conocer la cantidad de carga involucrada en el proceso de reducción y oxidación. Esto se calcula integrando los picos catódico y anódico, respectivamente, observados en los voltamperogramas obtenidos para cada electrodo de trabajo. Posteriormente, considerando que la especie redox activa son las porfirinas de Ni, se calcula la cantidad electroactiva de la siguiente manera:

$$|Q_{pico}| \left(\frac{1 \text{ mol } e^-}{96485.3 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni-TCPP}}{1 \text{ mol } e^-} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni-MOF-525}}{3 \text{ mol Ni-TCPP}} \right) = \text{mol Ni-MOF-525}_{elect.act.} \quad (23)$$

En la tabla 9 se presentan los resultados promedio obtenidos, realizando los cálculos con los picos catódicos de los voltamperogramas a 100 mV/s mostrados en la figura 32.

Tabla 9. Valores promedio para el cálculo de la cantidad electroactiva de Ni-MOF-525 para cada volumen de tinta depositado.

Vol. tinta depositado (μL)	Carga pico catódico (mC)	Cantidad de MOF depositado (mmol)	Cantidad de MOF electroactivo (mmol)	Porcentaje de MOF electroactivo (%)
40	-0.016	9.93×10^{-5}	5.53×10^{-8}	0.056
70	-0.050	1.74×10^{-4}	1.74×10^{-7}	0.10
100	-0.069	2.48×10^{-4}	2.38×10^{-7}	0.096

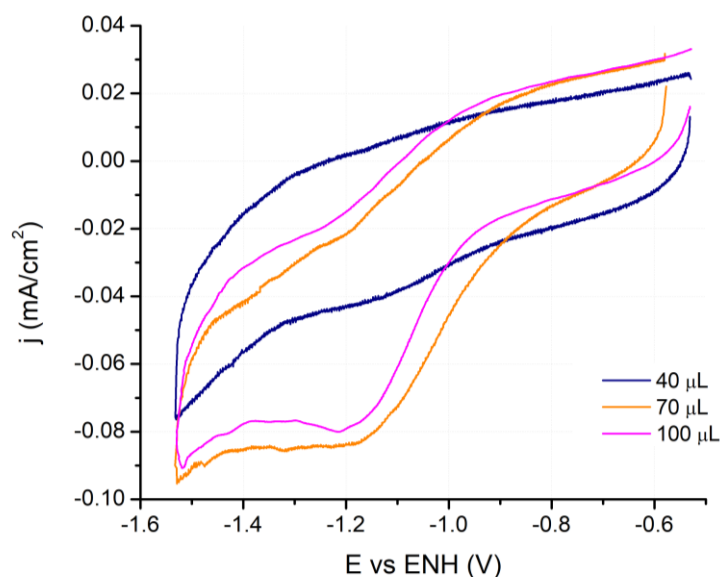


Figura 32. Comparación entre los voltamperogramas obtenidos para distintos volúmenes depositados de tinta #9 de Ni-MOF-525 sobre carbono vítreo, a 100 mV/s. Atmósfera de N_2 y electrolito TBAPF_6 0.3 M en acetonitrilo seco.

Es evidente al analizar la tabla 9 que la cantidad de MOF electroactivo en todos los casos es extremadamente baja. Esto puede deberse principalmente a dos factores: la baja conductividad eléctrica del MOF y a una transferencia de carga deficiente entre el sustrato de carbono vítreo y la capa depositada de MOF. Además, por la morfología de la película resultante, existen muchas fronteras de grano entre las cristalitas del MOF depositadas, lo cual también limitará el transporte de carga entre ellas.

Resulta interesante comprobar que la proporción de MOF electroactivo depende de la cantidad depositada y no es una constante. Esto indica que existe un punto donde depositar capas más gruesas de MOF sobre el electrodo resulta contraproducente debido a la pobre transferencia de carga en el material, que aumenta la resistencia dentro de la capa de catalizador e impide

que la cantidad de sitios activos disponibles aumente linealmente con la cantidad de MOF depositado. Aunque, si este fuera el caso, se esperaría encontrar una proporción más alta de MOF electroactivo para el electrodo con menos MOF depositado, el de 40 μL , pues al ser una capa más delgada existe menos resistencia para acceder a los sitios activos. Esta discrepancia puede deberse a que es difícil hacer con precisión la integración de la carga en la señal tan ancha obtenida. Además, al haber depositado muy poca cantidad de MOF, aparentemente hay carbón vítreo expuesto y es probable que no se tenga una capa continua de MOF, lo cual afectaría el mecanismo de transferencia de carga en la película resultante.

Para comprobar si la adición de carbón Ketjen a la tinta de Ni-MOF-525 aumenta la cantidad de sitios activos disponibles, se realizaron pruebas haciendo depósitos de 70 μL de tinta #10 (Ni-MOF + C). A pesar de que, como se puede ver en la figura 33, esta tinta produce voltamperogramas con señales redox del Ni-MOF mucho más anchas y poco definidas, éstas logran integrarse para calcular la cantidad de MOF electroactivo. Se encontró que efectivamente, al aumentar la conductividad de la capa de catalizador resultante por la presencia del carbón, aumenta la cantidad de MOF electroactivo: 3.24×10^{-7} mmol para un 0.186 % (en promedio), casi el doble que lo calculado para la misma cantidad de tinta sin carbón depositada.

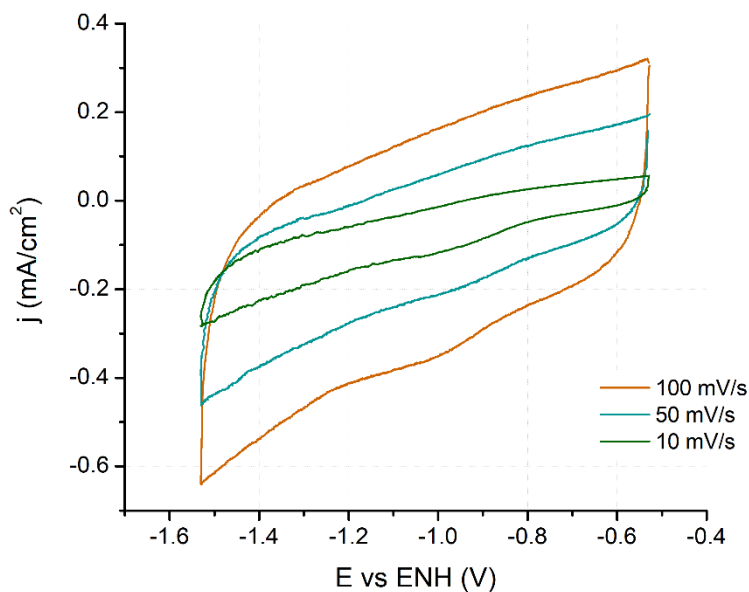


Figura 33. Voltamperograma cíclico de un electrodo de trabajo con 70 μL depositados de tinta #10 en atmósfera de N_2 en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M), a distintas velocidades de barrido.

Una comparación entre los resultados obtenidos con ambas tintas se presenta en la figura 34. Es claro que una tinta basada solamente en MOF es útil para caracterizar sus señales redox mediante voltamperometría cíclica, pero este tipo de tinta presenta muchos menos sitios activos disponibles que una tinta adicionada con carbón.

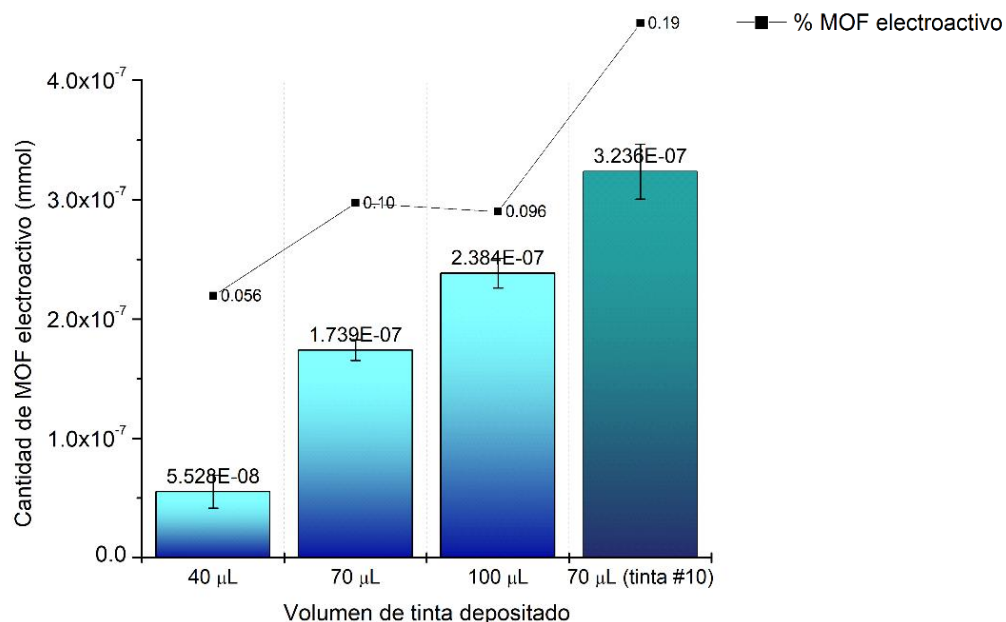


Figura 34. Cantidad electroactiva promedio de MOF en mmol (principal) y porcentaje (sobrepuesta) calculada para los electrodos fabricados con distintos volúmenes depositados de tinta #9 de Ni-MOF-525, y para 70 µL de tinta #10 depositados. Datos obtenidos de 4 réplicas experimentales.

4.4 Caracterización electroquímica del Ni-SURMOF-525

4.4.1 Voltamperometría cíclica

Se realizaron los experimentos de voltamperometría cíclica, en atmósfera de N₂ en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M), para dos distintos tipos de placas de Ni-SURMOF-525: las crecidas en síntesis solvotermal de 30 h y otras de 48 h de reacción. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 35.

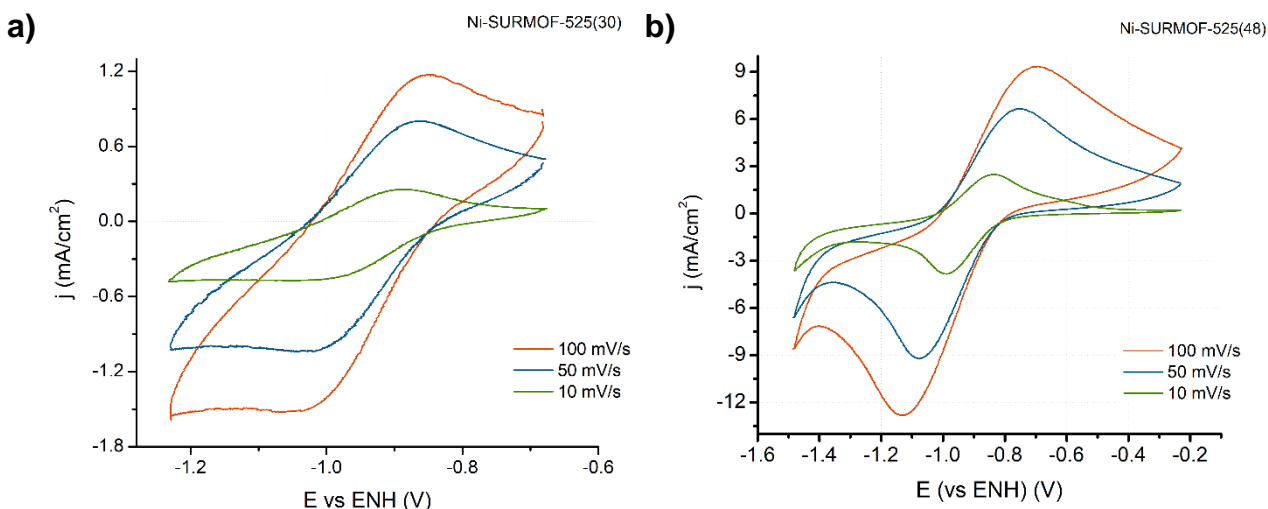


Figura 35. Voltamperometría cíclica de dos placas distintas de Ni-SURMOF-525: a) crecimiento solvotermal por 30 h y b) crecimiento solvotermal por 48 h. Atmósfera de N_2 , y electrolito TBAPF₆ 0.3 M en acetonitrilo seco.

