

**CRISTALES Y PELÍCULAS DE REDES METAL-ORGÁNICAS
(MOFS) BASADOS EN METALES NO NOBLES PARA
APLICACIONES EN ELECTROCATÁLISIS**

SARA L. RODRIGUEZ VILLA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
INCAPE
SANTA FE, ARGENTINA**

2024

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
INCAPE



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de:

Doctora en Ingeniería Química

En el campo de: Ciencias de los materiales y electrocatálisis

**Título: “CRISTALES Y PELÍCULAS DE REDES METAL-ORGÁNICAS (MOFs) BASADOS
EN METALES NO NOBLES PARA APLICACIONES EN ELECTROCATÁLISIS”**

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica

Facultad de Ingeniería Química (UNL-CONICET)

Autor: Ing. Sara Luz Rodríguez Villa

Director: Dr. Juan Manuel Zamaro

Co-Director: Dr. José Luis Fernández

Jurados:

Dra. Bernini María Celeste

Dr. Ferretti Cristián Alejandro

Dr. Fungo Fernando Gabriel

Año de presentación

-2024-

DEDICATORIA

*"Pero yo siempre estoy contigo, pues tú me sostienes de la mano derecha.
Me guías con tu consejo, y más tarde me acogerás en gloria."*

Salmo 73:23–24

A mis hijas, Sara y Emma, por ser mi inspiración permanente. Su amor y su alegría han sido el impulso que me permitió perseverar en cada etapa de este camino. Este logro también les pertenece.

A mi pareja, Eduardo, por su apoyo constante, su comprensión y su compañía incondicional a lo largo de este proceso.

A mi familia, especialmente a mi madre, Sidia, por su confianza y apoyo incondicional. A mi padre, Nemecio, cuya presencia permanece viva en mi corazón y en cada paso que doy.

"Pon en manos del Señor todas tus obras, y tus proyectos se cumplirán."

Proverbios 16:3

Sara

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios por darme la vida, la fortaleza y la sabiduría necesarias para transitar este camino. Por sostenerme en los momentos de duda, cansancio y dificultad, y por iluminar cada paso hasta alcanzar esta meta. Sin Su guía y Su gracia, nada de esto habría sido posible.

A mi familia, que es mi motor y mi refugio. Gracias por el amor incondicional, por la paciencia infinita y por acompañarme en cada etapa de este proceso. A mis hijas, Sara y Emma, que son mi mayor inspiración: ustedes son la razón de mi esfuerzo constante y el impulso que me llevó a no rendirme. Cada logro alcanzado es también de ustedes.

A Eduardo, por su apoyo, comprensión y por sostenerme incluso en los momentos más desafiantes. Gracias por creer en mí y alentarme siempre a seguir adelante.

A mis padres, Sidia y Nemecio, por enseñarme el valor del trabajo, la responsabilidad y la perseverancia. Gracias por los sacrificios realizados y por el amor incondicional que siempre me brindaron. A mis hermanos, Nefer y Shiner, por su apoyo constante, por creer en mí y por acompañarme en cada etapa de mi vida.

A la Universidad Nacional del Litoral, y a las instituciones que hicieron posible el desarrollo de esta investigación: el Instituto de Catálisis Petroquímica (INCAPE), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (Agencia I+D+i), por el apoyo brindado y por promover el desarrollo de la investigación científica en nuestro país.

A mi director, Juan Manuel Zamaro, y a mi codirector, José Luis Fernández, por su guía constante, su paciencia y su acompañamiento académico. Su compromiso, conocimientos, comprensión y dedicación fueron fundamentales en cada etapa de esta investigación.

Agradezco también al equipo de trabajo y a mis compañeros/as de laboratorio, especialmente a Luis Lozano, por compartir conocimientos, debates y experiencias que enriquecieron tanto mi formación profesional como personal. Su apoyo técnico y humano fue invaluable.

A mis compañeros/as y amigos/as, que hicieron más liviano este recorrido, por las palabras de aliento, el compañerismo y cada momento compartido.

Finalmente, agradezco a quienes, de una u otra manera, contribuyeron a este camino. Este trabajo es también el resultado del acompañamiento, la colaboración y el cariño recibido a lo largo de todo el proceso.

Este logro no representa únicamente un esfuerzo académico, sino también un camino de crecimiento personal, perseverancia y fe. Hoy cierro esta etapa con profunda gratitud en el corazón y la certeza de que todo esfuerzo, cuando se realiza con amor y dedicación, tiene su recompensa.

TABLA DE CONTENIDO

PREÁMBULO: RESUMEN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	12
Resumen	12
Estructura de la Tesis	13
1. INTRODUCCIÓN	16
1.1. Celdas de combustible	17
1.2. Reacción de reducción de oxígeno (ORR)	20
1.3. MOFs: Redes Metal-Orgánicas.....	22
1.4. Propiedades de los MOFs.....	29
1.5. Métodos de síntesis de MOFs.....	30
1.5.1. Síntesis solvotérmica.....	30
1.5.2. Síntesis asistida por microondas	31
1.5.3. Síntesis electroquímica	32
1.6. Aplicación de MOFs.....	32
1.7. MOFs en electrocatálisis	32
1.7.1. Aplicación de Cu MOFs en la reacción de reducción de oxígeno.....	34
1.8. Características de los Cu-MOFs estudiados en la ORR	35
1.8.1. HKUST-1.....	35
1.8.2. Cu-MOF-74	36
1.8.3. Tereftalatos de Cobre: Cu-BDC	38
1.9. Objetivo general.....	40
1.9.1. Objetivos específicos.....	41
1.10. Bibliografía	42
2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	51
2.1. Síntesis de Cu-MOFs.....	52
2.1.1. Reactivos y solventes	52
2.2. Dispositivos	52
2.3. Metodología para la síntesis de Cu-MOFs	56
2.3.1. Síntesis de nanocristales de Cu-MOF-74.....	56
2.3.2. Síntesis solvotérmica de HKUST-1.....	56
2.3.3. Síntesis solvotérmica de Cu-BDC (DMF).....	57
2.3.4. Síntesis solvotérmica de Cu-BDC(acetona)	57
2.3.5. Síntesis asistida por microondas de Cu-BDC(acetona)	58
2.3.6. Síntesis asistida por microondas de Cu-BDC(acetona/metanol)	58

2.3.7.	Síntesis asistida por microondas de Cu-BDC(acetona/metanol) usando diferentes proporciones de solventes	59
2.3.8.	Obtención de composites de grafito@Cu-BDC(acetona/metanol)	59
2.4.	Técnicas instrumentales de caracterización	60
2.4.2.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	61
2.4.3.	Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.....	62
2.4.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	64
2.4.5.	Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)	64
2.4.6.	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/SDTA).....	65
2.4.7.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	65
2.4.8.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	66
2.4.9.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	67
2.5.	Ensayos electroquímicos.....	67
2.5.1.	Reactivos y materiales usados para los ensayos electroquímicos.....	67
2.6.	Dispositivos	68
2.7.	Preparación de electrodos	72
2.8.	Mediciones electroquímicas	72
2.9.	Bibliografía	73
3.	Nanocristales de Cu-MOF-74: comportamiento electroquímico y electrocatalítico frente a la ORR.....	75
3.1.	Síntesis de cristales de Cu-MOF-74 y HKUST-1	76
3.1.1.	Obtención de los MOFs: Cu-MOF-74 y HKUST-1.....	76
3.2.	Análisis y discusión de resultados	76
3.2.1.	Caracterización fisicoquímica de nanocristales de Cu-MOF-74.....	76
3.2.2.	Caracterización electroquímica de nanocristales de Cu-MOF-74.....	80
3.2.3.	Performance electrocatalítica de electrodos GC/Cu-MOF-74 en la ORR.....	87
3.3.	Conclusiones parciales	94
3.4.	Bibliografía	96
4.	CRISTALES DE TEREFTALATO DE COBRE: COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y ELECTROCATALÍTICO FRENTE A LA ORR.....	99
4.1.	Síntesis de Cu-BDC	100
4.1.1.	Obtención de Cu-BDC bajo diferentes condiciones de síntesis	100
4.1.2.	Cualidades estructurales de los sólidos sintetizados	101
4.2.	Evolución de las estructuras Cu-BDC con la temperatura y tiempo.....	109
4.2.1.	Evolución estructural con la temperatura	109
4.2.2.	Evolución estructural con exposición a condiciones ambientales.....	111
4.2.3.	Cu-BDC desagregado a partir del material MWA-M.....	112
4.2.4.	Comportamiento electroquímico de Cu-BDC	113

4.3.	Conclusiones Parciales	123
4.4.	Bibliografía	124
5.	Efecto estructural de la proporción acetona/metanol en Cu-BDC (MWA-M) y su potencial uso como electrocatalizador soportado (GRAFITO@CuBDC)	128
5.1.	Obtención de Cu-BDC empleando diferentes proporciones de solventes en la mezcla de síntesis	130
5.2.	Análisis y Discusión	130
5.2.1.	Características estructurales de los cristales de Cu-BDC sintetizados	130
5.2.3.	Comportamiento electroquímico de los sólidos Cu-BDC sintetizados con mezclas acetona: metanol	135
5.3.	Composites grafito@MWA1M8-M1.5	142
5.3.1.	Composites obtenidos por mezcla mecánica.....	142
5.3.2.	Composites obtenidos por síntesis in situ	143
5.3.3.	Análisis de la ORR mediante voltamperometría cíclica del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en medio neutro saturado con oxígeno.....	146
5.4.	Conclusiones Parciales	161
5.5.	Bibliografía	162
6.	CONCLUSIONES FINALES	164

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes tipos de celdas de combustibles [3].....	18
Tabla 2. Reactivos y solventes usados en la síntesis de Cu-MOFs	52
Tabla 3. Reactivos y solventes usados en los ensayos electroquímicos	67
Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos más relevantes de HKUST-1 sintetizado por método solvotérmico y Cu-MOF-74 nanocristalino obtenido a temperatura ambiente	86
Tabla 5. Identificación de tereftalatos de cobre encontrados en la literatura.	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una celda de combustible H_2/O_2 (imagen sacada de la web).....	17
Figura 2. Representación esquemática de la formación del esqueleto estructural de una red metal-orgánica.	23
Figura 3. Ligandos orgánicos usualmente utilizados en la síntesis de MOFs [58].....	24
Figura 4. Geometrías formadas usando el mismo ligando y diferentes clústers metálicos [58].	27
Figura 5. Ejemplo de la combinación de un cluster cuadrado con ligando triangulares puede dar lugar al menos de dos tipos de MOFs [64].....	28
Figura 6. Representación de la estructura de conectividad básica de HKUST-1 simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 112954). a) SBU's rueda de paleta. b) estructura HKUST-1. c) Red extendida del MOF. Formato de colores: Cu azul, O rojo, C gris.	36
Figura 7. Representación de la estructura de conectividad básica de Cu-MOF-74 simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 901474). a) unión entre Cu y dobdcc. b) SBU's del Cu-MOF74. c) Red extendida del MOF. Formato de colores: Cu azul, O rojo, C gris.	38
Figura 8. a) Estructura molecular del Cu-BDC; b) Estructura bidimensional deducida del Cu-BDC y su microporo [114]; c) Representación de la estructura de conectividad básica de Cu-BDC simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 687690)...	40
Figura 9. Agitador magnético marca IKA modelo RCT basic S000 utilizado en la síntesis de MOFs.	53
Figura 10. Autoclave utilizada para síntesis solvotérmica de Cu-MOFs mediante calentamiento en estufa convencional.	53
Figura 11. a) Centrifuga marca HERMLE modelo Z326 b) microcentrifuga Spectrafuge™ 16M utilizada en la síntesis de MOFs.	54
Figura 12. Estufa marca DALVO modelo Sp343-PID utilizada en la síntesis solvotérmica y secado de MOFs	55
Figura 13. Equipo para síntesis de MOFs asistido por microondas.....	55
Figura 14. Esquema del método sintético del Cu-MOF-74.	56
Figura 15. Esquema del método sintético solvotérmico de HKUST-1.....	56
Figura 16. Esquema del método sintético solvotérmico de Cu-BDC(DMF).....	57
Figura 17. Esquema del método solvotérmico en la síntesis de Cu-BDC(acetona)...	58
Figura 18. Esquema del método asistido por microondas de la síntesis de Cu-BDC(acetona/metanol).	59
Figura 19. Tipos de isotermas de adsorción. Tomado de la referencia [7].	62
Figura 20. Bucles de histéresis en materiales porosos. Tomado de referencia [11].	63
Figura 21. Ilustración del ensamble de un disco rotante.	70
Figura 22. (a) Patrones de XRD experimentales de Cu-MOF-74 nanocristalino sintetizado, como también el simulado a partir de sus datos cristalográficos utilizando el software Diamond 3.2 (barras rojas). (b) Espectro FTIR de Cu-MOF-74 nanocristalino sintetizado.....	77
Figura 23. Micrografías SEM (a y b), análisis EDS (c) e imágenes AFM (d y e) de nanocristales de Cu-MOF-74. (a) 12.000 X; (b) 120.000 X, en la región delimitada por un cuadrado en (a); (c) espectro EDS medido en el punto señalado en (a), el que incluye el espectro ajustado simulado por el software del microscopio y el resultado	

del análisis semi-Q mostrando los porcentajes atómicos estimados; (d) imagen AFM topográfica (500 × 500 nm); (e) imagen AFM de fase.	78
Figura 24. (a) Perfil termogravimétrico (TGA) de nanocristales de Cu-MOF-74 (línea negra continua) y su respectiva curva diferencial (línea discontinua). También se incluye a modo de comparación el perfil TGA del ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtp). (b) Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de los nanocristales de Cu-MOF-74. Gráfico insertado: distribución del tamaño de mesoporos, obtenida mediante el método BJH.....	80
Figura 25. CV de EDR de GC/Cu-MOF-74 en medios tamponados saturados con N ₂ (1 atm) a pH = 4,5 (a), 7 (b), 8 (c). Estudios efectuados después de 1 min (i), 5 min (ii), 10 min (iii), 60 min (iv), 120 min (v) de ciclar el potencial del electrodo. El CV de GC se incluye en (b); $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ rpm}$	82
Figura 26 Patrones de XRD experimentales de Cu-MOF-74 nanocristalino sintetizado y (b) Espectro FTIR de Cu-MOF-74 antes y después del ensayo electrocatalítico	82
Figura 27. Espectros XPS y Auger de Cu-MOF-74 evaluado electroquímicamente: a) región XPS Cu 2p; b) Región Auger Cu LMM.	83
Figura 28. (a) CV de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra PBS 0,1 M (pH 7) saturada con EDR N ₂ (1 atm). Se incluye también el CV de HKUST-1 para comparación (línea cortada). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) CVs obtenidos a diferentes velocidades de barrido: v (Vs^{-1})= 0,2 (i); 0,1 (ii); 0,05 (iii); 0,025 (iv); 0,01 (v); 0,005 (vi). La gráfica interior muestra las dependencias del potencial del pico catódico (eje izquierdo) y de la carga del pico catódico (eje derecho) con la velocidad de barrido.....	85
Figura 29. CV de un electrodo GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0,1 M saturada con N ₂ (línea negra) y O ₂ (línea roja); $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ rpm}$	87
Figura 30. CVs de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0,1 M saturada con N ₂ (líneas negras) y con O ₂ (líneas rojas) a diferentes velocidades de escaneo ($\omega = 900 \text{ rpm}$). Las líneas discontinuas indican las respectivas líneas de base tomadas para el cálculo de las cargas de pico integradas. (b) Dependencias de las cargas de pico integradas calculadas a partir de los CVs mostrados en (a) con la velocidad de barrido. Se incluye también la gráfica de la diferencia entre las cargas de pico medidas en O ₂ y las cargas de pico medidas en N ₂ (símbolos no rellenos)..	88
Figura 31. CV de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0,1 M saturada con O ₂ en ausencia (i) y presencia (ii) de metanol (0,1 M); $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ rpm}$	90
Figura 32. LSVs lentos ($v = 0.002 \text{ V s}^{-1}$) de un electrodo GC/Cu-MOF-74 en solución neutra de PBS 0,1 M saturada con O ₂ a diferentes velocidades de rotación: ω (rpm) = 100 (i); 400 (ii); 900 (iii); 1600 (iv); 2500 (v).	91
Figura 33. CV de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0.1 M saturada con N ₂ en ausencia (i) y presencia (ii) de H ₂ O ₂ (10 mM) $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. $\omega = 900 \text{ rpm}$	93
Figura 34. (a) Cronoamperogramas resultantes de la aplicación de escalones de potencial (30 s, desde -0,8 V vs. Ag/AgCl con incrementos de 0,05 V) en un electrodo GC/Cu-MOF-74 en solución neutra de PBS 0,1 M saturada de O ₂ a diferentes velocidades de rotación indicadas dentro del gráfico. (b) Curvas de polarización ORR en estado estacionario medidas a partir de (a).....	94
Figura 35. Patrones de XRD de los Cu-MOF sintetizados: (a) MSD, (b) MSA, (c) MWA, (d) MWA-M. Los perfiles simulados se generaron a partir de los siguientes archivos:	

(a) [Cu(BDC)(DMF)] (CCDC 687690) y [Zn(BDC)(DMF)] (CCDC 266351), (b) [Cu(BDC)] (CCDC 1056985), (c) [Cu ₂ (OH) ₂ (BDC)] (CCDC 1192591).....	102
Figura 36. Espectros FTIR de Cu-BDCs: MSD, MSA, MWA, MWA-M y del ligando H ₂ BDC.....	106
Figura 37. Imágenes SEM de Cu BDCs; (a) MSD, (b) MSA, c) MWA, d) MWA-M. ...	108
Figura 38. Proyección de las capas de tereftalato de cobre sobre las estructuras del Cu-BDC sintetizado: (a) MSD, (b) MSA, (c) MWA. Las estructuras se obtuvieron mediante simulación a partir de los datos cristalográficos informados utilizando el software Mercury 2020.3.0.	108
Figura 39. Patrones T-XRD de Cu-BDCs: (a) MSD, (b) MWA, (c) MWA-M.....	109
Figura 40. Curvas TGA de los Cu-BDCs sintetizados: MSD, MSA, MWA y MWA-M.	110
Figura 41. Patrones de XRD de Cu-BDC sintetizados tras un largo tiempo de almacenamiento.	112
Figura 42. Imágenes FE-SEM de sólidos MWA-M: (a) MWA-M, (b) MWA-M tras 2 h de tratamiento con ultrasonido, (c) MWA-M tras 6 h de tratamiento con ultrasonido.	113
Figura 43. CV de los diferentes Cu-MOF sintetizados, soportados como películas en EDRs de GC, en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	114
Figura 44. CVs e imágenes SEM de una película MWA-M/Nafion® depositada sobre GC antes y después de un ciclado de potencial prolongado, en una solución tampón de fosfato 0,2 M (pH = 7) saturada con N ₂ (velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹).....	117
Figura 45. CVs de MWA-M sin tratamiento y de MWA-M sonicados por 2 h y 6 h, depositados sobre EDRs de GC. Las cargas integradas de los picos catódicos (Q _p) calculadas a partir de cada CV se indican en los gráficos. Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹ . Electrolito: solución tampón fosfato 0,2 M (pH = 7) saturada con N ₂	118
Figura 46. Efecto del límite de potencial anódico en los CVs de los electrodos GC/MWA-M (a) y en la carga del pico voltamétrico resultante (b). Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹ . Electrolito: solución tampón fosfato 0,2 M (pH = 7) saturada con N ₂	119
Figura 47. (a) CV (v = 0,1 V s ⁻¹) de MWA-M soportado en un EDR de GC (ω = 400 rpm) en electrolito saturado con N ₂ (línea negra) y con O ₂ (línea roja). (b) CVs lentos (v = 0,01 V s ⁻¹) y corrientes (símbolos) de estado estacionario para la ORR de MWA-M sin tratamiento y de MWA-M sonicado por 2 h, soportados en un EDR de GC (ω = 1600 rpm) en electrolito saturado con O ₂ . Electrolito: solución tampón fosfato 0,2 M (pH = 7). Área geométrica del EDR: 0,071 cm ²	120
Figura 48. (a) CVs medidos a diferentes velocidades de barrido en MWA-M sin tratamiento y en MWA-M sonicado por 2h, soportados en EDRs de GC, en solución tampón de fosfato 0.2 M (pH = 7) saturada con N ₂ . (b) Corrientes capacitivas medidas desde los CVs a -0,35 V vs. Ag/AgCl en función de la velocidad de barrido. Las líneas son ajustes lineales cuyas pendientes permiten acceder a los valores de C _{dl} indicadas en el gráfico.	122
Figura 49. Curvas cronoamperométricas de corriente-tiempo medidas a diferentes potenciales en una película MWAM/Nafion® soportada en un EDR de GC, en solución tampón de fosfato 0,2 M (pH = 7) saturada con O ₂ (velocidad de rotación: 1600 rpm).	122

Figura 50. a) Patrón XRD de las muestras MWA1M1-E3 y MWA1M1-M3. b) Espectros FTIR de MWA1M1-E3 y MWA1M1-M3.....	131
Figura 51. a) Patrones XRD y b) Espectros FTIR de las muestras obtenidas con diferentes proporciones de acetona/metanol.	132
Figura 52. Imágenes SEM: a-b) MWA1M1-M3; c-d) MWA1M2-M3; e-f) MWA1M8-M3; g-h) MWM-M3.....	133
Figura 53. CVs de los diferentes sólidos sintetizados, soportados en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	136
Figura 54. Comparación de la respuesta voltamétrica de MWA1M8-M3 con el de MWA-M sonicado 2h y 6h. PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0.1 V s ⁻¹	137
Figura 55. Patrones XRD y b) Espectros FTIR de la muestra MWA1M8-M1.5 comparada con la muestra MWA1M8-M3 y BDC.	138
Figura 56. CVs comparativo de los sólidos MWA1M8-M3 y MWA1M8-M1.5, soportados en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	139
Figura 57. Izquierda: sólido MWA1M8-M3; Derecha: sólido MWA1M8-M1.5.....	139
Figura 58. CVs (v = 0,1 V s ⁻¹) de MOFs soportados en RDE de GC (ω = 400 rpm) en electrolito saturado con N ₂ y con O ₂ . (a) MWA1M8-M3. (b) MWA1M8-M1.5. (c) Comparación MWA1M8-M3 vs. MWA1M8-M1.5 en presencia de O ₂	140
Figura 59. Curvas cronoamperométricas de corriente vs tiempo medidas a diferentes potenciales en una película MWA1M8-M/Nafion [®] soportada por GC, en solución PBS 0,2 M (pH = 7) saturada con O ₂ . (a) Muestra sintetizada a 3h; (b) muestra sintetizada a 1,5h.	141
Figura 60. Comparación de CVs de los electrodos MWA1M8-M3 con los composites HSAG400@ MWA1M8-M1.5(M) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(M) obtenidos de manera mecánica, soportados en RDEs de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	143
Figura 61. (a) Patrones XRD y (b) espectros FTIR de los composite obtenidos por síntesis in situ, HSAG400@MWA1M8-M1.5(S) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) comparados con los medidos sobre MOF puro MWA1M8-M1.5 y BDC.	144
Figura 62. CVs comparativos de los sólidos MWA1M8-M1.5 con los composites HSAG400@ MWA1M8-M1.5(S) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) obtenidos de manera in situ, soportados en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	145
Figura 63. CVs comparativo de los composites obtenidos tanto de manera mecánica (M) como de manera <i>in situ</i> (S), soportados en RDEs de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	146
Figura 64. Comparación de CVs del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), soportado en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N ₂ y O ₂ . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹	148
Figura 65. LSVs lentos (0,001 V s ⁻¹) de un electrodo GC/ Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en solución neutra de PBS 0,1 M saturada con O ₂ a diferentes velocidades de rotación.....	149
Figura 66. a) CVs medidos con diferentes límites catódicos de potencial hasta -1 V para el composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S). b) Curvas cronoamperométricas de	

corriente-tiempo medidas a diferentes potenciales hasta -1 V en solución PBS 0,2 M (pH = 7) saturada con O ₂ ; ω = 400 rpm.	150
Figura 67. Imágenes SEM de Vulcan@MWA1M8-M1.5(S): a) 40000 X; b) 80000 X.	152
Figura 68. a) Cristal de Cu-BDC (MWA1M8-M1.5); b) Detalle superficial de Cu-BDC con las unidades de construcción; c) Composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S); d) Región de interpenetración carbono-Cu-BDC; e) Detalle en donde se observa la extensión de Cu-BDC hacia las partículas de carbono en íntimo contacto; f) láminas de Cu-BDC con partículas de carbono en su superficie y/o interior (región inter-láminas).....	153
Figura 69. a) Composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en región de interpenetración; b) Detalle de la superficie de una región de la imagen 69a (marcado en la misma), donde puede notarse el contorno de las partículas de grafito crecidas sobre/dentro del cristal de Cu-MOF.....	154
Figura 70. Distribución elemental por mapeo de un cristal de MWA1M8-M1.5 mediante STEM: a) región analizada; b) carbono; c) oxígeno; d) cobre; f) análisis por STEM de toda la región.....	155
Figura 71. Distribución elemental por mapeo del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) mediante STEM: a) región analizada; b) carbono; c) oxígeno; d) cobre....	156
Figura 72. XPS de grafito Vulcan®: a) región C1s; b) región O1s.	157
Figura 73. XPS en región Cu 2p. a) MWA1M8-M1.5; b) Vulcan@MWA1M8-M1.5(S).	158
Figura 74. Ejemplos de espectros XPS en región Cu 2p de diferentes compuestos con cobre en estado de oxidación +2. Reproducido de Mark C. Biesinger, Surf. Interface Anal. 49 (2017) 1325–1334.....	160

PREÁMBULO: RESUMEN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Resumen

En los últimos años se ha incrementado el interés en la utilización de redes metal-orgánicas (MOFs: “Metal-Organic Frameworks”) para aplicaciones en electrocatálisis, siendo actualmente un tópico de intensa investigación ya que estos materiales ofrecen amplias posibilidades de dispersar especies activas en su entorno poroso ordenado. Esta Tesis se centra en investigar la síntesis y caracterización de cristales de MOFs basados en cobre, específicamente Cu-MOF-74 y Cu-BDC, con el objetivo de evaluar su desempeño como electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Se llevó a cabo un análisis exhaustivo de los procesos de síntesis de estos materiales, explorando diversas condiciones, solventes y metodologías para optimizar sus propiedades electroquímicas. En el caso de Cu-MOF-74, se sintetizaron nanocristales con un tamaño promedio de unos 40 nm, caracterizados por contar con micro y mesoporosidad y se evaluó su comportamiento electroquímico en soluciones neutras tamponadas. Se observó que estos nanocristales son capaces de catalizar eficazmente la reducción de oxígeno a agua, a través de un proceso mediado por los centros de cobre del MOF. Sin embargo, se identificó una limitada velocidad de transferencia de carga a través del cristal, debido a la ubicación de los centros activos en nanoporos profundos, que afecta su rendimiento global como electrocatalizador. En cuanto al MOF Cu-BDC, se investigaron diferentes protocolos de síntesis, destacándose un análisis de la proporción de los solventes acetona y metanol en la mezcla de síntesis. Se encontró que el empleo de una mezcla de dichos solventes mejora la dispersión de los cristales y la evacuación de residuos de ligando, lo que resulta en una mayor accesibilidad a los sitios activos de cobre y una mejor respuesta electrocatalítica en la ORR. Por otra parte, se estudiaron composites de grafito con Cu-BDC (C@Cu-BDC), observándose una mejora significativa en el rendimiento electroquímico y la estabilidad del material, especialmente cuando el MOF se sintetizó in situ sobre carbono Vulcan®. El estudio de esta Tesis resalta la importancia de entender las interacciones entre los componentes del MOF para diseñar materiales con propiedades específicas en aplicaciones electroquímicas. Los

hallazgos sugieren que los Cu-MOFs tienen un gran potencial como electrocatalizadores, pero se requiere un diseño cuidadoso de los protocolos de síntesis y la estructura final del material para lograr optimizar su desempeño tanto en la ORR como en otras potenciales aplicaciones electroquímicas.

Estructura de la Tesis

En el **Capítulo 1** se proporciona una introducción general y estado del arte sobre los temas abordados en la Tesis. Se comienza explicando la importancia de la reacción de reducción de oxígeno y la necesidad de utilizar materiales con características particulares, como las de las redes metal-orgánicas (MOFs). Se destaca la influencia de los parámetros de síntesis en la estructura final de un MOF y se discute el interés del empleo de Cu-MOFs en electrocatálisis, presentándose los antecedentes en esta área de investigación. Además, se ofrece una descripción detallada de la estructura de los MOFs Cu-MOF-74, HKUST-1 y Cu-BDC.

En el **Capítulo 2** se detallan los reactivos, materiales y procedimientos de síntesis utilizados para la obtención de los MOFs, como así también para su modificación, junto con las condiciones de los ensayos electroquímicos. Se mencionan los equipos empleados en las diferentes etapas de síntesis y de los ensayos electroquímicos. Además, se describen de manera concisa las técnicas instrumentales de caracterización que fueron empleadas para analizar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados.

En el **Capítulo 3** se presenta la discusión sobre la síntesis de Cu MOF-74, analizando las diferentes propiedades fisicoquímicas de los nanocristales de este MOF mediante distintas técnicas. Luego, se efectúa un análisis electroquímico exhaustivo, evaluándose su comportamiento y desempeño electrocatalítico en la ORR mediante ensayos de voltamperometría cíclica.

En el **Capítulo 4** se presenta la discusión sobre la síntesis de tereftalatos de cobre (Cu-BDCs), analizando su metodología de obtención, teniendo el objetivo de reemplazar el solvente N,N-Dimetilformamida (tóxico) y emplear condiciones de síntesis más suaves. Se lleva a cabo un análisis detallado del procedimiento de síntesis de los cristales, empleando protocolos con diferentes solventes, así como métodos solvotérmicos convencionales o asistidos por microondas. Se analiza la utilización de mezclas de solventes comunes, de bajo costo y toxicidad como la acetona y el metanol. Basados en estos estudios se optimiza un nuevo protocolo de síntesis de Cu-BDC. Se logra establecer una correlación entre la estructura del Cu-BDC y su comportamiento electroquímico. Luego, se desarrolla una nueva versión de un Cu-BDC electroactivo mediante un método de microondas, el cual muestra una notable capacidad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno.

En el **Capítulo 5** se presenta un estudio detallado sobre el efecto de la proporción de solventes (acetona:metanol) en la mezcla de síntesis de Cu-BDC, discutiéndose cómo influye en la estructura final obtenida y posteriormente en el rendimiento electroquímico del MOF. Dicho estudio permitió obtener un Cu-BDC con propiedades morfológicas que potencian el rendimiento electroquímico y electrocatalítico del material. Luego, con el mejor sólido sintetizado, se desarrollan composites de grafito@Cu-BDC mediante diferentes protocolos, encontrándose que la síntesis in situ de Cu-BDC sobre carbono Vulcan® asistida por microondas, permite obtener un material con una elevada conectividad de los centros de cobre y una respuesta notablemente mejorada en la ORR.

En el **Capítulo 6** final se presentan las conclusiones globales de la Tesis, resumiendo los resultados y conclusiones parciales de cada etapa del estudio. Se comenta la información más relevante obtenida sobre las variables en los protocolos de síntesis de los Cu-MOFs estudiados, la optimización de un nuevo protocolo para la obtención de Cu-BDC y el incremento del rendimiento electrocatalítico para cada uno de estos MOFs. Se brinda una opinión sobre el potencial empleo de dichos Cu-MOFs

1. INTRODUCCION

en la reacción de reducción de oxígeno, comentando las ventajas y desventajas de estos materiales.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el cambio climático y la creciente dificultad de acceso a las fuentes de petróleo, han incrementado el interés tanto en explotar fuentes de energía limpia y renovable que puedan reemplazar el uso de combustibles fósiles (como las energías solar, hidráulica, eólica, geotérmica, biomasa, entre otras), como también abordar su almacenamiento y conversión (por ejemplo, a través de dispositivos electroquímicos como baterías o celdas de combustible). Algunas de las tecnologías que se vienen desarrollando en pos de estos objetivos han tenido una evolución lenta, principalmente debido a dificultades tecnológicas intrínsecas de los procesos involucrados y al costo elevado de los materiales necesarios. En el caso particular de las celdas de combustibles, el núcleo fundamental de dicha tecnología está conformado por una serie de procesos electrocatalíticos que incluyen las reacciones de electro-oxidación del combustible (por ejemplo, hidrógeno) en el ánodo y de electro-reducción de oxígeno en el cátodo. En dichos procesos se requiere el desarrollo de nuevos materiales catalíticos, que sean más económicos que aquellos basados en metales nobles empleados en las tecnologías actuales, pero que además sean estables y eficientes. En este contexto, se torna de interés el estudio de redes metal-orgánicas (MOFs), siendo materiales que han sido desarrollado en los últimos años y que cuentan con un gran potencial de aplicación en diversos procesos. Estos sólidos, son híbridos orgánicos-inorgánicos que poseen elevadas superficies específicas y una gran flexibilidad de diseño en su arquitectura porosa, que va desde el rango microporoso hasta el mesoporoso. Además, pueden presentar en su composición una diversidad de metales de transición (Al, Zr, Fe, Co, Ni, Cu y otros), como así también diferentes tipos de ligandos orgánicos. Algunos MOFs cuentan con propiedades redox o de interacción electrónica con moléculas, lo que los han posicionado actualmente como materiales muy atractivos para aplicaciones en electrocatálisis, siendo actualmente un campo en creciente desarrollo [1]. En dicho marco, en la presente Tesis se efectúan investigaciones sobre cristales y películas de MOFs conteniendo sitios de cobre, que puedan ser utilizados como nuevos

materiales en la reacción de reducción electrocatalítica de oxígeno, contribuyendo al desarrollo de tecnologías energéticas sustentables.

1.1. Celdas de combustible

Las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica continuamente, en presencia de un catalizador [2]. Esta tecnología presenta un alto rendimiento en la transformación de energía, en comparación con las maquinas térmicas ya que no está limitada por el ciclo de Carnot.

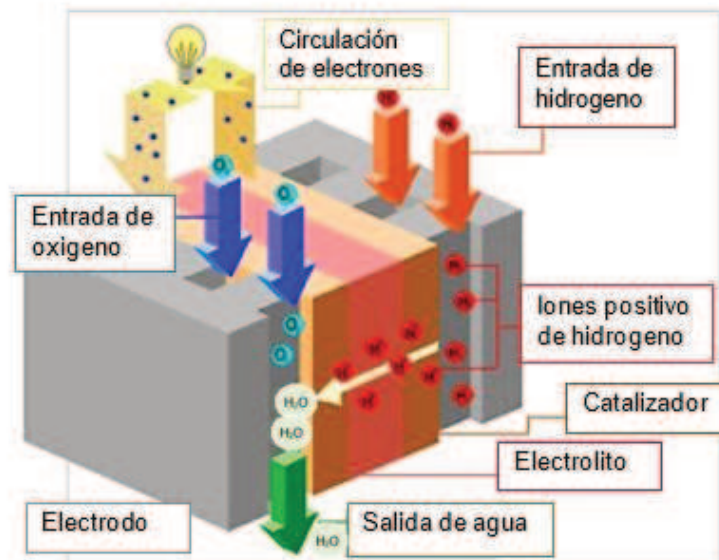


Figura 1. Representación esquemática de una celda de combustible H₂/O₂ (imagen sacada de la web).

La estructura central de las celdas de combustibles está conformada por dos electrodos, un ánodo donde ocurre la oxidación de una especie (combustible), un cátodo donde ocurre la reacción de reducción de O₂ (puro o del aire) y el electrolito (**Figura 1**). Las celdas de combustibles se pueden clasificar según la temperatura de operación, por el electrolito o por el combustible que use. Un resumen de los

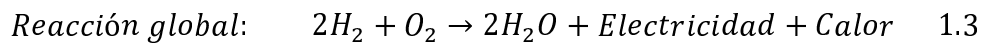
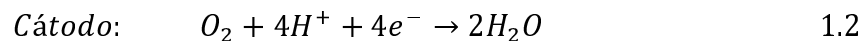
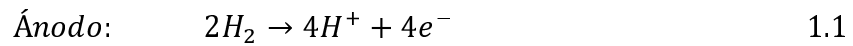
diferentes tipos de celdas y sus características se muestra en la **Tabla 1**. Cada celda demanda combustibles y materiales particulares, dependiendo de la aplicación que se le dé.