Los voltamperogramas de la figura 35 son bastante diferentes entre sí, sobre todo en la definición de las señales electroquímicas y el valor de las corrientes de pico. En la tabla 10 se presentan los parámetros relevantes de ambos voltamperogramas, para su mejor comparación.

Tabla 10. Parámetros asociados a los voltamperogramas presentados en la figura 35, obtenidos a 10 mV/s.

Electrodo	Ni-SURMOF-525(30)		Ni-SURMOF-525(48)	
Tiempo de síntesis (h)	30		48	
	E_p (V)	i_p (mA)	E_p (V)	i_p (mA)
Catódico	-0.973	-0.434	-0.988	-3.84
Anódico	-0.887	0.257	-0.838	2.49
ΔE_p (mV)	86		150	

Es razonable concluir que los picos observados en ambas series de voltamperogramas se deben al mismo proceso, la reducción de Ni^{2+} a Ni^+ en la porfirina (ver ecuación 22). Este es el mismo proceso estudiado en los electrodos preparados mediante *drop-casting* y, comparativamente, la definición de las señales electroquímicas asociadas es mucho mejor al hacer las mediciones con el SURMOF que con los electrodos de tinta (ver figuras 30 y 35). Al haber un enlace covalente entre la red del MOF y el sustrato de papel carbón, los electrodos de Ni-SURMOF-525 tienen una transferencia de carga mucho más eficiente que los electrodos

depositados con tinta, lo cual puede explicar las notables diferencias entre los voltamperogramas obtenidos. Asimismo, el crecimiento directo del MOF sobre las fibras de papel carbón reduce el efecto de las fronteras de grano, ya que éstas están presentes en menor proporción que en las películas resultantes al depositar las tintas de Ni-MOF-525.

Por la alta cantidad de MOF depositada en los electrodos de Ni-SURMOF-525, se espera que en ellos se lleve a cabo el mecanismo de salto redox para la transferencia de carga. Como se discutió previamente, esto se puede comprobar realizando un análisis con la ecuación de Randles-Ševčík, en el cual debe haber un comportamiento lineal de j_p vs $v^{1/2}$ para un proceso limitado por difusión. En la figura 36 se muestran los gráficos de j_p vs $v^{1/2}$ y j_p vs v , de ambos Ni-SURMOF-525, donde es claro que existe un comportamiento lineal de j_p vs $v^{1/2}$, siendo consistente con el mecanismo de transferencia de carga por salto redox.

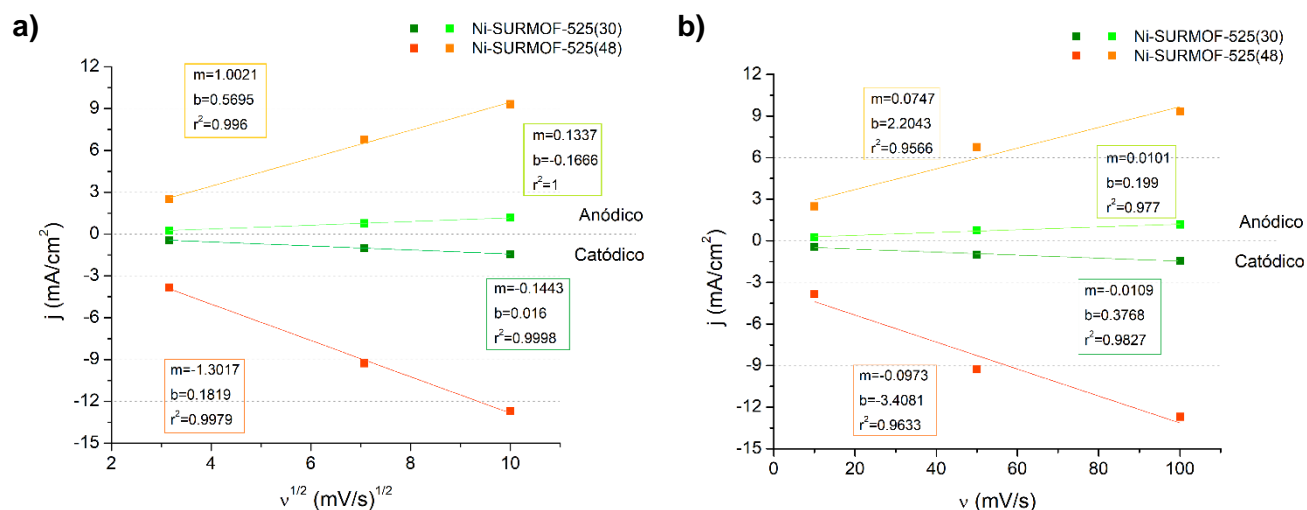


Figura 36. Comparación de los gráficos de a) j_p vs $v^{1/2}$ y b) j_p vs v , para el sistema de Ni-SURMOF-525(30) (verdes) y Ni-SURMOF-525(48) (naranjas).

Al analizar la ecuación de Randles-Ševčík (ecuación 13), se puede asociar la pendiente de la recta obtenida con los siguientes parámetros:

$$m = 0.446F^{3/2}C^0 \left(\frac{D_{hop}}{RT} \right)^{1/2} \quad (24)$$

Por lo tanto, el cambio de los valores de la pendiente de la recta de j_p vs $v^{1/2}$ puede atribuirse a dos variables principales, C^0 y D_{hop} , que son la concentración total de la especie redox y el coeficiente de difusión del salto redox, respectivamente. Las pendientes anódica y catódica del Ni-SURMOF-525(48) son prácticamente un orden de magnitud mayor que las del Ni-SURMOF-525(30). Considerando que la concentración de Ni-TCP, que es la especie redox

en el MOF, es prácticamente la misma en ambos Ni-SURMOF-525 entonces el cambio en estas pendientes debe estar determinado por el valor de D_{hop} para cada uno. Como se mencionó en la sección 1.5, el coeficiente de difusión D_{hop} engloba dos componentes: la difusión de los electrones de un centro redox a otro (que a su vez depende de la velocidad de transferencia de los electrones) y la difusión de los contraiones a través de la estructura del MOF. El análisis de Randles-Ševčík en la figura 36 nos indica que el proceso redox está limitado por difusión, por lo que su cinética de transferencia de carga no es una limitante y, en principio, el valor de k_e debería ser el mismo para ambos Ni-SURMOF-525. Por lo tanto, una primera aproximación es que el valor de D_{hop} en el Ni-SURMOF-525(48) es 10 veces mayor que en el Ni-SURMOF-525(30) y que esta diferencia se asocia principalmente al valor de D_i , que es el coeficiente de difusión de los contraiones a través del MOF. Esto es consistente con las diferencias observadas en los valores de las corrientes de pico en los voltamperogramas en N_2 , pues esto es un indicio de que el transporte de carga es mucho más eficiente en el Ni-SURMOF-525(48) que en el Ni-SURMOF-525(30). La existencia de una fase amorfa en el material depositado o de cristalitas demasiado pequeñas en el Ni-SURMOF-525(30) entorpecen la transferencia de carga por salto redox, por la presencia de demasiadas fronteras de grano y, en consecuencia, se genera un aumento en la resistencia interna de la película. Con estos resultados se infiere que el transporte de carga en la red de ambos Ni-SURMOF-525 sigue un mecanismo equivalente, pero una parte del MOF en el Ni-SURMOF-525(30) resulta inaccesible.

4.4.1.1 Cantidad electroactiva de SURMOF

La cantidad electroactiva de SURMOF se calcula de la misma manera que para el MOF, integrando los picos de los voltamperogramas obtenidos para el electrodo de Ni-SURMOF-525 y utilizando la ecuación 23. Los resultados promedio obtenidos se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Valores promedio para el cálculo de la cantidad electroactiva de Ni-SURMOF-525, obtenidos de varios voltamperogramas a 100 mV/s.

Electrodo	Carga pico catódico (mC)	Cantidad de MOF electroactivo (mmol)	Cantidad de MOF crecido (mmol)	Porcentaje de MOF electroactivo (%)
Ni-SURMOF-525(30)	2.04	7.07×10^{-6}	7.03×10^{-4}	1.01
Ni-SURMOF-525(48)	27.89	9.64×10^{-5}	6.68×10^{-4}	14.43

Las cantidades de MOF crecido para cada electrodo de Ni-SURMOF-525, mostrados en la tabla 11, se calcularon utilizando la curva de calibración obtenida mediante espectroscopía de UV-Vis; los detalles de este cálculo se presentaron en la sección 4.2.3 de caracterización. Con el dato de la cantidad de MOF crecido, se calcula el porcentaje de MOF electroactivo presentado en la misma tabla. Estos resultados se ilustran en la figura 37.

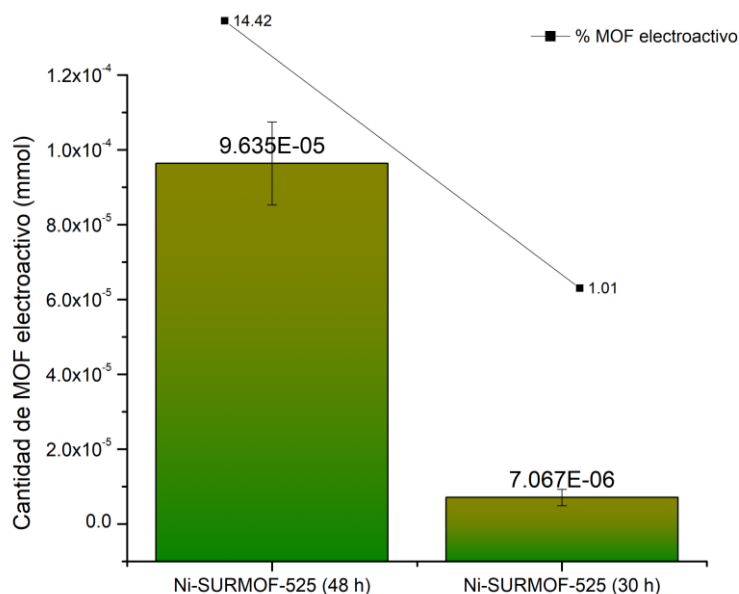


Figura 37. Cantidad electroactiva de MOF promedio en mmol (principal) y porcentaje (sobrepuesta) calculada para los electrodos de Ni-SURMOF-525 sintetizados con distintos tiempos de reacción. Datos obtenidos de 4 réplicas experimentales.

Es interesante que, a pesar de tener cantidades de material depositado casi iguales, la cantidad de MOF electroactivo es mucho mayor para el Ni-SURMOF-525(48) que para el Ni-SURMOF-525(30). Además, es claro en los voltamperogramas de la figura 35 que la definición de las señales electroquímicas es notablemente mejor para el Ni-SURMOF-525(48). Esto puede explicarse por la diferencia en cristalinidad discutida anteriormente, ya que una película con una combinación de una fase de Ni-MOF-525 y una fase amorfa presentará problemas de transporte de masa, que a su vez entorpecerán el transporte de carga por salto redox, por una estructura deficiente de los canales de los poros del MOF. A pesar de esto, este material tiene más sitios activos disponibles comparado con los electrodos de carbón vítreo y tinta debido al enlace covalente sustrato-MOF que mejoran el transporte de carga respecto a la interacción puramente física.

4.5 Medidas de actividad catalítica

4.5.1 Voltamperometría cíclica en presencia y ausencia de CO₂

Como una primera evaluación de la actividad catalítica de los electrodos basados en Ni-MOF-525, se realizaron voltamperometrías cíclicas en presencia de CO₂, las cuales se compararon con las obtenidas en atmósfera de N₂. Para realizar esta comparación, es importante que ambos voltamperogramas hayan sido obtenidos en la misma ventana de potencial, además de que se prefiere utilizar barridos de potencial más lentos para minimizar la contribución de la corriente capacitiva.

4.5.1.1 Ni-MOF-525

En la figura 38 se presentan las comparaciones entre los voltamperogramas en ausencia y en presencia de CO₂, para cada electrodo preparado con distintos volúmenes de la tinta #9 (40, 70 y 100 μL).

En cada uno de los voltamperogramas presentados en la figura 38, es claro que existe una corriente de reducción que se observa sólo en presencia de CO₂ y que inicia después del potencial de reducción del Ni²⁺ a Ni⁺, aproximadamente -1.2 V vs ENH, sugiriendo que esta última es la especie activa para la RRCO₂. Esto es un indicio de que los centros de Ni⁺ en las porfirinas del MOF están catalizando la reducción de CO₂.

También es notoria una relación entre la cantidad electroactiva de MOF, presentada en la tabla 9, y los valores obtenidos de corriente máxima de reducción: una mayor cantidad de MOF electroactivo da como resultado una corriente de reducción más alta. Esto se explica considerando que una mayor cantidad de MOF electroactivo equivale a una mayor cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo la reducción electrocatalítica de CO₂.

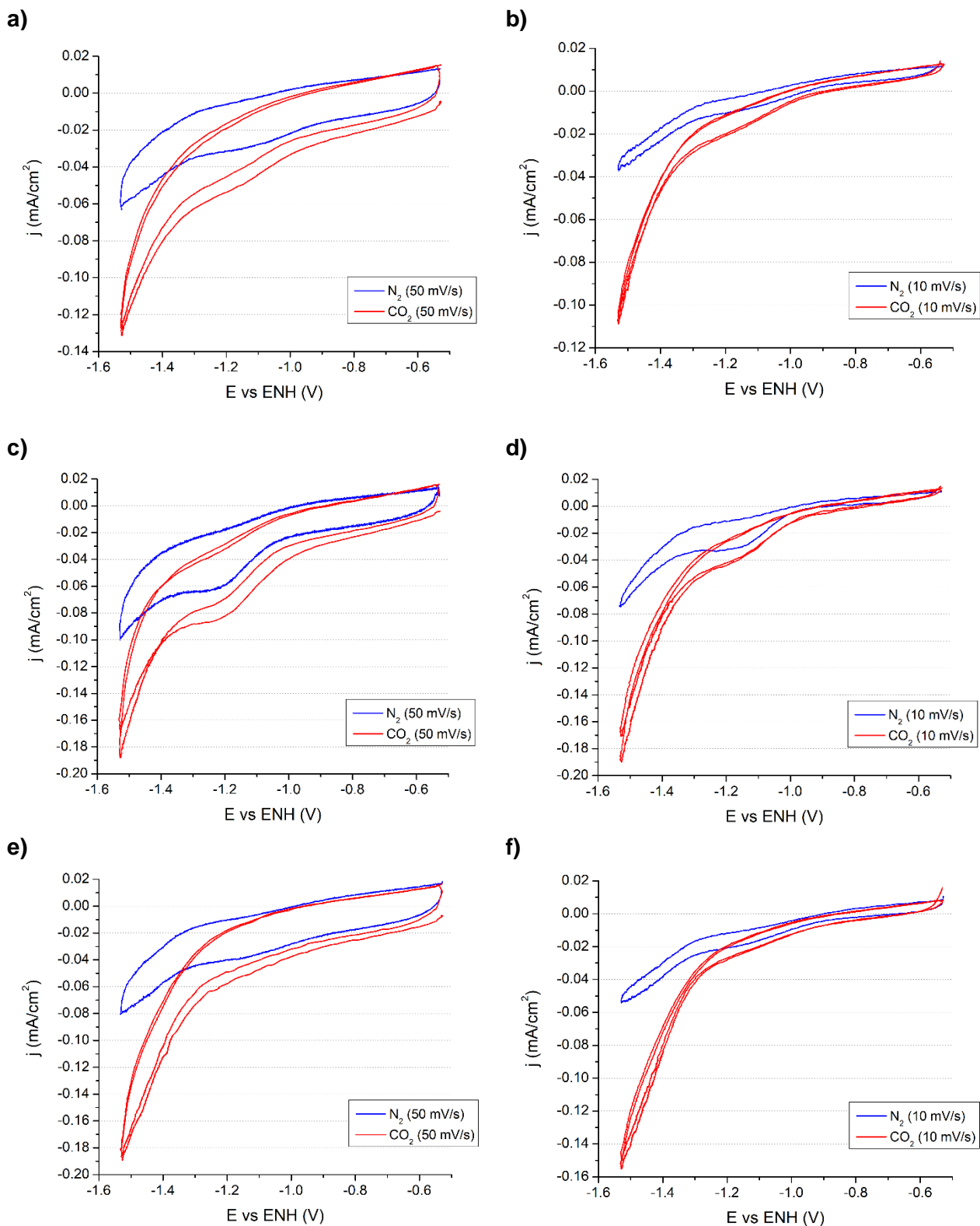


Figura 38. Voltamperometría cíclica en ausencia y presencia de CO₂ de los electrodos de carbón vítreo con 40 (a, b), 70 (c, d) y 100 μL (e, f) de tinta #9 depositada, en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M) a distintas velocidades de barrido.

Otro aspecto característico de los voltamperogramas que indican que se está llevando a cabo una reacción catalítica es el cambio de la forma de la curva en ausencia y en presencia de CO_2 . En presencia de CO_2 , el pico anódico que presentan los voltamperogramas en N_2 desaparece casi por completo. Si bien en la escala de la figura 38 no es posible apreciarlos claramente, éstos pueden observarse detalladamente en la figura 30. Esto se debe a que la oxidación de Ni^+ a Ni^{2+} , que es el proceso asociado al pico anódico observado, se lleva a cabo en la reacción redox entre el Ni^+ y el CO_2 para la RRCO_2 , por lo cual esta reacción deja de ser electroquímica y los centros de Ni^{2+} se regeneran al reducir el CO_2 y no al ciclar el potencial.

Adicionalmente, los experimentos de voltamperometría cíclica en presencia de CO_2 brindan información preliminar sobre la estabilidad de los electrodos de trabajo. En algunos casos, se puede producir una delaminación del MOF tan sólo al realizar dos o tres ciclos en atmósfera de CO_2 , lo cual torna amarillo el electrolito por la disolución de la porfirina del MOF. Si esto sucede, es una señal de que ese electrodo no será estable en un proceso de electrólisis de larga duración. En los electrodos utilizados para obtener las voltamperometrías cíclicas presentadas en la figura 38, no se observó delaminación del MOF en ninguno de los casos por lo que éstos serían, en principio, adecuados para realizar experimentos de electrólisis. Sin embargo, otro punto a considerar es que se observa una ligera desactivación de la actividad catalítica de los electrodos entre los ciclos de potencial en presencia de CO_2 , que se aprecia por la disminución de la corriente con cada ciclo. Esto puede deberse a la pérdida de sitios activos por degradación del material o por envenenamiento por adsorción de alguna especie. Específicamente en el caso de la RRCO_2 , el CO generado en la reducción de CO_2 puede quedar adsorbido sobre algunos sitios activos y envenenarlos al no liberarse ni continuar reduciéndose. De igual forma es importante notar que, a pesar de que es muy clara la corriente de reducción en presencia de CO_2 asociada a la RRCO_2 , los valores de corriente obtenidos son considerablemente bajos, lo cual no es conveniente si se desea realizar electrólisis a largo plazo con estos electrodos, pues con corrientes tan bajas la cuantificación de productos se dificulta.

Debido a que se obtuvieron mayores valores de corriente en N_2 al utilizar electrodos depositados con la tinta #10 ($\text{Ni-MOF-525} + \text{C}$), se realizó voltamperometría cíclica en atmósfera de CO_2 con ellos para verificar su posible comportamiento catalítico hacia la RRCO_2 . Los voltamperogramas obtenidos se presentan en la figura 39. En ellos se demuestra que la mejor conductividad de la película de catalizador depositada lleva a un mayor valor de corriente de reducción catalítica, aunque se sigue observando una ligera desactivación de la actividad catalítica entre ciclos.

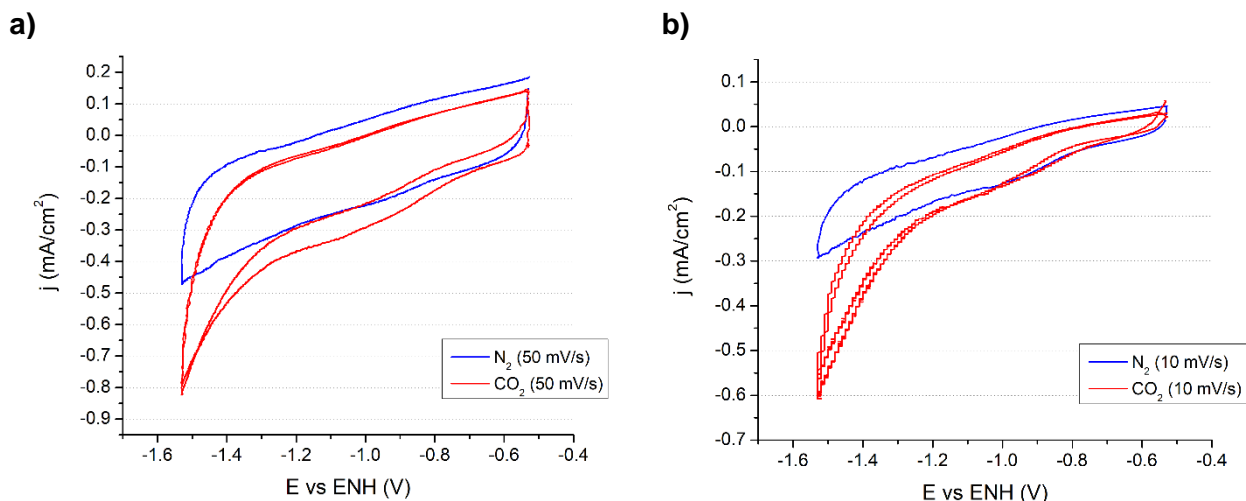


Figura 39. Voltamperometría cíclica en ausencia y presencia de CO_2 de un electrodo de carbón vítreo depositado con $70 \mu\text{L}$ de tinta #10, en acetonitrilo (TBAPF_6 0.3 M) a distintas velocidades de barrido.

A pesar de que la presencia de corriente de reducción en presencia de CO_2 es clara, se debe considerar que en los electrodos preparados con ambas tintas (9 y 10) existe un componente de carbono que puede tener una contribución a esta corriente. Por lo tanto, es importante realizar blancos para compararlos y determinar qué tan significativa es la corriente asociada al MOF para cada electrodo. Con este fin se realizaron blancos de carbón vítreo y de una tinta blanco preparada sin MOF (ver sección 4.3.1), cuyos voltamperogramas en ausencia y presencia de CO_2 se presentan en las figuras 40 y 41.

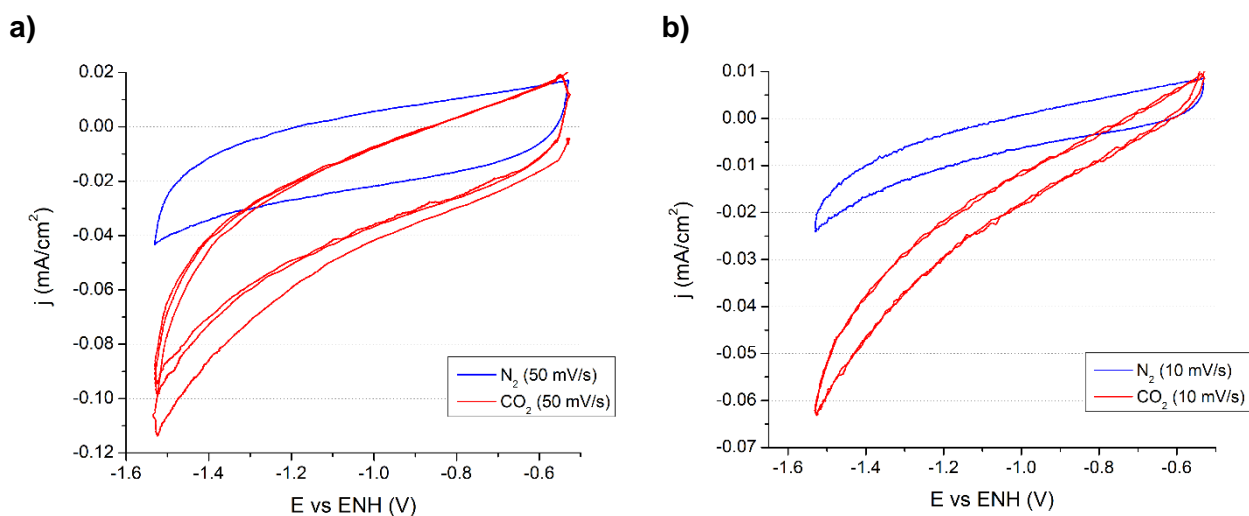


Figura 40. Voltamperometría cíclica de una placa limpia de carbón vítreo como electrodo de trabajo en acetonitrilo (TBAPF_6 0.3 M), en ausencia y presencia de CO_2 , a distintas velocidades de barrido.