Tabla 1. Diferentes tipos de celdas de combustibles [3].

Tipo de Celda de Combustible	Electrolito	Temperatura	Combustibles
Membrana de Intercambio protónico (PEMFC)	Membrana polimérica Nafion®	50-80°C	H ₂ /O ₂
Alcalina (AFC)	KOH	60-90°C	H ₂ /O ₂
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	160-220°C	H ₂ /O ₂
Metanol Directo (DMFC)	Membrana polimérica	50-100°C	CH ₃ OH
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonato fundido	600-800 °C	H ₂ /CO ₂ /CH ₄
Oxido solido (SOFC)	Oxido solido	800-1000°C	H ₂ /CO ₂ /CH ₄

Las celdas de combustible tipo PEMFC son ampliamente estudiadas debido a su capacidad para operar a bajas temperaturas, alrededor de 80 °C. Esta característica les permite entrar en operación rápidamente, ya que requieren menos tiempo de calentamiento. La baja temperatura de trabajo contribuye a reducir el desgaste de los componentes del sistema, lo que prolonga su durabilidad [4]. Estas celdas utilizan una membrana de intercambio iónico como electrolito, la cual es excelente para conducir protones. Son las más estudiadas debido a su temperatura de operación y su idoneidad para aplicaciones móviles [5]. El funcionamiento básico de una PEMFC implica la alimentación de hidrógeno en el ánodo, donde un catalizador lo oxida a través de la reacción (1.1), generando protones que se desplazan a través del electrolito y electrones que se desplazan por un circuito externo. Dichos electrones conforman la corriente eléctrica aportada por la celda al migrar hacia el cátodo, que

a su vez se alimenta con oxígeno. En el cátodo se cierra el balance de cargas, ya que los protones que provienen del medio y los electrones que arriban se combinan vía la reacción de reducción de oxígeno (ORR) dada por la ecuación (1.2), formando agua y liberando calor. Así, la combustión de hidrógeno con oxígeno se da en la celda vía la reacción global (1.3).



En las celdas PEMFC actuales se requieren catalizadores con un elevado contenido en platino tanto para el ánodo como para el cátodo, para obtener una eficiencia aceptable [6-9]. El electrocatalizador que se utiliza con más frecuencia es Pt dopado con carbono [10-12], lo cual torna significativo el costo de la celda. Además, las PEMFC no sólo aceptan como combustible el hidrógeno puro, también pueden tolerar hidrocarburos ligeros reformados, desde los que se puede extraer el hidrógeno (metanol, gas natural o productos derivados del petróleo). Por lo tanto, hay que tener en cuenta cuando se opera con hidrocarburos reformados, que el CO producido en el proceso debe ser eliminado ya que al interaccionar con los catalizadores de platino los envenena, disminuyendo drásticamente su vida útil.

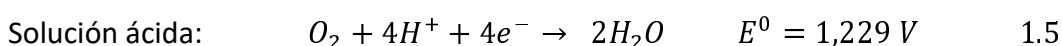
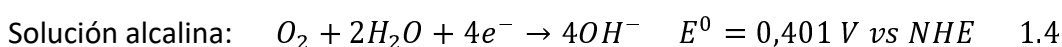
Los retos actuales para mejorar esta tecnología se centran en disminuir el costo y aumentar la eficiencia, lo que incluye la mejora de los electrodos [13,14], de los catalizadores (disminuir o reemplazar la carga Pt [15,16]) y de las propiedades de la membrana [17]. Es decir, para el ánodo, se busca el desarrollo de catalizadores que mejoren la velocidad de la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de CO y para el cátodo electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno [18].

1.2. Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

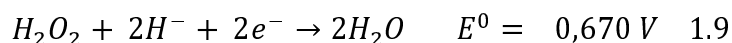
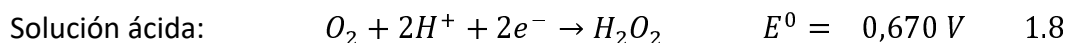
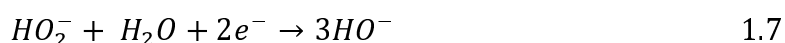
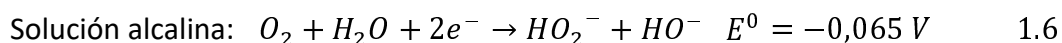
La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiada, probablemente después de la reacción de oxidación anódica de oxidación del hidrógeno. La ORR es el proceso catódico en las celdas de combustible de baja temperatura y dada su baja velocidad de reacción, necesita ser catalizada por una cantidad significativa de material activo para que la eficiencia sea aceptable [19]. Depende de parámetros tales como el potencial de equilibrio de la reacción de reducción de oxígeno (1,229 V vs. electrodo normal de hidrógeno), la temperatura, el electrolito y el electrocatalizador, así como la solubilidad y difusividad del oxígeno en solución. Entre los catalizadores desarrollados en las últimas décadas los basados en Pt han mostrado el mejor rendimiento [6]. La reacción del electrodo de oxígeno (tanto su reducción a agua, es decir la ORR, como su evolución a partir de la oxidación de agua) son procesos lentos. En particular, la irreversibilidad de la ORR en el electrodo conduce a pérdidas de tensión en la celda y por ende es una de las principales limitaciones de la potencia alcanzable. Esto hace que cualquier celda de combustible de baja temperatura utilice el oxígeno de manera ineficiente. Por tal motivo, buscando subsanar este inconveniente se han investigado un amplio rango de materiales y una gran variedad de electrolitos acuosos [20].

El mecanismo de la ORR es complicado e involucra varios intermediarios dependiendo del material electrocatalítico, tipo de electrolito, pH (electrolitos acuosos), y tamaño de partícula del catalizador, entre otros [21, 22]. En medio ácido y básico la reducción de oxígeno puede realizarse por una vía directa produciendo H_2O y OH^- , respectivamente, y por otra vía indirecta que involucra la formación de H_2O_2 y HO_2^- , respectivamente:

Ruta directa (4 electrones)



Ruta indirecta de peróxido (2 electrones)



Desde el punto de vista energético, el camino más deseable para que se lleve a cabo la ORR es la ruta directa de 4 electrones para formar agua ya que al no haber reacciones paralelas existe menos riesgo de perder eficiencia faradaica. Por otro lado, la ruta indirecta involucra la formación de peróxido como intermediario en la solución, donde la especie peróxido puede descomponerse en agua y oxígeno, o puede seguir reduciéndose hasta formar agua.

Por lo anterior, existen numerosos esfuerzos para mejorar el rendimiento de la ORR y el desarrollo de electrocatalizadores que sean más activos que el Pt ha sido un objetivo primordial de investigación en las últimas décadas [23]. Entre los materiales estudiados libres de metales nobles se pueden mencionar los calcogenuros de metales de transición [24-26], óxidos de metales de transición y aleaciones [27,28], carburos metálicos y carbonilos de metales de transición. Asimismo, se ha avanzado mucho en el desarrollo de electrocatalizadores para la ORR basados en complejos de metales de transición, los cuales constituyen una de las opciones más prometedoras [29], particularmente para su empleo en aplicaciones de celdas de combustible de media y baja potencia como las bioceldas de combustible, que funcionan en condiciones casi fisiológicas [30] y biosensores de celdas de combustible [31, 32]. En ese sentido, aunque los complejos de Fe y Co han recibido la mayor atención en los últimos cincuenta años [29, 33], últimamente se ha incrementado el interés en investigar complejos de Cu, tanto libre como inmovilizados, como posibles catalizadores para la ORR [33-40]. Esto se debe a la probada eficacia del cobre para capturar y reducir oxígeno en metaloenzimas naturales como las bilirrubinas oxidasas y lacasas [41], lo que ha fomentado la investigación en electrocatalizadores

bioinspirados basados en complejos multinucleares de cobre [34]. De manera óptima, las configuraciones de los electrodos deberían incluir complejos inmovilizados distribuidos uniformemente en la superficie del electrodo y fácilmente accesibles tanto para el gas disuelto como para el electrolito [35, 29, 42, 43]. Por esta razón, se ha propuesto que el uso de polímeros de coordinación y MOFs puede conducir a una configuración de electrodos basada en cationes de metales de transición que cumpla con estos requisitos [44]. En particular, los MOFs tienen una superficie específica elevada, tamaño y forma de poro uniformes y en algunos casos, características redox y de conducción de electrones, entre otras propiedades. La notable flexibilidad de diseño de los MOFs, sumado a su posibilidad de funcionalización y diversidad de centros metálicos ha impulsado su estudio como electrocatalizadores para varias reacciones relevantes en tecnologías de almacenamiento de energía, como la ORR, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER), entre otras [45,46].

1.3. MOFs: Redes Metal-Orgánicas

Las redes metal orgánicas (MOFs), también conocidas como polímeros de coordinación, son una clase de material híbrido cristalino y poroso. Están compuestos de una parte inorgánica, los componentes metálicos, que pueden ser átomos individuales (iones metálicos) o cúmulos (agregados metálicos) que actúan como nodos en la red. Dichos nodos son puntos de conexión en una red tridimensional a través de un ligando orgánico, que es una molécula conteniendo grupos funcionales capaces de formar enlaces químicos coordinativos con dichos nodos metálicos. Los ligandos proporcionan la estructura orgánica y la conectividad en la red [47,48]. Como se representa en la **Figura 2**, la combinación de estos dos componentes, conocidos como unidades de construcción, permite la formación de estructuras cristalinas abiertas con un sistema de poros ordenado, dando lugar a sólidos con elevada superficie específica, tri (3D), bi (2D) o unidimensionales (1D). Los MOFs tienen porosidad controlada y algunos han exhibido las superficies específicas más elevadas conocidas hasta la fecha [49,50]. Además, permiten un diseño muy flexible de la funcionalidad química y el tamaño de los poros en comparación a otros

materiales como las zeolitas, principalmente mediante la modificación sintética del ligando orgánico o bien mediante su funcionalización post-sintética [51].

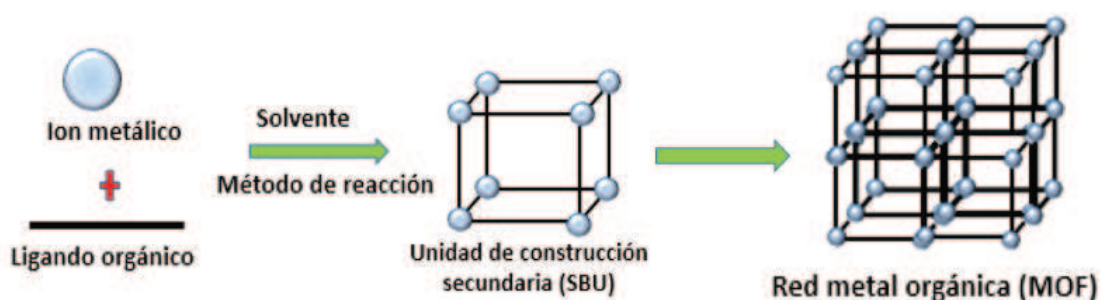


Figura 2. Representación esquemática de la formación del esqueleto estructural de una red metal-orgánica.

- **Unidades de construcción**

A los componentes estructurales que conforman a las redes metal-orgánicas se los conoce como unidades de construcción primaria y unidades de construcción secundarias (SBUs, por sus siglas en inglés *Secondary Building Units*) [52]. Estas dos unidades, los ligandos orgánicos y los nodos inorgánicos, presentan una diferencia en su naturaleza fisicoquímica y desempeñan roles distintos en el diseño y proceso de síntesis de los MOFs. La selección específica de un metal y un ligando junto con las condiciones de síntesis adecuadas, puede conducir a la formación de MOFs con topología, estructura cristalina y porosidad interna particulares. En consecuencia, esta cuidadosa elección permite la creación de MOFs adaptados a necesidades específicas para diversas aplicaciones [53-55].

- **Unidad de construcción primaria**

La unidad primaria hace referencia a los ligandos, los iones metálicos y la esfera de coordinación, es decir, a la materia prima para la construcción de las redes.

Linkers o ligandos orgánicos: Una parte esencial de la estructura de los MOFs son los ligandos ya que determinan la geometría de la red en función del número y tipo de enlaces que pueden formar con los iones metálicos de las SBUs. Por otro lado, la

fuerza de dichos enlaces metal-ligando está influenciada por las características del ion metálico, como su estado de oxidación, valencia, electronegatividad, tamaño y número de coordinación, entre otros factores. Esto, a su vez, provoca cambios en propiedades físicas del MOF resultante, como porosidad, superficie interna de los poros y densidad, entre otras, lo que impacta en su potencial aplicación. Las geometrías que pueden adoptar los MOFs incluyen formas lineales, trigonales, cuadradas, tetraédricas, entre otras, y esto depende de los puntos de unión o conectores que el ligando orgánico posea. Tales puntos de unión pueden variar desde dos hasta ocho, lo que contribuye a la diversidad de estructuras y propiedades de este tipo de materiales. Los ligandos más utilizados son de carácter aromático y generalmente cuentan con varios grupos carboxilatos o bien estructuras heterocíclicas que contienen más de un átomo de nitrógeno, como es el caso del anión imidazolato [56], como se muestra en la **Figura 3**. Los ácidos carboxílicos, como por ejemplo el ácido tereftálico, han demostrado ser uno de los tipos de ligandos más versátiles en la preparación de MOFs [57].

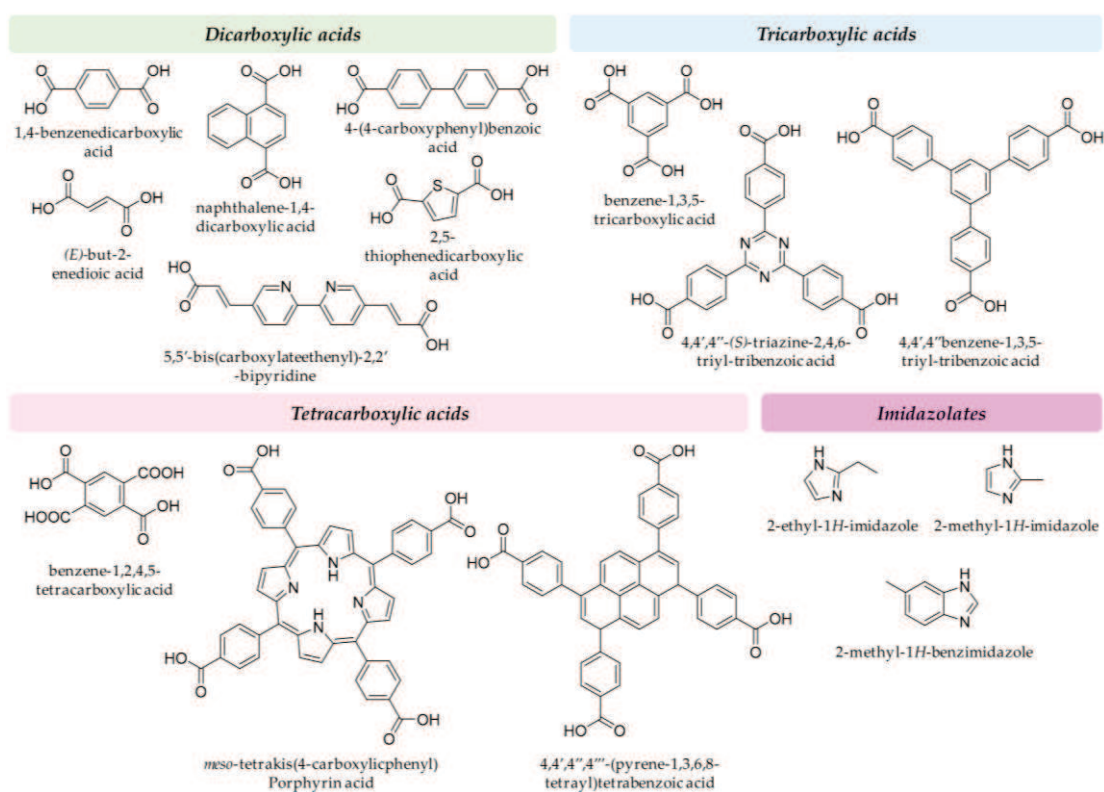


Figura 3. Ligandos orgánicos usualmente utilizados en la síntesis de MOFs [58].

Iones metálicos: La elección del ión metálico es un paso crucial en el diseño del MOF, pero no es el único factor determinante de la topología de la red. Aunque ciertos metales tienen preferencias por algunas geometrías, la estructura final del MOF es determinada por la formación de la SBU, el ligando y las condiciones de reacción, como ser temperatura, concentración de reactivos y solvente. Es fundamental que el ión metálico tenga sitios disponibles para coordinar, lo que facilita la formación y ruptura de enlaces coordinativos durante la reacción, favoreciendo así la formación del producto termodinámicamente más estable. Los iones metálicos comúnmente utilizados en la síntesis de MOFs incluyen Zr(IV), Fe(III), Al(III), Cr(III), Cu(I), Cu(II), Ag(I), Cd(II), Zn(II), Co(II) y Ni(II). Sin embargo, la labilidad de estos iones metálicos dificulta la predicción de las geometrías formadas dentro de los bloques de construcción secundarios. Esto se debe a que dichos metales pueden adoptar diversas conformaciones geométricas, incluso al emplear el mismo ligando, pero con diferentes iones metálicos o clusters. El cobre (Cu^{2+} , Cu^+), en comparación con otros cationes, exhibe una diversidad de números de coordinación (2-6) y una amplia gama de modos de coordinación (lineal, triangular, cuadrado, bipirámide trigonal, pirámide cuadrada y octaédrica), lo cual puede dar lugar a diferentes modos de conexión que superan el impedimento estérico en los complejos y producen diversas estructuras con propiedades únicas. En definitiva, el diseño de MOFs implica en gran medida un enfoque experimental de prueba y error, complementado con información sobre estructuras previamente reportadas [59].

Solvente: El solvente desempeña un papel multifacético y esencial en la síntesis de MOFs, influyendo en varios aspectos claves del proceso de formación y en las propiedades del producto final. En primer lugar, actúa como medio de reacción donde tienen lugar las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos necesarios para formar el MOF. Proporciona un entorno favorable para que los ligandos orgánicos y los iones metálicos se disuelvan y mezclen, facilitando su interacción y ensamble para formar las estructuras tridimensionales. En este sentido, se ha reportado que el comportamiento de coordinación de iones metálicos es influenciado por las moléculas del solvente [60, 61]. La etapa de disolución e interacción con el solvente es crucial para garantizar la formación de enlaces

coordinativos entre los ligandos y los iones metálicos, lo cual define la estructura final y porosidad del MOF resultante. El solvente también actúa como agente de desprotonación de los ligandos, habiéndose encontrado que esto puede controlarse ajustando la basicidad del medio. La capacidad del solvente para disolver eficientemente los reactivos también afecta la velocidad de reacción y la cinética de formación de los MOFs. El tipo de solvente y sus propiedades físicas, como polaridad, viscosidad y presión de vapor tienen un impacto significativo en la cinética de reacción y proceso de formación de los MOFs. Por ello, la elección de un solvente dado permite controlar la velocidad de formación de un MOF y optimizar su proceso de síntesis. Además, el solvente juega un papel importante en la estabilidad y la cristalización del MOF formado durante el proceso de síntesis, como así también en las etapas posteriores de purificación y evacuación. Entre los solventes más utilizados se encuentran, el agua (típicamente empleada en reacciones hidrotérmicas) y solventes orgánicos como metanol, etanol, acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), dimetil sulfóxido (DMSO) y N-metil-2-pirrolidona (NMP), entre otros [62]. La mezcla de varios solventes orgánicos o entre agua y solventes orgánicos de polaridad similar, también es ampliamente reportada para la síntesis de estos materiales [63]. Un solvente adecuado puede promover la formación de cristales bien definidos y estables, mientras que un solvente inadecuado puede provocar la formación de productos no deseados o la pérdida de la estructura porosa del MOF.

- ***Unidad de construcción secundaria (SBU)***

El resultado de la unión de los ligandos con los centros metálicos conduce a la formación de clusters poliatómicos, donde la posición de los iones metálicos está determinada por su coordinación con los ligandos. Dichos ligandos actúan como puentes entre los iones, formando así las unidades de construcción secundarias (SBUs). Las SBUs son responsables de dirigir la orientación de los ligandos y por lo tanto desempeñan un papel crucial en la topología final del MOF. Existe una amplia variedad de clusters formados por diferentes iones metálicos unidos a diferentes ligandos, lo que contribuye a la diversidad de estructuras y la riqueza de propiedades

observadas en los MOFs. Por ejemplo, un mismo ligando unido a diferentes clusters puede formar diferentes MOFs, como se ejemplifica en la **Figura 4**.

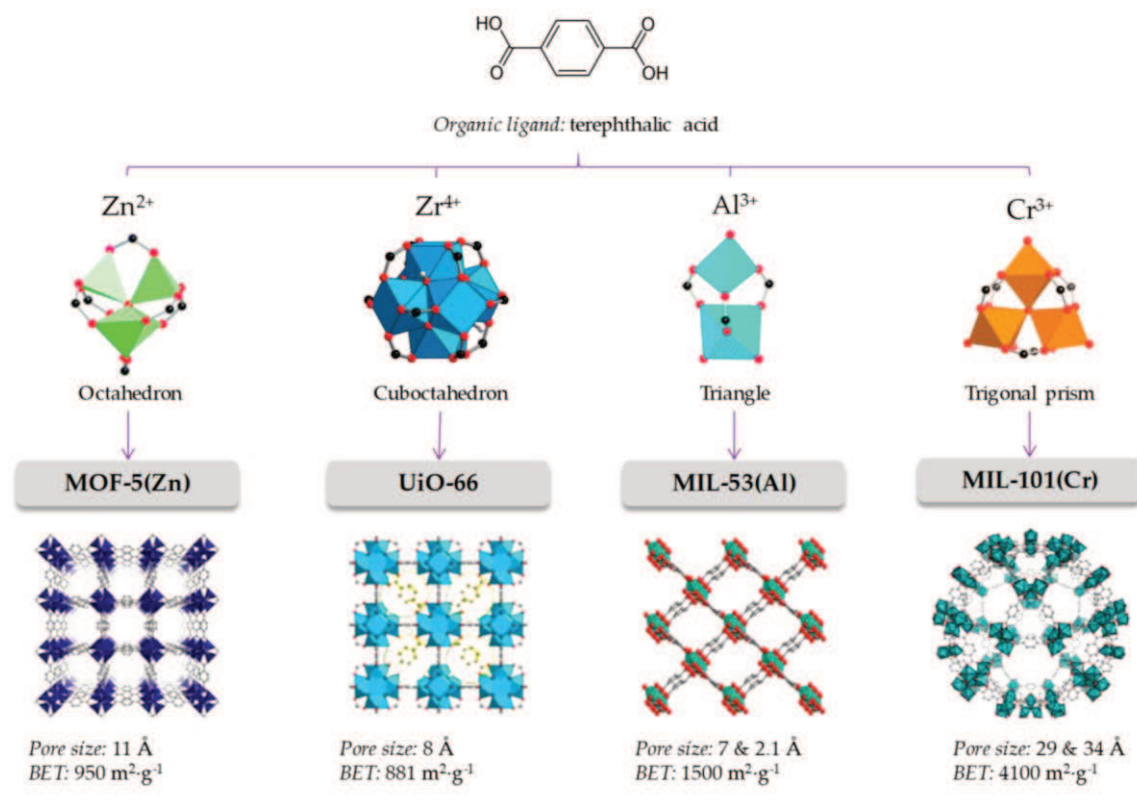


Figura 4. Geometrías formadas usando el mismo ligando y diferentes clústers metálicos [58].

Sin embargo, el control sobre la estructura final no siempre es tan directo ya que la combinación de una SBU específica con un ligando determinado no siempre resulta en un único tipo de red (**Figura 5**). Por ejemplo, la combinación de ligandos triangulares con SBUs con forma cuadrada puede generar dos tipos diferentes de redes [64]. La complejidad aumenta aún más cuando las SBUs no son simplemente clústeres aislados, sino que forman agregados inorgánicos que se extienden en una dimensión, dando lugar a SBUs unidimensionales. Se han descubierto numerosos MOFs interesantes que se forman con este tipo de SBUs, como el MOF-74 [65] o la familia de materiales MIL-53 (MIL = Material Institut Lavoisier) [66]. La formación del SBU depende fuertemente de la relación metal/ligando, así como del solvente utilizado durante la síntesis. Finalmente, si se representan los MOFs como cuerpos

geométricos las SBUs se pueden visualizar como los vértices, mientras que los ligandos corresponderían a las aristas.

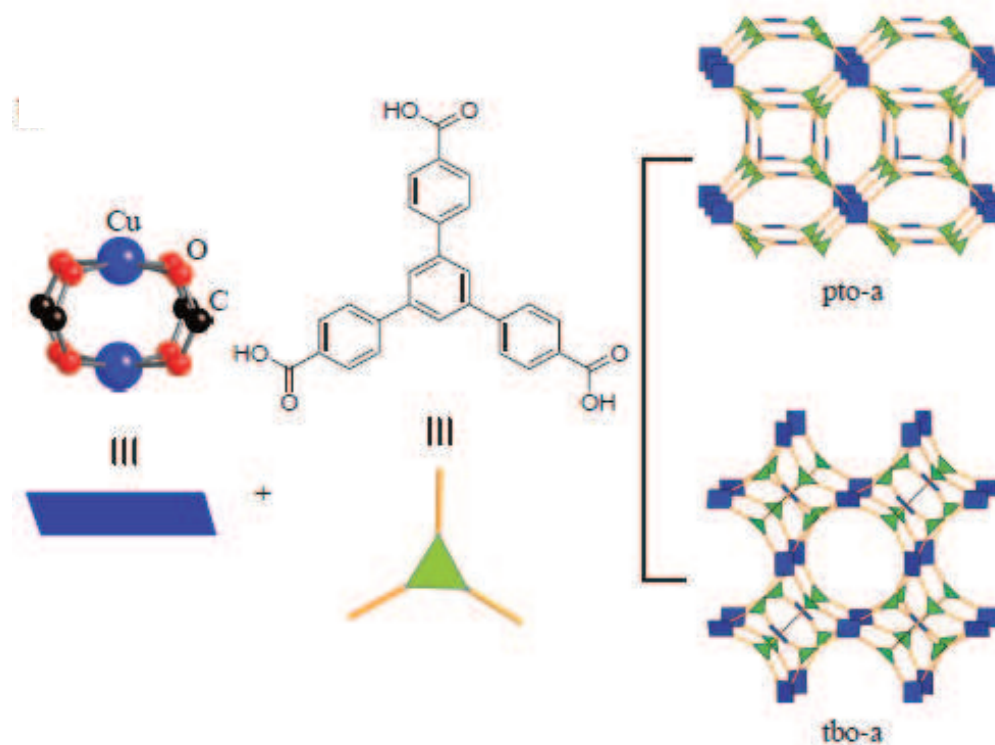


Figura 5. Ejemplo de la combinación de un cluster cuadrado con ligando triangulares puede dar lugar al menos de dos tipos de MOFs [64].

El conocimiento de la estructura de los MOFs en la que sus elementos (metal, ligando orgánico y cavidades) se disponen de forma periódica y regular en toda su red, permite predecir sus propiedades y desempeño en ciertas aplicaciones, basándose en modelos que representen sus componentes de forma ideal. No obstante, cuando este arreglo regular se interrumpe por la introducción (espontánea o controlada) de defectos, sus características fisicoquímicas se modifican debido a la presencia de otras fases (cristalinas o amorfas) o a las vacancias que dejan los ligandos orgánicos o SBUs ausentes. Se ha observado que el método de síntesis, la inclusión de aditivos, la temperatura y el tiempo de síntesis, así como las proporciones entre los reactivos, tienen un impacto significativo en el tipo y la cantidad de defectos presentes en el material final. De hecho, actualmente hay un auge de una rama de estudio de MOFs que se denomina “ingeniería de defectos” [67]

Estos defectos pueden ser detectados y caracterizados mediante diversas técnicas analíticas de caracterización. Es evidente que los defectos en los MOFs, ya sea que se produzcan durante su síntesis o posteriormente tanto de manera accidental o deliberada, influirán en sus propiedades, como por ejemplo su capacidad catalítica y de adsorción, entre otras. Por consiguiente, el manejo y control de estos defectos emergen como una herramienta fundamental en el diseño y la optimización de estos materiales para aplicaciones específicas.

1.4. Propiedades de los MOFs

Los MOFs son materiales porosos con propiedades únicas que los hacen extremadamente interesantes para una amplia gama de aplicaciones, algunas de las propiedades más relevantes se destacan a continuación.

Superficie específica: pueden tener superficies específicas extremadamente grandes debido a su estructura porosa altamente ordenada, lo que les confiere una gran capacidad de adsorción de gases y compuestos orgánicos y los torna de interés para aplicaciones como captura y almacenamiento de gases, purificación de agua y separación de compuestos químicos [57].

Porosidad: la estructura de los MOFs puede ajustarse para controlar el tamaño, forma y volumen total de los poros, lo que permite la selección de MOFs con porosidad específica para determinadas aplicaciones. Dicha capacidad de ajuste de la porosidad los hace prometedores para su utilización en catálisis, almacenamiento de gases y liberación controlada de fármacos. También, algunos MOFs pueden carecer de una porosidad suficiente para permitir el paso de especies reactantes a través de ellos, pero a pesar de esto, pueden exhibir actividad catalítica ya que la reacción puede tener lugar en la superficie del material. En estos casos la ventaja de utilizar MOFs radica en la incorporación de metales como parte de redes tridimensionales robustas, lo que proporciona entornos de coordinación que no se pueden encontrar fácilmente en un medio homogéneo. Ello permite la creación de sitios activos catalíticos con propiedades específicas que pueden mejorar la eficiencia y selectividad de diferentes reacciones químicas. Además, la capacidad de ajustar la

composición y estructura de los MOFs permite diseñar catalizadores personalizados para aplicaciones específicas, tornándolos materiales valiosos en catálisis [57].

Versatilidad química: como se discutió anteriormente, los MOFs pueden ser obtenidos utilizando una amplia variedad de iones metálicos y ligandos orgánicos, lo que les confiere una gran versatilidad química, con regiones hidrofílicas e hidrofóbicas. Dicha versatilidad permite que sus propiedades se adapten a diferentes situaciones en el ámbito de catálisis, captura de contaminantes y detección de gases, por ejemplo.

Estabilidad térmica y química: muchos MOFs son estables a temperaturas relativamente altas y en una variedad de entornos químicos, lo que los hace útiles para su utilización en ciertas aplicaciones. Sin embargo, la estabilidad de los MOFs puede variar según su composición y estructura específicas y es una cualidad que a priori es algo impredecible [64].

Diversidad de propiedades: los MOFs pueden exhibir una amplia gama de propiedades físicas y químicas en forma simultánea, incluyendo conductividad eléctrica y térmica, luminescencia y propiedades magnéticas. Esta diversidad de propiedades los hace atractivos para aplicaciones en campos tan diversos como electrocatálisis, electrónica u óptica, entre otras. Por ello, los MOFs son un claro ejemplo de lo que se denomina material multifuncional [64].

1.5. Métodos de síntesis de MOFs

En general, la síntesis de MOFs es relativamente simple, pero debido a la gran variedad existente de unidades estructurales y su capacidad de asociación, no existe un método universal de preparación, siendo el método más empleado el denominado solvotérmico. A continuación, se describen los principales métodos de síntesis para obtener MOFs.

1.5.1. Síntesis solvotérmica

Este método consiste básicamente en mezclar dos soluciones, una del ligando orgánico y otra de la sal del metal en un disolvente o en una mezcla de ellos, y colocar

dicha mezcla en una estufa a temperaturas entre 80 a 260 °C en un recipiente cerrado y adecuado, como una autoclave o un vial. Dicho procedimiento requiere del uso de reactores o recipientes cerrados en los cuales el aumento de temperatura genera una presión autógena (generada por las mismas condiciones de reacción). En el caso de la síntesis de MOFs, estas temperaturas generalmente no superan los 200 °C ya que se busca evitar la descomposición del ligando. A partir de este método se han podido obtener cristales de tamaño adecuado para su determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal [68].

1.5.2. Síntesis asistida por microondas

En la síntesis asistida por microondas la energía aplicada para que la reacción tenga lugar es en forma de radiación electromagnética. Este método se basa en la aplicación de un campo electromagnético oscilante a la mezcla de reacción. Las moléculas polares en el interior del líquido buscan alinear sus momentos dipolares con el campo externo y por tanto se encuentran en constante rotación. Esta rotación aumenta la energía cinética de la solución, observada como un aumento en la temperatura. Una de las principales ventajas que presenta este método de síntesis respecto al solvotérmico es la reducción de los tiempos de reacción, que pueden llegar a ser de sólo unos minutos para algunos MOFs y obteniendo rendimientos comparables a los del método solvotérmico. Dicha reducción del tiempo de reacción es debida especialmente a dos efectos [68]:

- Rápida velocidad de calentamiento: esto provoca la aceleración de la etapa de nucleación y permite además la obtención de nuevas fases cristalinas. Este efecto influye también en el tamaño de los cristales obtenidos, que suelen ser de menores dimensiones, así como en la distribución de tamaño de dichos cristales, que es generalmente mucho más homogénea que en el caso de aquellos preparados con otros métodos.
- Incremento de la reactividad: esto ocurre debido a que la radiación de microondas transmite la energía necesaria a los reactivos en forma más rápida.

1.5.3. Síntesis electroquímica

Este método es de especial interés sobre todo cuando se pretenden obtener redes metal-orgánicas en forma de películas delgadas y utilizando condiciones suaves de reacción. Este método ha demostrado ser útil no sólo para la deposición de MOFs sobre electrodos, sino también para su síntesis a gran escala. El empleo de una fuente de corriente estable y constante permite controlar la velocidad de cristalización [68].

1.6. Aplicación de MOFs

Debido a las propiedades de estos materiales, que se han descrito anteriormente, se puede deducir que existe una gran diversidad de aplicaciones para los MOFs. Una de las aplicaciones más destacadas es su capacidad para la captura y almacenamiento de gases. Gracias a su estructura porosa altamente ordenada y su alta superficie específica, los MOFs pueden adsorber una variedad de gases, incluyendo CO₂ [69-72], H₂ [73-75] y CH₄ entre otros [76-78]. Esto los hace útiles en procesos de captura y almacenamiento de carbono, así como en tecnologías de almacenamiento de hidrógeno, para aplicaciones en celdas de combustible y vehículos de hidrógeno. Sin embargo, otra aplicación de los MOFs que ha despertado gran interés en los últimos años es electrocatálisis y electroquímica, como se comenta a continuación.

1.7. MOFs en electrocatálisis

Los MOFs se han aplicado en diferentes tipos de reacciones electrocatalíticas, obteniéndose destacadas mejoras en la actividad. El uso de MOFs como electrocatalizadores se ha ido extendiendo debido a su naturaleza única que permite alcanzar una alta dispersión de centros metálicos con capacidad redox, favoreciendo la transferencia de electrones e iones entre la superficie de los electrodos y el electrolito [79]. La notable flexibilidad de diseño de estos materiales, sumado a su posibilidad de funcionalización y diversidad de centros metálicos, ha impulsado el estudio de MOFs y materiales derivados de MOFs como electrocatalizadores para diversas reacciones relevantes en tecnologías electroquímicas de conversión de

energía. En este sentido, se han investigado para la reacción de evolución de hidrogeno (HER), reacción de evolución de oxígeno (REA), reacción de reducción de dióxido de carbono (CO₂RR), electrólisis del agua y ORR entre otras [46, 47, 79-85]. Sin embargo, a pesar de la riqueza química y estructural de los MOFs su empleo electrocatalítico presenta desafíos importantes dado que la actividad generalmente depende, entre muchos otros factores, de la accesibilidad del reactivo a los sitios activos y de la conductividad eléctrica y la geometría de los electrodos [79]. Aunque los MOFs cuentan con abundantes sitios metálicos en general sólo una pequeña fracción de ellos puede utilizarse eficazmente en procesos electrocatalíticos, debido a la pobre conductividad eléctrica de estos materiales ($\sim 10^{-10} \text{Sm}^{-1}$) [79, 86].