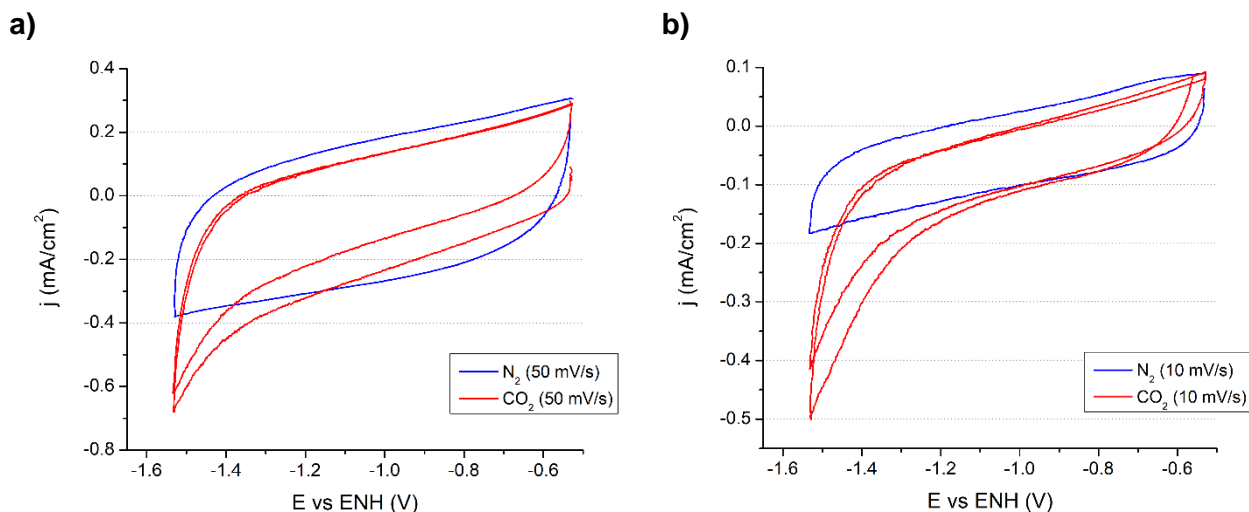


Figura 41. Voltamperometría cíclica de un electrodo depositado con tinta blanco de la tinta #10 (sólo con C Ketjen) en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M), en ausencia y presencia de CO₂, a distintas velocidades de barrido.

Al comparar los voltamperogramas de los blancos de carbón vítreo con los de los electrodos depositados con la tinta #9 a base de Ni-MOF-525 (figuras 38 vs 40), es claro que prácticamente la mitad de la corriente de reducción observada en presencia de CO₂ se debe al carbón vítreo. Además, con esta comparación podemos atribuir el efecto de desactivación a la presencia del MOF, ya que esto no se observa en los voltamperogramas del blanco. Con esto se confirma que el Ni-MOF-525 sí genera un aumento en la corriente de reducción de CO₂ comparado con el blanco, pero que el electrodo de carbón vítreo por sí mismo tiene una contribución que no es despreciable.

Los voltamperogramas de la tinta blanco son útiles para identificar la contribución del carbón Ketjen por sí mismo a los valores de corriente de reducción observados en la figura 39. Al comparar las figuras 39 y 41, es evidente que la mayor parte de la corriente de reducción de CO₂ que se produce en el electrodo depositado con la tinta #10 se debe al Carbón Ketjen, aunque el Ni-MOF-525 sí produce un aumento en la corriente. Además, esta tinta blanco también presenta un efecto de desactivación importante al realizar los ciclos de potencial en presencia de CO₂. Teniendo en cuenta las características de los voltamperogramas de la tinta blanco, se infiere que la respuesta electroquímica del electrodo depositado con la tinta #10 está dominada por la respuesta del carbón Ketjen, y por lo mismo se consideró que estos electrodos no son viables para evaluar la actividad electrocatalítica del Ni-MOF-525.

4.5.1.2 Ni-SURMOF-525

Se realizaron también voltamperometrías cíclicas en ausencia y en presencia de CO_2 para los electrodos sintetizados a distintos tiempos de reacción de Ni-SURMOF-525, con el propósito de comparar su desempeño. En la figura 42 se presentan los voltamperogramas obtenidos para cada uno a distintas velocidades de barrido.

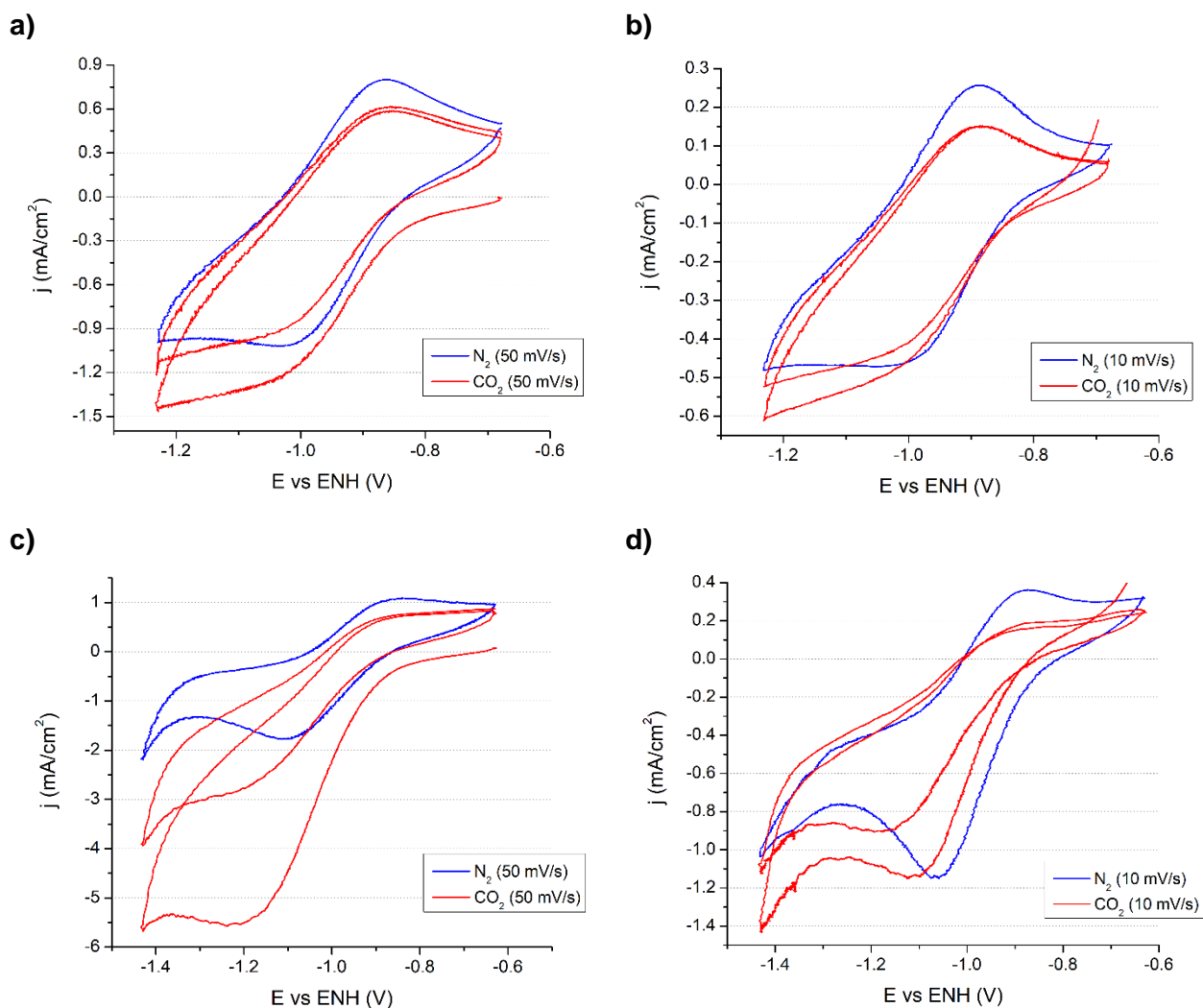


Figura 42. Voltamperometría cíclica en ausencia y presencia de CO_2 de los electrodos de Ni-SURMOF-525(30) (a, b) y Ni-SURMOF-525(48) (c, d), en acetonitrilo (TBAPF_6 0.3 M) a distintas velocidades de barrido.

En estos voltamperogramas se observa un comportamiento similar al de los electrodos de carbón vítreo con tinta de Ni-MOF-525 depositada, en cuanto al cambio de forma que presentan los picos de los voltamperogramas en presencia de CO_2 debido al proceso electrocatalítico. La diferencia más importante entre los sistemas son los valores de la corriente

catalítica; los electrodos de Ni-SURMOF-525 presentan mucha más corriente catalítica que cualquiera de los electrodos a base de tintas, pero el Ni-SURMOF-525(48) presenta considerablemente más corriente catalítica que el Ni-SURMOF-525(30). Este comportamiento es esperado debido a la diferencia entre la cantidad de MOF electroactivo para cada electrodo. El Ni-SURMOF-525(48) tiene 10 veces más MOF electroactivo, y por lo tanto sitios activos disponibles, que el Ni-SURMOF-525(30), entonces es entendible que el Ni-SURMOF-525(48) presente mucha más corriente de reducción electrocatalítica de CO_2 .

Sin embargo, también es notorio que el efecto de desactivación del catalizador entre ciclos es mucho mayor en los Ni-SURMOF-525 que en los electrodos depositados con tintas. Esto indica que al contar con más sitios activos disponibles el efecto de envenenamiento será más importante, ya que el transporte de carga podría dificultarse por un aumento de resistencia en la película de MOF al envenenar los sitios activos.

Adicionalmente, se observaron diferencias notables entre la estabilidad del Ni-SURMOF-525(30) y la del Ni-SURMOF-525(48). El Ni-SURMOF-525(30) no mostró delaminación del MOF en ningún experimento, en ausencia y presencia de CO_2 , mientras que el Ni-SURMOF-525(48) en casi todos los casos mostraba delaminación del MOF al realizar la voltamperometría cíclica en presencia de CO_2 . En la figura 43 se muestra la condición final del electrolito cuando se da la delaminación del MOF, el cual debería permanecer transparente durante todos los experimentos.

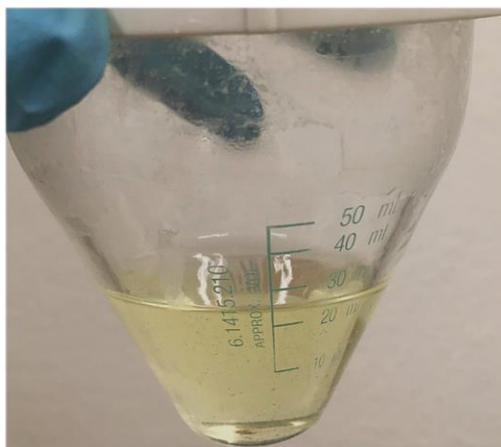


Figura 43. Ejemplo de electrolito (TBAPF_6 0.3 M en acetonitrilo) con porfirina de Ni disuelta a causa de la delaminación del Ni-SURMOF-525(48) posterior a la voltamperometría cíclica.

4.5.2 Electrólisis a potencial controlado

Para evaluar el desempeño electrocatalítico de los electrodos a base de Ni-MOF-525 se eligió realizar experimentos de electrólisis a potencial controlado, ya que esto permite controlar el valor de sobrepotencial que se aplica al sistema y así comparar de mejor forma la actividad catalítica de los distintos electrodos al analizar los valores de corriente de reducción que cada uno sostiene al mismo sobrepotencial.

El potencial para realizar los experimentos de cronoamperometría se seleccionó considerando que la electrólisis debe llevarse a cabo a un potencial más negativo que el potencial de reducción de Ni^{2+} a Ni^+ , ya que la especie activa para la electrocatálisis son los centros de Ni^+ . Teniendo en cuenta esto, también debe encontrarse un valor de sobrepotencial óptimo para llevar a cabo la cronoamperometría, en el cual se alcance una relación actividad-selectividad ideal.

Considerando las corrientes catalíticas obtenidas con los electrodos de trabajo preparados con tintas de Ni-MOF-525 y los experimentos realizados con los blancos correspondientes en presencia de CO_2 , que fueron discutidos en la sección anterior, se consideró que ninguno de estos sistemas era adecuado para pruebas de electrólisis a potencial controlado, ya que los valores de corriente que éstos pueden sostener a largo plazo son comparables a la corriente que se obtiene con un blanco de carbón vítreo. En el caso de los electrodos depositados con la tinta #10, se estimó que los resultados del proceso de electrólisis serían atribuibles principalmente al Carbón Ketjen y no al Ni-MOF-525, por el comportamiento analizado en las pruebas de la tinta blanco.

Es por ello que la cronoamperometría se llevó a cabo utilizando los electrodos de trabajo de Ni-SURMOF-525(30) y Ni-SURMOF-525(48). Los experimentos se realizaron fijando el potencial en -1.33 V (vs ENH), ya que en este potencial se observa corriente de reducción catalítica de CO_2 en todos los casos sin caer en un valor de sobrepotencial demasiado alto ($\eta \approx 250 \text{ mV}$).

Por otro lado, se encontró que el desempeño óptimo de los electrodos de Ni-SURMOF-525 se da cuando han pasado menos de 12 h desde su activación. Al utilizar electrodos que tenían más tiempo de estar activados, éstos presentaban problemas de estabilidad y eficiencia baja.

El flujo de CO_2 debe mantenerse constante durante toda la cronoamperometría. Se necesita tener un flujo suficientemente alto para asegurar que el CO_2 llegue a la superficie del electrodo, sin embargo, si éste es muy alto los productos de reacción no alcanzan a concentrarse en el

headspace de la celda electroquímica, dificultando su cuantificación. El valor óptimo encontrado es de 45 mL/min. Asimismo, el tiempo de reacción en el que se toma la muestra, después de que el sistema llega a un estado estacionario, debe ser tal que tanto la corriente como la concentración de productos sea estable. En este caso se tomaron las muestras para inyección a los 20 minutos de reacción.

Como se esperaba, se observaron valores de corriente de reducción considerablemente mayores para el Ni-SURMOF-525(48) que para el Ni-SURMOF-525(30): -0.925 mA vs -0.130 mA, respectivamente. Sin embargo, como se discutió en la sección previa, el Ni-SURMOF-525(48) tiene problemas de estabilidad significativos, ya que en todos los experimentos de cronoamperometría realizados con estos electrodos se presentó delaminación del MOF, contra el Ni-SURMOF-525(30) que mostró buena estabilidad a lo largo de todos los experimentos. Esto se refleja en lo observado en las cronoamperometrías, mostradas en la figura 44, ya que el valor de la corriente es estable a lo largo de todo el experimento con los electrodos de Ni-SURMOF-525(30), mientras que para los electrodos de Ni-SURMOF-525(48) se aprecia un aumento de la corriente con el paso del tiempo, lo cual se puede asociar con el aumento de la concentración de la porfirina de Ni libre en disolución.

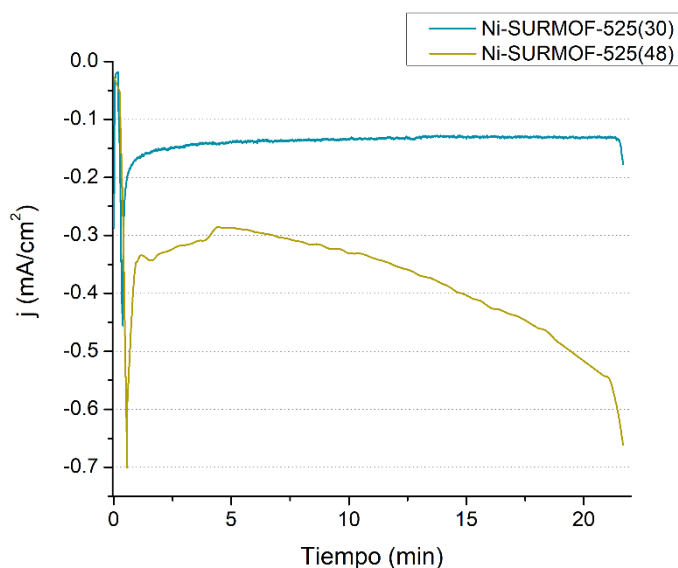


Figura 44. Cronoamperometrías en presencia de CO₂ (45 mL/min) a -1.33 V (vs ENH) utilizando los Ni-SURMOF-525 como catalizadores de la RRCO₂, en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M).

El pico de corriente observado en los primeros minutos de la electrólisis se debe a la estabilización del potencial, la corriente alcanza un máximo al fijar el potencial y su valor decae,

ya que se elimina la contribución de la corriente capacitiva al mantener el potencial constante. Sin embargo, esta rápida disminución de la corriente también podría deberse a una desactivación del catalizador en los primeros instantes de la electrólisis, lo cual sería consistente con lo observado en los experimentos de voltamperometría cíclica en presencia de CO₂ discutidos previamente.

4.5.2.1 Cuantificación de productos con cromatografía de gases

El programa de cromatografía de gases utilizado permite cuantificar partes por millón (ppm) de H₂, O₂, N₂, CO₂, CO y CH₄. Los productos de la RRCO₂ esperados utilizando el Ni-SURMOF-525 como catalizador son principalmente CO y algunas trazas de CH₄, pero también se espera producir H₂ debido a la reacción en competencia de la evolución de hidrógeno, debida a la presencia de agua residual en el medio. La concentración medida de O₂ y N₂ sirve como un control para verificar que no se haya inyectado una cantidad excesiva de aire al cromatógrafo junto con la muestra.

La selectividad del catalizador hacia la RRCO₂ se evalúa con la relación CO/H₂: mientras mayor sea esta relación, más selectivo será el catalizador hacia la reducción de CO₂.

En la tabla 12, se presentan los valores promedio, obtenidos de 4 mediciones de cada sistema, de la concentración de los productos de electrólisis del CO₂ obtenidos con ambos Ni-SURMOF-525. Como se mencionó previamente, las cronoamperometrías se llevaron a cabo a un potencial de -1.33 V (vs ENH) con un flujo de CO₂ constante de 45 mL/min, y las muestras se inyectaron al cromatógrafo de gases pasados 20 minutos de electrólisis.

Tabla 12. Resultados promedio de la cuantificación de los productos después de 20 minutos de electrólisis de CO₂ a potencial constante para ambos tipos de electrodos de Ni-SURMOF-525.

Catalizador	Corriente (mA)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	CO/H ₂
Ni-SURMOF-525(30)	-0.130	10.814	23.906	0.286	2.211
Ni-SURMOF-525(48)	-0.925	74.406	51.469	0.634	0.727

Los valores de corriente de reducción observados se relacionan con la actividad del catalizador, por lo que el Ni-SURMOF-525(48) es claramente más activo catalíticamente hacia la RRCO₂ que el Ni-SURMOF-525(30). Sin embargo, la diferencia más notable entre ambos electrodos es su selectividad. Según los resultados presentados en la tabla 12, el Ni-SURMOF-

525(30) es muy selectivo hacia la producción de CO vs la reacción en competencia de evolución de H₂. El Ni-SURMOF-525(48) no tiene esta selectividad, incluso en este sistema domina la evolución de H₂ al mismo potencial de trabajo. No es muy claro la razón por la que sucede esto, ya que desafortunadamente no fue posible hacer más pruebas de cuantificación de productos de electrólisis con estos electrodos debido a que el cromatógrafo lleva más de 4 meses fuera de servicio. No obstante, en principio se podría suponer que la presencia de la Ni-TCPP disuelta en el electrolito afecta la selectividad del proceso, ya que en las cronoamperometrías llevadas a cabo con los electrodos de Ni-SURMOF-525(48) la cantidad de porfirina libre generada por la delaminación del MOF es mucho mayor que la observada en las pruebas con Ni-SURMOF-525(30).

4.5.2.1.1 Eficiencia farádica

Uno de los parámetros más importantes en la evaluación de un catalizador de una reacción electroquímica es la eficiencia farádica. Con los valores de eficiencia farádica de un sistema es posible hacer una descripción más completa de su actividad y selectividad. La definición de eficiencia farádica y la ecuación utilizada en este trabajo para calcularla ya se han descrito en una sección anterior (3.6.2.2, ecuación 18). Con las concentraciones medidas de los productos de la electrólisis, presentados en la tabla 12, se calculó la eficiencia farádica para cada producto. Los resultados se resumen en la tabla 13 y en la figura 45.

Tabla 13. Eficiencias farádicas promedio de los productos después de 20 minutos de electrólisis de CO₂ a potencial constante para ambos tipos de electrodos de Ni-SURMOF-525.

Catalizador	E.F. CO (%)	E.F. H₂ (%)	E.F. CH₄ (%)	E.F. total (%)
Ni-SURMOF-525(30)	74.096	22.021	3.883	100
Ni-SURMOF-525(48)	36.164	50.226	1.687	88.08

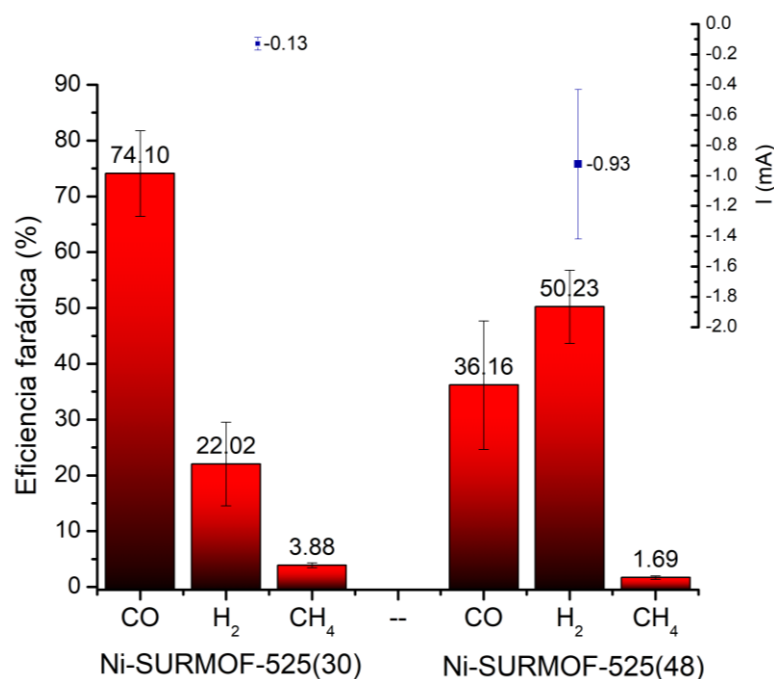


Figura 45. Eficiencia farádica de los productos de la electrólisis de CO₂ a potencial constante para ambos tipos de electrodos de Ni-SURMOF-525, y los valores promedio de corriente asociados. Datos obtenidos de 4 réplicas experimentales de cada tipo de electrodo.