Teniendo presente lo mencionado en la **sección 1.2** respecto al interés de reemplazar los electrocatalizadores de Pt para la ORR usados en las celdas de combustible, surge la alternativa del empleo de MOFs como potenciales materiales de electrodo viables y novedosos para la ORR. El grupo de Dodelet y col. [87] fue uno de los primeros que reportaron el empleo de MOFs como electrocatalizadores. Exploraron catalizadores catódicos basados en hierro para una celda de combustible de H₂-aire [87]. Se enfocaron en catalizadores de Fe/N/C, usando ZIF-8 como plantilla. Los experimentos con este catalizador demostraron una densidad de potencia de 0,91 W/cm² a un voltaje de 0,6 V, lo que rivaliza con los electrocatalizadores más modernos basados en Pt con una carga de 0,3 mg/cm². La alta actividad catalítica se atribuyó principalmente a las propiedades mejoradas de transporte de masa por la nanoestructura de carbono alveolar interconectada. Sin embargo, el catalizador derivado del ZIF-8 no mostró buenos resultados en durabilidad y estabilidad. Wang y col. [88] compararon varios electrocatalizadores derivados de MOFs: i) Co₂(bdc)₂(dabco) (dabco = 1,4-diazobiciclo [2.2.2]-octano; bdc = 1,4-benzenodicarboxilato), ii) ZIF-8, y iii) ZIF-67. Entre ellos, los derivados de ZIF-67 mostraron el mejor rendimiento en soluciones de KOH 0,1 M (alcalinas) y H₂SO₄ 0,5 M (ácidas) en un sistema de tres electrodos. En la estructura de ZIF-67 el Co se coordina con el N aromático del ligando (2-metilimidazol) y las especies de Co contribuyeron a la formación de sitios activos en la ORR (CoNx) luego de un proceso de pirólisis [86]. Wu y col. emplearon MOFs bimetálicos conteniendo Mg como

plantillas para generar carbono poroso. Prepararon MOFs bimetálicos de Mg-Co mediante la introducción de Mg^0 en el Co-MOF. El catalizador fue modificado mediante la adición de heteroátomos de N/S, demostrando un rendimiento catalítico ORR superior a los catalizadores comerciales de Pt/C, lo que sugiere una nueva estrategia para la aplicación de MOFs bimetálicos en electrocatalizadores [89]. Si bien entre los electrocatalizadores basados en metales no nobles, los de Fe, Co y Mn han sido los más estudiados, últimamente se ha incrementado el interés en materiales basados en Cu [19]. Esto se debe a la eficacia comprobada del cobre para capturar y reducir el oxígeno en metaloenzimas naturales [41].

1.7.1. Aplicación de Cu MOFs en la reacción de reducción de oxígeno

Los Cu-MOFs son de interés para aplicar en la ORR no solo porque el cobre es uno de los elementos más abundantes de la tierra, sino también porque ha demostrado tener características electrocatalíticas. Sin embargo, a pesar de que los Cu-MOFs poseen buena capacidad de adsorción de gas (lo cual es beneficioso para la ORR), rara vez se han aplicado en electrocatálisis debido a su inestabilidad en soluciones de electrolitos [90]. Esto fue superado recientemente por Mao y col. [91] que sintetizaron un Cu-MOF relativamente estable, el Cu-bipy-BTC (bipy = 2,2'-bipiridina; BTC = bencenotricarboxilato). Este primer intento de catalizar el ORR con dicho MOF fue relativamente exitoso, mostrando una buena actividad y estabilidad en condiciones casi neutras (pH = 6). Jabarian y col [92] obtuvieron densidades de corriente ORR más altas a pH neutro con cristales de HKUST-1 sintetizados electroquímicamente. Rizvi y col. [93] mejoraron la respuesta electroquímica de HKUST-1 mezclando este MOF con carbón activado derivado de biomasa, obteniendo una alta densidad de corriente en KOH 0,1 M. Los Cu-MOFs también se ha utilizado como plantillas de sacrificio para obtener catalizadores carbonosos derivados, que mostraron una buena respuesta catalítica para la ORR. Jahan y col. [94] prepararon un compuesto de Cu-MOF y GO (Cu-MOF, construido con 1,4-bencenodicarboxilato, trietilendiamina y Cu^{2+}), con una estructura porosa que mejoraba el transporte de carga y ocasionaba una interacción sinérgica entre GO y Cu-MOF dando una buena actividad catalítica para la ORR. Ania y col. [95] sintetizaron un catalizador híbrido

Cu/rGO obtenido a partir de un tratamiento térmico HKUST-1 con óxido de grafito, que exhibió una buena actividad catalítica para la ORR debido al contacto directo entre el cobre y la fase conductora de grafeno en un medio alcalino. Por otro lado, Qiao y col. [96] sintetizaron nanopartículas de aleación de Cu-Fe recubiertas de carbono (FeCu@C) dispersas uniformemente, mediante pirólisis del MOF bimetalico Cu/Fe-MOF-74 o mezclas Cu/Fe-MOF-74 (empleados como plantillas) y melanina. El catalizador FeCu@C mostró un potencial de media onda de 0,83 V para la ORR en medio alcalino, comparable al de catalizadores industriales de Pt/C (0,84 V).

Teniendo en cuenta el estado del arte, anteriormente expuesto, surge la hipótesis que se desarrolló en esta Tesis de investigar las características y desempeño de Cu-MOFs en la ORR. Se enfocó el estudio en tres Cu-MOFs que cuentan con diferentes números de átomos de cobre en los nodos inorgánicos, conectividad de los ligandos y arquitectura de la red. Se seleccionaron para su investigación los Cu-MOFs denominados Cu-MOF-74, HKUST-1 y Cu-BDC.

1.8. Características de los Cu-MOFs estudiados en la ORR

Debido a las características anteriormente expuestas para este tipo de materiales, se hace necesario describir a los MOFs (HKUST-1, Cu-MOF-74 y Cu-BDC) que serán materia de estudio en esta Tesis.

1.8.1. HKUST-1

En la **Figura 6** se muestra una representación de la estructura básica de HKUST-1, también conocido como MOF-199 o Cu-BTC, simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC112954). Este MOF fue desarrollado por Chui y col [97] y es uno de los Cu-MOFs más estudiados. Su estructura está constituida por un dímero de iones de cobre, los cuales están coordinados con cuatro grupos carboxílicos que forman una SBUs en forma de rueda de paleta los cuales están unidas al ligando BTC (**Figura 6a**). HKUST-1 posee dos tipos de poros en su estructura: canales de aproximadamente 1nm que se interceptan para dar lugar a una red porosa tridimensional y otros poros de aproximadamente 6nm que se encuentran en los

vértices del cubo del cristal y que se conectan con los canales del MOF [98] (**Figura 6b**). Esta arquitectura permite tener un sistema de poros abiertos con centros de cobre binucleares accesibles, en los que los iones Cu están interconectados en una red tridimensional (**Figura 6c**) [99]

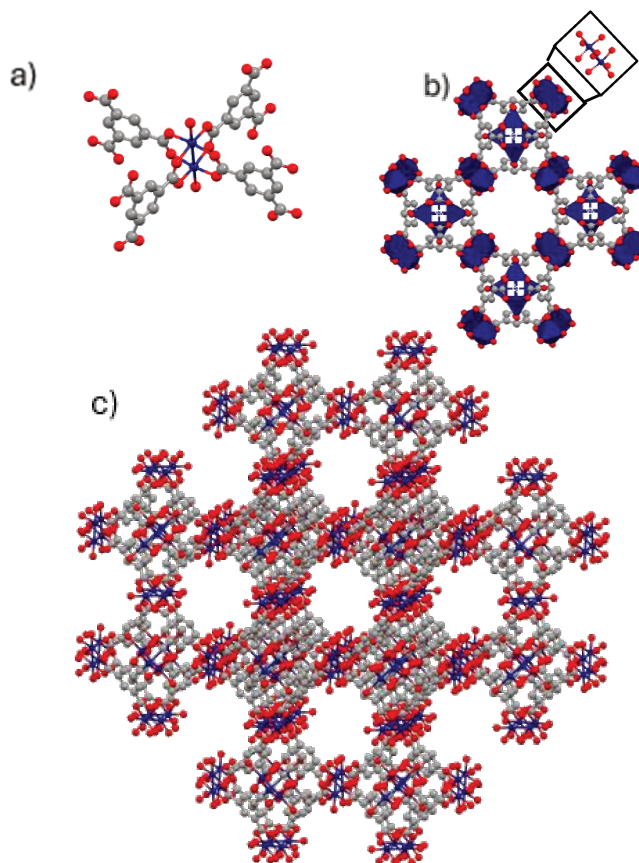


Figura 6. Representación de la estructura de conectividad básica de HKUST-1 simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 112954). a) SBUs rueda de paleta. b) estructura HKUST-1. c) Red extendida del MOF. Formato de colores: Cu azul, O rojo, C gris.

1.8.2. Cu-MOF-74

El Cu-MOF-74, también conocido como Cu-CPO-27 (Polímero de Coordinación de Oslo), fue informado por primera vez por Rosi y col. [65]. La **Figura 7** muestra una representación de la estructura de conectividad básica de Cu-MOF-74 simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 901474). La red está conformada por una estructura formada por ligandos 2,5-dióxido-1,4-bencenodicarboxilato (dobdc)

unidos a cationes Cu^{2+} [100], como se presenta en la **Figura 7a**. En este MOF, el metal se coordina pentagonalmente con los oxígenos de los aniones del ligando orgánico formando pirámides cuadrangulares, en donde el metal queda en el centro mientras que los vértices son ocupados por los átomos de oxígeno del dobdc (**Figura 7b**). Las pirámides cuadrangulares comparten una arista entre ellas creando cadenas helicoidales en forma hexagonal constituyendo una red en el cual los iones metálicos ocupan vértices y las moléculas de ligando coordinadas a estos metales el armazón de la red (**Figura 7c**) [101]. La estructura de este material contiene poros hexagonales tipo “panal de abeja” con un diámetro de aproximadamente 11 Å, con centros metálicos expuestos e insaturados (OMS por sus siglas en inglés open metal-sites), luego de una correcta evacuación del solvente contenido en sus microporos.

El Cu MOF-74 presenta una estructura estable por lo que ha sido estudiado para varias aplicaciones, como catálisis, dado que permiten el paso de los reactivos a través de los poros y gracias a su alta superficie específica que brinda un alto número de centros activos disponibles [102-105]. También, se ha investigado en adsorción y separación de gases debido a su alta porosidad [106-109] y en supercondensadores [110], entre otras. Para electrocatálisis, el uso de este tipo de MOF sólo se ha explorado utilizándolo como plantilla para obtener catalizadores derivados basados en materiales carbonosos dopados con nitrógeno, aplicados en la ORR [111-113]. Sin embargo, hasta la fecha la forma original y no modificada de este MOF no ha sido estudiada como material de electrodo y electrocatalizador en la ORR. En este contexto, en esta Tesis se plantea como objetivo comprender el comportamiento de transferencia de electrones y desempeño electrocatalítico en la ORR de Cu-MOF-74 evaluando su potencialidad como electrocatalizador funcionalizable.

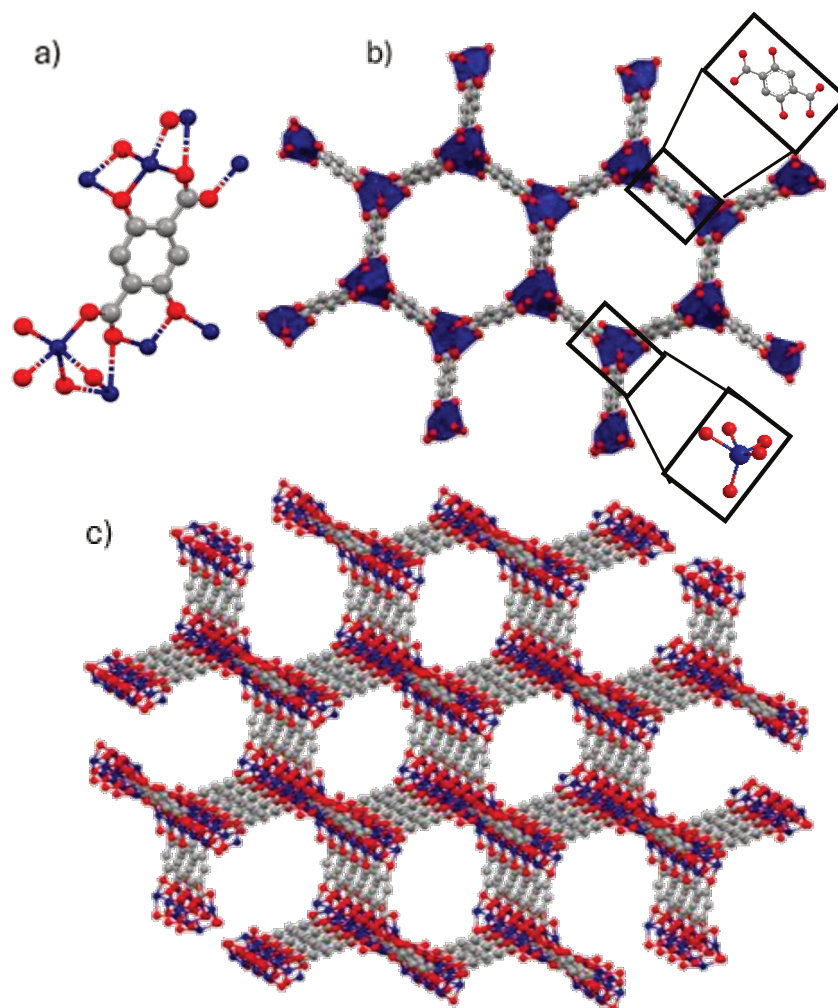


Figura 7. Representación de la estructura de conectividad básica de Cu-MOF-74 simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 901474). a) unión entre Cu y dobdc. b) SBUs del Cu-MOF74. c) Red extendida del MOF. Formato de colores: Cu azul, O rojo, C gris.

1.8.3. Tereftalatos de Cobre: Cu-BDC

Los tereftalatos de cobre (Cu-BDC) son MOFs de interés ya que cuentan con una amplia diversidad estructural (**Figura 8**). Estos materiales son estructuras polimórficas capaces de adoptar disposiciones con dimensionalidad de tipo cadena (1D), tipo capa (2D), como así también capa intercalada (3D). En la estructura del Cu-BDC los ligandos de tereftalato (BDC) se coordinan en un patrón de puente bidentado a un dímero de Cu(II). Cada átomo de Cu(II) está coordinado con una molécula de DMF (cuando se sintetiza en dicho solvente), lo que resulta en una geometría de coordinación piramidal cuadrada. En esta disposición, los átomos de Cu(II) están

coordinados con los conectores BDC en los planos (201) (**Figura 8a y b**) [114]. A su vez, dichas láminas están unidas entre sí mediante interacciones de apilamiento débiles. Uno de los primeros complejos de tereftalato metálico caracterizado como MOF poroso fue un trihidrato de tereftalato de cobre, Cu-BDC·3(H₂O) sintetizado por Cueto y col. [115]. El grupo de Mori y col. [116] informaron sobre un tereftalato de cobre con alta superficie específica, que se esperaba que tuviera propiedades de adsorción de gases cuando se evacuara. Sin embargo, no se pudo proporcionar una estructura cristalina resuelta para dicho Cu(BDC). Posteriormente, Carson y col. [117] informaron la síntesis de Cu-BDC mediante método solvotérmico utilizando DMF como solvente. Estudiaron los efectos de otros disolventes en la estructura y patrones XRD, logrando obtener la estructura del Cu-MOF también en su forma desolvatada. En los últimos años el Cu-BDC se ha obtenido por diferentes métodos de calentamiento. Tari y col [114] sintetizaron Cu-BDC mediante un método de microondas usando DMF; ellos prepararon diferentes muestras modificando el tiempo de irradiación, la potencia y las concentraciones de los reactivos. Por otro lado, Dastbaz y col [118] informaron la síntesis de Cu-BDC mediante calentamiento de microfluidos asistida por microondas usando DMF, obteniendo un mayor rendimiento y una mejor capacidad de adsorción del MOF. Este material también se ha obtenido usando mezclas de solventes como informó Makheta y col, [119]. Ellos utilizaron una mezcla de DMF/H₂O/etanol. Por otro lado, Sun y col [120] emplearon una mezcla de solvente DMF/etanol. Esta versatilidad, ha llevado a obtener materiales con características particulares que ha permitido su en diferentes aplicaciones, como catálisis heterogénea, adsorción de gases, almacenamiento de gases, entre otras. Sin embargo, y a pesar de la diversidad estructural, los tereftalatos de cobre han sido poco explorados en electrocatálisis.

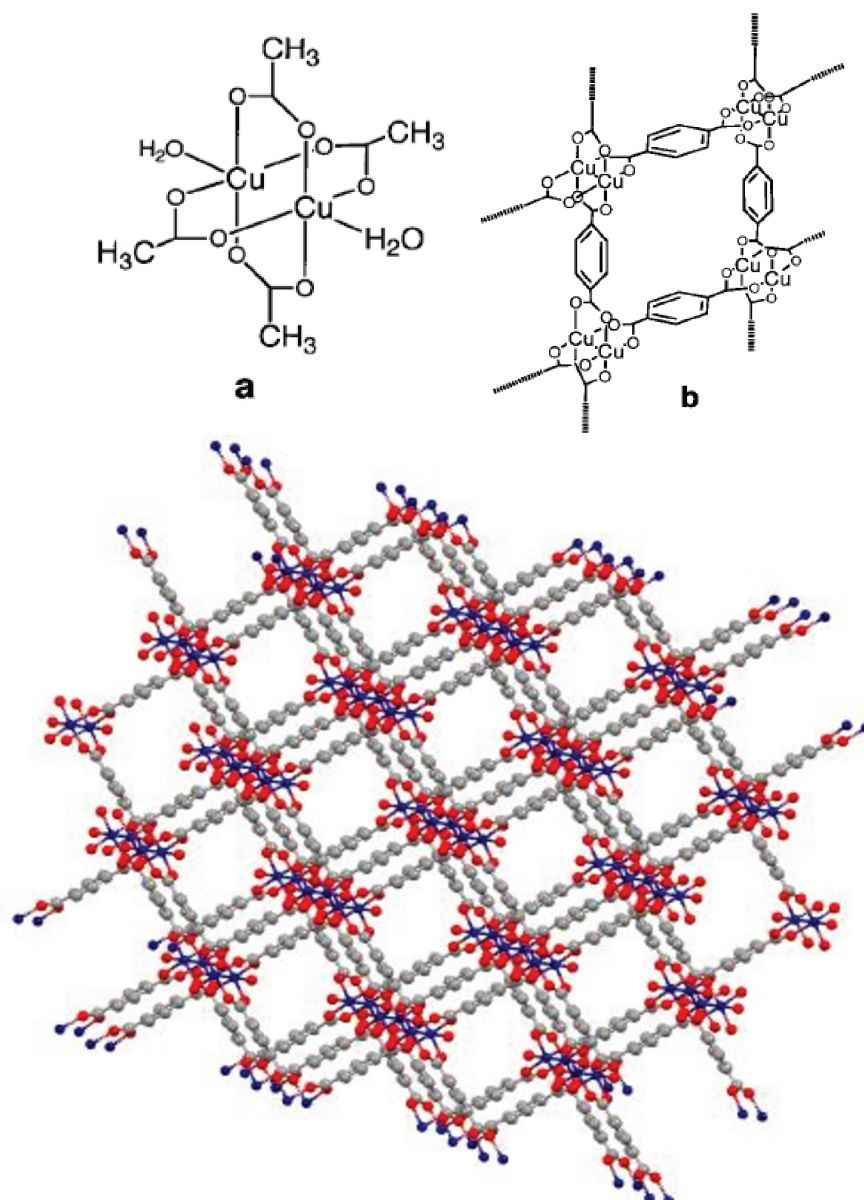


Figura 8. a) Estructura molecular del Cu-BDC; b) Estructura bidimensional deducida del Cu-BDC y su microporo [114]; c) Representación de la estructura de conectividad básica de Cu-BDC simulada a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 687690).

1.9. Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis es investigar procedimientos de síntesis y modificación de cristales de Cu-MOFs para su aplicación como nuevos materiales en la reacción electrocatalítica de reducción de oxígeno. La investigación abarca la síntesis, caracterización y evaluación del comportamiento electroquímico de Cu-MOFs con el fin de extraer información que relacione el comportamiento catalítico con las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los centros activos

involucrados. Este conocimiento se obtendrá mediante el estudio de Cu-MOFs que presentan un control preciso del tipo y geometría local de los sitios activos, así como un alto grado de orden estructural. Para desarrollar esta hipótesis, se seleccionaron tres MOFs con centros de cobre que presentan diferente conectividad, tipos de ligandos, nuclearidad de los nodos y topologías de red en términos de estructura y dimensiones de los poros, generando un modelo de estudio interesante. El objetivo global es contribuir al avance de esta área de investigación mediante la propuesta de nuevos materiales basados en metales no nobles que posean buenas cualidades electroquímicas y que sean eficientes en la reacción electrocatalítica de reducción de oxígeno (ORR).

1.9.1. Objetivos específicos

Desarrollo de protocolos sintéticos: Investigar y desarrollar métodos de síntesis para obtener cristales de diversos tipos de Cu-MOFs, que sean adecuados para su uso en electrocatálisis.

Preparación de electrodos y evaluación electroquímica: Preparar películas de Cu-MOFs sobre electrodos de carbón vítreo y analizar su comportamiento electroquímico, cualidades redox y capacidad de transporte de electrones bajo diferentes condiciones experimentales.

Evaluación electrocatalítica. Vinculación estructura-respuesta: Evaluar la respuesta de películas de Cu-MOFs, obtenidas a partir de cristales con distintas estructuras, en la reacción electrocatalítica de reducción de oxígeno.

Generación de conocimiento: Generar conocimientos sobre las interrelaciones entre método de preparación, propiedades fisicoquímicas y desempeño de los sólidos, que contribuyan al desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos de tipo Cu-MOFs que sean eficientes para la ORR.

1.10. Bibliografía

- [1] Zhou H.C., Long J.R., Yaghi O.M., Introduction to metal-organic frameworks, *Chem Rev*, 112 (2012) 673-674.
- [2] Vielstich W., Lamm A. and Gasteiger H. A., *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications*, vol. 3-4 (2003).
- [3] Carrette L., Friedrich K. A. and Stimming U. *Fuel Cells*, 1 (2001), 5-39.
- [4] Chen Z., Higgins D., Yu A., L. Zhang and J. Zhang. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Applied Energy*, 88 (2011), 981-1007.
- [5] Larminie J; Dicks A; "Fuel Cell Systems Explained" ed. Jhon Wiley and sons. LTD(2001), Reino Unido.
- [6] Greeley J., Stephens I, Bondarenko A., Johansson T., Hansen H., Jaramillo T, Rossmeisl J., I. Chorkendorff, J. Norskov, Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat Chem*, 1 (2009) 552.
- [7] Huang L , Zaman S., Tian X., Wang Z., W. Fang, B.Y. Xia, Advanced platinum-based oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells, *Acc. Chem. Res.* 54 (2021)311–322.
- [8] Zhu F., Luo L., Wu A., Wang C., Cheng X., Shen S., Ke C., H. Yang, J. Zhang, Improving the high-current-density performance of PEMFC through much enhanced utilization of platinum electrocatalysts on carbon, *ACS App. Mater.Interf.* 12 (2020) 26076–26083.
- [9] Zaman S., Huang L., Douka A.I., Yang H., You B., Xia B.Y., Oxygen reduction electrocatalysts toward practical fuel cells: progress and perspectives, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 17832–17852.
- [10] Thompson S.D., Jordan L.R., Shukla A.K., Forsyth M., Platinum electrodeposition from $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ solutions *J. Electroanal Cham.* 515 (2001) 61.
- [11] Guo, Y., Guadalupe A.R. On-site Characterization of Electrocrystallized Platinum Particles on Carbon and Sol-gel Thin Film Modified Carbon Surfaces, *Langmuir*, 15 (1999), 759-762.
- [12] Gloaguen. F.; Andolfatto F.; Durand R.; Ozil P.; Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. *J. Appl Electrochem.* 24(1994) 861.
- [13] Martínez-Huerta, M. V.; Lázaro, M. J. Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. *Catal Today* 2017, 285, 3–12.
- [14] Zhang, S.; Shao, Y.; Yin, G.; Lin, Y. Recent Progress in Nanostructured Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *J Mater Chem A Mater* 2013, 1 (15), 4631.
- [15] Eisa, T.; Abdelkareem, M. A.; Jadhav, D. A.; Mohamed, H. O.; Sayed, E. T.; Olabi, A. G.; Castaño, P.; Chae, K.-J. Critical Review on the Synthesis, Characterization, and Application of Highly Efficient Metal Chalcogenide Catalysts for Fuel Cells. *Prog Energy Combust Sci* 2023, 94, 101044.
- [16] Liew B, K.; Daud, W. R. W.; Ghasemi, M.; Leong, J. X.; Su Lim, S.; Ismail, M. Non-Pt Catalyst as Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells: A Review. *Int J*

Hydrogen Energy 2014, 39 (10), 4870–4883.

[17] Ansari, M. Y.; Ansari, K. B.; Inamuddin; Rizvi, S. J. A. Investigating the Performance of Functionalized and Pristine Graphene Oxide Impregnated NexarTM Nanocomposite Membranes for PEM Fuel Cell. Chemical Engineering Journal Advances 2022, 11, 100346.

[18] Sasikumar G., Ihm J.W., Ryu H. Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. Journal of Power Sources 132 (2004) 11-17.

[19] Du C., Gao X., Chen W., Recent developments in copper-based, non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, Chin. J. Catal. 37 (2016) 1049–1061.

[20] Kinoshita K., Electrochemical Oxygen Technology. Ed. John Wiley & Sons, (1992).

[21] Damjanovic A., Mechanistic Analysis of Oxygen Electrode Reactions, in Modern aspects of Electrochemistry (J.O'M. Bockris and B.E. Conway, eds), P369. Plenum. New York,(1969).

[22] Wroblowa H., Pan Y. C., y Razumney G., «Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion», J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 69 , (1976). 195-201.

[23] Ralph T. R. and Hogarth M.P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Platinum Metal Rev. 46 (2002) 3-14.

[24] Romero T.; Solorza O.; Rivera R.; Sebastian P.J. J New Mat Electrochem. systems. 2 (1999) 111-114.

[25] Duron S.; Rivera-Noriega R.; Poillerat G.; Solorza-Feria O. J New Mat Electrochem. systems. 4 (2001) 17-23.

[26] Nguyen H.; De la Garza V.; Gautier J.L.; Charter P. J New Mat Electrochem. systems. 5 (2002) 35-40.

[27] Gonzalez R.; Muciño A.; Solorza O.; Soto A. Memorias del XVIII Cngreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2002).

[28] Bron M.; Radnick M.; Erdmann M.; Bogdanoff P.; Fiechter S. J New Mat Electrochem. systems. 535 (2002) 113-119.

[29] Li Y., Wang N.i., Lei H., Li X., Zheng H., Wang H., W. Zhang, R. Cao, Bioinspired N₄-metallomacrocycles for electrocatalytic oxygen reduction reaction, Coord. Chem. Rev. 442 (2021) 213996.

[30] Le P.G., Kim M.I., Research progress and prospects of nanozyme-based glucose biofuel cells, Nanomaterials 11 (2021) 2116.

[31] Jalal A.H., Umasankar Y., Ahmed M.A., Pretto Jr E.A., S. Bhansali, Towards a wearable fuel cell sensor for transdermal monitoring of isoflurane an anesthetic, Anal. Methods 11 (2019) 2007–2012.

[32] Zhang J.L., Wang Y.H., Huang K., Huang K.J., Jiang H., Wang X.M., Enzyme-based biofuel cells for biosensors and in vivo power supply, Nano Energy 84 (2021) 105853.

[33] Dey A., Singha A., Bioinspired electrocatalysis for the oxygen reduction reaction,

in: K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2018, pp. 373–383.

[34] (a) Kato M., Yagi I., Electrocatalytic oxygen reduction at multinuclear metal active sites inspired by metalloenzymes, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 18 (2020) 81–93; (b) Y.-M. Zhao, G.-Q. Yu, F.-F. Wang, P.-J. Wei, J.-G. Liu, Bioinspired transitionmetal complexes as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Chem. Eur.J.* 25 (2019) 3726–3739.

[35] Tse E., Schilter D., Gray D., Rauchfuss T., A. Gewirth, Multicopper models for the laccase active site: effect of nuclearity on electrocatalytic oxygen reduction, *Inorg.Chem.* 53 (2014) 8505–8516.

[36] McCrory C.C.L., Ottenwaelder X., Stack T.D.P, C.E.D. Chidsey, Kinetic and mechanistic studies of the electrocatalytic reduction of O₂ to H₂O with mononuclear Cu complexes of substituted 1,10-phenanthrolines, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 12641–12650.

[37] (a) Weng Y.C., Fan F.R.F., Bard A.J., Combinatorial biomimetics. Optimization of a composition of copper(II) poly-l-histidine complex as an electrocatalyst for O₂ reduction by scanning electrochemical microscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17576–17577; (b) I.O. Matos, T.L. Ferreira, T.R.L.C. Paixao, A.S. Lima, M. Bertotti, W.A. Alves, Approaches for multicopper oxidases in the design of electrochemical sensors for analytical applications, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5223–5229; (c) J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, Electrochemical and spectroelectrochemical properties of copper(II) Schiff-base complexes, *Inorg. Chim. Acta* 321 (2001) 107–115.

[38] (a) Thorseth M., Tornow C.E., Tse E.C.M., Gewirth A.A., Cu complexes that catalyze the oxygen reduction reaction, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 130–139; (b) M.A. Thorseth, C.S. Letko, E.C.M. Tse, T.B. Rauchfuss, A.A. Gewirth, Ligand effects on the overpotential for dioxygen reduction by tris(2-pyridylmethyl)amine derivatives, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 628–634; (c) M.S. Thorum, J. Yadav, A.A. Gewirth, Oxygen reduction activity of a copper complex of 3,5-diamino-1,2,4-triazole supported on carbon black, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 165–167.

[39]. Smits N.W.G., van Dijk B., de Bruin I., Groeneveld S.L.T., Siegler M.A., Hetterscheid D.G.H., Influence of ligand denticity and flexibility on the molecular copper mediated oxygen reduction reaction, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 16398–16409.

[40] Ali A., Prakash D., Majumder P., Ghosh S., Dutta A., Flexible ligand in a molecular Cu electrocatalyst unfurls bidirectional O₂/H₂O conversion in water, *ACS Catal.* 11 (2021) 5934–5941.

[41] (a) Mano N., Fernández J.L., Kim Y., Shin W., Bard A.J., Heller A., Oxygen is electroreduced to water on a “wired” enzyme electrode at a lesser overpotential than on platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15290–15291; (b) N. Mano, V. Soukharev, A. Heller, A laccase-wiring redox hydrogel for efficient catalysis of O₂ electroreduction, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11180–11187.

[42] Gentil S., Molloy J., Carrière M., Hobballah A., Dutta A., S. Cosnier, W. Shaw, G. Gellon, C. Belle, V. Artero, F. Thomas, A. Le Goff, A nanotube-supported dicoppercomplex enhances Pt-free molecular H₂/air fuel cells, *Joule* 3 (2019) 2020–2029.

- [43] Thiagarajan N., Janmanchi D., Tsai Y.-F., Wana W.H., R. Ramu, Chan S.I., Zen J.-M., S.-S.-F. Yu, A carbon electrode functionalized by a tricopper cluster complex: Overcoming overpotential and production of hydrogen peroxide in the oxygen reduction reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 3612–3616.
- [44] Batten S.R., Champness N.R., Coordination polymers and metal–organic frameworks: materials by design, *Phil. Trans. R. Soc. A* 375 (2017) 20160032.
- [45] Liao, P.-Q.; Shen, J.-Q.; Zhang, J.-P. Metal–organic frameworks for electrocatalysis. *Coord. Chem. Rev.* 2018, 373, 22–48.
- [46] Ren, Y.; Chia, G.H.; Gao, Z. Metal-organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today* 2013, 8, 577–597.
- [47] Vitillo, J. G.; Atzori, C.; Civalleri, B.; Barbero, N.; Barolo, C.; Bonino, F. Design and Characterization of MOFs (Metal-Organic Frameworks) for Innovative Applications. In *Hybrid Organic-Inorganic Interfaces*; Delville, M.-H., Taubert, A., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017; 459–495.
- [48] Safaei, M.; Foroughi, M. M.; Ebrahimpour, N.; Jahani, S.; Omid, A.; Khatami, M. A Review on Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118 (2019), 401–425.
- [49]. Lu G., Hupp J.T. Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based fabry-pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases. *Journal of American Chemical Society*. 132 (2010), 7832-7833.
- [50]. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie International*. 44 (2005), 4670-4679.
- [51] Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework., *Nature*, 402 (1999), 276- 279.
- [52] Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* 112 (2012), , 933–969.
- [53] Van de Voorde, B.; Boulhout, M.; Vermoortele, F.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Gibson, E.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Vimont, A.; Beurroies, I.; De Vos, D. E. J. *Am. Chem. Soc.*, 135 (2013), 9849.
- [54] Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'Keeffe, M. Yaghi O. M. (2001). Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Account Chemical Research* 34(4), 319–330. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>.
- [55] Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), 5271.8.
- [56] Cantwell, C., Hardcastle, K., Schwartz, J., Liu, X., Hoffmann, C., Gerhardt, R. A., & Tannenbaum, R. Synthesis, characterization, and application of metal-organic frameworks containing mixed carboxylate and N-donor ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(16), 2338-2343.
- [57] Villegas-Fernández M. H., Carpio-Granillo M., Vargas-Hernández E., Zuno-

Cruza F. J., Sánchez-Cabrera G., A general revision of metal-organic frameworks (MOF) within inorganic chemistry. *Publicación Semestral Padi* 8 (2021) 18-29.

[58] Bautista P.R.; Taima-Mancera I.; Pasán J.; Pino V. Metal-Organic Frameworks in Green Analytical Chemistry. *Separations*. 6 (2019), 33.

[59] James S., "Metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 276–288

[60] Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Huang, K.-L., Chen, Q., He, M.-Y., Cui, A.-J., Li, C., Liu, Q. & Du, M. Solvent-Controlled Assembly of Manganese(II) Tetrachloroterephthalates with 1D Chain, 2D Layer, and 3D Coordination Architectures. *Cryst. Growth Des.* 8, 3437–3445 (2008).

[61] Huang, X.-C., Li, D. & Chen, X.-M. Solvent-induced supramolecular isomerism in silver(i) 2-methylimidazolate. *CrystEngComm* 8, 351 (2006).

[62] Olajire, A. A. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture and conversion for sustainable energy future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 92, 570–607 (2018).

[63] Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F. & Gumma, S. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous Mesoporous Mater.* 117, 406–413 (2009).

[64] Gandara F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *An. Quím.* 2012, 108(3), 190–196.

[65] Rosi, N., Kim, J., Eddaoudi, M., Chen, B., O'Keeffe, M., & Yaghi, O., Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *Journal of the American Chemical Society*, 127(5) 2005, 1504-1518.

[66]. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. A Eur. J.* 2004, 10, 1373–1382.

[67] Doufeng Wu, Wenqing Yan, Huoshu Xu, Erpan Zhang, Qiaowei Li, Defect engineering of Mn-based MOFs with rod-shaped building units by organic linker fragmentation, *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 460, 93-98.

[68] R. Udaya Rajesh, Tessa Mathew, Hemanth Kumar, Anchal Singhal, Libi Thomas, Metal-organic frameworks: Recent advances in synthesis strategies and applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 162, 112223.

[69] Mason J. A, Sumida Kenji, Herm Zoey R, Krishna R and Long J. R., Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption. *Energy Environ. Sci.* 2011.4. 3030–3040.

[70] Peng Y, Li Y, Ban Y, Jin H, Jiao W, Liu X, Yang W. Membranes. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes. *Science*. 2014 346.1356-1359. doi: 10.1126/science.1254227.

[71] Caskey SR, Wong-Foy AG, Matzger AJ. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores. *J Am Chem Soc.* 2008;130.10870-1. doi: 10.1021/ja8036096.

[72] McDonald TM, Mason JA, Kong X, Bloch ED, Gygi D, Dani A, Crocellà V,

Giordanino F, Odoh SO, Drisdell WS, Vlasisavljevich B, Dzubak AL, Poloni R, Schnell SK, Planas N, Lee K, Pascal T, Wan LF, Prendergast D, Neaton JB, Smit B, Kortright JB, Gagliardi L, Bordiga S, Reimer JA, Long JR. Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature*. 2015; 519. 303-8. doi: 10.1038/nature14327.