Los resultados obtenidos con el Ni-SURMOF-525(48) presentan una dispersión significativa debido principalmente a que, como se mencionó en la sección anterior, no fue posible realizar más pruebas de cuantificación con las condiciones optimizadas por no contar con el cromatógrafo de gases. No obstante, la inestabilidad del Ni-SURMOF-525(48) también puede estar contribuyendo a la baja reproducibilidad de estos resultados. Otra diferencia importante entre ambos Ni-SURMOF-525 es el valor promedio de eficiencia farádica total. Mientras que con el Ni-SURMOF-525(30) se obtuvo una eficiencia farádica total del 100 % en todos los casos, la eficiencia farádica total promedio para el Ni-SURMOF-525(48) fue sólo del 88 %. Basándonos en los resultados obtenidos de la electrólisis de CO₂ utilizando el Ni-SURMOF-525(30) como catalizador, no se espera la presencia de ningún producto en la fase líquida, por lo que la posibilidad de que haya productos de electrólisis que no se hayan cuantificado es muy baja; también considerando que otros tipos de catalizadores para la RRCO₂ con centros de Ni producen solamente CO. No se descarta que la eficiencia farádica total menor al 100 % para el Ni-SURMOF-525(48) pueda deberse a fugas de los productos gaseosos, sin embargo, nuestra hipótesis es que esa pérdida de corriente aplicada que no participa en la electrólisis de CO₂ podría ser resultado del proceso de delaminación del MOF. Entonces, se presume que

la falta de estabilidad de los electrodos de Ni-SURMOF-525(48) afecta tanto a su selectividad como a su eficiencia.

Estos resultados confirman que el Ni-SURMOF-525 es activo para la reducción electroquímica de CO₂ formando CO como producto principal. Sin embargo, ninguno de los tiempos propuestos para la preparación de los electrodos es el óptimo. Por un lado, el Ni-SURMOF-525(30) es un material que presenta dominios amorfos, lo que reduce la conductividad del sistema, que a su vez reduce el valor de la corriente catalítica alcanzable. Mientras que el Ni-SURMOF-525(48) tiene una mayor disponibilidad de sitios activos, pero resulta mucho menos estable durante la electrólisis de CO₂, lo cual afecta su selectividad y eficiencia. Entones, será necesario encontrar las condiciones ideales para la síntesis solvotermal que permitan obtener películas de SURMOF cristalinas, pero de menor grosor para mejorar su estabilidad y desempeño.

4.6 Comparación entre el Ni-MOF-525 y los Ni-SURMOF-525

A lo largo del texto donde se han presentado los diferentes resultados obtenidos, se ha discutido ampliamente las diferencias que presentan los electrodos a base de Ni-MOF-525 (*drop-casting* de tintas) y los de Ni-SURMOF-525. Existen diferencias claves entre cada sistema encontradas para todas las partes del proceso electroquímico, desde su caracterización electroquímica en atmósfera de N₂, la actividad catalítica hacia la RRCO₂ evaluada mediante voltamperometría cíclica, hasta la electrólisis de CO₂ a potencial controlado. A manera de recapitulación, a continuación se resumen las diferentes características encontradas.

Respecto a la caracterización de las señales electroquímicas asociadas al Ni-MOF-525, la cual se lleva a cabo en acetonitrilo (TBAPF₆ 0.3 M) y en atmósfera de N₂, se encontró que para los electrodos depositados con las tintas a base de Ni-MOF-525 la forma y definición de las señales, que en general son anchas y con valores bajos de i_p para estos electrodos, es dependiente de la cantidad de tinta depositada. La cantidad de MOF electroactivo es proporcional a la cantidad de tinta depositada, sin embargo, el porcentaje de MOF electroactivo no lo es, ya que este porcentaje alcanza un máximo alrededor de los 70 μ L y comienza a disminuir al depositar más material, probablemente por el aumento de la cantidad de material aislante en la capa de MOF resultante. Una forma de aumentar la cantidad y el porcentaje de MOF electroactivo es añadiendo Carbón Ketjen a la tinta, el cual aumenta la conductividad de la capa depositada, pero en este caso la respuesta electroquímica observada está dominada

por la corriente capacitiva del carbono y las señales redox asociadas al MOF se vuelven difíciles de caracterizar.

Por el contrario, los Ni-SURMOF-525 presentan señales asociadas al proceso redox de los centros de Ni del MOF notablemente más definidas y con valores de i_p mucho mayores, lo cual indica que el transporte de carga es mucho más eficiente al tener enlaces covalentes entre la red del MOF y el sustrato de papel carbón. Sin embargo, existe una clara diferencia entre el Ni-SURMOF-525(48) y el Ni-SURMOF-525(30), ya que el primero es el que presenta las señales electroquímicas más definidas y alcanza los mayores valores de corriente. Esto se relaciona directamente con la cantidad electroactiva de MOF presente en cada uno de los Ni-SURMOF-525, el Ni-SURMOF-525(48) posee un orden de magnitud más de MOF electroactivo que el Ni-SURMOF-525(30). En el caso de los Ni-SURMOF-525 esta diferencia no es dependiente de la cantidad de material en la película, considerando que se encontró que la cantidad de Ni-TCPP en ambas clases de electrodos es prácticamente la misma, más bien se explica por la diferencia en cristalinidad de ambos materiales: el Ni-SURMOF-525(30) posee dominios amorfos que pueden entorpecer el mecanismo de transporte de carga por salto redox, mientras que el Ni-SURMOF-525(48) es predominantemente cristalino.

Al realizar voltamperometría cíclica en presencia de CO_2 , todos los electrodos de trabajo probados mostraron corriente de reducción atribuible a la RRCO_2 . Nuevamente la diferencia más significativa entre los electrodos de Ni-MOF-525 vs los de Ni-SURMOF-525 son los valores de corriente que se alcanzan. En todos los casos, a mayor cantidad de MOF electroactivo la corriente de reducción obtenida es mayor; sin embargo, en los electrodos depositados con la tinta #9 (Ni-MOF-525) la corriente de reducción obtenida es relativamente comparable con la que genera un blanco de carbón vítreo en las mismas condiciones. Por el contrario, los Ni-SURMOF-525 mostraron valores de corriente mucho más significativos en presencia de CO_2 , los valores de corriente de reducción más altos obtenidos fueron con el Ni-SURMOF-525(48) por ser el que más MOF electroactivo posee. Sin embargo, al poseer una mayor cantidad de sitios activos disponibles y, en el caso del Ni-SURMOF-525(48), pérdida del MOF por delaminación del mismo, estos electrodos presentan un efecto de desactivación importante, atribuible al envenenamiento rápido de los mismos.

La diferencia más destacable entre el Ni-MOF-525 y el Ni-SURMOF-525 es que, por su desempeño electroquímico, los electrodos preparados a base de tintas de Ni-MOF-525 no se consideran aptos para los experimentos de electrólisis de CO_2 a potencial constante. Las corrientes que se obtienen con estos electrodos son comparables con sus respectivos blancos,

por lo que los resultados que se podrían obtener al utilizarlos estarán dominados por el desempeño del carbón presente en los electrodos y no por el Ni-MOF-525.

En cambio, ambos tipos de electrodos de Ni-SURMOF-525 son capaces de sostener una electrólisis de CO_2 a largo plazo, aunque los valores de corriente de reducción obtenidos son relativamente bajos y sufren una desactivación importante en el proceso. En este caso, a pesar de que se pensaba que el Ni-SURMOF-525(48) tendría un mejor desempeño por sus características electroquímicas, la diferencia de estabilidad entre ambos electrodos impacta de manera significativa en su selectividad y eficiencia como catalizador para la RRCO₂. Los electrodos de Ni-SURMOF-525(30) son estables y mucho más selectivos hacia la RRCO₂, alcanzando una eficiencia farádica hacia la producción de CO del 74 % y total del 100 %, aunque poseen una actividad baja. Sin embargo, es importante aclarar que estos electrodos sólo se utilizaron para un ciclo de electrólisis. En contraste, los electrodos de Ni-SURMOF-525(48) son susceptibles a la delaminación del MOF y favorecen más bien al proceso en competencia, que es la evolución de H_2 , además de que no se alcanza una eficiencia farádica total del 100 %, aunque sí son los electrodos más activos.

A pesar de que desafortunadamente no se pudieron concluir las pruebas de cuantificación de productos de electrólisis con los electrodos de Ni-SURMOF-525(48), una primera hipótesis es que el aumento continuo de la concentración de Ni-TCPP en el medio por la delaminación gradual del MOF es el factor principal por el cual la selectividad del proceso se altera.

5. Conclusiones

Se comprobó que las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los electrodos basados en Ni-MOF-525 dependen mucho de su método de preparación, ya que se encontraron diferencias importantes entre los electrodos preparados por el depósito por gota de la tinta de Ni-MOF-525 y los electrodos elaborados por crecimiento directo del MOF sobre papel carbón funcionalizado (Ni-SURMOF-525).

Se sintetizó exitosamente el MOF-525 por medio de síntesis solvotermal y se realizó la metalación post-sintética del mismo con Ni^{2+} para formar el Ni-MOF-525. Ambos materiales se caracterizaron mediante PXRD, espectroscopía de UV-Vis y SEM, con los cuales se confirmó su cristalinidad y morfología, y que la reacción de metalación fue completa.

Asimismo, se sintetizaron dos clases de SURMOF-525 crecido sobre papel carbón funcionalizado: uno con 30 h de síntesis solvotermal y otro con 48 h de síntesis. Se optimizó la reacción de metalación con Ni del SURMOF-525 para obtener Ni-SURMOF-525. El SURMOF-525 y el Ni-SURMOF-525 se caracterizaron mediante PXRD, espectroscopía de UV-Vis y SEM. Con los resultados de la caracterización de los Ni-SURMOF-525 se llegó a tres conclusiones principales:

1. La cantidad de material depositado es prácticamente la misma para ambos tiempos de reacción.
2. La metalación con Ni para ambos tipos de SURMOF-525 es completa al llevar a cabo la reacción de metalación con las condiciones optimizadas.
3. La diferencia más importante entre los electrodos preparados con distintos tiempos de síntesis es la cristalinidad del material depositado: tiempos de reacción mayores son necesarios para obtener un MOF predominantemente cristalino, mientras que a tiempos más cortos de reacción se encontrarán dominios amorfos en el material.

Mediante un proceso de optimización, se encontró la composición ideal de la tinta de Ni-MOF-525, que resultaba en películas depositadas estables y con buena definición de las señales redox de los centros de Ni en el MOF en las pruebas electroquímicas.

A través de experimentos de voltamperometría cíclica en atmósfera de N_2 , fue posible caracterizar el proceso redox de los centros de Ni en el Ni-MOF-525 y el Ni-SURMOF-525. Se obtuvieron voltamperogramas para los diversos electrodos probados y se detectaron algunas tendencias interesantes:

1. Los electrodos elaborados mediante el depósito por gota de la tinta de Ni-MOF-525 presentan una pobre respuesta electroquímica, que resulta en un porcentaje menor al 1 % de sitios electroactivos. Esto se atribuye a un pobre transporte de carga en los electrodos preparados por este método.
2. Para los electrodos elaborados mediante el depósito por gota de la tinta de Ni-MOF-525, se encontró que la cantidad de MOF electroactivo es proporcional a la cantidad de tinta depositada. Sin embargo, el porcentaje de MOF electroactivo no lo es, y alcanza un máximo para después caer al añadir más material.
3. La adición de carbón Ketjen como agente conductor aumenta la cantidad de MOF electroactivo, pero ensancha aún más las señales asociadas al MOF, haciendo su definición mucho menor.
4. Los electrodos crecidos directamente sobre papel carbón presentan una mayor cantidad y mayor porcentaje de sitios electroactivos que los preparados por medio de *drop casting*. Esto se atribuye a una mejor conductividad en la película de MOF, lo cual se refleja en una mayor pendiente al realizar un análisis de Randles-Ševčík.
5. El Ni-SURMOF-525(48) es el que presenta mayores corrientes y cantidad de MOF electroactivo, al compararlo con el Ni-SURMOF-525(30). Esto puede explicarse con las diferencias cristalográficas encontradas entre ambos materiales, ya que la presencia de dominios amorfos o de cristalitas con tamaño de partícula demasiado pequeño en el Ni-SURMOF-525(30) puede entorpecer el transporte de carga por salto redox a través de la red.
6. Entonces, es posible concluir que es necesario tener un MOF predominantemente cristalino y con pocas fronteras de grano para obtener una buena definición de las señales electroquímicas asociadas al proceso redox que se lleva a cabo en él.