[73] Sun D, Ma S, Ke Y, Collins DJ, Zhou HC. An interweaving MOF with high hydrogen uptake *J Am Chem Soc*. 2006; 128. 3896-7. doi: 10.1021/ja058777l.

[74] Panella B., Hirscher M., Pütter H., Müller U. Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared 2006 16. 520-524. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500561>.

[75] Wong-Foy AG, Matzger AJ, Yaghi OM. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*. 2006;128:3494-3495. doi: 10.1021/ja058213h.

[76] Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp Joseph T., Farha O. K., and Yildirim T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges *J. Am. Chem. Soc*. 2013, 135, 11887–11894.

[77] Wu H., Zhou W., Yildirim T. High-Capacity Methane Storage in Metal–Organic Frameworks M₂(dhtp): The Important Role of Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc*. 2009, 131, 13, 4995–5000.

[78] Mason J.A., Veenstra M., Long J.R., Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage *Chem. Sci*. 2014.5. 32–51.

[79] Sanati, S.; Morsali, A.; García, H. Metal-organic framework-based materials as key components in electrocatalytic oxidation and reduction reactions. *J. Energy Chem*. 2023, 87, 540–567.

[80] Su, Z.; Huang, Q.; Guo, Q.; Hoseini, S.J.; Zheng, F.; Chen, W. Metal–organic framework and carbon hybrid nanostructures: Fabrication strategies and electrocatalytic application for the water splitting and oxygen reduction reaction. *Nano Res. Energy* 2023, 2, e9120078.

[81] Wu, S.; Qu, X.; Zhu, J.; Liu, X.; Mao, H.; Wang, K.; Zhou, G.; Chi, J.; Wang, L. Recent advances in metal-organic frameworks derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Alloys Compd*. 2024, 970, 172518.

[82] Yang, C.; Ma, X.; Zhou, J.; Zhao, Y.; Xiang, X.; Shang, H.; Zhang, B. Recent advances in metal-organic frameworks-derived carbon-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, 47, 21634–21661.

[83] Rodríguez, S.L.; Sánchez-Sánchez, M.; Zamaro, J.M.; Fernández, J.L. Understanding electron transfer processes and oxygen reduction electrocatalysis in nanocrystalline Cu-MOF-74. *J. Electroanal. Chem*. 2022, 918, 116489.

[84] Shit, S.C.; Mondal, I.; Pendem, S.; Bai, L.; Park, J.Y.; Mondal, J. MOF-Derived Bifunctional Iron Oxide and Iron Phosphide Nanoarchitecture Photoelectrode for Neutral Water Splitting. *ChemElectroChem* 2018, 5, 2842–2849.

[85] Abdelkader-Fernández, V.K.; Fernandes, D.M.; Balula, S.S.; Cunha-Silva, L.; Pérez-Mendoza, M.J.; López-Garzón, F.J.; Pereira, M.F.; Freire, C. Noble-Metal-Free MOF-

74-Derived Nanocarbons: Insights on Metal Composition and Doping Effects on the Electrocatalytic Activity Toward Oxygen Reactions. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 1854–1867.

[86] Duan, J.; Chen, S.; Zhao, C. Matriz de estructura organometálica ultrafina para una división electrocatalítica eficiente del agua. *Nat. Comunitario.* 2017, 8, 15341.

[87] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefevre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.P. Dodelet, Iron based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat. Commun.* 2 (2011) 416.

[88] Wang X., Zhou J, Fu H., Li W., Fan X., Xin G., Zheng J., and Li X.. MOF derived catalysts for electrochemical oxygen reduction. *J. Mater. Química.* Una , 2014,2 , 14064-14070.

[89] Xu, Z.F., Tan, B., Ma, W., Xiong, W.W., Xie, Z.L., Huang, X.Y., Mg²⁺ incorporated Co-based MOF precursors for hierarchical CNT-containing porous carbons with ORR activity. *Dalton Trans.* 2018.47, 2810–2819.

[90] Zhao S-N., Song X-Z., Song S-Y., Zhang H-J., Highly efficient heterogeneous catalytic materials derived from metal-organic framework supports/precursors. *Coord Chem Rev* 2017. 337 . 80-96.

[91] Mao J., Yang L., Yu P., Wei X., Mao L., Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen with Copper (II)-based metal-organic frameworks, *Electrochem. Commun.* 2012. 19. 29–31.

[92] Jabarian S., Ghaffarinejad A., Kazemi H., Electrochemical and solvothermal syntheses of HKUST-1 metal organic frameworks and comparison of their performances as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 10 (2018) 1611–1619.

[93] Rizvi S., Iqbal N., Haider M., Noor T., Anwar R., Hanif S., Synthesis and characterization of Cu-MOF derived Cu@AC electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEMFC, *Catal. Lett.* 150 (2020) 1397–1407.

[94] Jahan M., Liu Z., Loh K., A graphene oxide and copper-centered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5363–5372.

[95] C. O. Ania, M. Seredych, E. Rodriguez-Castellon, T. J. Bandosz, New copper/GO based material as an efficient oxygen reduction catalyst in an alkaline medium: The role of unique Cu/rGO architecture *Appl. Catal. B*, 2015, 163, 424–435.

[96] Qiao, Y., Ni, Y.Y, Kong, F.T., Li, R.J., Zhang, C.Q., Kong, A.G., et al., Pyrolytic carbon-coated Cu-Fe Alloy Nanoparticles with High Catalytic Performance for Oxygen Electroreduction. *Chem.-An Asian. J.* 2019. 14, 2676–2684.

[97] Chui, S., Lo, S., Charmant, J., Orpen, A.y Williams, I. (1999). "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂ (H₂O)₃]₂". *Science*, 283 (5405), 1148-1150.

[98] Krungleviciute, V., Lask, K., Heroux, L., Migone, A., Lee, J., Li, J., y Skoulidas, A. (2007). "Argon Adsorption on Cu₃(Benzene-1,3,5-tricarboxylate)₂ (H₂O)₃ Metal–Organic Framework". *Langmuir*, 23(6), 3106-3109.

<https://doi.org/10.1021/la061871a>.

- [99] C. Chiericatti, J. Basílico, M. Zapata Basílico, J. Zamaro, Novel application of HKUST-1 metal–organic framework as antifungal: biological tests and physicochemical characterizations, *Microporous Mesoporous Mater.* 16 (2012) 60–63.
- [100] Xiao T., Liu D., The most advanced synthesis and a wide range of applications of MOF-74 and its derivatives, *Microporous Mesoporous Mater.* 283 (2019) 88–103.
- [101] Henkelis, S. E., Vornholt, S. M., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Wheatley, P. S. & Morris, R. E. A single crystal study of CPO-27 and UTSA-74 for nitric oxide storage and release. *CrystEngComm* 21 (2019), 1857–1861.
- [102] Ruano D., Díaz-García M., Alfayate A., Sánchez-Sánchez M., Nanocrystalline MMOF-74 as heterogeneous catalysts in the oxidation of cyclohexene: correlation of the activity and redox potential, *ChemCatChem* 7 (2015) 674–681.
- [103] Aguilar-Pliego, J., Martínez, A., Jurado-Vázquez, T., and Lima, E. use for the generation of vanillin †. *Dalton Transactions*, 47 (2018)., 4639–4645.
- [104] Dang, G. H., Lam, H. Q., Nguyen, A. T., Le, D. T., Truong, T., & Phan, N. T. S.. Synthesis of indolizines through aldehyde-amine-alkyne couplings using metal-organic framework Cu-MOF-74 as an efficient heterogeneous catalyst. *Journal of Catalysis*, 337 (2016), 167–176.
- [105] Flores, J. G., Díaz-García, M., Ibarra, I. A., Aguilar-Pliego, J., & Sánchez-Sánchez, M. Sustainable M-MOF-74 (M = Cu, Co, Zn) prepared in methanol as heterogeneous catalysts in the synthesis of benzaldehyde from styrene oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, 298 (2021).
- [106] Herm, Z. R., Bloch, E. D., & Long, J. R. Hydrocarbon separations in metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*, 26 (2014), 323–338.
- [107] Verma, P., Xu, X., & Truhlar, D. G. Adsorption on Fe-MOF-74 for C1–C3 Hydrocarbon Separation. 117 (2013), 12648–12660.
- [108] Millward A., Yaghi O., Metal–organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998–17999.
- [109] Wang, H., and Li, J. Microporous Metal–Organic Frameworks for Adsorptive Separation of C5–C6 Alkane Isomers. *Accounts of Chemical Research*, 52 (2019), 1968–1978.
- [110] Chen M., Xue M., Li Y., Pan Y., Zhu L., Qiu S., Rational design and synthesis of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles derived from multivariate MOF-74 for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 20145–20152.
- [111] Ye L., Chai G., Wen Z., Zn-MOF-74 derived N-doped mesoporous carbon as pHuniversal electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1606190.
- [112] Kim I., Shin S., Shin M., Development of 3D interconnected carbon materials derived from Zn-MOF-74@carbon nanofiber web as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *Carbon* 135 (2018) 35–43.

- [113] Qiao Y., Ni Y., Kong F., Li R., Zhang C., Kong A., Shan Y., Pyrolytic carbon-coated Cu-Fe alloy nanoparticles with high catalytic performance for oxygen electroreduction, *Chem. Asian J.* 14 (2019) 2676–2684.
- [114] Tari N. E., Tadjarodi A., Tamnanloo J., Fatemi S., Facile and fast, one pot microwave synthesis of metal organic framework copper terephthalate and study CO₂ and CH₄ adsorption on it. *J Porous Mater.* 2015. 22:1161–1169.
- [115] S. Cueto, V. Gramlich, W. Petter, F. S. Rys, P. Rys, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1991, 47, 75–78.
- [116] W. Mori, T. C. Kobayashi, J. Kurobe, K. Amaya, Y. Narumi, T. Kumada, K. Kindo, H. A. Katori, T. Goto, N. Miura, S. Takamizawa, H. Nakayama, and K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. ,iq. Cryst.* 306, 1 (1997).
- [117] Carson C., Hardcastle K., Schwartz J., Liu X., Hoffmann C., Gerhardt R. A., and Tannenbaum R. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 2338–2343.
- [118] Dastbaz A.,-Sabet J. K., Moosavian M. A., Intensification of hydrogen adsorption by novel Cu-BDC@rGO composite material synthesized in a microwave-assisted circular micro-channel. *Chem. Eng. Process.* 2019. 135, 245-257.
- [119] Makhetha T.A., Moutloali R.M. Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection *Journal of Membrane Science* 2018 554 195–210.
- [120] Sun M., Hanif A., Wang T., Gu Q., Shang J., Ambient temperature NO₂ removal by reversible NO₂ adsorption on copper-based metal-organic frameworks (MOFs)-derived nanoporous adsorbents. *Separation and Purification Technology* 2023 314 123563.

2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se detallan los procedimientos experimentales que se desarrollaron para la síntesis de los MOFs, los reactivos, solventes y dispositivos empleados. También, se describen las principales técnicas instrumentales empleadas para la caracterización fisicoquímica de los materiales y para la evaluación de sus propiedades electroquímicas y catalíticas.

2.1. Síntesis de Cu-MOFs

En la **Tabla 1**, se indican los reactivos que se emplearon en esta Tesis para efectuar las síntesis de los Cu-MOFs. Seguidamente, se describen las principales características de los instrumentos utilizados para el desarrollo experimental.

2.1.1. Reactivos y solventes

Tabla 2. Reactivos y solventes usados en la síntesis de Cu-MOFs

REACTIVO	MARCA
ácido 2,5 hidroxitereftálico (dhtpa)	Aldrich, pureza de 98,0%
ácido bencenotricarboxílico (BTC)	Aldrich, pureza de 95,0%
ácido bencenodicarboxílico (BDC)	Aldrich, pureza de 98,0%
acetato de cobre monohidrato ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Acros organics, 98,0 %
nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich, pureza 98,0-103% (RT)
N,N-Dimetilformamida (DMF)	Aldrich, pureza de 99,0%
acetona	Cicarelli, pureza 99,0-99,5 %
etanol	Cicarelli, pureza 99,5%
metanol	Cicarelli, 0,2% H_2O
agua desionizada	Obtenida con purificador marca APEMA (cuenta con filtro de nylon, filtro de carbón activado, ósmosis inversa y resina de intercambio)

2.2. Dispositivos

Plancha con agitación magnética: para la síntesis de MOFs es imprescindible el contacto de los reactivos con el solvente y lograr una solución resultante homogénea. Para esto, se utilizó un agitador magnético marca IKA modelo RCT basic S000, motor con rango de velocidad de 50-1500 rpm (**Figura 9**), también cuenta con una

resistencia para el calentamiento de la solución (potencia calefactora de 600 W con controlador) al que se le pueda adaptar una termocupla para medir y regular la temperatura al valor deseado.



Figura 9. Agitador magnético marca IKA modelo RCT basic S000 utilizado en la síntesis de MOFs.

Autoclave: este recipiente metálico con paredes gruesas y cierre hermético se utilizó para la síntesis solvotérmica de MOFs, permitiendo trabajar a alta temperatura y presión. Consiste básicamente en un cilindro de acero inoxidable, con tapa a rosca y fondo móvil, en el que se introduce otro recipiente cilíndrico de teflón con tapa dentro del cual se colocan los reactivos para la síntesis (**Figura 10**).



Figura 10. Autoclave utilizada para síntesis solvotérmica de Cu-MOFs mediante calentamiento en estufa convencional.

Centrifuga de laboratorio: después del tratamiento solvotérmico y de los lavados en la síntesis de MOFs es común tener una mezcla de fases líquidas y sólidas. La

centrifugación permite separar estas fases, lo que facilita la recuperación y purificación de los sólidos deseados. En la primera parte de la síntesis se utilizó un equipo marca HERMLE modelo Z326, con velocidad de centrifugación regulable hasta 18000 min^{-1} y 4 espacios para centrifugar volúmenes máximos de 70 ml (**Figura 11a**). Posteriormente, se utilizó un equipo Spectrafuge™ 16M con velocidad de centrifugación regulable hasta 14000 min^{-1} y 18 espacios para centrifugar volúmenes máximos de 1,5/2ml (**Figura 11b**).



Figura 11. a) Centrifuga marca HERMLE modelo Z326 b) microcentrífuga Spectrafuge™ 16M utilizada en la síntesis de MOFs.

Estufa: la estufa desempeña un papel crucial en la síntesis de materiales al proporcionar condiciones controladas de temperatura para el secado, evaporación, activación de reacciones y purificación de productos. Se utilizó una estufa marca DALVO de convección, modelo Sp343-PID, con controlador de temperatura electrónico digital PID (versión 3.0x, precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) (**Figura 12**).

Horno de síntesis por microondas: la síntesis por microondas representa una alternativa a las síntesis convencionales, que se caracterizan por requerir mucho tiempo en algunos casos. Esta variante, proporciona energía térmica a una reacción con ventajas como ahorro de energía, tiempo y optimización de rendimiento, entre otras. Se empleó un equipo marca Milestone modelo flexiWAVE, que posee un sistema dual de magnetrones de frecuencia 2450 MHz y potencia de salida 2x950 W

para la emisión microonda. Posee fibra óptica y sensores de infrarrojo para el control preciso de la temperatura, agitador magnético automático y carrusel de rotación con 16 posiciones, que permite ejecutar múltiples reacciones en paralelo (**Figura 13**). Los recipientes del equipo son de teflón modificado (TFM), permitiéndole emplear diferentes solventes, soportar temperatura y presión máximas de 300 °C y 100 bar (1500 psi) con un volumen de hasta 100 ml.



Figura 12. Estufa marca DALVO modelo Sp343-PID utilizada en la síntesis solvotérmica y secado de MOFs

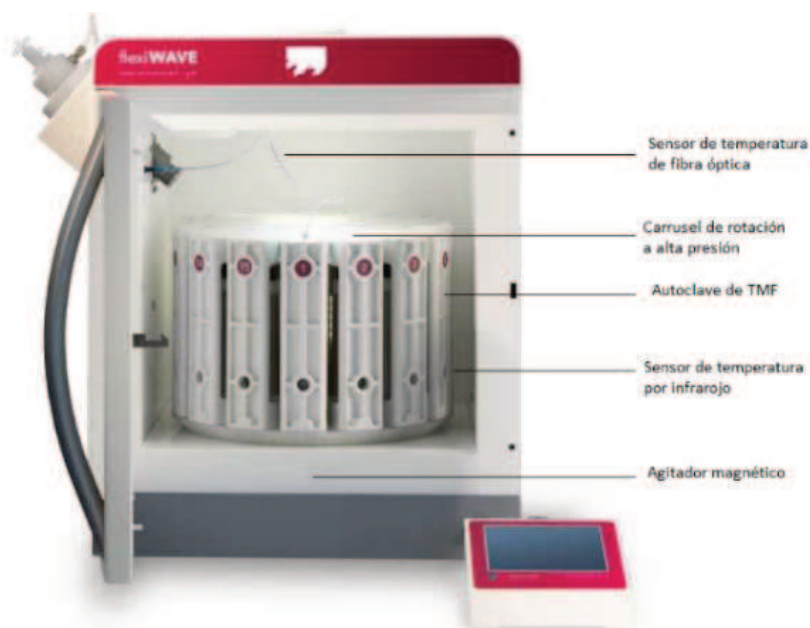


Figura 13. Equipo para síntesis de MOFs asistido por microondas.

2.3. Metodología para la síntesis de Cu-MOFs

2.3.1. Síntesis de nanocristales de Cu-MOF-74

Se sintetizaron nanocristales de Cu-MOF-74 siguiendo un procedimiento adaptado de Ruano et. al [1]. La DMF se añadió gota a gota bajo agitación magnética sobre otra solución conteniendo 2,6 mmoles de acetato de cobre monohidrato en 5 g de DMF. La mezcla resultante se agitó por 20 h a temperatura ambiente y luego el sólido precipitado se recuperó mediante centrifugación (**Figura 14**). Se lavó con 20 ml de DMF dos veces y luego con 20 ml de metanol. Posteriormente, se mantuvo en metanol durante seis días, renovando el solvente por res veces durante este período.

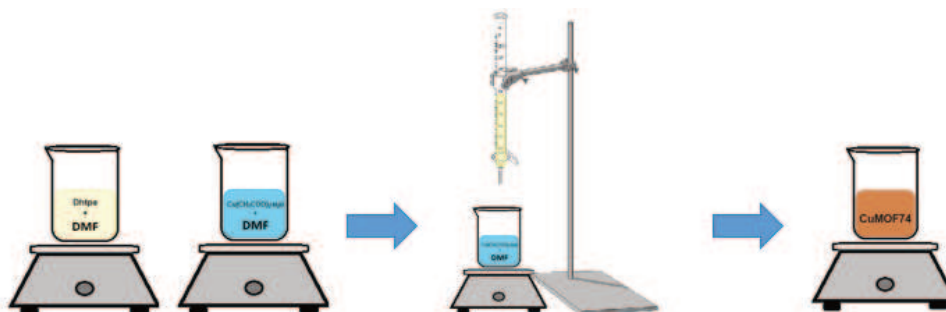


Figura 14. Esquema del método sintético del Cu-MOF-74.

2.3.2. Síntesis solvotérmica de HKUST-1

Para la síntesis de este material se siguió un procedimiento reportado por Chiericatti et. al [2]. Primero, se mezcló bajo agitación una solución conteniendo 0,875 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 12 ml de agua destilada con otra solución conteniendo 0,42 g de ácido trimésico en 12 ml de etanol (**Figura 15**). La solución resultante se agitó por 60 min y luego se colocó en una autoclave a 120 °C por 16 h. Finalmente, los cristales precipitados se recuperaron mediante filtración y se secaron en estufa a 120 °C.

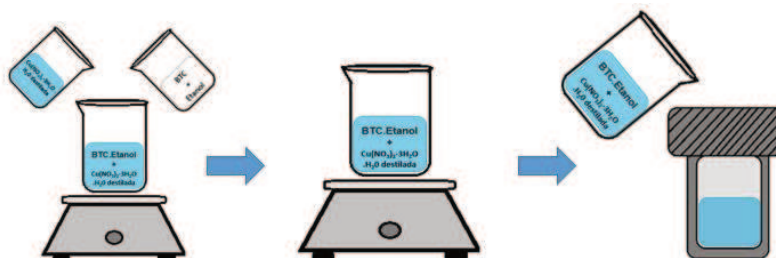


Figura 15. Esquema del método sintético solvotérmico de HKUST-1

2.3.3. Síntesis solvotérmica de Cu-BDC (DMF)

Este material se sintetizó basándose en el procedimiento reportado por Carson et. al [3]. Se pesaron 0,332 g de ácido 1,4-benzenodicarboxílico y 0,4235 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se mezclaron en 45 ml DMF y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea por unos 10 min (**Figura 16**). La solución resultante se llevó a una autoclave y se calentó a 130 °C en un horno isotérmico por 48 h. Después de enfriar el vial a temperatura ambiente, se obtuvo un líquido azul verdoso con un precipitado sólido azul; el producto se recuperó por filtración al vacío y se lavó con etanol. Luego se realizó un intercambio con etanol a temperatura ambiente por 2 días. El material se secó 120 °C por 6 h y luego se almacenó.

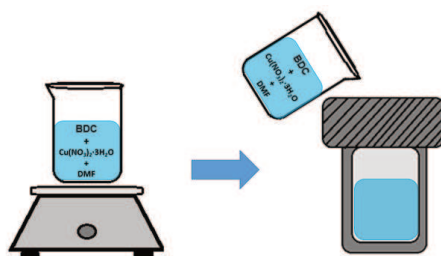


Figura 16. Esquema del método sintético solvotérmico de Cu-BDC(DMF).

Con el fin de introducir otra modificación sintética en la obtención de Cu-BDC, además se aplicó un protocolo de síntesis en el que se reemplazó la DMF por acetona. Un protocolo similar había sido desarrollado en el grupo para la síntesis del MOF Ui-066 [4], permitiendo obtener cristales de dicho MOF con muy buenas cualidades.

2.3.4. Síntesis solvotérmica de Cu-BDC(acetona)

Para esta variante de síntesis se pesaron 0,345 g de ácido 1,4-benzenodicarboxílico y 0,5029 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ juntos, luego se añadieron 15 ml acetona, tras lo cual se agitó la solución por 20 min. Posteriormente, se agregaron otros 30 ml de acetona y se agitó por otros 40 min (**Figura 17**). La solución resultante se llevó a una autoclave y se calentó a 120 °C en un horno durante 48 h. Después de enfriar el vial a temperatura ambiente, se obtuvo un líquido oscuro con un precipitado sólido de color azul; el producto sólido se recuperó por centrifugación y

se lavó con etanol. El intercambio se realizó luego con etanol a temperatura ambiente durante 1 día. El material se secó finalmente a 80 ° C durante toda la noche tras lo cual se almacenó.

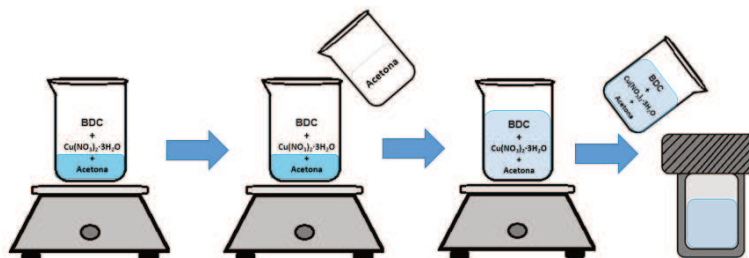


Figura 17. Esquema del método solvotérmico en la síntesis de Cu-BDC(acetona).

2.3.5. Síntesis asistida por microondas de Cu-BDC(acetona)

Otra variante sintética abordada fue la de calentamiento asistido por microondas, con la intención de reducir tiempos de síntesis y modificar las propiedades estructurales de los cristales. Para ello, tanto las proporciones molares de los reactivos, el volumen total de la solución de síntesis incorporada en la autoclave y el método de preparación de la mezcla, fueron idénticos a del método solvotérmico con acetona. Luego de preparar la solución de síntesis, ésta se llevó a una autoclave y se calentó en el equipo microondas a 120 °C por 180 min. Después de enfriar el vial a temperatura ambiente, se obtuvo un líquido amarillo con un precipitado sólido azul claro. El material recuperado se lavó con etanol, manteniendo en intercambio con etanol por 1 día para finalmente secar a 80 °C durante toda la noche.

Al momento de realizar la mezcla de los reactivos para la síntesis de Cu-BDC (acetona), se observó que el H_2 -BDC no se disolvió completamente y por ello se decidió analizar el empleo de una mezcla de solventes que pueda mejorar este aspecto, como se indica a continuación.

2.3.6. Síntesis asistida por microondas de Cu-BDC(acetona/metanol)

Para estas síntesis, se mantuvieron las proporciones molares de reactivos, volumen de solución de síntesis y método de preparación de la mezcla con acetona. En este caso, se empleó una mezcla con una relación volumétrica acetona/metanol de 50:50. El H_2 -BDC y el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se pesaron juntos, tras lo cual se añadió 22,5

ml acetona y se agitó por 20 min. Luego, se agregó 22,5 ml de metanol y se agitó por otros 40 min (**Figura 18**). La solución resultante se llevó a una autoclave y se calentó en el equipo microondas a 120 °C por 180 min. Después de enfriar el vial a temperatura ambiente, se obtuvo un líquido amarillo con un precipitado sólido verde. El material recuperado se lavó con etanol, manteniendo en intercambio con etanol por 1 día y finalmente se secó a 80 °C durante toda la noche.

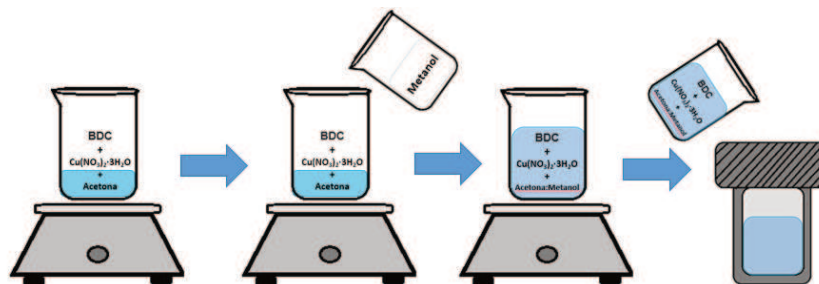


Figura 18. Esquema del método asistido por microondas de la síntesis de Cu-BDC(acetona/metanol).

2.3.7. Síntesis asistida por microondas de Cu-BDC(acetona/metanol) usando diferentes proporciones de solventes

En este protocolo de síntesis, se fueron modificando las proporciones molares del solvente, manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis de la muestra Cu-BDC(acetona/metanol). En este caso, se emplearon mezclas con una relación volumétrica acetona/metanol de 1:1, 1:2, 1:8 y metanol puro. Los sólidos recuperados se lavaron con metanol, manteniendo en intercambio con metanol por 1 día y finalmente se secó a 80 °C durante toda la noche.

2.3.8. Obtención de composites de grafito@Cu-BDC(acetona/metanol)

En estas síntesis, se mantuvieron las proporciones molares de reactivos, volumen de solución de síntesis y método de preparación de la mezcla Cu-BDC(acetona/metanol). Se empleó una mezcla con una relación volumétrica acetona/metanol de 1:8. El H₂-BDC y el Cu(NO₃)₂·3H₂O se pesaron juntos, tras lo cual se añadió 5ml acetona y se agitó por 20 min. Luego, se agregó 40 ml de una

suspensión de grafito en metanol que se sonicó por 20 min y la mezcla resultante se agitó por otros 40 min. La solución se llevó a una autoclave y se calentó en el equipo microondas a 120 °C por 90 min. El sólido recuperado se lavó con metanol, manteniendo en metanol hasta su utilización.

2.4. Técnicas instrumentales de caracterización

A continuación, se discuten brevemente los métodos de caracterización utilizados en esta Tesis, explicando la preparación de muestras y el análisis de datos.

2.4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica importante de caracterización de materiales ya que proporciona información detallada sobre la estructura cristalina, la pureza y la cristalinidad de los sólidos sintetizados. Esto es fundamental para comprender y controlar las propiedades de los MOFs y avanzar en su diseño y desarrollo para aplicaciones específicas. Los sólidos cristalinos tienen una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de sus elementos (átomos, iones o moléculas) constituyentes. El conocimiento de esto, es suficiente para identificarlo de una manera inequívoca y definitiva [5]. Esta técnica se utilizó para identificar las fases cristalinas de los Cu-MOFs, su grado de cristalinidad, identificar especies incorporadas en sus cristales y determinar cambios estructurales del material tras los tratamientos de activación y test electroquímicos. Adicionalmente, para estudiar la estabilidad térmica del material en distintas atmósferas, se efectuó XRD con temperatura programada (T-XRD). La asignación de las señales XRD, pureza de fase del MOF y cristalinidad, se contrastó comparando el patrón experimental con patrones simulados generados a partir de los datos cristalográficos de cada MOF, que están reportados en el Cambridge Crystallographic Data Center.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) de los sólidos sintetizados se analizaron con un difractómetro Empyrean PANalytical (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido, Cu-K α = 1,542 Å, 2 θ 5-60°, 2 °min⁻¹). La evolución térmica de los sólidos se evaluó con un equipo que incluía una cámara de temperatura controlada (T-XRD), utilizando las mismas

condiciones de escaneo descritas anteriormente. Se utilizó un Bruker D8 Advance (Bruker, Billerica, MA, EE. UU) equipado con un detector Lynx con flujo de N_2 entre temperatura ambiente y 800 °C, tomando medidas tras 15 min de estabilización a cada temperatura. Los patrones de XRD experimentales se compararon con perfiles simulados generados a partir de datos cristalográficos de monocristal depositados en el Centro de datos cristalográficos de Cambridge (CCDC), utilizando el software Mercury 2020.3.0.

2.4.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica que proporciona información detallada sobre la composición química, pureza y estructura molecular de los materiales. Se basa en el hecho que al exponer una molécula a radiación infrarroja ésta absorbe energía a frecuencias características que son propias de esta molécula donde los enlaces entre átomos o grupos funcionales que la constituyen vibran en modos característicos. Hay diferentes modos normales de vibración en las moléculas que llevan asociado un movimiento característico de los átomos. Dos formas vibracionales fundamentales en la molécula son de estiramiento (*stretching*), en el que se observa una continua variación de la distancia entre dos átomos, pero en movimientos lineal a lo largo del eje del enlace; y deformación (*bending*) que es una modificación de la posición de los átomos con respecto al eje del enlace original [6]. Se utilizó como herramienta en la identificación estructural de los MOFs y analizar modificaciones de éstos con los diferentes protocolos sintéticos y tratamientos.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Equipo Shimadzu modelo IRPrestige-21 con transformada de Fourier y detector DTGS. Los espectros se obtuvieron registrando la absorbancia de las señales en función del número de onda, en el rango desde 400 a 4000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 40 scans. La preparación consistió en mezclar la muestra con KBr (Sigma Aldrich, calidad espectroscópica) en una relación 1/7 sobre una masa total de 70 mg, en un mortero de ágata para lograr una muestra homogénea y luego preparar pastillas empleando un portamuestra especial y una prensa en donde se aplicó una compresión de 2 TN cm^{-2} por 30 s. Con esto se lograron pastillas delgadas de un espesor muy similar entre las distintas muestras.

2.4.3. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción de gases se emplea para investigar la capacidad de un material para adsorber y su interacción con diferentes sustancias adsorbatos, lo que ofrece información valiosa sobre su estructura, textura y propiedades superficiales. Se basa en la fisisorción, que es la adsorción física de un gas en un sólido, debido a fuerzas atractivas entre las moléculas de gas y los átomos o iones en la superficie sólida. Se han clasificado los tamaños de poro en tres rangos: Microporos (0-2 nm), Mesoporos (2-50 nm), Macroporos (>50 nm). Normalmente, los materiales microporosos muestran isotermas tipo I, los no porosos tipo II, III y VI, mientras que las isotermas tipo IV y V suelen observarse en materiales mesoporosos [5]. Estas seis formas comunes de isotermas se representan en la **Figura 19**. Por otra parte, la presencia de mesoporos en los materiales puede evidenciarse por un ciclo de histéresis, cuyo origen se atribuye a la condensación capilar del adsorbato en poros del sólido. Se llama condensación capilar al llenado de los poros con líquido condensado a una presión inferior a la de saturación del vapor del adsorbato [8].

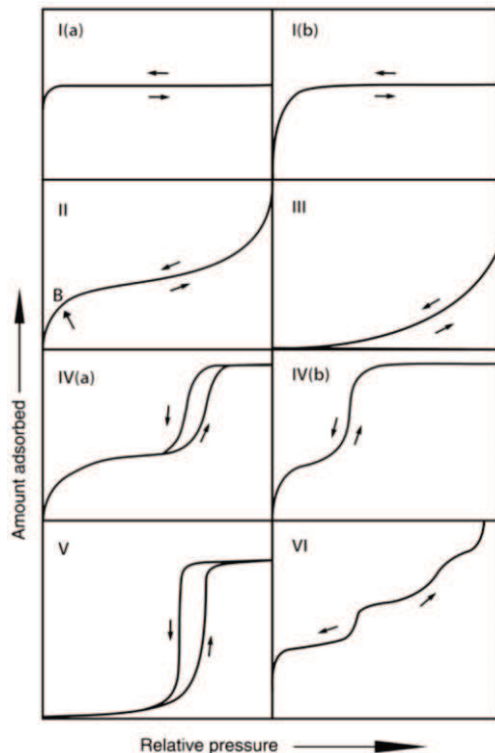


Figura 19. Tipos de isotermas de adsorción. Tomado de la referencia [7].

La IUPAC [7] ha definido cinco tipos de histéresis de adsorción (H1 a H5), (**Figura 20**), cada uno asociado con estructuras porosas específicas. Por ejemplo, el tipo H1 se encuentra en materiales porosos con una distribución regular de poros, mientras que el H2 está vinculado a estructuras porosas más complejas. El H3 se observa en agregados de partículas laminares, mientras que el H4 se asocia comúnmente con zeolitas. Por último, el H5 es inusual y está relacionado con estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados. Estos tipos de histéresis pueden proporcionar información valiosa sobre la estructura y la dinámica de los materiales porosos, especialmente en términos de cómo las moléculas huésped interactúan con la red porosa.

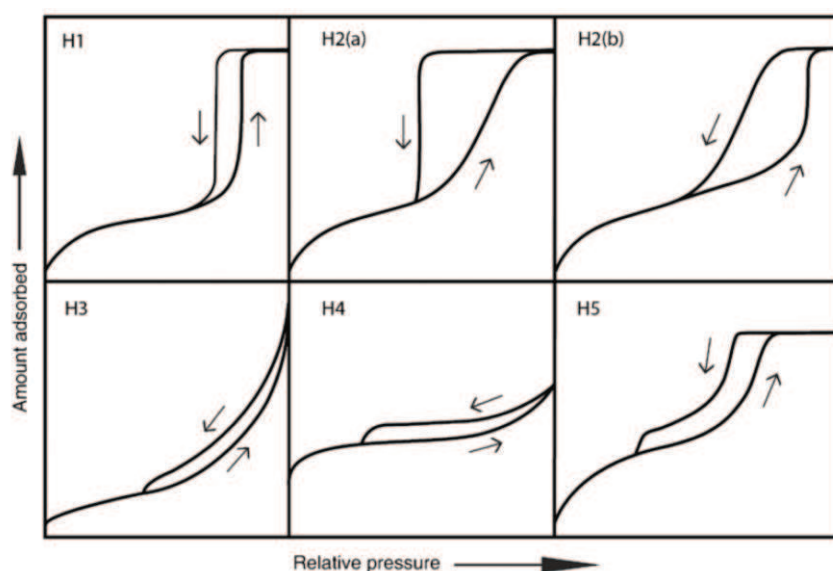


Figura 20. Bucles de histéresis en materiales porosos. Tomado de referencia [11].

Estas isothermas ayudan en el análisis textural de las muestras, determinando su superficie específica (BET), volumen total de poro, volumen de microporo, superficie externa y distribución de tamaño de poros.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Se midieron las isothermas de adsorción de N_2 a 77K de los MOFs usando un instrumento de adsorción de gases automático Micromeritics ASAP 2020. Antes de realizar las medidas, las muestras fueron desgasadas a 200 °C bajo un vacío de $1,33 \times 10^{-8}$ Pa durante 4 h.

2.4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica proporciona información detallada sobre la morfología, la estructura y la composición de los materiales sintetizados. Esto es fundamental para comprender sus propiedades y su comportamiento, así como para optimizar los procesos de síntesis y mejorar la calidad de los materiales producidos. La imagen obtenida por SEM es útil para analizar diferentes propiedades, incluidos el tamaño del cristal y su morfología [5]. Debido a la naturaleza aislante de la mayoría de los MOFs, pueden aparecer efectos de carga que a menudo dificulta la adquisición de imágenes de calidad. El método más común para aliviar estos problemas es recubrir la muestra con un material conductor (por ejemplo, oro) para disminuir la acumulación de electrones. Se obtuvieron imágenes de SEM para analizar la morfología de los MOFs sintetizados, determinar el espesor aproximado de las películas electrocatalíticas y los cambios después de los ensayos.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Algunas mediciones se efectuaron en un equipo JEOL modelo JSM-35C con un voltaje de aceleración de 20 kV. Adicionalmente, se empleó un instrumento de banco PhenomWorld ProX (Países Bajos) con cañón de electrones de voltaje variable (5 y 15 kV) y detector de electrones retrodispersados. Las muestras se recubrieron con una capa delgada de Au para mejorar las imágenes, mediante *sputtering* en una cámara de vacío.

2.4.5. Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)

Esta técnica proporciona información detallada sobre la composición elemental, la distribución de elementos y su concentración en los materiales sintetizados. Durante un análisis SEM, los fenómenos de transiciones energéticas en el material como la dispersión en energía de rayos X son influenciadas por la constitución elemental de cada material [6], y al acoplarse a un espectrómetro EDS se obtiene información semi-cuantitativa y cualitativa de su composición química. El análisis es no destructivo y relaciona la composición elemental del MOF. Se sugiere evitar recubrimiento en este caso, ya que los picos del material de recubrimiento, podrían superponerse con analitos de interés, introduciendo errores cuantitativos [5].

Equipo utilizado y condiciones de operación: Se empleó un equipo dispersivo en energía marca EDAX, acoplado al SEM JEOL modelo JSM-35C. El software del sistema EDAX permite el cálculo semicuantitativo de los elementos (método SEMIQ, sin requerir estándares). Los patrones de rayos X se obtuvieron con una tensión de aceleración de 20 kV. También se utilizó un equipo acoplado a un SEM de mesada (PhenomWorld PROX, Países Bajos), conteniendo un detector SDD, empleando el software del instrumento Pro Suite para realizar la detección y el análisis semicuantitativo (método ZAF). En todos los casos, no se recubrieron las muestras.

2.4.6. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/SDTA)

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial son herramientas esenciales en el estudio de MOFs, ya que proporcionan información valiosa sobre la estabilidad térmica, composición, y evoluciones ocurridas en los materiales. Esta técnica se empleó como herramienta de caracterización de la estabilidad térmica de los cristales de MOFs en diferentes atmósferas (aire y N₂).

Equipo utilizado y condiciones de operación: Para ambas técnicas (TGA/SDTA) se utilizó un equipo marca Mettler Toledo TGA/SDTA851. Se empleó 10 mg de muestra que se colocó en un crisol de alúmina sinterizada (ALSINT 99,7 %, volumen = 50 µL) y luego se calentó desde 25 hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min. Como gases se utilizó un inerte (He) o aire (indicados en ítem 2.2) y en todos los casos el caudal del gas fue de 50 ml/min.

2.4.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Es una técnica de caracterización superficial que se utiliza para proporcionar información detallada de la composición química, el estado de oxidación y la concentración de elementos químicos en la superficie de los materiales. Consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características, según el tipo de átomo presente en la superficie.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Equipo Multitécnica Specs con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150, en modo transmisión analizador fijo (FAT). Para los espectros se usó una energía de paso de 30 eV, ánodo de Mg y Al operado a 200 W y presión menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. La muestra se prensó y soportó sobre el portamuestras del equipo, evacuando en vacío de 10^{-3} mbar por 15 min a 120 °C en la cámara de carga, y luego 2 h en ultra alto vacío antes de la medición.

2.4.8. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) funciona mediante el barrido de una punta sólida extremadamente afilada (generalmente un cono o pirámide de silicio) sobre la superficie de una muestra, estando ambas a distancias nanométricas. Dicha punta está montada en el extremo de un pequeño cantiléver micromecanizado, que tiene la forma de una micro-viga. Durante el barrido, las fuerzas interatómicas entre la punta y la superficie son detectadas a través de la deformación de este cantiléver (flexiones o deflexiones) mediante la reflexión de un láser, lo que permite corregir la distancia punta/muestra cuando se dan variaciones de fuerza por cambios en la topografía. Estos cambios de distancia graficadas en función de la posición (x,y) de la punta generan un mapa topográfico de la superficie de la muestra a escala nanométrica.

Equipo utilizado y condiciones de operación: En esta Tesis se empleó AFM para observar los nanocristales de Cu-MOF 74, para lo cual se dispersó el material en agua mediante sonicación y se depositó una gota de 1 μ L de esta suspensión sobre un sustrato de mica, secándose a temperatura ambiente en estufa de vacío. El equipo utilizado para obtener las imágenes fue un Microscopio de Barrido de Sondas AFM/STM marca Agilent modelo 5400. Las imágenes fueron adquiridas en modo semi-contacto (o Tapping®) empleando puntas de silicio con recubrimiento superior de aluminio marca BudgetSensors (TAP300AL-G).

2.4.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica avanzada que permite caracterizar materiales a nivel atómico mediante la interacción de electrones con la materia. Dado que los electrones son fácilmente dispersados por gases y partículas en el aire, es necesario mantener la columna del microscopio en alto vacío (presión $\leq 10^{-6}$ Torr). La técnica ofrece una alta resolución y magnificación, lo que permite analizar en detalle la morfología de nanocristales de MOFs sintetizados e identificar las fases cristalinas de nanopartículas. Es crucial evitar la degradación de las muestras del MOF debido al efecto del haz de electrones irradiado para obtener resultados precisos y confiables.

Equipo utilizado y condiciones de operación: Se utilizó un equipo marca JEOL, modelo JEM-2100 Plus equipado con un EDS marca Oxford modelo X-MAX 65 T. Las observaciones se realizaron en modo HRTEM y HAADF, obteniéndose también imágenes y espectros de rayos X utilizando una tensión de aceleración de 200 kV.

2.5. Ensayos electroquímicos

2.5.1. Reactivos y materiales usados para los ensayos electroquímicos

A continuación, se presentan los reactivos, materiales y dispositivos que se emplearon para preparar las tintas electrocatalíticas, los electrodos y los electrolitos para el estudio electroquímico de los Cu-MOFs (**Tabla 3**).

Tabla 3. Reactivos y solventes usados en los ensayos electroquímicos

REACTIVOS	MARCA
Resina perfluorinada Nafion®	Aldrich, solución 5%p/p
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Aldrich, pureza de 95%
Fosfato monobásico de potasio	Aldrich, pureza de 98,0%
Fosfato dibásico de potasio	Acros organics, 98 % +
Agua milliQ	Aldrich, pureza 98,0-103% (RT)

Metanol	Aldrich pureza de 99,0%
Peróxido de hidrógeno	Cicarelli, 99,0-99,5% de pureza
Alúmina	Buheler, 0,3 μm
MATERIALES	MARCA
Barra de Carbón Vítreo	Alfa Aesar
Barra de Teflon®	Acerind
Papel Lija #1200	Doble A®

2.6. Dispositivos

Celda electroquímica: La celda electroquímica de tres electrodos, conectada a un potencióstato, permite realizar experiencias electroquímicas en las que se puede controlar y medir con precisión el potencial de un electrodo bajo estudio (conocido como electrodo de trabajo) respecto al potencial invariante de un electrodo de referencia. Esto posibilita el estudio no sólo de los procesos con transferencia de electrones que ocurren sobre la superficie del electrodo en contacto con el electrolito, sino también de los fenómenos de transporte de carga y de masa en el material de electrodo y en el electrolito que puedan limitar las respuestas de las propiedades electroquímicas de los materiales y las reacciones redox en solución. De ahí que este tipo de celda se utiliza ampliamente como una herramienta de caracterización en numerosas áreas de investigación como ser en el desarrollo de materiales de electrodo, de métodos electrométricos de análisis y de aplicaciones industriales orientadas a la electrosíntesis de materiales, la electrocatálisis, el desarrollo de dispositivos de conversión electroquímica de energía (como ser baterías y celdas de combustible), la corrosión y la electroquímica de superficies. Esta celda hace uso de tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo.

Electrodo de trabajo: Este electrodo es aquel donde ocurre la reacción electroquímica de interés. Se coloca en la solución que contiene los reactivos y

productos de la reacción y se controla su potencial mediante un potenciostato. La corriente fluye hacia o desde este electrodo durante la reacción.

Electrodo de referencia: Este electrodo establece un potencial de equilibrio conocido y estable. Sirve como una referencia constante para medir el potencial del electrodo de trabajo y así poder expresar su valor respecto a un potencial estándar.

Contraelectrodo: También conocido como electrodo auxiliar, se utiliza para completar el circuito eléctrico con el electrodo de trabajo y permitir así el flujo de corriente entre ambos a través de la celda. Su función principal es proporcionar o aceptar los electrones consumidos o aportados por el electrodo de trabajo, para mantener la electroneutralidad de la solución.

En este trabajo de Tesis las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda típica de tres electrodos, usando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (en KCl saturado), un contraelectrodo de alambre de oro de gran área y como electrodo de trabajo un electrodo de disco rotante de carbón vítreo (donde se soportó el MOF estudiado), sumergidos en un electrolito. Esta celda fue montada en el interior de una jaula de Faraday (construida con tejido de alambre de hierro zincado, de 1 mm de diámetro y separados entre sí por 8 mm), conectada eléctricamente a la tierra del potenciostato, para reducir los ruidos de origen electromagnético.

Electrodo de disco rotante: Un electrodo de disco rotante (RDE por sus siglas en inglés, Rotating Disk Electrode), es un tipo de electrodo utilizado en electroquímica específicamente para estudiar la cinética de reacciones que están fuertemente afectadas por el transporte de masa de reactivos y productos en solución. Consiste en un electrodo de trabajo que consta de un disco conductor que puede ser de metal o carbono (Au, Pt, Cu, Carbón Vítreo y otros) incrustado en un cilindro de material inerte en forma de disco que puede girar a una velocidad de rotación controlada (**Figura 21**). Este electrodo está sumergido en una solución que contiene los reactivos de la reacción electroquímica que se está estudiando y mediante regulación de la velocidad de rotación es posible controlar la velocidad a la que los reactivos se transportan hacia la superficie del electrodo de trabajo en condiciones

hidrodinámicas equivalentes a la de un flujo laminar, lo que proporciona una forma precisa de controlar las condiciones de transporte de masa durante la reacción. En otras palabras, al rotar el electrodo con un fino control de su velocidad, se puede mantener un flujo constante de reactivos hacia la superficie del electrodo, lo que garantiza una renovación continua de la solución alrededor del electrodo y minimiza la acumulación de productos de reacción que podrían afectar la cinética de la reacción.

Este tipo de electrodo es especialmente útil para estudiar reacciones que alcanzan rápidamente un control limitado por difusión, facilitando el modelado cinético de las mismas y permitiendo así la determinación de los parámetros cinéticos a través de las dependencias de la densidad de corriente con el potencial (curvas de polarización). El electrodo de disco rotante es montado en el eje de un motor que garantiza una rotación sin precesión hasta velocidades de rotación de 10.000 rpm, lo que permite mantener un patrón de flujo laminar bien definido que posibilita reproducir las condiciones de transporte de masa en todas las medidas, facilitando así la comparación de las respuestas. De ahí que esta configuración de electrodo es ampliamente usada en electrocatálisis, tanto para el análisis de nuevos materiales de electrodo como para estudiar aspectos cinéticos y mecanísticos de las reacciones que ocurren sobre los mismos.

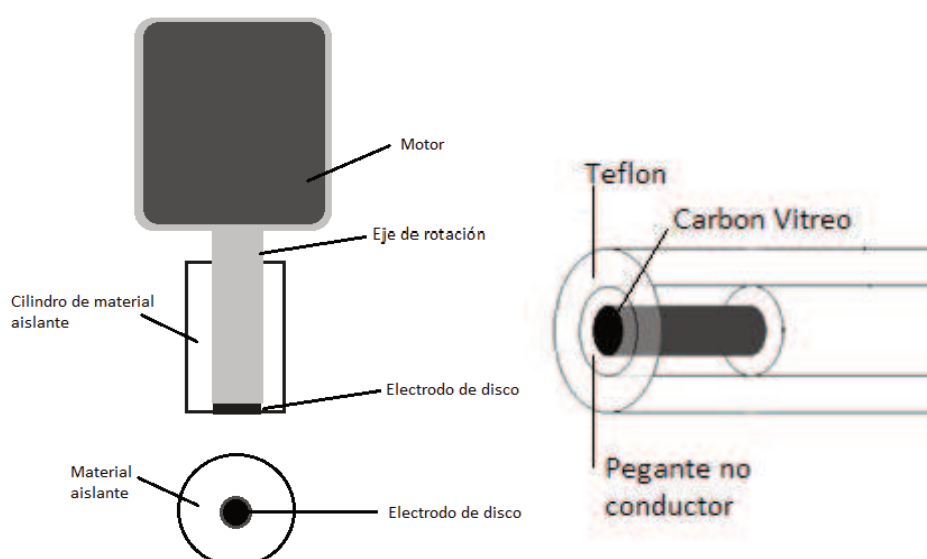


Figura 21. Ilustración del ensamble de un disco rotante.

Potenciostato: Como se indicó previamente, es un dispositivo utilizado para controlar y medir el potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, así como para medir la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Las funciones principales de un potenciostato son [9]:

Control de potencial: El potenciostato establece y mantiene un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Esto permite controlar las condiciones experimentales en la superficie del electrodo y estudiar cómo varía la corriente que circula por el mismo en función del potencial aplicado.

Medición de corriente: mide la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo como respuesta a la aplicación de un potencial controlado sobre el electrodo de trabajo. Esta corriente proporciona información sobre la cinética de la reacción electroquímica y de las propiedades electrocatalíticas del material bajo estudio.

Registro de curvas voltamétricas: a través de circuitos electrónicos adicionales, también es factible variar el potencial aplicado siguiendo una determinada función de onda, por ejemplo, un barrido lineal en una dirección, un barrido cíclico (onda triangular), o la aplicación de escalones de potencial. Esto permite tener un registro de la variación de corriente que circula por el electrodo de trabajo en función del potencial del mismo, respuestas que exteriorizan procesos con transferencia de carga que ocurren sobre la superficie del electrodo, que según cuál sea la perturbación de potencial aplicada recibirán distintos nombres como voltamogramas (corriente vs. potencial en barridos lineales de potencial a velocidad de barrido controlada) cíclicos o de barrido lineal, cronoamperogramas (corriente vs. tiempo en escalones de potencial constante) y curvas de polarización (corriente estacionaria vs. potencial).

En el trabajo de Tesis se usó un potenciostato marca CH Instruments modelo CHI1140B, de alta sensibilidad y potencia, con resolución de 10 pA y corriente/potencial máximos de ± 2 A / ± 10 V, controlado mediante PC a través de su software específico CHI Versión 11.16. Para el electrodo de disco rotante se utilizó un motor marca Radiometer con su correspondiente controlador de velocidad EDI 10K.

Otros dispositivos utilizados

- Ultrasonicador Cole-Parmer modelo 08849-02. El equipo utilizado fue el baño ultrasónico compacto marca Cole-Parmer modelo 08849-02. Tiene capacidad de medio litro con un generador de frecuencia y un transductor de titanato-zirconato de plomo que produce una frecuencia de funcionamiento efectiva de 55 kHz.
- Estufa de vacío (Heraeus Instruments).

2.7. Preparación de electrodos

En todos los casos, para la evaluación electroquímica, los MOFs se depositaron en electrodos de disco rotante (EDR) de GC, que se fabricaron incrustando varillas de GC (3 mm de diámetro) en vainas cilíndricas de Teflon® (12 mm de diámetro, 20 mm de longitud) seguido de lijado y pulido hasta obtener un acabado de espejo, dando como resultado un área geométrica del disco $A=0,07 \text{ cm}^2$. Estos EDRs de GC se limpiaron en un baño de agua ultrapura bajo sonicación durante 10 minutos, se enjuagaron con agua y se secaron a temperatura ambiente (RT). Para depositar el MOF como una película sobre la superficie del EDR de GC, se dispersaron 10 mg de MOF en 0,5 ml de dimetilsulfóxido y 0,5 ml de resina perfluorada Nafion® y se agitó con ultrasonido durante 15 min para formar una suspensión homogénea. Se utilizó DMSO como disolvente debido a su baja presión de vapor, lo que permite realizar una lenta evaporación al vacío dando lugar a películas bien adheridas y uniformes sin grietas. Se vertió una alícuota de 0,6 μl de esta suspensión conteniendo el MOF sobre la superficie de GC del EDR. Posteriormente, se secó en estufa de vacío a temperatura ambiente y se obtuvo una película homogénea que cubrió toda la superficie del disco de GC.

2.8. Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en celdas típicas de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (en KCl saturado), un contraelectrodo de alambre de oro de gran área y el GC/MOF EDR

como electrodo de trabajo. El potencial del electrodo (E) se controló mediante un potenciostato CHI1140B y la velocidad de rotación del EDR (ω) se controló mediante un motor de EDR con su correspondiente regulador de velocidad Radiometer EDI 10 K. Se realizaron tres tipos de mediciones: i) voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (v) desde 0,005 a 0,2 V s⁻¹, a un valor ω = 900 rpm constante y en el rango de potencial $-0,7 \leq E$ (V vs. Ag/AgCl) $\leq 0,4$; ii) voltamperometría de barrido lineal lento a $v=0,002$ V s⁻¹, $100 \leq \omega$ (rpm) ≤ 2500 y $-0,7 \leq E$ (V vs. Ag/AgCl) $\leq 0,2$; iii) cronoamperometría de escalones de potencial (tiempo de escalón: 30 s) en el rango $-0,8 \leq E$ (V vs. Ag/AgCl) $\leq 0,2$, lo que permitió trazar curvas de polarización en estado estacionario de corriente vs. sobrepotencial (η), midiendo un promedio de las corrientes durante los últimos 5 s de cada escalón. Los valores de η se calcularon restando el potencial de equilibrio ORR (0,59 V vs. Ag/AgCl a pH = 7) a los valores de E medidos. Todos estos experimentos se llevaron a cabo en una solución tampón fosfato 0,2 M (PBS, pH=7) hecha de fosfato dibásico de potasio y ácido fosfórico, saturado con N₂ u O₂. En el caso del Cu-MOF-74 también se estudió la electroreducción del peróxido de hidrógeno mediante voltamperometría cíclica en PBS (pH = 7) conteniendo H₂O₂ 10 mM y la estabilidad de los electrodos a diferentes valores de pH se analizó mediante experimentos de voltamperometría cíclica realizados en medios ligeramente ácidos y alcalinos utilizando soluciones tampón de acetato 0,2 M (ABS, pH = 4,5 y 6) hechas de ácido acético y acetato de sodio, o PBS 0,2 M (pH = 8 y 9,5), saturado con N₂. El agua utilizada para preparar todas estas soluciones se desionizó con una resina de intercambio, se destiló doblemente y se filtró con un purificador Purelab (Elga Labwater, resistividad $\geq 18,2$ M Ω cm).

2.9. Bibliografía

- [1] D. Ruano, M. Díaz-García, A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, Nanocrystalline MMOF-74 as heterogeneous catalysts in the oxidation of cyclohexene: correlation of the activity and redox potential, *ChemCatChem* 7 (2015) 674–681.
- [2] C. Chiericatti, J. Basílico, M. Zapata Basílico, J. Zamaro, Novel application of HKUST-1 metal–organic framework as antifungal: biological tests and physicochemical characterizations, *Microporous Mesoporous Mater.* 16 (2012) 60–63.
- [3] Carson, C.G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R.A.;

Tannenbaum, R. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 2009, 2338–2343.

[4] Lozano, L.A.; Iglesias, C.M.; Faroldi, B.M.C.; Ulla, M.A.; Zamaro, J.M. Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 1862–1873.

[5] A.J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 26–39.

[6] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, 2da. edición: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España, (2002) 1024.

[7] M.Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (9-10) (2015) 1051–1069.

[8] W. Thomson (Lord Kelvin), On the equilibrium of vapor at a curved surface of liquid, *Philos. Mag.* 0031-8086, 42 (1871) 448–452.

[9] F. Gulbaca, B. Yildiz, A. Bellemans, S.D. Demiroglu, F. Sen. The synthesis and caraterizacion of Pt based catalyst for hidrogen storage applications. *Nanomateriales for hidrogen storage Applications*. 2020. 37-56.

3. Nanocristales de Cu-MOF-74: comportamiento electroquímico y electrocatalítico frente a la ORR

El Cu-MOF-74 posee centros metálicos insaturados, altamente dispersos y expuestos, presenta superficies específicas superiores a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y es estable en solución acuosa. Además, los iones de cobre ocupan una única posición cristalográfica y están dispuestos regularmente en la red, siendo accesibles a través de los poros del MOF en una estructura altamente cristalina en la que los centros de cobre son sitios de coordinación abiertos que apuntan directamente hacia los canales de MOF. Estas características lo han posicionado como uno de los MOFs con mayor potencial de aplicación en diversos procesos. A continuación, se presenta un análisis electroquímico exhaustivo de Cu-MOF-74 nanocrystalino, evaluando su comportamiento electroquímico y desempeño electrocatalítico en la ORR. Para ello, se sintetizaron nanocristales de Cu-MOF-74 (de unos 40 nm) con mesoporosidad intercristalina y superficie específica de unos $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El estudio de este material se efectuó soportándolo sobre electrodos de disco rotante (EDR) de carbono vítreo (GC). Se determinó una buena estabilidad del Cu-MOF en medio electrolítico neutro y una eficiente conectividad de los centros de cobre, que a su vez contaron con capacidad redox y actividad catalítica en la ORR. Los resultados obtenidos proporcionan nuevas evidencias sobre el comportamiento redox y electrocatalítico de Cu-MOF-74 nanocrystalino y demuestran la potencialidad de este material para su utilización en aplicaciones electrocatalíticas.

3.1. Síntesis de cristales de Cu-MOF-74 y HKUST-1

3.1.1. Obtención de los MOFs: Cu-MOF-74 y HKUST-1

Cu-MOF-74 se obtuvo mediante reacción de ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtpa) con acetato de cobre en DMF a temperatura ambiente, siguiendo un procedimiento adaptado de Ruano et al. [1]. Además, a modo de comparación, se sintetizó el Cu-MOF HKUST-1 mediante un método solvotérmico siguiendo condiciones previamente informadas [2]. Ambos procedimientos se describieron en el **Capítulo 2**.

3.2. Análisis y discusión de resultados

3.2.1. Caracterización fisicoquímica de nanocristales de Cu-MOF-74

El patrón XRD del sólido recuperado tras la síntesis (**Figura 22a**) muestra que se obtuvo con éxito Cu-MOF-74, observándose las típicas señales intensas en $2\theta = 6,7^\circ$ y $11,7^\circ$ correspondientes a las reflexiones de los planos (210) y (300), respectivamente [3,4]. Además, todas las otras señales coinciden con el patrón simulado a partir de los datos cristalográficos de este M-MOF-74, confirmando la presencia de una fase pura del mismo. Adicionalmente, el patrón XRD observado también concuerda con los reportados en la literatura [4,5]. Se destaca una menor relación de intensidad entre las señales (210)/(300) con respecto al patrón simulado, lo cual se asigna a una hidratación parcial de la muestra, un efecto que ha sido reportado para otros tipos de cristales de Cu-MOFs [6]. Tanto la baja relación señal-ruido como el ensanchamiento de las señales dan cuenta de la naturaleza nanocristalina del sólido obtenido. Se destaca que, además, no se observaron señales de posibles impurezas como Cu_2O (CCDC 005-0667) o CuO (CCDC 048-1548). La pureza de la fase de Cu-MOF-74 también se confirmó a través de su espectro FTIR (**Figura 22b**). Se observaron todas las señales en la región de huella digital de la estructura de Cu-MOF-74 [7], destacándose un intenso doblete a 1552 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} debido al estiramiento de los carboxilatos en la estructura [8]. El número de onda de estas vibraciones se desplazó ligeramente respecto al del Zn-MOF-74, que fuera reportado originalmente [5], debido a la diferente fuerza de los enlaces Cu-carboxilato [9] y también por algunas características estructurales distintas del Cu-

MOF-74 en comparación con el resto de los materiales M-MOF-74 [10]. En el espectro IR también se observaron otras señales intensas a 897 cm^{-1} y 829 cm^{-1} , asignadas a modos de flexión -OH de los grupos μ_2 -hidroxo en las unidades hexagonales que comparten esquinas en la estructura del MOF [9].

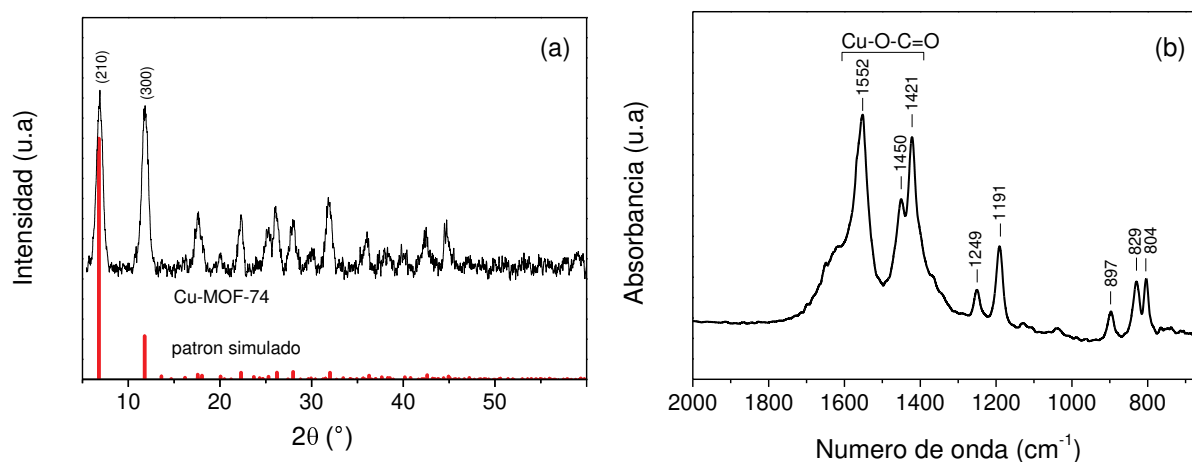


Figura 22. (a) Patrones de XRD experimentales de Cu-MOF-74 nanocristalino sintetizado, como también el simulado a partir de sus datos cristalográficos utilizando el software Diamond 3.2 (barras rojas). (b) Espectro FTIR de Cu-MOF-74 nanocristalino sintetizado.

Por otro lado, se pudo observar mediante SEM (**Figura 23a y 23b**), que el Cu-MOF-74 se obtuvo en forma de nanocristales agrupados en agregados, que dejaron huecos intercristalinos de tamaño mesoporoso. Esto es similar a lo observado anteriormente empleando protocolos de síntesis a temperatura ambiente [11]. Los cristales fueron mucho más pequeños que los correspondientes a Cu-MOF-74 obtenido mediante método hidrotermal convencional, que genera grandes cristales micrométricos en forma de aguja [12]. El análisis por EDS realizado sobre una región de estos agregados (**Figura 23c**) detectó la presencia de los elementos orgánicos (C, N, O) e inorgánicos (Cu) que conforman la estructura del MOF (además del Au proveniente del sputtering realizado para la visualización y C del soporte de grafito). Se determinó una relación Cu/O = 0,28. Debido al tamaño muy pequeño de los cristales, su morfología no pudo ser resuelta por SEM y se analizó adicionalmente mediante AFM. Para esto, el MOF

se dispersó en agua y luego se depositó en una placa plana de mica. La imagen topográfica se observa en la **Figura 23d**, notándose partículas nanométricas con morfología globular algo alargada. En tanto, la imagen de fase en la misma región (**Figura 23e**) permitió definir el contorno de dichas partículas de Cu-MOF-74, mostrando un tamaño promedio de unos 40 nm con bordes redondeados sin facetas, en línea con la naturaleza nanocrystalina del material.

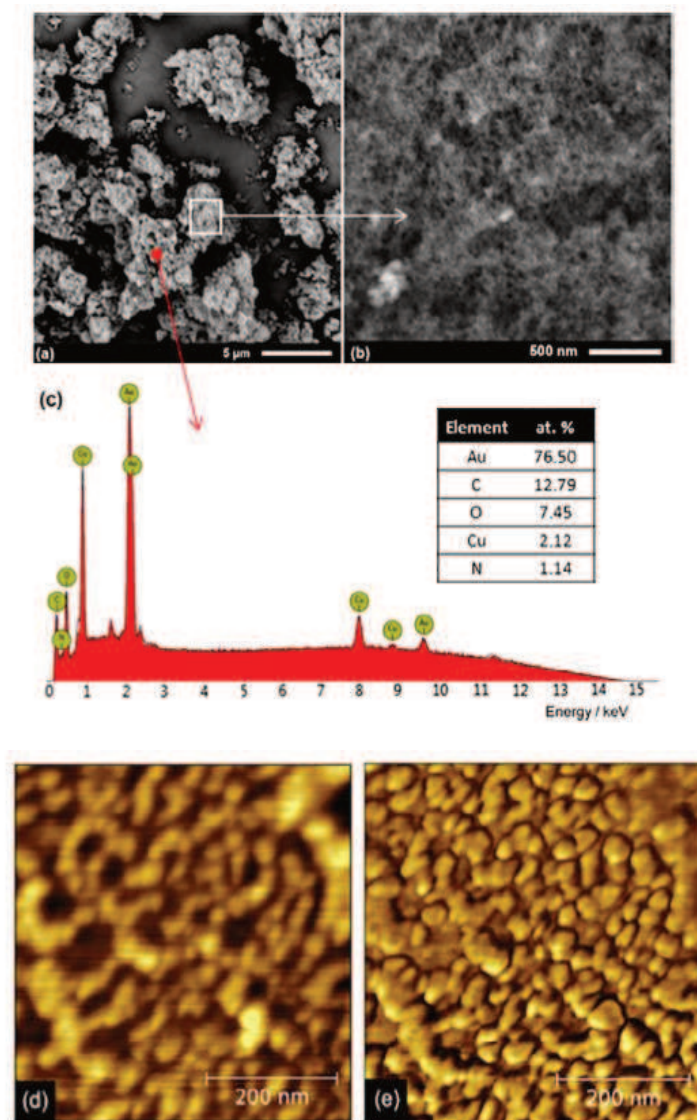


Figura 23. Micrografías SEM (a y b), análisis EDS (c) e imágenes AFM (d y e) de nanocristales de Cu-MOF-74. (a) 12.000 X; (b) 120.000 X, en la región delimitada por un cuadrado en (a); (c) espectro EDS medido en el punto señalado en (a), el que incluye el espectro ajustado simulado por el software del microscopio y el resultado del análisis semi-Q mostrando los porcentajes atómicos estimados; (d) imagen AFM topográfica (500 × 500 nm); (e) imagen AFM de fase.

Tanto la estabilidad térmica como la superficie específica (BET), el volumen de poros de este Cu-MOF-74 nanocrystalino se informaron previamente [11]. Se puede obtener información adicional relevante para las aplicaciones electroquímicas del MOF a partir de su perfil de TGA e isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, como se muestran en las **Figuras 24a y 24b**, respectivamente. El límite de estabilidad térmica se alcanzó alrededor de los 240 °C (**Figura 24a**), lo cual es significativamente más bajo que el de cristales micrométricos de Zn-MOF-74 [13]. No obstante, su estabilidad térmica es suficientemente segura para cualquier aplicación electroquímica de baja temperatura. Un aspecto interesante observado es que la temperatura de degradación del Cu-MOF-74 nanocrystalino fue 120 °C menor que la del ligando libre. La explicación más probable es que los nodos de cobre en el MOF catalizan la combustión del ligando en la atmósfera oxidante y aceleran su colapso estructural, como se ha observado en otros MOF que contienen cobre [14].

Por otro lado, la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (**Figura 24b**) mostró un perfil tipo I, típico de un material microporoso, y un bucle de histéresis con perfil tipo H1 en el rango de presión cercano a $P/P_0 = 0,9$. Dicho bucle es típico de mesoporos debido a huecos intercrystalinos regulares, lo cual está de acuerdo con las observaciones efectuadas por SEM. La distribución de tamaño de mesoporos se obtuvo a través del modelo BJH (recuadro en la **Figura 24b**) y se observó un pico bastante simétrico con un valor de diámetro de por medio (d_p) centrado en 23 nm. Esto es compatible con los tamaños de los huecos inter-partículas, según las dimensiones de los nanocrystalinos del MOF, como se determinó por AFM. Este tipo de mesoporos son mucho más grandes que los nanoporos estructurales característicos del MOF (cuyos tamaños oscilan entre 1 y 1,2 nm), con lo cual en este material conviven poros con dos rangos de tamaño: microporos y mesoporos.

En resumen, las características físicas del Cu-MOF-74 nanocrystalino sintetizado, con alta superficie específica y características micro-mesoporosa, podrían proporcionar una situación ventajosa para la accesibilidad del electrolito y del oxígeno disuelto durante la ORR, permitiéndoles alcanzar eficientemente los centros de cobre insaturados que conforman la estructura del MOF.

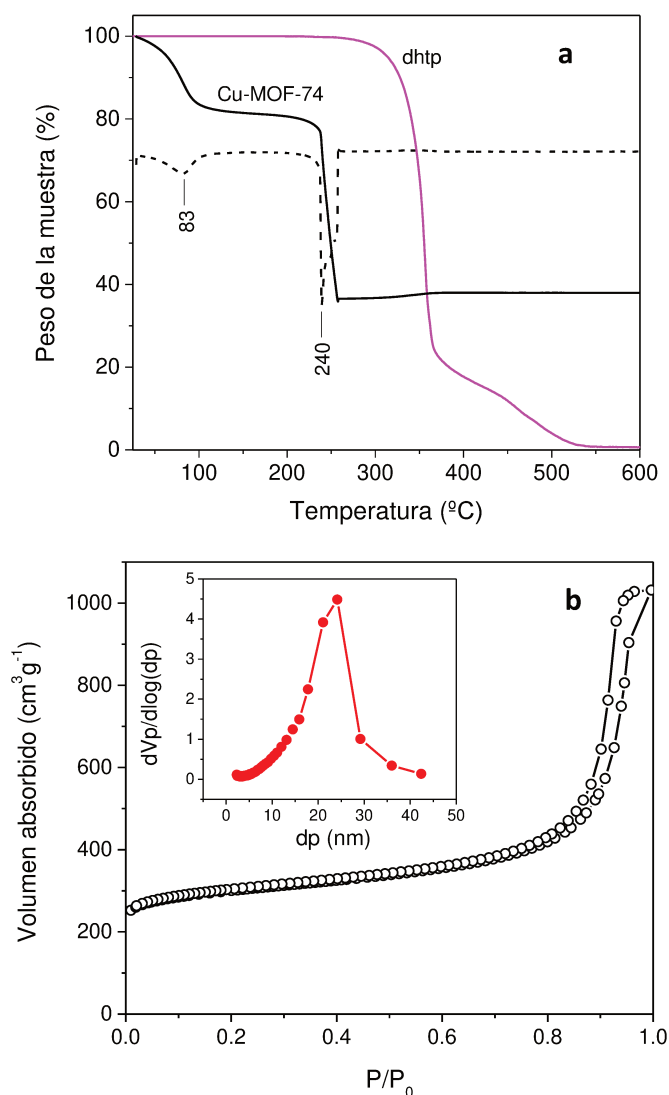


Figura 24. (a) Perfil termogravimétrico (TGA) de nanocristales de Cu-MOF-74 (línea negra continua) y su respectiva curva diferencial (línea discontinua). También se incluye a modo de comparación el perfil TGA del ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtp). (b) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de los nanocristales de Cu-MOF-74. Gráfico insertado: distribución del tamaño de mesoporos, obtenida mediante el método BJH.