De esta manera, se demostró que existen diferencias significativas en las características electroquímicas observadas para el Ni-MOF-525 dependiendo de cómo están unidas a la superficie del electrodo: un enlace químico entre el MOF y el sustrato aumenta la cantidad de sitios activos disponibles, lo cual nos permite conseguir señales electroquímicas más grandes y definidas, mientras que una interacción meramente física sustrato-MOF resulta en electrodos con un desempeño electroquímico más pobre.

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica en presencia de CO₂ con los electrodos de Ni-MOF-525 y Ni-SURMOF-525, en los cuales se obtuvieron valores de corrientes de reducción en CO₂ mucho mayores con los Ni-SURMOF-525 que con los

electrodos de Ni-MOF-525. Sin embargo, se aprecia un efecto de desactivación importante en los Ni-SURMOF-525.

Se notó que existe una tendencia entre la cantidad de MOF electroactivo (sitios activos disponibles) y los valores de corriente de reducción observados en presencia de CO₂, la cual es consistente en todos los tipos de electrodos probados: a mayores cantidades de MOF electroactivo, la corriente de reducción de CO₂ aumenta.

Se determinó que, debido a los bajos valores de corriente de reducción que sostienen en presencia de CO₂, los electrodos preparados con las tintas de Ni-MOF-525 no son aptos para utilizarse en pruebas de electrólisis de CO₂ a tiempos largos.

Los experimentos de electrólisis de CO₂ mediante cronoamperometría permitieron identificar al CO como producto principal de la reacción de reducción de CO₂ utilizando ambos Ni-SURMOF-525 como catalizadores. Sin embargo, se pudieron observar diferencias importantes en su desempeño catalítico:

Al utilizar los electrodos de Ni-SURMOF-525 (30), se alcanzaron valores de corriente de reducción catalítica bajos, pero una buena selectividad hacia la formación de CO y valores de eficiencia farádica total del 100 % en todos los casos. Mientras que el Ni-SURMOF-525(48) presenta una mayor corriente, pero con éste domina el proceso en competencia de evolución de hidrógeno. Además, se observa que no es estable en condiciones de electrólisis pues el MOF sufre delaminación. Se conjetura que la inestabilidad de este electrodo es el factor por el cual no se alcanzan eficiencias farádicas totales del 100 %, aunque es necesario realizar más pruebas para concluir esto.

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, se concluye que para diseñar un electrodo basado en Ni-MOF-525 con un buen desempeño electrocatalítico hacia la RRCO₂ se deben considerar factores como la naturaleza de la interacción catalizador-sustrato, la cantidad de material en la película de catalizador y la estabilidad del material, etc. Debido a la naturaleza prácticamente aislante de los MOFs, se encontró que incrementar la eficiencia del proceso de transporte de carga en su estructura es un punto clave, y esto se logra cuando existe un enlace químico entre la red del MOF y el sustrato. Sin embargo, todavía es necesario optimizar la síntesis por crecimiento directo para asegurar que la película obtenida sea estable en condiciones de electrólisis y conserve el buen transporte de carga. En definitiva, el mejor desempeño de estos electrodos en condiciones de electrólisis se logrará hasta que cada uno de los factores mencionados sean optimizados.

6. Perspectivas del proyecto

Es necesario realizar más pruebas de cronoamperometría utilizando ambos tipos de electrodos de Ni-SURMOF-525, fijando el potencial en valores más negativos, para estudiar cómo se ve afectado su desempeño electrocatalítico al cambiar el potencial. Es probable que al aplicar potenciales más negativos aumente la actividad, pero también podría haber un impacto en la selectividad del proceso y favorecer la RRCO₂ o la evolución de H₂. Además, un potencial más negativo podría acelerar la degradación de los electrodos.

Asimismo, es claro que aún es necesario seguir optimizando las condiciones de reacción del SURMOF-525. Sería relevante verificar si una síntesis solvotermal más larga, pero con una temperatura ligeramente más baja impacta positivamente en el proceso de crecimiento del MOF y, por ende, en la estabilidad del material obtenido al probarlo en condiciones de electrólisis.

Tomando todo lo aprendido en este proyecto, la metodología se puede extender y aplicar en la preparación y realización de pruebas electroquímicas del MOF-525 metalado con otros centros metálicos como Co y Fe. Si se realizan pruebas de electrólisis de CO₂ con estos sistemas, en las mismas condiciones ya optimizadas, sería valioso comparar su desempeño para determinar cuál es el papel que juega la naturaleza del centro metálico incorporado en el MOF-525 en su desempeño electrocatalítico hacia la RRCO₂, además de encontrar tendencias de estructura-actividad dependientes del centro metálico.

Por otro lado, como se mencionó en la sección 1.5 de la introducción, se han reportado MOFs que presentan conducción eléctrica por bandas. El uso de este tipo de materiales como electrocatalizadores es atractivo porque se eliminan las limitaciones por conductividad eléctrica que presentan los MOFs convencionales. De este tipo de MOFs, sería interesante realizar pruebas con algún MOF basado en ftalocianinas, ya que estas moléculas están estructuralmente relacionadas con las porfirinas. Tanto las ftalocianinas como las porfirinas pueden coordinar cationes metálicos dentro de su anillo con sus 4 átomos de nitrógeno interiores, por lo que el sitio activo en un MOF de ftalocianina sería prácticamente el mismo que el que se ha estudiado en el MOF-525. Si se llevaran a cabo las mismas pruebas electroquímicas, en ausencia y presencia de CO₂, con un MOF similar basado en ftalocianinas, se podría verificar si el transporte de carga pobre en el MOF-525 es el factor predominante en su desempeño electrocatalítico.

7. Referencias

1. R. B. Jackson, P. Friedlingstein, C. Le Quéré, S. Abernethy, R. M. Andrew, J. G. Canadell, P. Ciais, S. J. Davis, Z. Deng, Z. Liu, J. I. Korsbakken and G. P. Peters, Global fossil carbon emissions rebound near pre-COVID-19 levels, *Environ. Res. Lett.*, 2022, **17**, 031001.
2. J. Rogelj, M. Schaeffer, M. Meinshausen, R. Knutti, J. Alcamo, K. Riahi and W. Hare, Zero emission targets as long-term global goals for climate protection, *Environ. Res. Lett.*, 2015, **10**, 105007.
3. M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao and P. S. Fennell, Carbon capture and storage update, *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7**, 130-189.
4. A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi and F. Rezaei, Carbon Capture and Utilization Update, *Energy Technol.*, 2017, **5**, 834-849.
5. F. N. Al-Rowaili, A. Jamal, M. S. Ba Shammakh and A. Rana, A Review on Recent Advances for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Using Metal–Organic Framework (MOF) and Non-MOF Catalysts: Challenges and Future Prospects, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 15895-15914.
6. X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung and J. Xuan, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid, *ChemElectroChem*, 2014, **1**, 836-849.
7. D. Sun, X. Xu, Y. Qin, S. P. Jiang and Z. Shao, Rational Design of Ag-Based Catalysts for the Electrochemical CO₂ Reduction to CO: A Review, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 39-58.
8. R. L. Pruett, Hydroformylation: An old yet new industrial route to alcohols, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 196.
9. M. D. Porosoff and J. G. Chen, Trends in the catalytic reduction of CO₂ by hydrogen over supported monometallic and bimetallic catalysts, *J. Catal.*, 2013, **301**, 30-37.
10. J. T. Feaster, C. Shi, E. R. Cave, T. Hatsukade, D. N. Abram, K. P. Kuhl, C. Hahn, J. K. Nørskov and T. F. Jaramillo, Understanding Selectivity for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Carbon Monoxide on Metal Electrodes, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4822-4827.
11. A. Wuttig, M. Yaguchi, K. Motobayashi, M. Osawa and Y. Surendranath, Inhibited proton transfer enhances Au-catalyzed CO₂-to-fuels selectivity, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2016, **113**, E4585.
12. S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo and I. Chorkendorff, Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 7610-7672.
13. G. F. Manbeck and E. Fujita, A review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide, *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2015, **19**, 45-64.

14. B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li and T. Zhang, Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeOx, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 634-641.
15. A. S. Varela, W. Ju, A. Bagger, P. Franco, J. Rossmeisl and P. Strasser, Electrochemical Reduction of CO₂ on Metal-Nitrogen-Doped Carbon Catalysts, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 7270-7284.
16. N. Leonard, W. Ju, I. Sinev, J. Steinberg, F. Luo, A. S. Varela, B. Roldan Cuenya and P. Strasser, The chemical identity, state and structure of catalytically active centers during the electrochemical CO₂ reduction on porous Fe–nitrogen–carbon (Fe–N–C) materials, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 5064-5073.
17. R. J. Lim, M. Xie, M. A. Sk, J.-M. Lee, A. Fisher, X. Wang and K. H. Lim, A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts, *Catal. Today*, 2014, **233**, 169-180.
18. D. Yang and B. C. Gates, Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 1779-1798.
19. P.-Q. Liao, J.-Q. Shen and J.-P. Zhang, Metal–organic frameworks for electrocatalysis, *Coordin. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 22-48.
20. L. S. Xie, G. Skorupskii and M. Dincă, Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8536-8580.
21. S. Kempahanumakkagari, K. Vellingiri, A. Deep, E. E. Kwon, N. Bolan and K.-H. Kim, Metal–organic framework composites as electrocatalysts for electrochemical sensing applications, *Coordin. Chem. Rev.*, 2018, **357**, 105-129.
22. M. Ding, X. Cai and H.-L. Jiang, Improving MOF stability: approaches and applications, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 10209-10230.
23. M. Jahan, Q. Bao and K. P. Loh, Electrocatalytically Active Graphene–Porphyrin MOF Composite for Oxygen Reduction Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6707-6713.
24. S. Subudhi, S. P. Tripathy and K. Parida, Highlights of the characterization techniques on inorganic, organic (COF) and hybrid (MOF) photocatalytic semiconductors, *Cat. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 392-415.
25. O. Sakata and M. Nakamura, in *Surface Science Techniques*, eds. G. Bracco and B. Holst, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 165-190.
26. P. Hirschle, T. Preiß, F. Auras, A. Pick, J. Völkner, D. Valdepérez, G. Witte, W. J. Parak, J. O. Rädler and S. Wuttke, Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods – is what you measure what you get?, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 4359-4368.
27. M. Anstoetz, M. Clark and L. Yee, Resolving topography of an electron beam-sensitive oxalate-phosphate-amine metal–organic framework (OPA-MOF), *J. Mater. Sci.*, 2016, **51**, 1562-1571.
28. D. Dorfs, R. Krahn, A. Falqui, L. Manna, C. Giannini and D. Zanchet, in *Comprehensive Nanoscience and Technology*, eds. D. L. Andrews, G. D. Scholes and G. P. Wiederrecht, Academic Press, Amsterdam, 2011, pp. 219-270.
29. C. Wiktor, M. Meledina, S. Turner, O. I. Lebedev and R. A. Fischer, Transmission electron microscopy on metal–organic frameworks – a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 14969-14989.