3.2.2. Caracterización electroquímica de nanocristales de Cu-MOF-74

Para analizar las propiedades de transporte de electrones dentro de la estructura del MOF y las características de los procesos redox en los centros de cobre, se

llevaron a cabo estudios voltamétricos en soluciones electrolíticas saturadas con un gas inerte. Para ello, se obtuvieron voltamogramas cíclicos (CV) a una velocidad de barrido de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ con un EDR de GC sobre los que se depositó Cu-MOF-74, en soluciones tamponadas de diferentes valores de pH saturadas con N_2 (**Figura 25**). Cabe señalar que el CV del GC virgen, que se muestra sólo a pH = 7 en la **Figura 25b**, mostró una respuesta muy diferente, con corrientes mucho más pequeñas que las verificadas en el electrodo modificado con Cu-MOF-74.

En los CVs de GC/Cu-MOF-74 en todos los medios se evidenciaron intensos picos catódicos y anódicos causados por procesos de transferencia de electrones en la superficie electroactiva del MOF. Sin embargo, tales respuestas no fueron estables y disminuyeron a través de los sucesivos ciclados de potencial, excepto en las evaluaciones que se hicieron en medios casi neutros. Los picos de oxidación y reducción que se detectaron en los CVs medidos en medios ácidos y alcalinos (que se muestran en las **Figuras 25a y 25c**, respectivamente), se presentaron entre $-0,2 \text{ V}$ y $0,2 \text{ V}$, lo cual es típico de especies de cobre disueltas que reaccionan en la superficie del electrodo. Lo más probable es que sean causados por el par $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ debido a cationes de cobre que se liberaron progresivamente de la estructura del MOF, probablemente como resultado de una desproporción química de los ligandos dobdc en estas condiciones. Por el contrario, los CVs obtenidos en medio neutro alcanzaron un perfil estable tras ciclos prolongados, mostrando señales de oxidación/reducción de cobre que son característicos de procesos superficiales. En este caso, el análisis por FTIR del Cu-MOF-74 después de ser sometido al ciclado del potencial en PBS neutro (pH 7) **Figuras 26a**, mostró una estructura de enlace del Cu-MOF que permaneció inalterada. Además, el patrón XRD del MOF usado (no mostrado) sólo exhibió claramente la señal principal del MOF en $2\theta = 6,7^\circ$ (210) **Figuras 26b**, que fue la única que pudo ser detectada por su alta intensidad, ya que las otras señales apenas lograron detectarse desde el background.

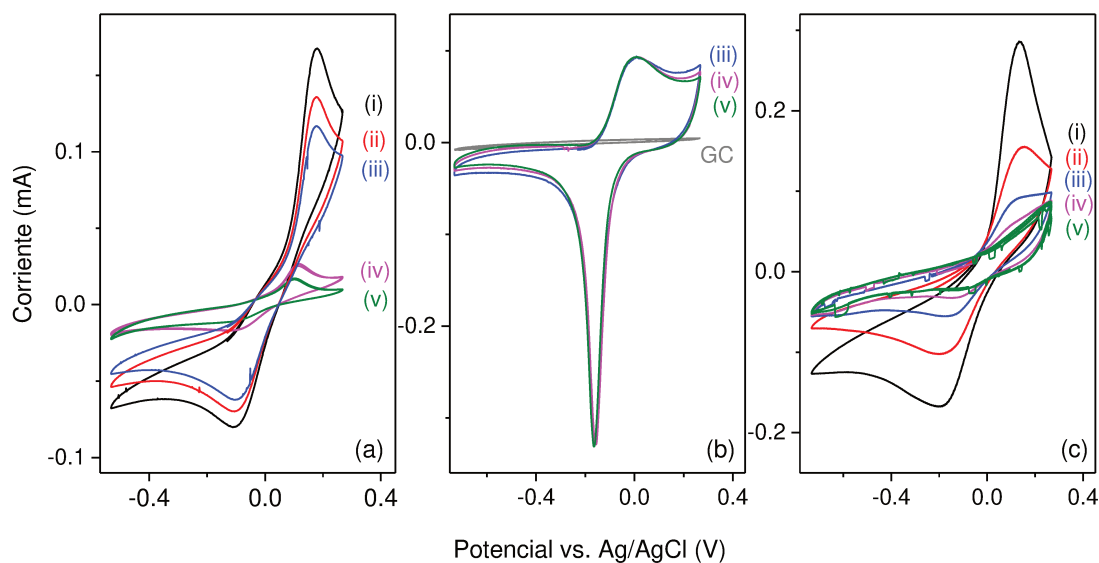


Figura 25. CV de EDR de GC/Cu-MOF-74 en medios tamponados saturados con N_2 (1 atm) a pH = 4,5 (a), 7 (b), 8 (c). Estudios efectuados después de 1 min (i), 5 min (ii), 10 min (iii), 60 min (iv), 120 min (v) de ciclar el potencial del electrodo. El CV de GC se incluye en (b); $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ rpm}$.

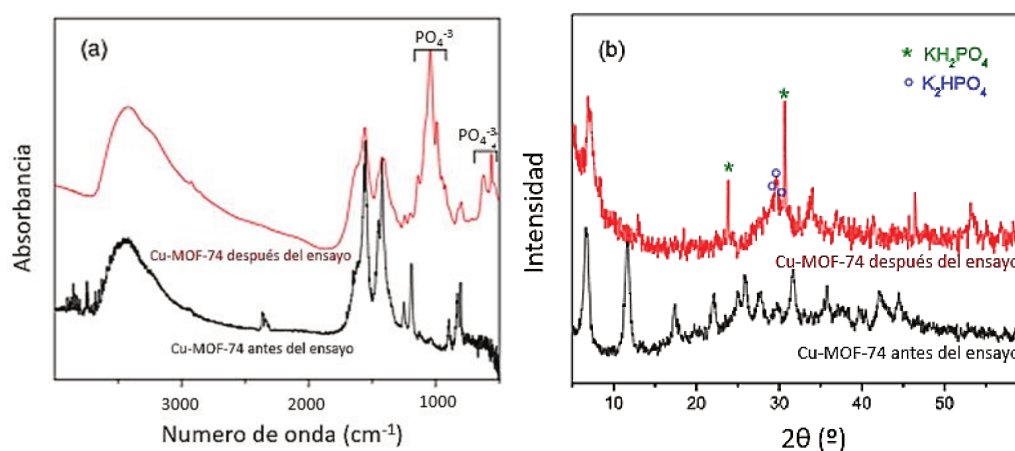


Figura 26 Patrones de XRD experimentales de Cu-MOF-74 nanocristalino sintetizado y (b) Espectro FTIR de Cu-MOF-74 antes y después del ensayo electrocatalítico

La razón por la cual esta señal pasó a ser la más importante (tal como lo predice el espectro simulado), probablemente tenga que ver con el hecho que a medida que el MOF se fue secando en vacío antes y después de las evaluaciones electroquímicas, las relaciones de las intensidades de XRD de las señales principales ya no se ven afectadas por la hidratación, por lo cual deberían acercarse mucho más a los valores teóricos. Así, según el espectro simulado, la señal a $11,7^\circ$ (300) debería ser mucho

menos intensa, por lo cual sería casi indetectable en este caso debido a la pequeña cantidad de muestra que fue posible recolectar después de las pruebas electroquímicas. Además, el patrón XRD también mostró señales intensas de fosfato de potasio que permaneció ocluido en los poros del MOF, en línea con lo verificado por FTIR en donde se observaron los modos de estiramiento y flexión del grupo fosfato. También es importante señalar que en estas dos caracterizaciones no se detectó óxido de cobre o cobre metálico, que pueden ser subproductos de la degradación del MOF.

Por otra parte, se efectuó un análisis mediante espectroscopia XPS y Auger de esta muestra en las regiones de energía de enlace del Cu 2p y en la región de Cu LMM, respectivamente (**Figura 27**). Se pueden observar claramente tres evidencias importantes en estos espectros: i) el estado de oxidación del cobre en la superficie más externa de los nanocristales de Cu-MOF-74 se mantuvo como +2, dadas las altas energías de enlace (954,7 y 934,8 eV) de las señales en el región Cu 2p (**Figura 27a**), sumado a la presencia de intensos picos satélite que tipifican esta especie; ii) la ausencia de señales a energías de enlace cercanas a 932,5 eV, descarta la presencia de Cu^0 y/o Cu^+ ; iii) la región de la transición Cu LMM Auger (**Figura 27b**) mostró básicamente una única señal a una energía cinética de 916,9 eV que, sumado a las energías de enlace de las señales del Cu 2p, confirma la ausencia de especies Cu^0 y Cu^+ [14].

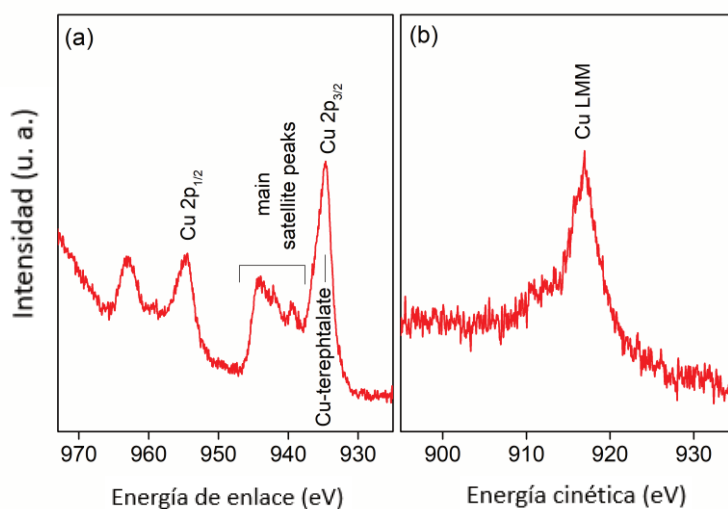


Figura 27. Espectros XPS y Auger de Cu-MOF-74 evaluado electroquímicamente: a) región XPS Cu 2p; b) Región Auger Cu LMM.

Todas estas evidencias indican que los electrodos GC/Cu-MOF-74 son estables en soluciones casi neutras ($\text{pH} \cong 6-7$) y que el Cu-MOF-74 se descompone o se disuelve en medios ligeramente ácidos o alcalinos. El CV estable obtenido tras varios ciclos de análisis en una solución saturada de N_2 a $\text{pH} = 7$, que se presenta en la **Figura 28a**, exhibe un intenso pico catódico a potenciales entre $-0,05$ y $-0,3$ V vs. Ag/AgCl, que se debe a la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ . Estos CVs, efectuados en electrolito saturado con N_2 revelan la capacidad redox inherente de los centros de cobre y evidencian que la estructura MOF garantiza una conexión adecuada de dichos centros entre sí y con el soporte conductor, permitiendo la transferencia de electrones a estos sitios. Además, los centros de cobre siguen siendo parte de la estructura del MOF sin ninguna modificación, dada la repetibilidad de los CVs tras largos períodos de ciclado de potencial (hasta 120 min, más de 350 ciclos).

También, los CV que se muestran en la **Figura 28b** indican que el potencial del pico catódico se desplazó hacia valores más anódicos al disminuir la velocidad de barrido desde aproximadamente $-0,18$ V a $0,2 \text{ V s}^{-1}$ hasta $-0,11$ V a $0,005 \text{ V s}^{-1}$. Esta tendencia se visualiza más claramente en el recuadro interior de la **Figura 28b** (cuadrados negros), donde se grafica el potencial de pico vs la velocidad de barrido. Sorprendentemente, la carga total de la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ (calculada mediante la integración de la corriente del pico catódico restada del background), verificó exactamente la misma tendencia, aumentando a velocidades de barrido más bajas (círculos rojos en el recuadro de la **Figura 28b**). Además, en los barridos anódicos, la reoxidación de Cu^+ a Cu^{2+} se observó a potenciales superiores a $-0,1$ V vs. Ag/AgCl como señales mucho menos agudas y definidas. Tanto la fuerte dependencia del potencial y de la carga del pico con la velocidad de barrido, como los comportamientos diferentes de los picos anódicos y catódicos denotan una marcada irreversibilidad cinética del proceso redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ [54].

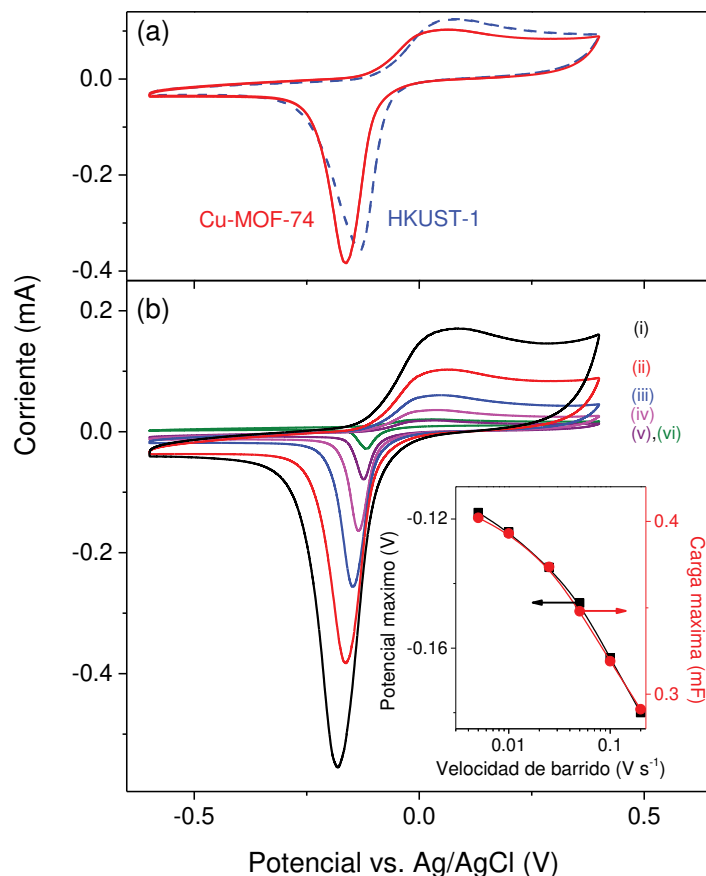


Figura 28. (a) CV de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra PBS 0,1 M (pH 7) saturada con EDR N_2 (1 atm). Se incluye también el CV de HKUST-1 para comparación (línea cortada). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) CVs obtenidos a diferentes velocidades de barrido: v (Vs^{-1}) = 0,2 (i); 0,1 (ii); 0,05 (iii); 0,025 (iv); 0,01 (v); 0,005 (vi). La gráfica interior muestra las dependencias del potencial del pico catódico (eje izquierdo) y de la carga del pico catódico (eje derecho) con la velocidad de barrido.

Es interesante comparar el comportamiento electroquímico del Cu-MOF-74 con HKUST-1, otro Cu-MOF que fue obtenido por síntesis solvotérmica. Este último es un Cu-MOF arquetípico que también comparte la misma naturaleza química del conector (ácido carboxílico). HKUST-1 se caracteriza por una topología diferente a la de Cu-MOF-74 y consiste en un sistema poroso 3D con poros de un diámetro de aproximadamente 1 nm y un ensamble con ligandos tritópicos (ácido trimésico), a la vez que los centros de cobre son binucleares formando el grupo conocido como “ruedas de paletas”. En la **Tabla 4** se resumen los parámetros fisicoquímicos más

relevantes de estos dos Cu-MOF sintetizados. Los primeros ciclos voltamétricos de HKUST-1 en PBS neutro saturado con N_2 (incluido en la **Figura 28a**) muestran señales de reducción y oxidación similares, asociadas al proceso Cu^{2+}/Cu^+ (entre $-0,05$ V y $-0,25$ V vs. Ag/AgCl), en acuerdo con informes ya reportados para este MOF [15, 16]. Sin embargo, HKUST-1 mostró inestabilidad en la solución electrolítica durante las pruebas electroquímicas en soluciones neutras, coincidiendo también con lo informado en la literatura [15]. Este hecho contrasta con el comportamiento del Cu-MOF-74 nanocristalino, que mostró una alta estabilidad en el tiempo en solución neutra de PBS luego de numerosos ciclados de potencial, lo que puede atribuirse a una coordinación más estable del cobre en la estructura de este MOF. A diferencia de HKUST-1, que tiene un centro de cobre binuclear divalente, Cu-MOF-74 tiene un nodo triatómico en el que los cationes Cu^{2+} están coordinados entre sí y también fuertemente interconectados en la estructura a través de aniones fenóxido y carboxilato de los linkers tetratópicos dobdc, lo que muy probablemente contribuye a su mayor estabilidad.

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos más relevantes de HKUST-1 sintetizado por método solvotérmico y Cu-MOF-74 nanocristalino obtenido a temperatura ambiente

Parámetros	HKUST-1	Cu-MOF-74
Tamaño de poro	9 Å	10-12 Å
Átomos de Cu en el nodo	2	3
Tamaño del cristal	5-10 μm	0,04 μm
SBET	608 $m^2 g^{-1}$	1042 $m^2 g^{-1}$
Volumen de microporo	0,25 $cm^3 g^{-1}$	1,60 $cm^3 g^{-1}$
Mesoporosidad	No	Si (20-30 nm)
Estabilidad (TGA)	240 °C	240 °C

3.2.3. Performance electrocatalítica de electrodos GC/Cu-MOF-74 en la ORR

Dada la eficiente conectividad eléctrica y la respuesta redox estable de los centros de cobre en Cu-MOF-74 nanocristalino, a continuación, se evaluó su actividad electrocatalítica para la ORR en solución neutra de PBS (pH 7) saturada con O_2 (1 atm). En primer lugar, se llevó a cabo una comparación de los CVs de los electrodos GC/Cu-MOF-74 en ausencia y presencia de O_2 para visualizar directamente la capacidad del material para electro-reducir oxígeno disuelto. Se verificaron CVs estables (medidos después de más de 50 ciclos) del electrodo basado en Cu-MOF-74 en una solución saturada de O_2 , como se muestra en la **Figura 29**.

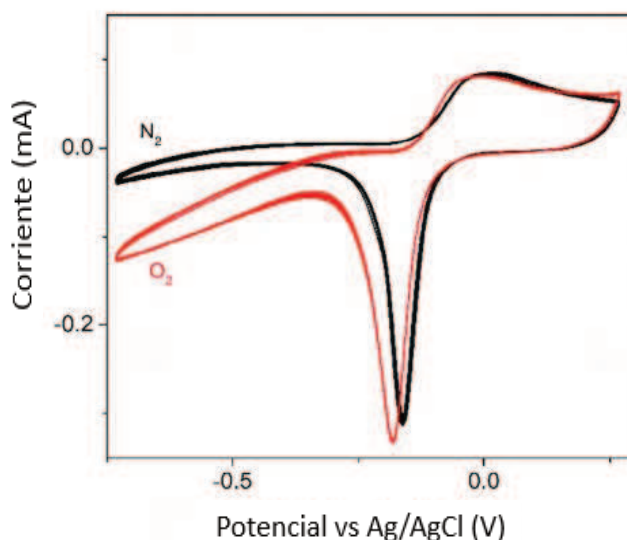


Figura 29. CV de un electrodo GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0,1 M saturada con N_2 (línea negra) y O_2 (línea roja); $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ rpm}$.

El pico de reducción de Cu^{2+}/Cu^+ detectado en una solución saturada de N_2 también estuvo presente en una solución saturada de O_2 , ubicado entre $-0,1$ y $-0,3$ V, pero en este caso la corriente aumentó nuevamente a potenciales inferiores a $-0,3$ V debido a la ORR. Además, el pico de reducción de Cu^{2+}/Cu^+ en presencia de O_2 evidenció una pendiente ligeramente menor a la del pico respectivo bajo N_2 , lo que provocó un aparente corrimiento del potencial de pico hacia valores más catódicos (de $-0,16$ V bajo N_2 a $-0,18$ V bajo O_2). Sin embargo, se confirmó que dicha diferencia

se volvió menos evidente al disminuir la velocidad de barrido, como se puede apreciar en la **Figura 30**.

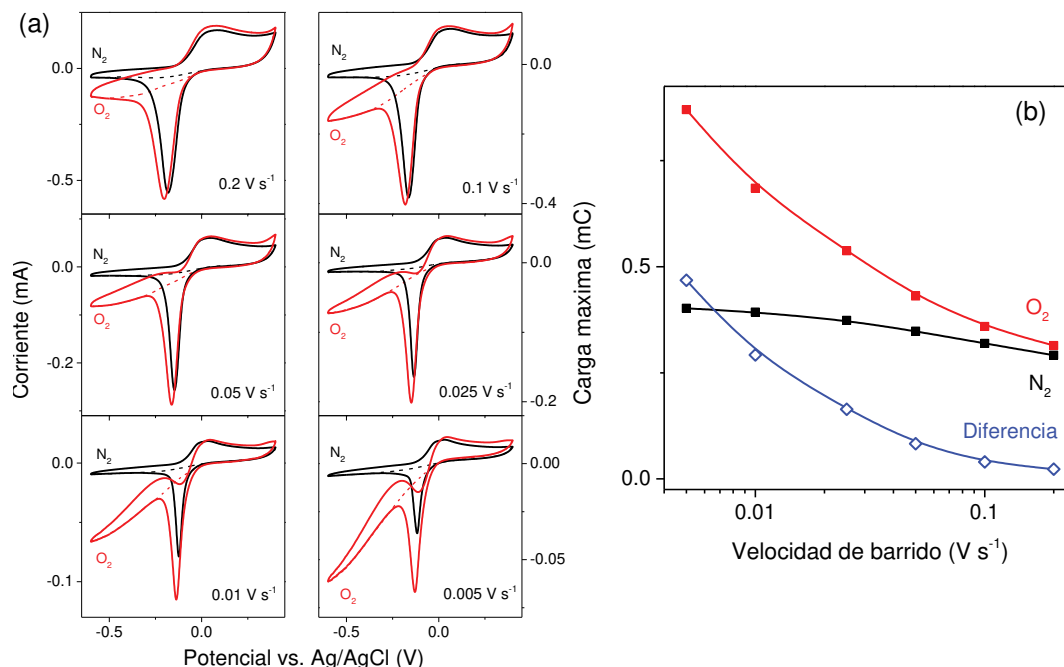
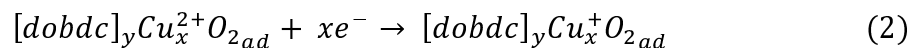
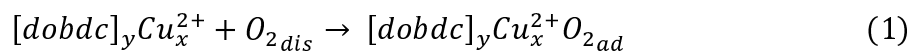


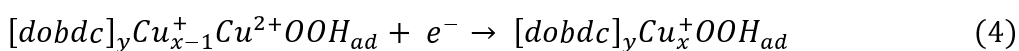
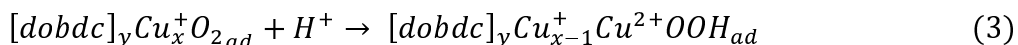
Figura 30. CVs de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0,1 M saturada con N₂ (líneas negras) y con O₂ (líneas rojas) a diferentes velocidades de escaneo ($\omega = 900$ rpm). Las líneas discontinuas indican las respectivas líneas de base tomadas para el cálculo de las cargas de pico integradas. (b) Dependencias de las cargas de pico integradas calculadas a partir de los CVs mostrados en (a) con la velocidad de barrido. Se incluye también la gráfica de la diferencia entre las cargas de pico medidas en O₂ y las cargas de pico medidas en N₂ (símbolos no rellenos).

Esta evidencia es importante e indica que el ambiente de coordinación de los iones cobre fue modificado por acción del O₂ disuelto, haciendo más lenta la reducción de los centros de Cu²⁺. Lo más probable es que esto se deba a la adsorción de moléculas de oxígeno en dichos centros de Cu²⁺ insaturados expuestos en el Cu-MOF-74, como se muestra de manera ilustrativa en la ecuación (1). Este fenómeno es similar al comportamiento informado para oxígeno en fase gaseosa interactuando con MOF-74 con otros sitios metálicos oxofílicos [17,18]. Por lo tanto, la reducción de estos centros de cobre que contienen oxígeno coordinado (por ejemplo, como se indica en

la ecuación (2)) se produciría a un potencial similar, pero con una menor velocidad de reacción.



Además, las cargas integradas de los picos catódicos fueron mayores en presencia de O₂ disuelto y tales diferencias se volvieron más significativas a medida que disminuyó la velocidad de barrido, como se muestra en la **Figura 30b** (símbolos sólidos). Esta evidencia demuestra la existencia de un proceso lento adicional de transferencia de electrones junto con la reducción de las especies Cu²⁺ a Cu⁺ cuando hay oxígeno presente, que se hizo más evidente a bajas velocidades de barrido. Dicho fenómeno probablemente esté asociado a la electro-reducción del cobre mediada por la molécula de oxígeno adsorbida, a través de las reacciones (3) y (4), generando un intermediario oxigenado adsorbido como OOH_(ad), de forma similar a lo ocurrido en otros complejos de cobre reductores de oxígeno [19,20].



La dependencia de la diferencia de las cargas de los picos (en presencia y ausencia de O₂) con la velocidad de barrido (símbolos abiertos en la **Figura 30b**) indica que el intermediario OOH_(ad), una vez formado, ya se electro-reduce lentamente hacia especies más reducidas sobre los potenciales en los que se verifica el pico catódico. Estos resultados muestran que Cu-MOF-74 es electroactivo para la ORR y que la reacción opera a través de un proceso basado en la captación de O₂ disuelto por los centros de cobre, mediado por la electro-reducción/oxidación de este catión. Cabe señalar que este funcionamiento es totalmente insensible a la presencia de metanol

y otros alcoholes, como se muestra en la **Figura 31**, lo cual es relevante en los cátodos de las celdas de combustible de alcohol directo.

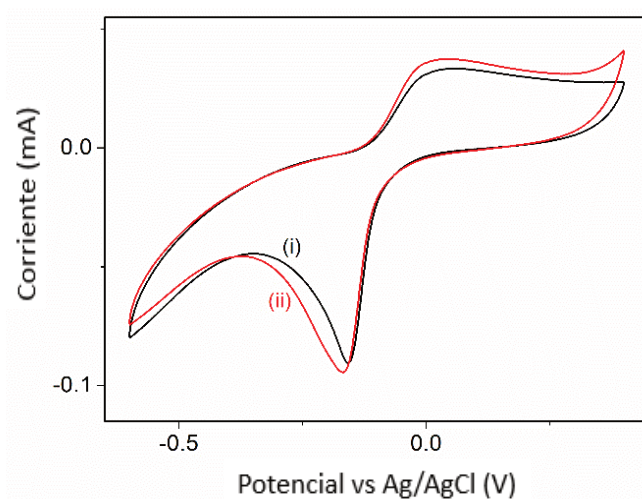


Figura 31. CV de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0,1 M saturada con O_2 en ausencia (i) y presencia (ii) de metanol (0,1 M); $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ rpm}$.

Como es evidente que la ORR en estos centros activos del MOF implica algunas etapas elementales lentas, se decidió conveniente analizar los voltamogramas de barrido lineal (LSV), realizados a una velocidad de barrido mucho más baja ($0,002 \text{ V s}^{-1}$). Además, como la ORR opera bajo control mixto debido al transporte de masa de oxígeno disuelto, se hace necesario un análisis a diferentes velocidades de rotación. Por lo tanto, la **Figura 32** muestra LSVs lentos medidos a diferentes valores de ω en una solución de PBS neutra (pH 7) saturada con O_2 .

Estos resultados revelan varios aspectos interesantes de la operación en la ORR por parte del Cu-MOF-74. Primero, en presencia de O_2 disuelto la respuesta en forma de pico permanece incluso a esta velocidad de barrido muy baja, indica que el proceso de transferencia de electrones para la electro-reducción mediada por Cu de los intermedios oxigenados adsorbidos es lento. En segundo lugar, se detectó otro proceso de transferencia de electrones, como un hombro a bajas velocidades de rotación sobre potenciales ligeramente más catódicos que el potencial máximo

principal (a aproximadamente $-0,22$ V), el cual desapareció para altas velocidades de rotación. Esto pone en evidencia la formación de productos intermedios en la ORR en solución, que permanecieron en la superficie cuando se trabajó a bajas velocidades de rotación, probablemente porque se formaron dentro de los nanoporos del MOF y sólo pueden ser evacuados de la superficie bajo condiciones hidrodinámicas más intensas.

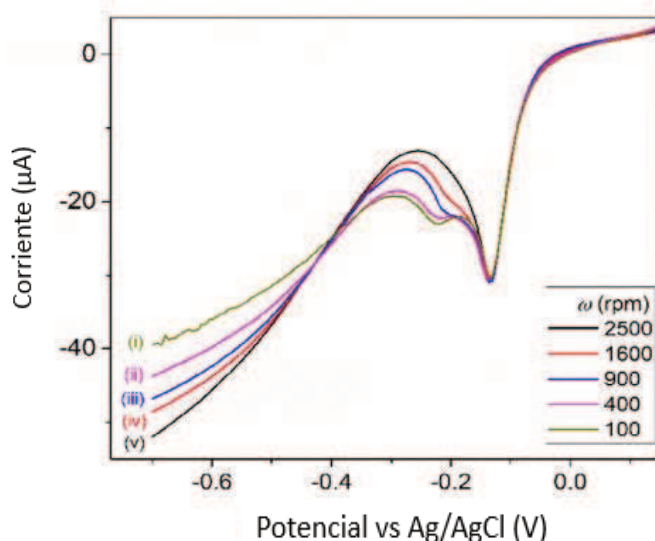


Figura 32. LSVs lentos ($v = 0.002 \text{ V s}^{-1}$) de un electrodo GC/Cu-MOF-74 en solución neutra de PBS 0,1 M saturada con O_2 a diferentes velocidades de rotación: ω (rpm) = 100 (i); 400 (ii); 900 (iii); 1600 (iv); 2500 (v).

Evidencias adicionales demostraron que cuando se agrega H_2O_2 al electrolito, se verifica que la misma es electro-reducida eficientemente por Cu-MOF-74 a potenciales inferiores a $-0,05$ V, justo después de la reducción de los centros de cobre (**Figura 33**). Por lo tanto, es muy probable que el intermediario en la ORR cuya electro-reducción se detectó a bajas velocidades de rotación en este mismo rango de potencial, sea H_2O_2 que se electro-reduce inmediatamente a agua en estos potenciales. Dichos resultados constituyen fuertes evidencias de que la ORR opera en Cu-MOF-74 a través de una ruta asociativa [21] que conduce a agua como producto principal de reacción a través de un intermediario peróxido, procediendo

en sitios de reacción basados en los centros de cobre ubicados en las paredes internas de los nanoporos.

Una tercera observación importante con relación a la **Figura 33** es que las corrientes máximas de la ORR detectadas a potenciales más catódicos prácticamente fueron insensibles a la velocidad de rotación. Se debe tener en cuenta, que las corrientes límite de transporte de masa (i_L) para la ORR que se pueden alcanzar en un EDR liso con este tamaño ($i_L = BA\omega^{1/2}$, donde $B \cong 0,44 \text{ mA cm}^{-2}\text{s}^{1/2} \text{ rad}^{-1/2}$ [22] y $A = 0,07 \text{ cm}^2$) deben tener valores en el rango de 100 a 500 μA , dependiendo de la velocidad de rotación. Como se puede ver en la **Figura 32** las corrientes para la ORR detectadas en el EDR GC/Cu-MOF-74 fueron mucho más pequeñas que los valores máximos esperados para un EDR liso. Estos pequeños valores de corriente, así como la escasa sensibilidad a las condiciones hidrodinámicas, son consistentes con la evidencia previa de que los sitios activos basados en cobre para la ORR están ubicados en las paredes internas de poros de tamaño nanométrico. En este sentido, para una reacción de electrodo afectada por el transporte de masa que opera en las paredes internas de nanoporos profundos, dependiendo de las dimensiones de los poros (diámetro y longitud), las corrientes límites verificadas podrían llegar a ser mucho más pequeñas que las esperadas en una superficie plana en condiciones idénticas de transporte de masa global [23]. Además, la capa de difusión de oxígeno disuelto dentro de los nanoporos puede no verse afectada por la velocidad de rotación. Por lo tanto, como en este caso la ORR opera en una matriz nanoporosa, se midieron corrientes de ORR más pequeñas que las esperadas para un EDR plano liso y se verificó una pobre sensibilidad de estas corrientes con la velocidad de rotación.

Para evaluar la performance de este material frente a la ORR en estado estacionario, se midieron potenciostáticamente curvas de polarización: corriente vs. sobrepotencial. Para hacer esto, se llevaron a cabo experimentos cronoamperométricos en presencia de O_2 aplicando diferentes escalones de potencial (tiempo de escalón: 30 s) y registrando la corriente del electrodo, como se presenta en la **Figura 34a**. Se puede observar que, en general, las corrientes para la ORR tienden a alcanzar valores muy estables en no más de 10 s y podrían considerarse corrientes de estado estacionario.

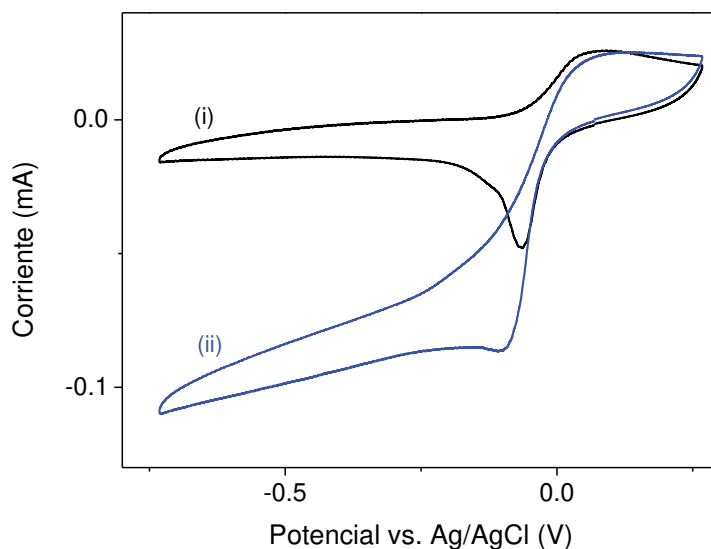


Figura 33. CV de un EDR GC/Cu-MOF-74 en solución neutra (pH 7) de PBS 0.1 M saturada con N_2 en ausencia (i) y presencia (ii) de H_2O_2 (10 mM) $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. $\omega = 900 \text{ rpm}$.

Las curvas de polarización resultantes, que grafican la corriente de la ORR en estado estacionario (después de restar las corrientes background medidas en N_2 en cada potencial) en función del sobrepotencial a diferentes velocidades de rotación, se muestran en la **Figura 34b**, donde se puede estimar un sobrepotencial onset de $-0,62 \text{ V}$. Estas curvas muestran una dependencia que, de manera similar a las técnicas transientes de barrido de potencial, presentan un pico catódico a los sobrepotenciales más bajos, aunque con corrientes mucho más pequeñas con respecto a los LSVs y CVs. Aunque esta respuesta en estado estacionario en forma de pico puede estar relacionada con cuestiones mecanísticas, también es probable que se haya originado por la estructura porosa de la superficie activa, que puede provocar cambios locales en las concentraciones de reactivo/producto y condiciones particulares de transporte de masa [23]. El aumento posterior de la corriente de estado estacionario de la ORR a sobrepotenciales más catódicos evidencia valores mayores que los LSVs respectivos. No obstante, todavía se observó una escasa dependencia de la corriente con la velocidad de rotación, causada por los problemas de porosidad descritos anteriormente.