30. F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine and G. S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis, *Can. J. Chem. Eng.*, 2018, **96**, 2512-2517.
31. S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley and A. J. Morris, Solvothermal Preparation of an Electrocatalytic Metalloporphyrin MOF Thin Film and its Redox Hopping Charge-Transfer Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2464-2472.
32. S. Goswami, I. Hod, J. D. Duan, C.-W. Kung, M. Rimoldi, C. D. Malliakas, R. H. Palmer, O. K. Farha and J. T. Hupp, Anisotropic Redox Conductivity within a Metal–Organic Framework Material, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 17696-17702.
33. P. J. Celis-Salazar, M. Cai, C. A. Cucinell, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, P. M. Usov and A. J. Morris, Independent Quantification of Electron and Ion Diffusion in Metallocene-Doped Metal–Organic Frameworks Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 11947-11953.
34. B. A. Johnson, A. M. Beiler, B. D. McCarthy and S. Ott, Transport Phenomena: Challenges and Opportunities for Molecular Catalysis in Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 11941-11956.
35. M. Cai, Q. Loague and A. J. Morris, Design Rules for Efficient Charge Transfer in Metal–Organic Framework Films: The Pore Size Effect, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 702-709.
36. P. Li and B. Wang, Recent Development and Application of Conductive MOFs, *Isr. J. Chem.*, 2018, **58**, 1010-1018.
37. D. Feng, T. Lei, M. R. Lukatskaya, J. Park, Z. Huang, M. Lee, L. Shaw, S. Chen, A. A. Yakovenko, A. Kulkarni, J. Xiao, K. Fredrickson, J. B. Tok, X. Zou, Y. Cui and Z. Bao, Robust and conductive two-dimensional metal–organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance, *Nat. Energy*, 2018, **3**, 30-36.
38. J.-D. Yi, D.-H. Si, R. Xie, Q. Yin, M.-D. Zhang, Q. Wu, G.-L. Chai, Y.-B. Huang and R. Cao, Conductive Two-Dimensional Phthalocyanine-based Metal–Organic Framework Nanosheets for Efficient Electroreduction of CO₂, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2021, **60**, 17108-17114.
39. Z. Meng, J. Luo, W. Li and K. A. Mirica, Hierarchical Tuning of the Performance of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Using Conductive Two-Dimensional Metallophthalocyanine Based Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 21656-21669.
40. M. Jiang, L. Li, D. Zhu, H. Zhang and X. Zhao, Oxygen reduction in the nanocage of metal–organic frameworks with an electron transfer mediator, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 5323-5329.
41. H. Sun, Z. Yan, F. Liu, W. Xu, F. Cheng and J. Chen, Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1806326.
42. Z. Dou, J. Yu, H. Xu, Y. Cui, Y. Yang and G. Qian, Facile preparation of continuous indium metal-organic framework thin films on indium tin oxide glass, *Thin Solid Films*, 2013, **544**, 296-300.

43. C.-P. Wang, H.-Y. Liu, G. Bian, X. Gao, S. Zhao, Y. Kang, J. Zhu and X.-H. Bu, Metal-Layer Assisted Growth of Ultralong Quasi-2D MOF Nanoarrays on Arbitrary Substrates for Accelerated Oxygen Evolution, *Small*, 2019, **15**, 1906086.
44. L. Yang, G. Zhu, H. Wen, X. Guan, X. Sun, H. Feng, W. Tian, D. Zheng, X. Cheng and Y. Yao, Constructing a highly oriented layered MOF nanoarray from a layered double hydroxide for efficient and long-lasting alkaline water oxidation electrocatalysis, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 8771-8776.
45. N. Kornienko, Y. Zhao, C. S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C. J. Chang, O. M. Yaghi and P. Yang, Metal–Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14129-14135.
46. L. Ye, J. Liu, Y. Gao, C. Gong, M. Addicoat, T. Heine, C. Wöll and L. Sun, Highly oriented MOF thin film-based electrocatalytic device for the reduction of CO₂ to CO exhibiting high faradaic efficiency, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 15320-15326.
47. B. Liu and R. A. Fischer, Liquid-phase epitaxy of metal organic framework thin films, *Sci. China Chem.*, 2011, **54**, 1851-1866.
48. M. L. Ohnsorg, C. K. Beaudoin and M. E. Anderson, Fundamentals of MOF Thin Film Growth via Liquid-Phase Epitaxy: Investigating the Initiation of Deposition and the Influence of Temperature, *Langmuir*, 2015, **31**, 6114-6121.
49. H. K. Arslan, O. Shekhah, D. C. F. Wieland, M. Paulus, C. Sternemann, M. A. Schroer, S. Tiemeyer, M. Tolan, R. A. Fischer and C. Wöll, Intercalation in Layered Metal–Organic Frameworks: Reversible Inclusion of an Extended π -System, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8158-8161.
50. X. Kang, Q. Zhu, X. Sun, J. Hu, J. Zhang, Z. Liu and B. Han, Highly efficient electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ in an ionic liquid using a metal–organic framework cathode, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 266-273.
51. L. Wang, Y. Wu, R. Cao, L. Ren, M. Chen, X. Feng, J. Zhou and B. Wang, Fe/Ni Metal–Organic Frameworks and Their Binder-Free Thin Films for Efficient Oxygen Evolution with Low Overpotential, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**, 16736-16743.
52. R. Hinogami, S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, H. Hashiba and Y. Yamada, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using a Copper Rubenate Metal Organic Framework, *ECS Electrochem. Lett.*, 2012, **1**, H17-H19.
53. H. Zhang, J. Li, Q. Tan, L. Lu, Z. Wang and G. Wu, Metal–Organic Frameworks and Their Derived Materials as Electrocatalysts and Photocatalysts for CO₂ Reduction: Progress, Challenges, and Perspectives, *Chem.–Eur. J.*, 2018, **24**, 18137-18157.
54. R. Senthil Kumar, S. Senthil Kumar and M. Anbu Kulandainathan, Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst, *Electrochem. Commun.*, 2012, **25**, 70-73.
55. X. Kang, B. Wang, K. Hu, K. Lyu, X. Han, B. F. Spencer, M. D. Frogley, F. Tuna, E. J. L. McInnes, R. A. W. Dryfe, B. Han, S. Yang and M. Schröder, Quantitative Electro-Reduction of CO₂ to Liquid Fuel over Electro-Synthesized Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 17384-17392.

56. J. Albo, D. Vallejo, G. Beobide, O. Castillo, P. Castaño and A. Irabien, Copper-Based Metal–Organic Porous Materials for CO₂ Electrocatalytic Reduction to Alcohols, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1100-1109.
57. M. Perfecto-Irigaray, J. Albo, G. Beobide, O. Castillo, A. Irabien and S. Pérez-Yáñez, Synthesis of heterometallic metal–organic frameworks and their performance as electrocatalyst for CO₂ reduction, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 21092-21099.
58. I. Choi, Y. E. Jung, S. J. Yoo, J. Y. Kim, H.-J. Kim, C. Y. Lee and J. H. Jang, Facile Synthesis of M-MOF-74 (M=Co, Ni, Zn) and its Application as an ElectroCatalyst for Electrochemical CO₂ Conversion and H₂ Production, *J. Electrochem. Sci. Technol*, 2017, **8**, 61-68.
59. S. Dou, J. Song, S. Xi, Y. Du, J. Wang, Z.-F. Huang, Z. J. Xu and X. Wang, Boosting Electrochemical CO₂ Reduction on Metal–Organic Frameworks via Ligand Doping, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2019, **58**, 4041-4045.
60. J.-X. Wu, W.-W. Yuan, M. Xu and Z.-Y. Gu, Ultrathin 2D nickel zeolitic imidazolate framework nanosheets for electrocatalytic reduction of CO₂, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 11634-11637.
61. X. Jiang, H. Li, J. Xiao, D. Gao, R. Si, F. Yang, Y. Li, G. Wang and X. Bao, Carbon dioxide electroreduction over imidazolate ligands coordinated with Zn(II) center in ZIFs, *Nano Energy*, 2018, **52**, 345-350.
62. Y. Wang, P. Hou, Z. Wang and P. Kang, Zinc Imidazolate Metal–Organic Frameworks (ZIF-8) for Electrochemical Reduction of CO₂ to CO, *ChemPhysChem*, 2017, **18**, 3142-3147.
63. M.-D. Zhang, D.-H. Si, J.-D. Yi, Q. Yin, Y.-B. Huang and R. Cao, Conductive phthalocyanine-based metal-organic framework as a highly efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction reaction, *Sci. China Chem.*, 2021, **64**, 1332-1339.
64. H. Zhong, M. Ghorbani-Asl, K. H. Ly, J. Zhang, J. Ge, M. Wang, Z. Liao, D. Makarov, E. Zschech, E. Brunner, I. M. Weidinger, J. Zhang, A. V. Krashennikov, S. Kaskel, R. Dong and X. Feng, Synergistic electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide on bimetallic layered conjugated metal-organic frameworks, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1409.
65. R. Matheu, E. Gutierrez-Puebla, M. Á. Monge, C. S. Diercks, J. Kang, M. S. Prévot, X. Pei, N. Hanikel, B. Zhang, P. Yang and O. M. Yaghi, Three-Dimensional Phthalocyanine Metal-Catecholates for High Electrochemical Carbon Dioxide Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 17081-17085.
66. J.-X. Wu, S.-Z. Hou, X.-D. Zhang, M. Xu, H.-F. Yang, P.-S. Cao and Z.-Y. Gu, Cathodized copper porphyrin metal–organic framework nanosheets for selective formate and acetate production from CO₂ electroreduction, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 2199-2205.
67. 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.*, 2015, **5**, 6302-6309.

68. B.-X. Dong, S.-L. Qian, F.-Y. Bu, Y.-C. Wu, L.-G. Feng, Y.-L. Teng, W.-L. Liu and Z.-W. Li, Electrochemical Reduction of CO₂ to CO by a Heterogeneous Catalyst of Fe–Porphyrin-Based Metal–Organic Framework, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 4662-4669.
69. Z. Xin, Y.-R. Wang, Y. Chen, W.-L. Li, L.-Z. Dong and Y.-Q. Lan, Metallocene implanted metalloporphyrin organic framework for highly selective CO₂ electroreduction, *Nano Energy*, 2020, **67**, 104233.
70. C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J.-M. Savéant, A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst, *Science*, 2012, **338**, 90-94.
71. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850-13851.
72. 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.*, 2016, **45**, 2327-2367.
73. S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li and H.-C. Zhou, Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1704303.
74. R. S. Forgan, Modulated self-assembly of metal–organic frameworks, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 4546-4562.
75. X. Gong, H. Noh, N. C. Gianneschi and O. K. Farha, Interrogating Kinetic versus Thermodynamic Topologies of Metal–Organic Frameworks via Combined Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction Analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 6146-6151.
76. 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.*, 2019, **58**, 5145-5153.
77. W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6443-6445.
78. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2nd edn., 2001.
79. H. H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, EPFL Press, New York, 1st edn., 2004.
80. 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.*, 2018, **95**, 197-206.
81. M. B. Stevens, L. J. Enman, A. S. Batchellor, M. R. Cosby, A. E. Vise, C. D. M. Trang and S. W. Boettcher, Measurement Techniques for the Study of Thin Film Heterogeneous Water Oxidation Electrocatalysts, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 120-140.
82. G. Inzelt, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, eds. G. Kreysa, K.-i. Ota and R. F. Savinell, Springer New York, New York, NY, 2014, pp. 207-214.

83. P. A. Herrera-Herrera, E. Rodríguez-Sevilla and A. S. Varela, The role of the metal center on charge transport rate in MOF-525: cobalt and nickel porphyrin, *Dalton T.*, 2021, **50**, 16939-16944.
84. S. Balakrishnan, A. J. Downard and S. G. Telfer, HKUST-1 growth on glassy carbon, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19207-19209.
85. 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*, 1997, **13**, 6805-6813.
86. V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 97-102.
87. T.-Y. Huang, C.-W. Kung, Y.-T. Liao, S.-Y. Kao, M. Cheng, T.-H. Chang, J. Henzie, H. R. Alamri, Z. A. Alothman, Y. Yamauchi, K.-C. Ho and K. C. W. Wu, Enhanced Charge Collection in MOF-525–PEDOT Nanotube Composites Enable Highly Sensitive Biosensing, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1700261.
88. G. Rita, in *Macro To Nano Spectroscopy*, ed. U. Jamal, IntechOpen, Rijeka, 2012, p. Ch. 6.
89. Z. Valicsek and O. Horváth, Application of the electronic spectra of porphyrins for analytical purposes: The effects of metal ions and structural distortions, *Microchem. J.*, 2013, **107**, 47-62.
90. H.-C. Chen, J. N. H. Reek, R. M. Williams and A. M. Brouwer, Halogenated earth abundant metalloporphyrins as photostable sensitizers for visible-light-driven water oxidation in a neutral phosphate buffer solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 15191-15198.
91. Q. Gong, C. Li, Y. Liu, J. Ilavsky, F. Guo, X. Cheng and J. Xie, Effects of Ink Formulation on Construction of Catalyst Layers for High-Performance Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2021, **13**, 37004-37013.
92. M. Wang, J. H. Park, S. Kabir, K. C. Neyerlin, N. N. Kariuki, H. Lv, V. R. Stamenkovic, D. J. Myers, M. Ulsh and S. A. Mauger, Impact of Catalyst Ink Dispersing Methodology on Fuel Cell Performance Using in-Situ X-ray Scattering, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 6417-6427.