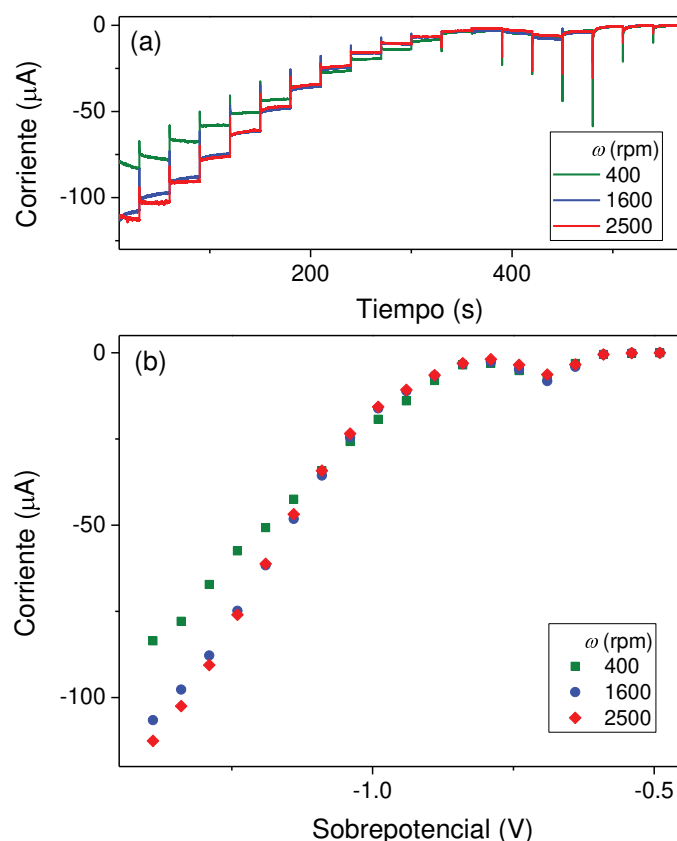


Figura 34. (a) Cronoamperogramas resultantes de la aplicación de escalones de potencial (30 s, desde $-0,8$ V vs. Ag/AgCl con incrementos de $0,05$ V) en un electrodo GC/Cu-MOF-74 en solución neutra de PBS $0,1$ M saturada de O_2 a diferentes velocidades de rotación indicadas dentro del gráfico. (b) Curvas de polarización ORR en estado estacionario medidas a partir de (a).

3.3. Conclusiones parciales

Se analizó el comportamiento electroquímico del Cu-MOF-74 nanocristalino (tamaño de cristal de aproximadamente 40 nm, con micro y mesoporosidad) soportado en carbono vítreo en una solución neutra tamponada. Con este análisis se intentó comprender los procesos de transferencia de electrones dentro del material y también su funcionamiento como electrocatalizador para la ORR. Se verificó que los centros de cobre que conforman la estructura del MOF están correctamente conectados eléctricamente al soporte de carbono vítreo y que estos centros permanecen invariantes durante ensayos electroquímicos de larga duración.

Además, los iones de cobre se pueden electro-reducir/oxidar mediante un proceso cinéticamente lento, de manera similar a lo observado en otros Cu-MOFs como HKUST-1, pero con una mejor estabilidad en este medio neutro. También se descubrió que la reducción de oxígeno a agua es electrocatalizada eficientemente por los nanocristales de Cu-MOF-74. Los resultados de los diferentes estudios por voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal lento, experimentos cronoamperométricos y curvas de polarización en estado estacionario indican que el oxígeno disuelto se electro-reduce en los centros de cobre a través de un proceso mediado por el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, de manera similar al comportamiento de complejos de cobre en solución [19,20]. Este proceso implica intermediarios oxigenados adsorbidos en los sitios de cobre, muy probablemente de tipo OOH, que se electro-reducen a agua mediante una vía asociativa con una leve generación y rápida reducción de peróxido de hidrógeno. Como los centros activos de cobre están ubicados en las paredes de profundos nanoporos, el transporte de masa de las especies involucradas (particularmente de oxígeno disuelto) dentro de los nanoporos tiene un efecto importante en el funcionamiento del electrodo.

Estos estudios proporcionan nueva información sobre el comportamiento electroquímico y electrocatalítico de Cu-MOF-74 nanocrystalino, demostrando que se trata de un Cu-MOF comparativamente robusto, con actividad para la ORR en condiciones de pH neutro. Los resultados muestran que la forma nanocrystalina de este MOF proporciona una matriz estable y accesible con centros de cobre coordinados y bien conectados que podrían ser de interés para otras potenciales aplicaciones electrocatalíticas, como ser cátodos reductores de oxígeno en dispositivos que operan en estas condiciones neutras. Sin embargo, estos resultados también señalan que, a pesar de que el material está altamente disperso como nanocristales accesibles a través de mesoporos intergranulares, la ubicación de los sitios activos dentro de los nanoporos estructurales profundos afecta fuertemente las propiedades de transporte de masa y es perjudicial para el rendimiento general como electrocatalizador para la ORR. Por lo tanto, dicho problema obstaculiza la aplicación del material con esta configuración en las pilas de combustible y dispositivos relacionados. Este hecho fomenta la búsqueda de otras configuraciones,

como ser películas delgadas [24], o capas 3D de pilares nanocristalinos [25,26] de CuMOFs, que podrían minimizar este efecto y mejorar su rendimiento en la ORR.

3.4. Bibliografía

- [1] D. Ruano, M. Díaz-García, A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, Nanocrystalline MMOF-74 as heterogeneous catalysts in the oxidation of cyclohexene: correlation of the activity and redox potential, *ChemCatChem* 7 (2015) 674–681.
- [2] C. Chiericatti, J. Basílico, M. Zapata Basílico, J. Zamaro, Novel application of HKUST-1 metal–organic framework as antifungal: biological tests and physicochemical characterizations, *Microporous Mesoporous Mater.* 16 (2012) 60–63.
- [3] H. Thakkar, S. Eastman, Q. Al-Naddaf, A. Rownaghi, F. Rezaei, 3D-printed metal–organic framework monoliths for gas adsorption processes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 35908–35916.
- [4] W. Queen, M. Hudson, E.D. Bloch, J.A. Mason, M.I. Gonzalez, J.S. Lee, D. Gygi, J. D. Howe, K. Lee, T.A. Darwish, M. James, V.K. Peterson, S.J. Teat, B. Smit, J.B. Neaton, J.R. Long, C.M. Brown, Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal–organic frameworks $M_2(\text{dobdc})$ ($M = \text{Mg, Mn, Fe Co, Ni, Cu, Zn}$), *Chem. Sci.* 5 (2014) 4569–4581.
- [5] N. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. Yaghi, Rod packings and metal–organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1504–1518.
- [6] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 81–88.
- [7] G. Dang, H. Lam, A. Nguyen, D. Le, T. Nam, T. Phan, Synthesis of indolizines through aldehyde–amine–alkyne couplings using metal-organic framework Cu-MOF-74 as an efficient heterogeneous catalyst, *J. Catal.* 337 (2016) 167–176.
- [8] T. Zhang, L. Wang, C. Gao, C. Zhao, Y. Wang, J. Wang, Hemin immobilized into metal-organic frameworks as an electrochemical biosensor for 2,4,6-trichlorophenol, *Nanotechnol.* 29 (2018) 074003.
- [9] A. Adhikari, K.-S. Lin, Synthesis, Fine structural characterization, and CO_2 adsorption capacity of metal organic frameworks-74, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 2709–2717.
- [10] M.A. Molina, A. Manjón-Sanz, M. Sánchez-Sánchez, On the contribution of Pair Distribution Function (PDF) to the characterization of nanocrystalline MOFs: the case of M-MOF-74, *Microporous Mesoporous Mater.* 319 (2021) 110973.
- [11] J. Flores, E. Sánchez-González, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Aguilar-Pliego, A. Martínez, T. Jurado-Vázquez, E. Lima, E. González-Zamora, M. Díaz-García, M. Sánchez-Sánchez, I. Ibarra, Greener synthesis of Cu-MOF-74 and its catalytic use for

the generation of vanillin, *Dalton Trans.* 47 (2018) 4639–4645.

[12] R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones, Synthesis of a honeycomblike Cu-based metal–organic framework and its carbon dioxide adsorption behaviour, *Dalton Trans.* 42 (2013) 2392–2398.

[13] M. Díaz-García, Á. Mayoral, I. Díaz, M. Sánchez-Sánchez, Nanoscaled M-MOF-74 materials prepared at room temperature, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 2479–2487.

[14] P.K. Shen, *Electrochemical Oxygen Reduction. Fundamentals and Applications*, Springer, Singapore, 2021.

[15] J. Mao, L. Yang, P. Yu, X. Wei, L. Mao, Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen with Copper (II)-based metal-organic frameworks, *Electrochem. Commun.* 19 (2012) 29–31.

[16] S. Jabarian, A. Ghaffarinejad, H. Kazemi, Electrochemical and solvothermal syntheses of HKUST-1 metal organic frameworks and comparison of their performances as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 10 (2018) 1611–1619.

[17] E.D. Bloch, L.J. Murray, W.L. Queen, S. Chavan, S.N. Maximoff, J.P. Bigi, R. Krishna, V.K. Peterson, F. Grandjean, G.J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C.M. Brown, J. R. Long, Selective binding of O₂ over N₂ in a redox–active metal–organic framework with open iron(II) coordination sites, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14814–14822.

[18] M.H. Rosnes, D. Sheptyakov, A. Franz, M. Frontzek, P.D.C. Dietzel, P.A. Georgiev, On the elusive nature of oxygen binding at coordinatively unsaturated 3d transition metal centers in metal–organic frameworks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 26346–26357.

[19] S.N. Chowdhury, S. Biswas, P. Das, S. Paul, A.N. Biswas, Oxygen reduction assisted by the concert of redox activity and proton relay in a Cu(II) complex, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 14012–14022.

[20] M. Langerman, D.G.H. Hetterscheid, Fast oxygen reduction catalyzed by a copper (II) tris(2-pyridylmethyl)amine complex through a stepwise mechanism, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 12974–12978.

[21] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, Electrochemical oxygen reduction reaction Ch. 4, in: W. Xing, G. Yin, J. Zhang (Eds.), *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 133–170.

[22] (a) N. Mano, J.L. Fernández, Y. Kim, W. Shin, A.J. Bard, A. Heller, Oxygen is electroreduced to water on a “wired” enzyme electrode at a lesser overpotential than on platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15290–15291; (b) N. Mano, V. Soukharev, A. Heller, A laccase-wiring redox hydrogel for efficient catalysis of O₂ electroreduction, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11180–11187.

[23] K.R. Ward, L. Xiong, N.S. Lawrence, R.S. Hartshorne, R.G. Compton, Thin-layer vs. semi-infinite diffusion in cylindrical pores: a basis for delineating Fickian transport to identify nano-confinement effects in voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* 702 (2013) 15–24.

- [24] A.P. Mártire, G.M. Segovia, O. Azzaroni, M. Rafti, W. Marmisollé, Layer-by-layer integration of conducting polymers and metal organic frameworks onto electrode surfaces: enhancement of the oxygen reduction reaction through electrocatalytic nanoarchitectonics, *Mol. Syst. Des. Eng.* 4 (2019) 893–900.
- [25] S. Zheng, Y. Sun, H. Xue, P. Braunstein, W. Huang, H. Pang, Dual-ligand and hardsoft- acid-base strategies to optimize metal-organic framework nanocrystals for stable electrochemical cycling performance, *Natl. Sci. Rev.* nwab197 (2021).
- [26] K.-B. Wang, Q. Xun, Q. Zhang, Recent progress in metal-organic frameworks as active materials for supercapacitors, *EnergyChem* 2 (2020) 100025.

4. CRISTALES DE TEREFTALATO DE COBRE: COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y ELECTROCATALÍTICO FRENTE A LA ORR

En el Capítulo anterior se analizó la síntesis de nanopartículas de Cu-MOF-74 y sus propiedades electroquímicas, obteniendo resultados promisorios y mostrando un camino para el uso de Cu-MOFs en electrocatálisis. En el presente capítulo se estudia otra familia CuMOF como es la de los tereftalatos de cobre (Cu-BDC), demostrándose que, de acuerdo con la metodología de preparación, se pueden obtener diferentes tipos de estructuras. Algunas de ellas rígidas, de tipo hidroxitereftalatos de cobre y otras flexibles que son isoreticulares al MOF-2, dependiendo únicamente del protocolo de síntesis aplicado. Se desarrolla un análisis detallado de la síntesis de los cristales, empleando rutas de preparación con diferentes solventes, como así también métodos solvotérmicos convencionales o asistidos por microondas. Todos los sólidos sintetizados fueron caracterizados completamente mediante una combinación de técnicas instrumentales para indagar acerca de sus propiedades fisicoquímicas, tras lo cual se analizaron por un lado en sus respuestas electroquímicas redox y por otro lado en sus comportamientos electrocatalíticos para la ORR. Dicho análisis permitió establecer una correlación entre el tipo de estructura del Cu-BDC y su comportamiento electroquímico y electrocatalítico, llegándose a obtener una nueva versión de un hidroxitereftalato de cobre electroactivo en la ORR, mediante un protocolo sintético asistido con microondas por 3h en un medio libre de dimetilformamida.

4.1. Síntesis de Cu-BDC

4.1.1. Obtención de Cu-BDC bajo diferentes condiciones de síntesis

Se desarrollaron protocolos sintéticos con la intención inicial de evitar el uso de DMF y en segundo lugar de reducir los tiempos de síntesis, pero analizando al mismo tiempo la relación entre dichos parámetros con el comportamiento estructural-morfológico de los tereftalatos obtenidos y sus respuestas electroquímicas. Teniendo esto en cuenta, se buscó racionalizar la relación entre la metodología y parámetros de síntesis, la estructura y la respuesta de los materiales.

En primer lugar, la síntesis de Cu-BDC se llevó a cabo siguiendo el protocolo original de Carson et al. [1], con ligeras modificaciones. Posteriormente, se desarrollaron sobre ésta tres variantes sintéticas. El Cu-BDC de referencia sintetizado en DMF (protocolo 1), se obtuvo manteniendo una proporción estequiometría de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y H_2BDC como ha sido reportado [1]. La primera variación sintética al enfoque original (protocolo 2), se llevó a cabo replicando el procedimiento descrito anteriormente, pero reemplazando la DMF (60 ml) por acetona (45 ml). En este caso, los reactivos se mezclaron primero mediante agitación por 20 min en 15 ml de acetona y luego se agregaron 0,4 moles (30 ml) adicionales de acetona y se mantuvieron en agitación por otros 40 min. Luego, la mezcla se llevó a tratamiento solvotérmico a 120 °C por 48 h. Tras ello, se recuperó un polvo de color marrón claro al que se lo denominó MSA. Para la segunda modificación sintética (protocolo 3) se mantuvieron todos los parámetros y el uso de acetona, pero se aplicó calentamiento asistido por microondas. En este procedimiento, la mezcla se preparó al igual que el caso anterior y luego se colocó en un horno microondas a 120 °C por 3 h, tras lo cual se recuperó un sólido azul al que se lo denominó MWA. Finalmente, se realizó una tercera modificación (protocolo 4) aplicando el método de microondas, pero en este caso empleando una mezcla de acetona:metanol como solvente. Para hacer esto, se disolvieron el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y H_2BDC en 0.5 moles (22,5 ml) de metanol mediante agitación magnética por 15 min y luego se añadieron 0,3 moles (22,5 ml) de acetona bajo agitación, manteniendo 120 min. Luego, la mezcla se transfirió a una autoclave a 120 °C y se llevó a horno microondas por 3h, tras lo cual se obtuvo un sólido azul denominado MWA-M.

Todos los sólidos sintetizados fueron recuperados por centrifugación y posteriormente se lavaron con etanol y se sometieron a procesos de intercambio de solvente. Éste, consistió en dispersar cada uno de los sólidos en etanol y reemplazar este solvente con etanol fresco cada 24 h, repitiendo el procedimiento dos veces. Posteriormente, los materiales fueron recuperados por centrifugación, secados a 80 °C por 12 h y luego almacenados en tubos para su posterior caracterización y evaluación.

4.1.2. Cualidades estructurales de los sólidos sintetizados

El difractograma del sólido MSD, sintetizado mediante el protocolo 1, coincidió con el patrón XRD simulado de la estructura $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ a partir de sus datos cristalográficos (**Figura 35a**) [1] y confirma que se obtuvo una fase pura de Cu-BDC con moléculas de DMF ocluidas en su interior. En este MOF, los centros metálicos tienen una geometría piramidal cuadrada en la cual las moléculas de DMF dentro de los poros estabilizan la estructura mediante coordinación axial con los átomos de Cu^{2+} a través de los grupos carbonilo. Cabe señalar que este MOF es isorecticular al denominado MOF-2-DMF, $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ [3,4,5], el cual fue obtenido originalmente por Clausen et al. [4] (**Figura 35a**) y en el que las moléculas de DMF se coordinan axialmente con átomos de Zn^{2+} . Asimismo, dicho MOF-2-DMF es un polimorfo del MOF-2, $\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ obtenido por Yagui et al. [6] a temperatura ambiente, con la diferencia de que en dicho MOF-2 los átomos de Zn^{2+} están coordinados axialmente con moléculas de agua, dejando el DMF ocluido en el sistema poroso [4, 6].

La utilidad práctica de la estructura MSD depende de la evacuación de la DMF ocluida en los poros, lo cual es complicado, por lo que utilizó el protocolo 2 reemplazando toda la DMF por acetona. Este último solvente ha permitido en otros casos obtener MOFs libres de DMF, como ZIF-8 [7], NiFe-MOF [8] y UiO-66 [9]. Como puede observarse en **Figura 35b**, el Cu-MOF obtenido empleando el protocolo 2, denominado MSA, exhibió un patrón XRD consistente con el simulado a partir de la estructura desolvatada libre de DMF $[\text{Cu}(\text{BDC})]$ [10].

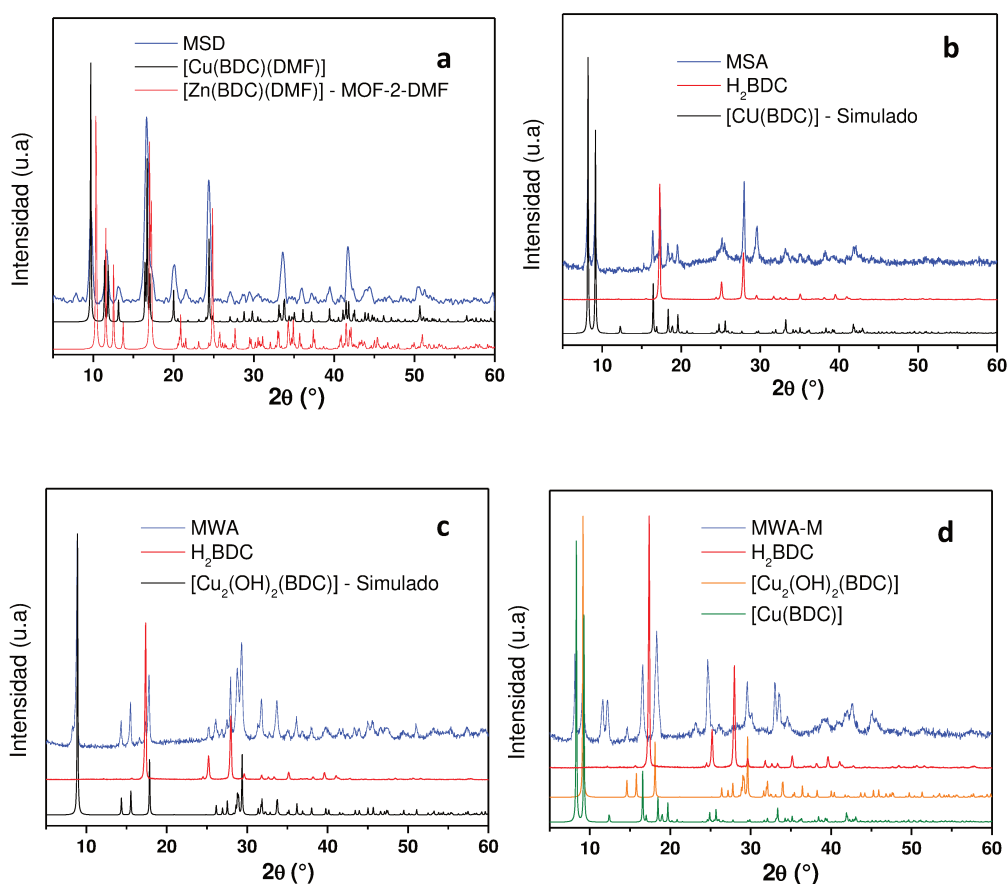


Figura 35. Patrones de XRD de los Cu-MOF sintetizados: (a) MSD, (b) MSA, (c) MWA, (d) MWA-M. Los perfiles simulados se generaron a partir de los siguientes archivos: (a) $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ (CCDC 687690) y $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ (CCDC 266351), (b) $[\text{Cu}(\text{BDC})]$ (CCDC 1056985), (c) $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$ (CCDC 1192591).

Este resultado es relevante, porque implica que en condiciones solvotérmicas la DMF puede ser completamente reemplazada por acetona, obteniéndose directamente la forma desolvatada de este Cu-BDC tras un simple secado luego de la síntesis. Hasta donde sabemos, dicha versión estructural libre de solvente, solo había sido accesible tras aplicar temperaturas superiores a 220 °C por desolvatación de $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ [1], mediante prolongados tratamientos de calentamiento (8h) a 140 °C bajo vacío [11], o también tras largos procedimientos de extracción Soxhlet con metanol [10]. Cabe señalar en este punto que la desolvatación empleando altas temperaturas [1, 11] a menudo, como es este caso, implican una pérdida de

cristalinidad y/o distorsiones de la estructura del MOF. La acetona contiene grupos carbonilo que pueden coordinarse con los átomos de Cu^{2+} y estabilizar la estructura de este Cu-MOF, con la ventaja de que el menor diámetro cinético y la mayor volatilidad de este solvente permiten un acceso más fácil a la forma evacuada $[\text{Cu}(\text{BDC})]$, con sólo un simple secado en estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En general para la síntesis de MOFs uno de los enfoques posibles y por el que transita particularmente el grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo, es el de aplicar métodos sustentables para su obtención, emplear reactivos menos tóxicos y aplicar protocolos de síntesis simples. Una de las formas para lograr esto es tratar de evitar el uso de un solvente tóxico y costoso, normalmente empleado en la síntesis de MOFs, como es la DMF [12, 13, 14], y otra es desarrollar protocolos sintéticos energéticamente más eficientes, que permitan reducir los tiempos de reacción. En este sentido, la síntesis de MOFs asistida por microondas ha demostrado ser una opción útil [15, 16, 17] y por lo tanto se exploró esta metodología, manteniendo constantes todos los demás parámetros de síntesis de Cu-BDC y utilizando acetona como solvente (protocolo 3). Esta síntesis fue realizada por 3h y condujo a la obtención del sólido denominado MWA (**Figura 35c**). Puede observarse que exhibió un patrón de XRD análogo al de la estructura $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$ que fuera reportada por Abdelouhab et al [18]. Se puede notar que dicho patrón (**Figura 35c**) es totalmente diferente al de la versión solvatada (MSD) o desolvatada (MSA) de los Cu-MOFs que fueron descritos anteriormente. Esto puede deberse a que en condiciones solvotérmicas opera una cinética de formación más lenta, conduciendo a estructuras que son termodinámicamente más favorables [19, 20], tales como MSD y MSA. En tanto, utilizando un protocolo asistido por microondas la cinética es más rápida y podría modificar la estructura final obtenida. En otras palabras, partiendo de la misma mezcla de reactivos y utilizando acetona como solvente, se pueden obtener preferentemente fases de $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$ o $[\text{Cu}(\text{BDC})]$ mediante la aplicación de un protocolo de microondas o mediante el uso de un procedimiento solvotérmico convencional, respectivamente. La coexistencia de factores cinéticos y termodinámicos durante el proceso de formación de MOFs ha sido informado en varios casos, como ser para MIL-101-Cr y MIL-53-Cr [19], MIL-100, MIL-110 y MIL-96

[20]. Por lo tanto, las estructuras de las muestras MWA y MSA pueden considerarse como las fases cinética y termodinámicamente más favorables, respectivamente, de la estructura Cu-BDC, pudiendo modularse selectivamente con el enfoque sintético.

Un aspecto por destacar en los sólidos MSA y MWA es la presencia de ligando residual ($2\theta = 17,3^\circ$, $25,1^\circ$ y $27,9^\circ$), lo cual es predecible dada la baja solubilidad del H_2BDC en acetona a temperatura ambiente en comparación con el mismo reactivo en DMF, para el cual se han reportado valores de solubilidad (fracciones molares) entre 0,0283 [21] y 0,0315 [22] a $25^\circ C$. Con la intención de reducir la cantidad de ligando residual en el sólido, se desarrolló el protocolo 4 empleando una mezcla de acetona-metanol como solvente que pueda mejorar la solubilidad del H_2BDC en dicha mezcla de reacción. Se puede observar (**Figura 35d**) que el sólido sintetizado, MWA-M, no exhibió señales XRD detectables del ligando. Además, el patrón de difracción mostró similitudes con las fases $[Cu(BDC)]$ y $[Cu_2(OH)_2(BDC)]$. Es decir, la incorporación de metanol al sistema de reacción no sólo libró del H_2-BDC residual, sino que además promovió la formación de un sólido con características estructurales mixtas (**Figura 35d**). Para poder analizar este aspecto se debe considerar la capacidad de la acetona y el metanol para generar calor a partir de la irradiación con microondas. En el ámbito del calentamiento por microondas, se define un parámetro denominado ángulo de pérdida (δ) que generalmente se expresa como su tangente ($\tan \delta$), el cual permite comparar la capacidad de diferentes solventes para convertir las microondas en energía térmica [23]. En el caso de la acetona y el metanol, dichos parámetros tienen valores de 0,042 y 0,941, respectivamente. Es decir, el metanol interactúa mejor con la radiación de microondas y por lo tanto es de esperar que dé como resultado una velocidad de calentamiento más rápida [23]. Esta característica, implica que la mezcla acetona/metanol debe haber requerido menos potencia de microondas tanto para alcanzar la temperatura final de síntesis como para mantenerla durante el tiempo de tratamiento. Como consecuencia, se presume una desaceleración en la cinética de formación del Cu-BDC dando lugar a una mezcla de las fases $[Cu_2(OH)_2(BDC)]$ y $[Cu(BDC)]$. Esta hipótesis también es consistente con lo observado en el sólido obtenido por tratamiento solvotérmico convencional, en el

que sólo se obtuvo una fase [Cu(BDC)], dada la menor velocidad de cristalización bajo dicha condición experimental.

En este punto de la discusión, se debe resaltar un aspecto importante; Si bien los tereftalatos de cobre (Cu-BDC) han sido bastante estudiados en la literatura y se han informado patrones de difracción como el obtenido para el sólido MWA, se han reportado erróneamente sólidos con diferentes patrones de difracción que a menudo se consideran que son el mismo material, como se resume en la **Tabla 5**. Además, cabe destacar que, si bien los sólidos MSD (forma solvatada) y MSA (forma desolvatada) presentaron patrones de XRD análogos a los Materiales del Instituto Lavoisier (MIL) que Férey et al denominaron MIL-53, los tereftalatos de cobre se diferencian de los MIL-n en que estos últimos se obtienen a partir de cationes trivalentes, como Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} [24, 25, 26, 27]. Por lo tanto, no es apropiado utilizar la terminología MIL-53 para identificar un tereftalato formado a partir de Cu^{2+} .

Tabla 5. Identificación de tereftalatos de cobre encontrados en la literatura.

Identidad estructural asignada	Identidad estructural según XRD reportado	Referencias
MIL-53(Cu)	$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$	[28–30]
Cu(BDC)	$[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})]$	[31–34]
Cu-BDC	$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$	[35, 36]

Los espectros infrarrojo de los sólidos exhibieron perfiles típicos de estructuras tipo Cu-BDC (**Figura 36**), con señales a 1595 y 1390 cm^{-1} debido a los modos $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ y $\nu_{\text{s}}\text{COO}$, respectivamente [31, 37, 38]. Estos picos se desplazaron notablemente con respecto a los mismos modos encontrados en H_2BDC (1679 y 1281 cm^{-1}), lo que demuestra la formación de tereftalatos [32, 36, 38]. Esto también lo confirma la presencia de la banda a 565 cm^{-1} asociada con el modo vibratorio $\nu_{\text{Cu-O}}$ [28, 38, 39], la cual se observó en los espectros de todos los sólidos sintetizados. Las señales a 1505 , 1019 y 830 cm^{-1} se deben a vibraciones del grupo fenilo del ion

bendonedicarboxilato (BDC^{2-}) [31, 36, 37]. Además, cada uno de los Cu-BDC mostró señales únicas inherentes a sus cualidades estructurales. En este sentido, MSD exhibió picos en 2954 , 1666 , 1103 y 675 cm^{-1} debido a los modos $\nu\text{C-H}$, $\nu\text{C=O}$, $\rho\text{r1C-N}$ y $\nu\text{O=CN}$, respectivamente, del DMF ocluido [40]. Además, los espectros MWA y MWA-M exhibieron una banda nítida a 3609 cm^{-1} debido a los grupos OH libres [41, 42], en línea con la estructura de hidroxitereftalato $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$ (MWA) y $[\text{Cu}(\text{BDC})]/[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$ (MWA-M).

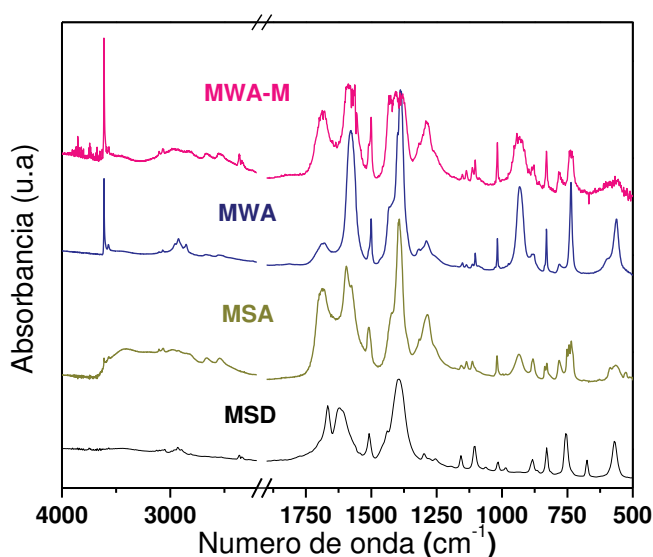


Figura 36. Espectros FTIR de Cu-BDCs: MSD, MSA, MWA, MWA-M y del ligando H_2BDC .

Las diferentes características estructurales de los Cu-MOFs sintetizados también se reflejaron en su morfología y tamaño de partícula. El sólido MSD se presentó como microcristales con morfología tipo cúbica, similar a la reportada para $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ obtenida solvotérmicamente [31, 32]. Dichos cristales estuvieron conformados por la superposición de láminas bidimensionales con tamaños promedio (largo, ancho, espesor) de $5,2\text{ }\mu\text{m} \times 3,5\text{ }\mu\text{m} \times 2,4\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente (**Figura 37a**). Por su parte, las partículas de MSA exhibieron un menor tamaño, con dos tipos de morfologías: láminas 2D algo más dispersas que el caso anterior ($0,7\text{ }\mu\text{m} \times 0,5\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ nm}$) y estructuras globulares ($1\text{ }\mu\text{m}$) compatibles con restos de H_2BDC , en línea con lo determinado por XRD (**Figura 35 b** y **Figura 36**). Por otro lado, la muestra MWA

presentó microcristales en forma de varillas de $\sim 1,5 \mu\text{m}$ de largo y $\sim 0,3 \mu\text{m}$ de espesor (**Figura 37c**). Finalmente, las partículas de la muestra MWA-M mostraron una apariencia morfológica similar a las de MSA, con láminas nanométricas 2D ($2,1 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}$ de espesor), pero en este caso mucho más dispersas (**Figura 37d**) y con una proporción mucho menor de residuos de H_2BDC . Las morfologías observadas en los diferentes Cu-MOFs son consistentes con sus estructuras, ya que en MSD las láminas 2D tendieron a apilarse debido a interacciones entre las moléculas de DMF de las capas adyacentes (**Figura 38a**). Se ha observado un comportamiento análogo para estructuras polimórficas homólogas basadas en zinc, como $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})]$ [4] y $\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [6]. Mientras tanto, MSA al ser una versión desolvatada y no tener moléculas coordinadas a los átomos de Cu^{2+} que promuevan dicha interacción (**Figura 38b**), apareció en forma de láminas más dispersas. Por otro lado, la diferencia morfológica de MWA con respecto a MSD y MSA puede explicarse por la diferente disposición de la estructura en este Cu-BDC, que fue promovida por la cinética de formación más rápida lograda por el calentamiento por microondas (**Figura 38c**). El sólido MWA-M se conformó por láminas 2D mucho más dispersas, debido a que la incorporación de metanol al medio de síntesis ralentizó la cinética de formación, llevando a cristales que se conformaron con una morfología similar a la de MSA. La **Figura 38** resume el panorama de las diferentes estructuras obtenidas.

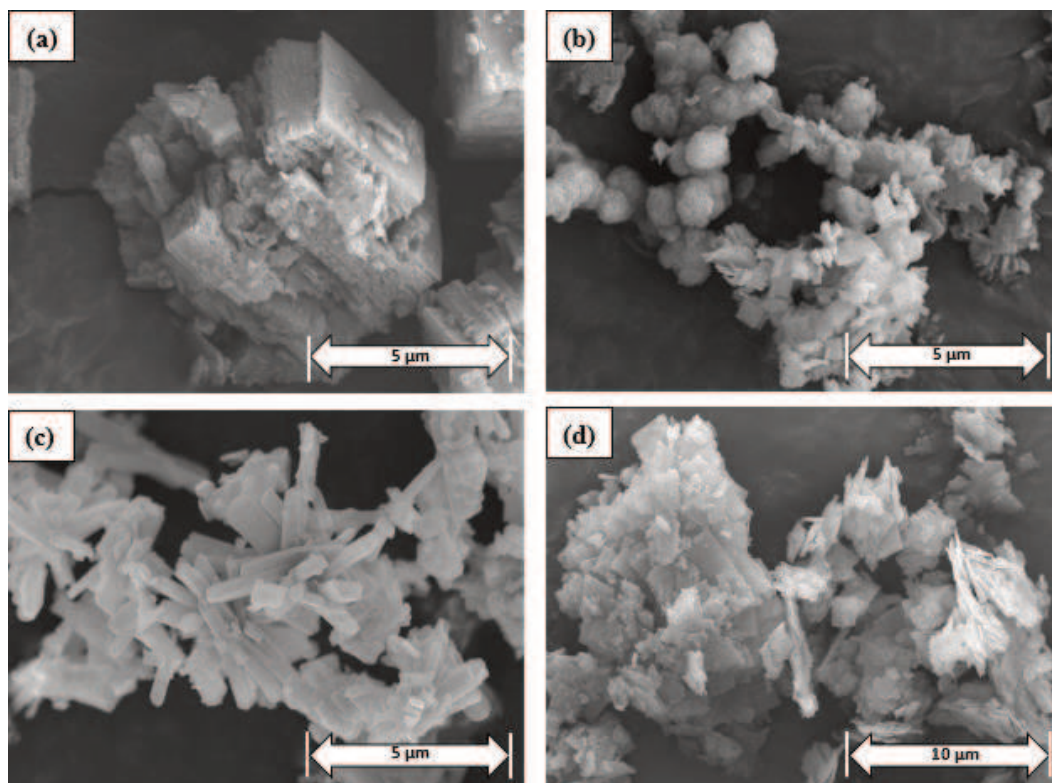


Figura 37. Imágenes SEM de Cu BDCs; (a) MSD, (b) MSA, (c) MWA, d) MWA-M.

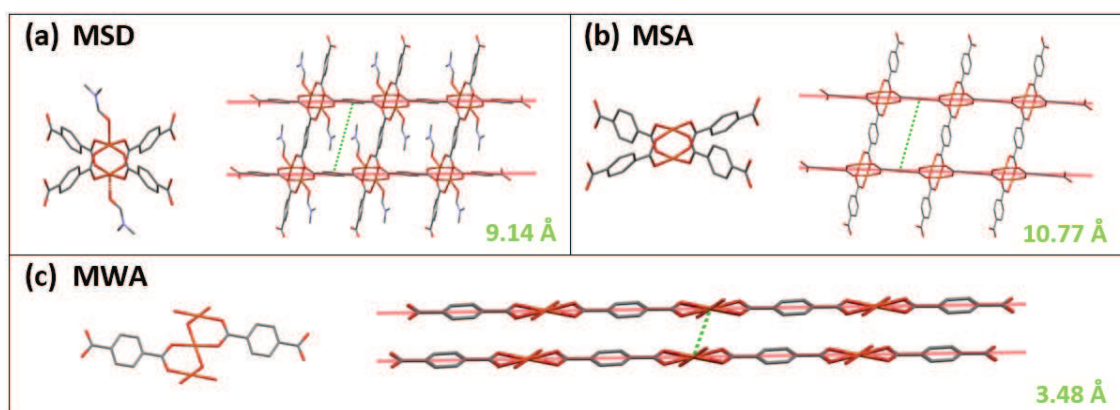


Figura 38. Proyección de las capas de tereftalato de cobre sobre las estructuras del Cu-BDC sintetizado: (a) MSD, (b) MSA, (c) MWA. Las estructuras se obtuvieron mediante simulación a partir de los datos cristalográficos informados utilizando el software Mercury 2020.3.0.

4.2. Evolución de las estructuras Cu-BDC con la temperatura y tiempo.

4.2.1. Evolución estructural con la temperatura

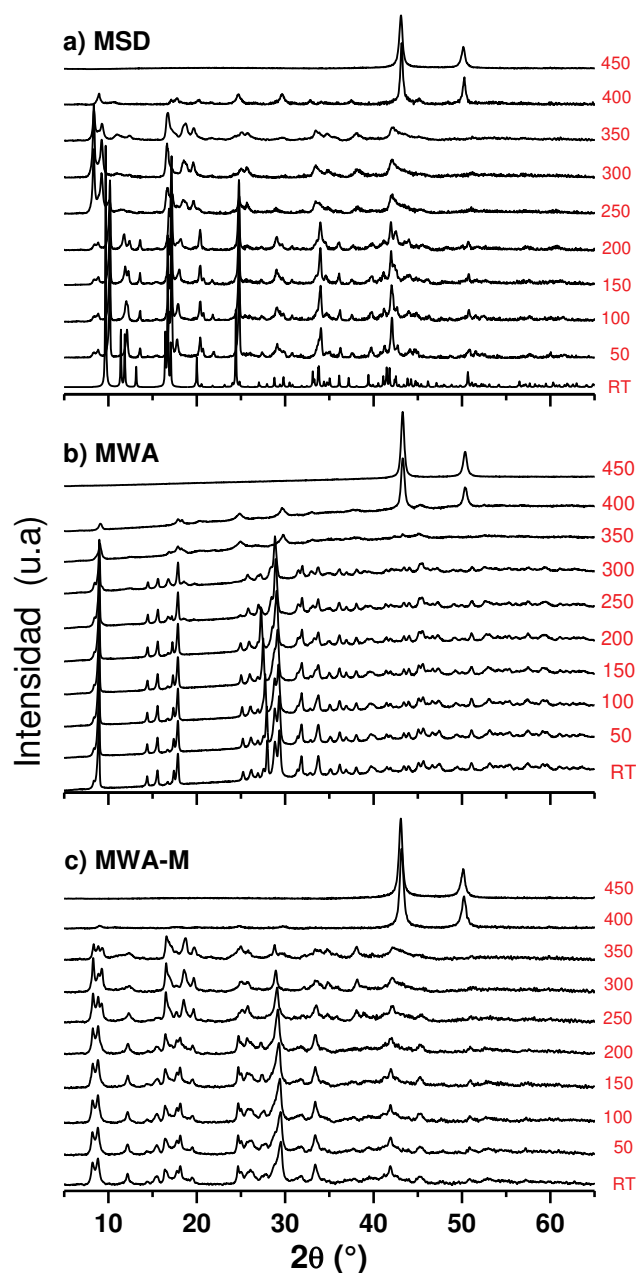


Figura 39. Patrones T-XRD de Cu-BDCs: (a) MSD, (b) MWA, (c) MWA-M.

La evolución térmica de las diferentes estructuras de Cu-BDC fue monitoreada mediante T-XRD (**Figura 39**). Se puede observar en el patrón XRD que la muestra MSD se comenzó a transformar a temperaturas bajas (50 °C), apreciándose un “split” de la señal de 12,0° en dos señales a 11,8° y 12,4° (**Figura 39a**), mientras que cuando se

alcanzó los 250 °C ambas prácticamente desaparecieron. En paralelo, surgieron dos señales a 8,3° y 9,2°, en línea con un proceso de expansión de la red de este MOF que se produce tras la eliminación de la DMF y que fue llamado efecto “breathing” [1]. Posteriormente, dicha estructura MSD desolvatada continuó evolucionando hasta los 450 °C en donde inició el colapso térmico del MOF (**Figura 39**). Finalmente, emergieron intensas señales de una fase de cobre metálico con señales a $2\theta = 43,0^\circ$, $50,1^\circ$ y $73,6^\circ$ (JCPDS-ICDD 3-1005).

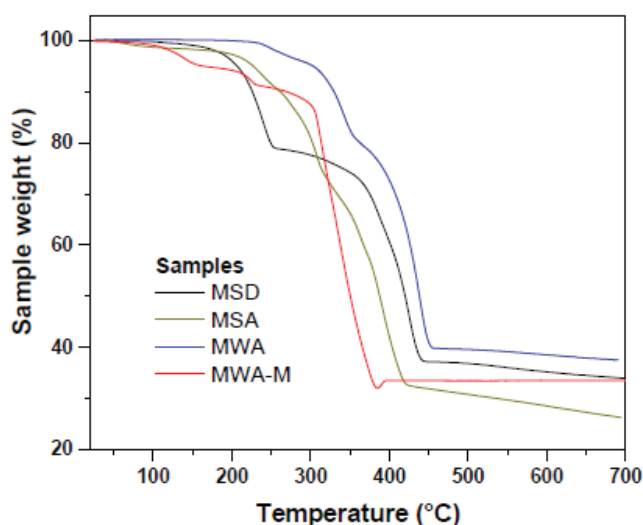


Figura 40. Curvas TGA de los Cu-BDCs sintetizados: MSD, MSA, MWA y MWA-M.

Por otro lado, el monitoreo del sólido MWA (**Figura 39b**) no mostró ninguna evolución estructural con la temperatura y solo se observó el inicio del colapso del MOF alrededor de los 350 °C, en buena concordancia con los perfiles de TGA (**Figura 40**), antes de finalmente transformarse en una fase de cobre metálico. Por lo tanto, el sólido MWA se trata de un tereftalato de cobre con una estructura rígida, sin efecto “breathing”. Es importante resaltar que el patrón XRD de este sólido es análogo al del Zn-MOF que fue reportado por Huang et al. [42], al que llamaron MOCP-H. Dicha estructura cuenta con OH terminales fuertemente unidos al MOF, que también fue observado por FTIR en el sólido MWA, como se mostró anteriormente. Huang et al señalaron que la estructura MOCP-H está estrechamente relacionada con el llamado MOCP-L (un MOF-5 de baja cristalinidad que fuera obtenido a temperatura ambiente [43]), ya que MOCP-H se puede transformar en MOCP-L cuando se calienta por

encima de los 300 °C. De manera similar a lo observado en nuestro estudio, dichos autores encontraron que MOCP-L, en contacto con la humedad del ambiente, se transforma irreversiblemente en MOCP-H', que no puede volver al formato anterior después del tratamiento térmico. Finalmente, cabe señalar que el comportamiento estructural con temperatura del sólido MWA-M demostró ser similar al de la muestra MWA, siendo una estructura rígida que no es modificada por el tratamiento térmico (**Figura 39c**).

4.2.2. Evolución estructural con exposición a condiciones ambientales

Un aspecto crucial de estos Cu-BDC cuando se utilizan en aplicaciones electrocatalíticas de base acuosa es su estabilidad estructural cuando se exponen a la humedad y condiciones ambientales. Por lo tanto, los Cu-MOFs sintetizados se analizaron después de haber sido conservados en viales durante largos períodos (12 a 24 meses) tras su síntesis. Como se muestra en la **Figura 41**, la forma de los Cu-BDC desolvatados (MSA y MWA-M) evolucionó hacia un hidroxitereftalato de cobre (MWA), mientras que la forma de MSD solvatada conservó su estructura. Este hecho demuestra la alta sensibilidad de las versiones desolvatadas de este tipo Cu-BDC a las condiciones ambientales, lo que podría tener un efecto negativo en aplicaciones que impliquen contacto con agua. Después de comparar las cualidades fisicoquímicas de todos los Cu-BDC sintetizados, se seleccionó el material MWA-M para los siguientes estudios. Dicha selección se basa en que MWA-M fue una fase térmicamente robusta y estable en condiciones ambientales, que se obtuvo en forma pura mediante un tratamiento corto (3 h) con una sustitución total de la DMF por acetona más una pequeña proporción de metanol. Además, dicho Cu-BDC cristalizó con una disposición morfológica de láminas manométricas mucho más aisladas que las que formaron las estructuras [Cu(BDC)(DMF)] convencionales. Dicha situación, sugiere la posibilidad de efectuar una disgregación del material, como se analiza a continuación.

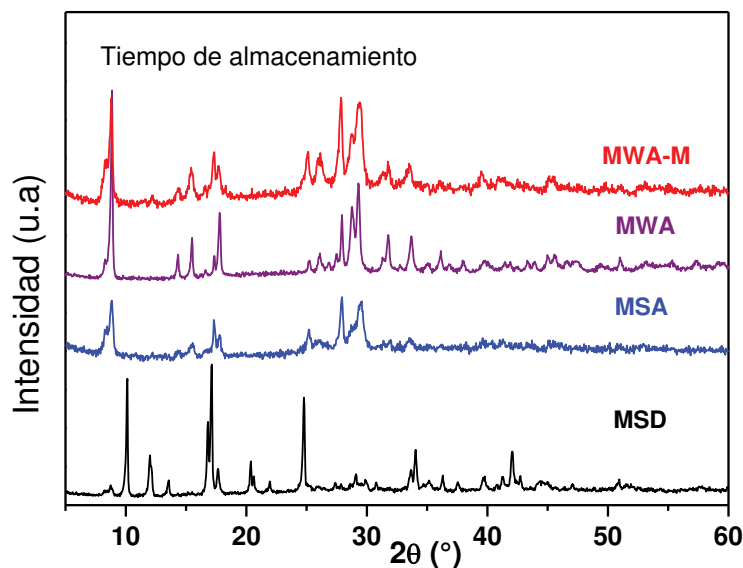


Figura 41. Patrones de XRD de Cu-BDC sintetizados tras un largo tiempo de almacenamiento.

4.2.3. Cu-BDC desagregado a partir del material MWA-M

Con el fin de intentar generar una versión con partículas más dispersa de MWA-M, este sólido fue sometido a un tratamiento en baño ultrasónico con agua a 60 °C por periodos de 2 h a 6 h. En la **Figura 42a** se puede observar que los cristales de MWA-M se presentaron como láminas relativamente dispersas de 1 a 5 μm de tamaño y espesores de ~ 50 nm. También, se puede observar que estas láminas estuvieron formadas por un conjunto de estructuras nanométricas (recuadro en la **Figura 42a**). Cuando dicho sólido fue tratado por 2 h con ultrasonido se evidenció un proceso simultáneo de exfoliación y ruptura de las láminas, generándose un material conformado por fragmentos nanométricos que se agregaron entre sí posteriormente, tras el proceso de secado (**Figura 42b**). Al extender el tiempo de ultrasonido hasta 6 h el material continuó disgregándose, dando lugar a un sólido formado por nanoestructuras altamente dispersas de aproximadamente 50 nm, similares a las unidades constitutivas de las nanoláminas originales como se aprecia en el detalle de la **Figura 42c**. Las cualidades fisicoquímicas de estos Cu-BDC disgregados los tornan muy atractivos para aplicaciones electroquímicas, por lo que a continuación se analizaron en detalle sus respuestas electroquímicas y electrocatalíticas en la ORR.

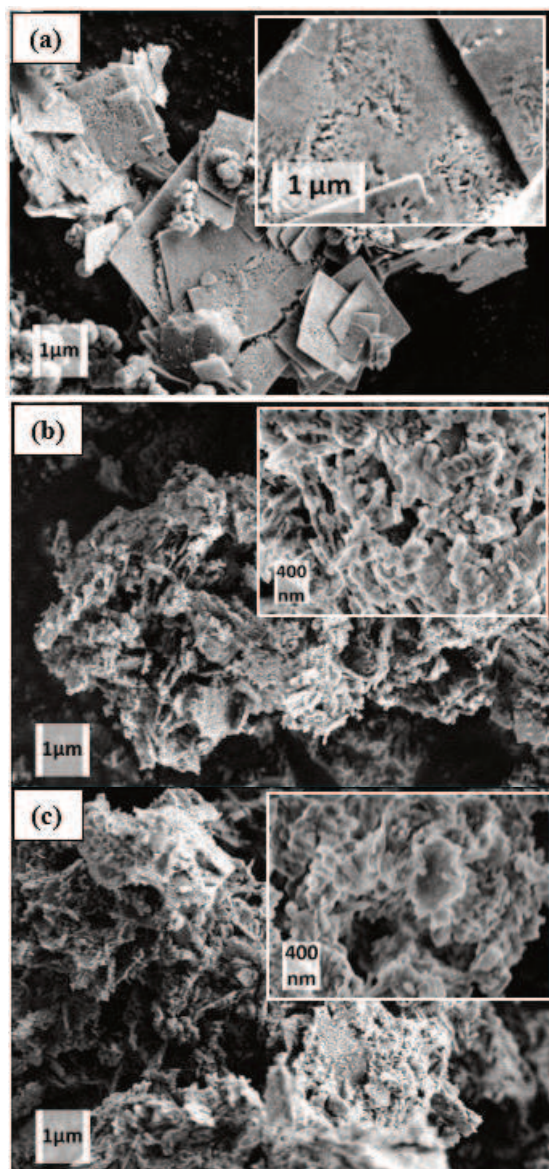


Figura 42. Imágenes FE-SEM de sólidos MWA-M: (a) MWA-M, (b) MWA-M tras 2 h de tratamiento con ultrasonido, (c) MWA-M tras 6 h de tratamiento con ultrasonido.

4.2.4. Comportamiento electroquímico de Cu-BDC

Los procesos redox y de transferencia de electrones que ocurren en los centros de cobre en la superficie, como las propiedades de transporte de carga dentro de los Cu-MOFs se analizaron mediante voltamperometría cíclica. Se adquirieron voltamogramas cíclicos (CV) en cristales de Cu-MOFs soportados en EDRs de GC en una solución neutra tamponada (PBS, pH = 7) saturada con gas inerte (N_2). Los CV típicos medidos en los diferentes MOFs sintetizados se muestran en la **Figura 43**.

Pudo observarse que los perfiles fueron estables y repetitivos, demostrando respuestas similares a las de otros MOFs basados en cobre como HKUST-1 y Cu-MOF-74 [2] mostradas en el **Capítulo 3**.

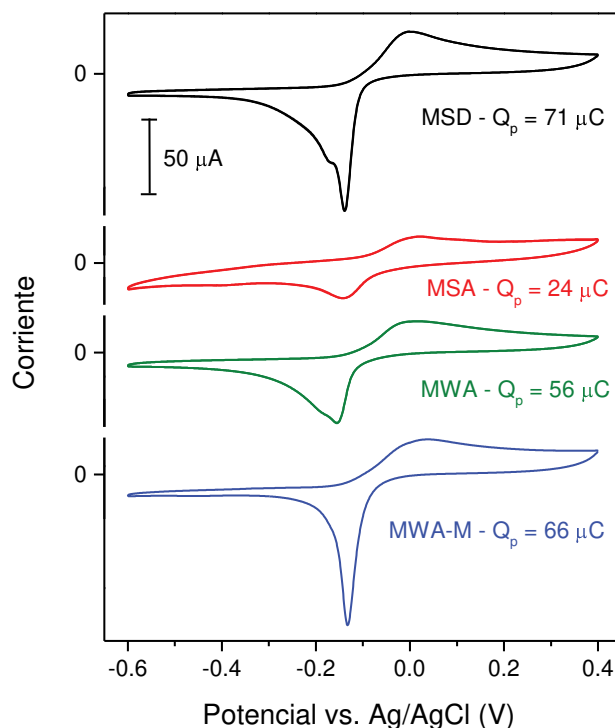


Figura 43. CV de los diferentes Cu-MOF sintetizados, soportados como películas en EDRs de GC, en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N_2 . Velocidad de barrido: $0,1 \text{ V s}^{-1}$

En todos los casos los CVs fueron estables y mostraron un aumento de la corriente durante el barrido anódico, debido a la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} en potenciales superiores a $-0,1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl. Dicha corriente de oxidación pasó por un máximo, disminuyó ligeramente y tendió a estabilizarse en un valor casi constante. Al cambiar la dirección del barrido de potencial hacia valores negativos, los CVs mostraron un pico catódico muy pronunciado a potenciales entre $-0,05$ y $-0,25 \text{ V}$ vs a Ag/AgCl, que es causado por la reducción del Cu^{2+} formado electroquímicamente a Cu^+ . Como primera observación, estos CVs revelan la capacidad redox inherente a los centros de cobre y muestran que la estructura de las películas conformadas con Cu-MOFs garantizan una conexión adecuada de dichos sitios, permitiendo una transferencia de

electrones reversible entre ellos sin una modificación apreciable de la estructura del MOF.

La carga de reducción involucrada en el pico (Q_p) se puede estimar a partir de la integración de la corriente de la señal catódica (previa sustracción de la corriente capacitiva). Suponiendo que toda la carga voltamétrica está relacionada con el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Q_p se relaciona con el número de moles de centros de cobre ($n_{\text{Cu}} = Q_p/F$, donde F es la constante de Faraday) que participaron en dicho proceso redox. Estos valores se indican junto con los respectivos CVs en la **Figura 43**. Como se puede observar, los materiales MSA y MWA mostraron valores de Q_p más pequeños, lo que indica una menor cantidad de centros de cobre electroquímicamente activos en éstos, en comparación con los respectivos en MSD y MWA-M. Los primeros (sintetizados en acetona), contenían cantidades significativas de BDC sin reaccionar, lo que probablemente bloquea parcialmente la conexión de una fracción de material, impidiendo un contacto eficiente entre partículas y dificultando el acceso del electrolito a toda la superficie del cristal.

Los perfiles voltamétricos obtenidos durante el barrido anódico revelan que la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} es un proceso que ocurre no sólo en los sitios superficiales de cobre que están en contacto directo con el electrolito (CuS), sino que también se extiende hacia el interior de la estructura de los cristales del MOF en las películas, con una lenta velocidad de transporte de carga. Este comportamiento, que también se observó en otros Cu-MOFs [2], probablemente implica un mecanismo complejo de transferencia de carga. Por el contrario, el proceso inverso (reducción de Cu^{2+}) es rápido y se manifiesta como un pico catódico relativamente agudo. Por ende, tanto la meseta anódica de $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ como el respectivo pico de reducción contienen contribuciones superficiales y volumétricas provenientes de los procesos redox de sitios CuS y de sitios de cobre internos de los cristales del MOF o volumétricos (CuV). En particular, en algunos CVs (como los de MSD y MWA), el pico de reducción parece ser en realidad una convolución de dos o más picos, que probablemente revela la existencia de varios centros de cobre con diferentes entornos de coordinación. Las diferencias electroquímicas observadas entre cada Cu-MOF sintetizado reflejan sus características singulares, ya que éstos exhibieron diferentes variantes estructurales

y tamaños de partículas, que a su vez fueron definidos por las condiciones sintéticas, como el solvente o el método de calentamiento (solvotérmico o microondas).

En general, la mayor disponibilidad de centros de cobre se alcanzó con la muestra MWA-M. Por lo tanto, se seleccionó este material para continuar investigando su estabilidad electroquímica en el tiempo. Para ello, se aplicaron ciclos prolongados de potencial (hasta 500 ciclos) a los electrodos MWA-M y se compararon los CVs y las morfologías resultantes (inspeccionadas por SEM en películas completamente lavadas y secas), como se muestra en la **Figura 44**. Solamente se comprobó una ligera disminución de los valores de Q_p al realizar los primeros ciclos, pero luego no se detectaron cambios significativos. Esto indica que la mayor parte del material que estuvo conectado inicialmente permaneció inalterado en el electrodo. Además, las imágenes SEM de las películas antes y después de su uso sólo mostraron cambios menores debido al hinchamiento de la película a base de Nafion tras la hidratación y a la erosión causada por el electrolito durante la rotación.

Como se mostró, MWA-M estuvo conformado por láminas nanoestructuradas bidimensionales parcialmente apiladas, verificándose además la ausencia del ligando H_2 -BDC. Además, fue posible exfoliar y romper estas láminas mediante sonicación, como se describió en la **Sección 4.3.3**. Para visualizar el efecto de este tratamiento en el comportamiento electroquímico se midieron los CVs de MWA-M sin tratamientos de sonicación y tras ser sonificado por diferentes períodos (2h y 6h), cuyos resultados se muestran en la **Figura 45**. Comparando los CVs de MWA-M con y sin tratamiento fue posible verificar un aumento de los valores de Q_p (es decir, de la cantidad de cobre oxidado) con la sonicación, cuyos valores se indican al lado de cada CV en la **Figura 45**. Como el potencial anódico fue el mismo en todos estos CV, dicho aumento de corriente seguramente fue causado por una mayor cantidad de centros de CuS, debido a una superficie geométrica expuesta mucho mayor de los cristales del MOF, inducida por la sonicación (que fue verificada previamente por SEM). Las cargas máximas calculadas conducen a valores de nCu de $6,8 \times 10^{-10}$ (MWA-M sin tratamiento), $8,5 \times 10^{-10}$ (MWA-M sonificado 2h) y $10,3 \times 10^{-10}$ (MWA-M sonificado 6h) moles. Como las películas depositadas en los electrodos contuvieron aproximadamente 6 μg de MOF, estos valores conducen a aproximadamente $1,1 \times$

10^{-4} , $1,5 \times 10^{-4}$ y $1,7 \times 10^{-4}$ moles de Cu por gramo de MOF. Teniendo en cuenta el hecho de que, según el análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra MWA-M, el contenido de cobre fue aproximadamente 33% en peso, es decir, $\sim 5 \times 10^{-3}$ moles de Cu por gramo, está claro que las fracciones de cobre involucradas en estos procesos redox (en las escalas de tiempo de los CVs) fueron sólo de alrededor del 2% al 4%.

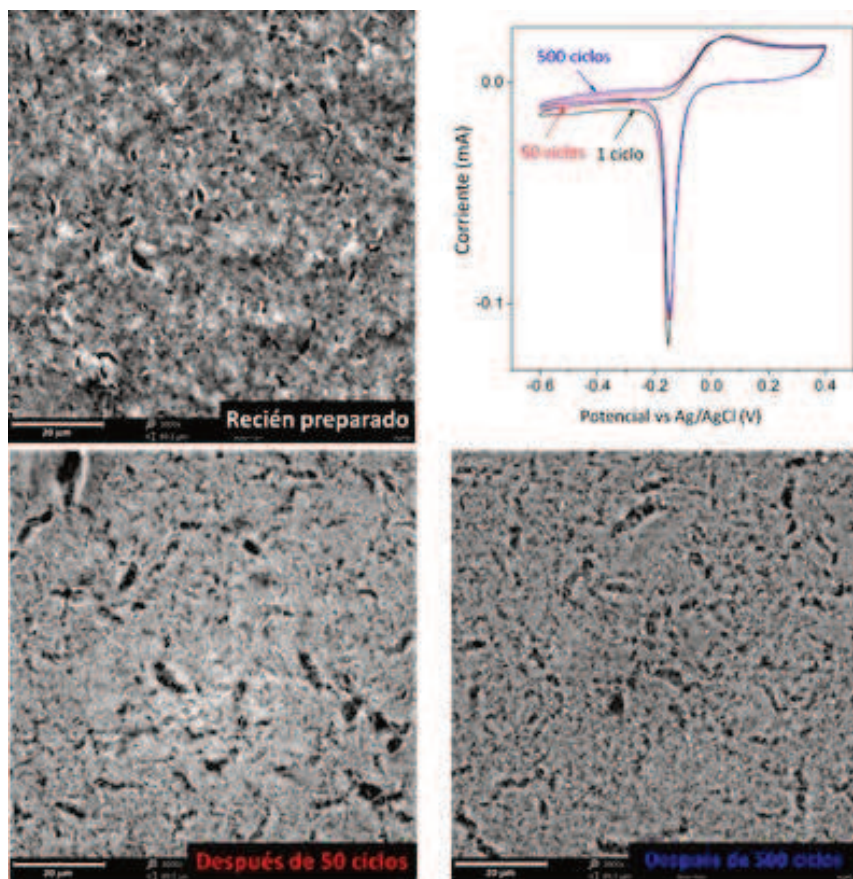


Figura 44. CVs e imágenes SEM de una película MWA-M/Nafion® depositada sobre GC antes y después de un ciclado de potencial prolongado, en una solución tampón de fosfato 0,2 M (pH = 7) saturada con N₂ (velocidad de barrido: 0,1 V s⁻¹).

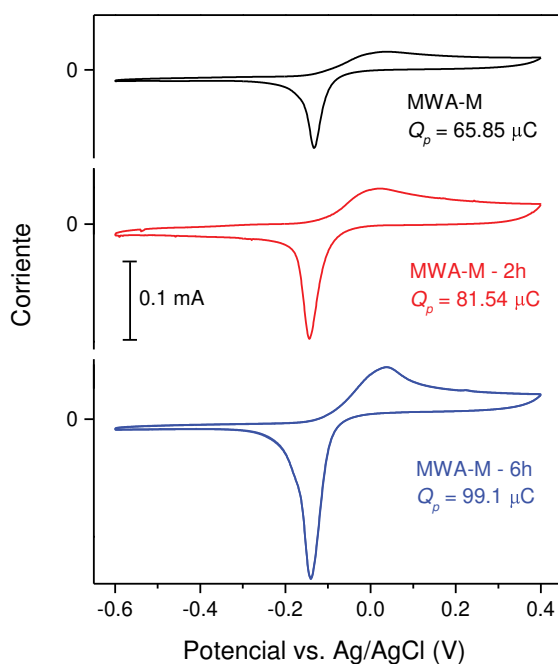


Figura 45. CVs de MWA-M sin tratamiento y de MWA-M sonicados por 2 h y 6 h, depositados sobre EDRs de GC. Las cargas integradas de los picos catódicos (Q_p) calculadas a partir de cada CV se indican en los gráficos. Velocidad de barrido: $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Electrolito: solución tampón fosfato $0,2 \text{ M}$ ($\text{pH} = 7$) saturada con N_2 .

El límite de potencial anódico es un parámetro experimental que debería permitir aumentar la cantidad de sitios CuV oxidados. El efecto de este parámetro se muestra en los CVs de la **Figura 46a**. Los límites de potencial más altos en los CVs inducen valores de Q_p más grandes, derivados de un aumento de los centros internos oxidados (CuV). Notablemente, en los electrodos MWA-M sonicados, dicha dependencia aumentó proporcionalmente al tiempo de sonicación en un valor constante e independiente del potencial anódico (**Figura 46b**), por lo que es probable que dicho desplazamiento sea causado solo por el aumento del área activa y por lo tanto de los sitios de CuS, en estas muestras de Cu-MOFs.

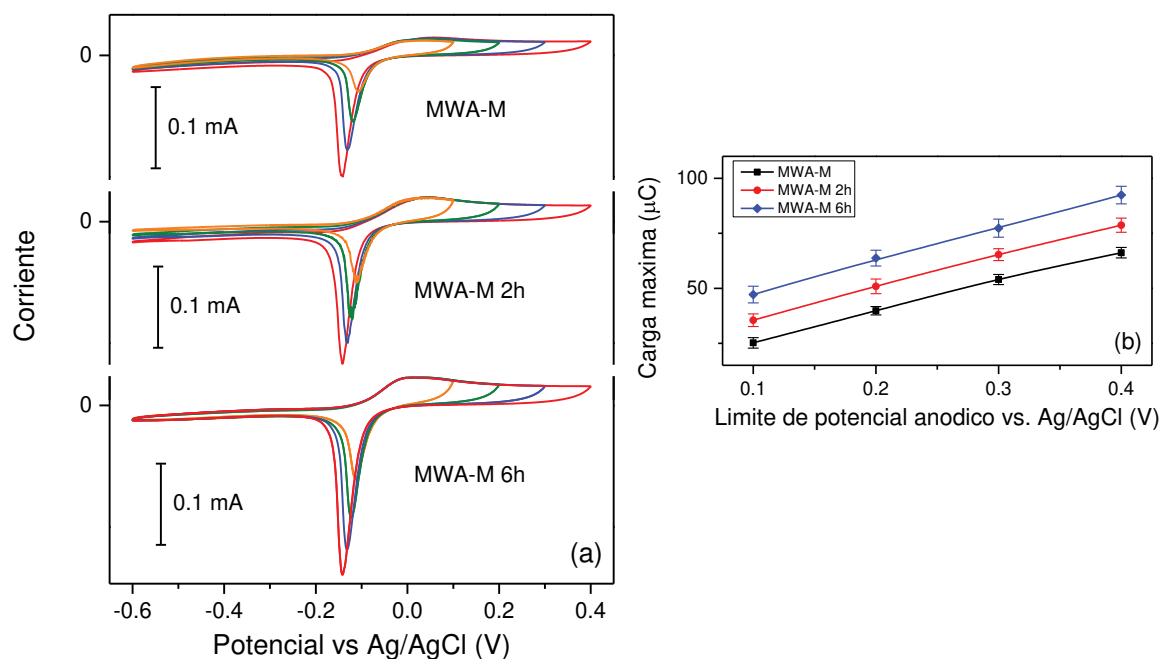


Figura 46. Efecto del límite de potencial anódico en los CVs de los electrodos GC/MWA-M (a) y en la carga del pico voltamétrico resultante (b). Velocidad de barrido: $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Electrolito: solución tampón fosfato $0,2 \text{ M}$ ($\text{pH} = 7$) saturada con N_2 .

Después de verificar una conexión eficiente y respuesta redox estable de los centros de cobre en MWA-M en solución neutra de PBS, se evaluó su actividad electrocatalítica en la ORR mediante voltamperometría cíclica en medio neutro saturado con O_2 . En primer lugar, se realizó una comparación de los CVs de los electrodos GC/MWA-M en ausencia y presencia de O_2 para visualizar directamente la capacidad del material para electrorreducir el oxígeno disuelto. En la **Figura 47a** se muestra un CV estable típico que ejemplifica las respuestas del electrodo MWA-M. El pico de reducción $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ que se detectó entre $-0,05$ y $-0,25 \text{ V}$ en una solución saturada de N_2 también estuvo presente en una solución saturada de O_2 , sin cambios apreciables. Esta es una marcada diferencia entre el comportamiento electrocatalítico en la ORR de este material con el de otros Cu-MOFs microporosos como el Cu-MOF-74, donde la ORR al operar en los sitios activos ubicados en las paredes internas de los nanoporos, causó un corrimiento bien marcado de los

potenciales de los picos voltamétricos $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (como se muestra en el Capítulo 3) [2].

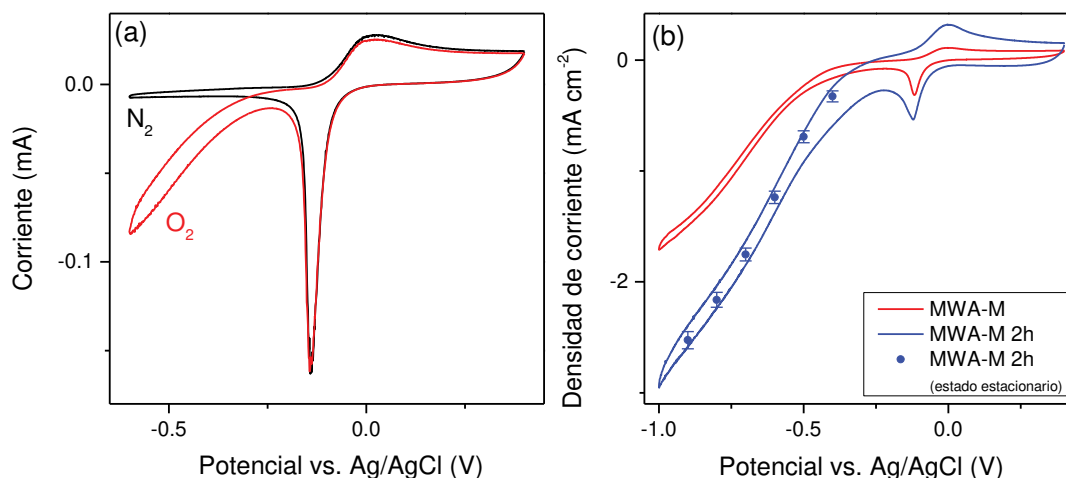


Figura 47. (a) CV ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$) de MWA-M soportado en un EDR de GC ($\omega = 400 \text{ rpm}$) en electrolito saturado con N_2 (línea negra) y con O_2 (línea roja). (b) CVs lentos ($v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$) y corrientes (símbolos) de estado estacionario para la ORR de MWA-M sin tratamiento y de MWA-M sonicado por 2 h, soportados en un EDR de GC ($\omega = 1600 \text{ rpm}$) en electrolito saturado con O_2 . Electrolito: solución tampón fosfato 0,2 M (pH = 7). Área geométrica del EDR: $0,071 \text{ cm}^2$.

Además, las corrientes para la ORR sólo fueron claramente evidentes a potenciales inferiores a $-0,3 \text{ V}$, es decir, más catódicas que el proceso $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Esto indica que, si bien es obvio que la ORR efectivamente ocurre en MWA-M, su mecanismo no implica una interacción directa entre el O_2 disuelto y los centros de cobre, como parece suceder en los MOFs microporosos [2]. En otras palabras, en este caso la ORR no está mediada por el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y sólo procede en la superficie externa del Cu-BDC expuesta al electrolito. Por otra parte, para obtener la curva de polarización completa para la ORR es posible extender el potencial catódico, aunque esto sólo puede hacerse hasta -1 V , ya que por debajo de estos valores catódicos el material puede electro-reducirse. Por lo tanto, la **Figura 47b** muestra CVs de la ORR con densidades de corriente (calculadas respecto al área geométrica del electrodo) medidas en MWA-M (con y sin sonicación) soportados en EDRs de GC sobre un

intervalo de potencial extendido hacia valores catódicos, a una velocidad de rotación relativamente alta (1600 rpm). Los CVs medidos en muestras sonicadas mostraron corrientes más altas para la ORR durante todo el intervalo de potencial analizado. Debe tenerse en cuenta que la densidad de corriente para la ORR debería alcanzar un valor limitado por el transporte de masa (j_L), que en un EDR liso de este tamaño depende de la velocidad de rotación según $j_L = B\omega^{1/2}$, donde $B \cong 0,44 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{1/2} \text{ rad}^{-1/2}$ [44], por lo cual en este caso debería tener valores del orden de $5,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Como se puede observar en la **Figura 47b**, las densidades de corriente para la ORR medidas en los EDRs de GC/MWA-M fueron menores que los valores máximos esperados para un EDR liso, lo que indica que la reacción estuvo operando en condiciones mixtas (difusionales y cinéticas) sobre este rango de potenciales.

Resulta de interés tener una idea del área real electroactiva donde ocurre la ORR, para analizar el efecto de la sonicación en la misma. Se comprobó que en realidad no es factible realizar un cálculo preciso de este parámetro a través de los valores de Q_p medidos, ya que dichos valores reciben contribuciones de sitios de cobre superficial y volumétrico. Sin embargo, sí es posible realizar una estimación aproximada utilizando la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}) medida a partir de las corrientes capacitivas voltamétricas [45], registradas sobre un intervalo de potenciales inferiores a $-0,3 \text{ V}$ en electrolito sin O_2 , como se muestra en las **Figuras 48 a y b**. Luego, asumiendo un valor de capacitancia específica del orden del que usualmente se adopta para los bordes de grano del grafito ($\sim 60 \mu\text{Fcm}^{-2}$ [46]), se calcularon áreas electroactivas de $0,232 \pm 0,015 \text{ cm}^2$ y $0,458 \pm 0,013 \text{ cm}^2$ para MWA-M sin tratamiento y MWA-M sonicado 2h, respectivamente. Así, dicho aumento del área electroactiva específica explica las mayores corrientes para la ORR verificadas en el electrodo con el MOF dispersado por sonicación. Además, la estabilidad a lo largo del tiempo de las corrientes para la ORR fue evaluada mediante la aplicación de escalones de potencial amperométricos de corriente-tiempo durante 5 minutos, a diferentes potenciales. Dichas curvas, de las que algunas se muestran en la **Figura 49**, indican un rendimiento muy estable de MWA-M para la electroreducción del

oxígeno, manteniendo corrientes constantes en estado estacionario (indicadas en la **Figura 48b**) durante largos períodos.

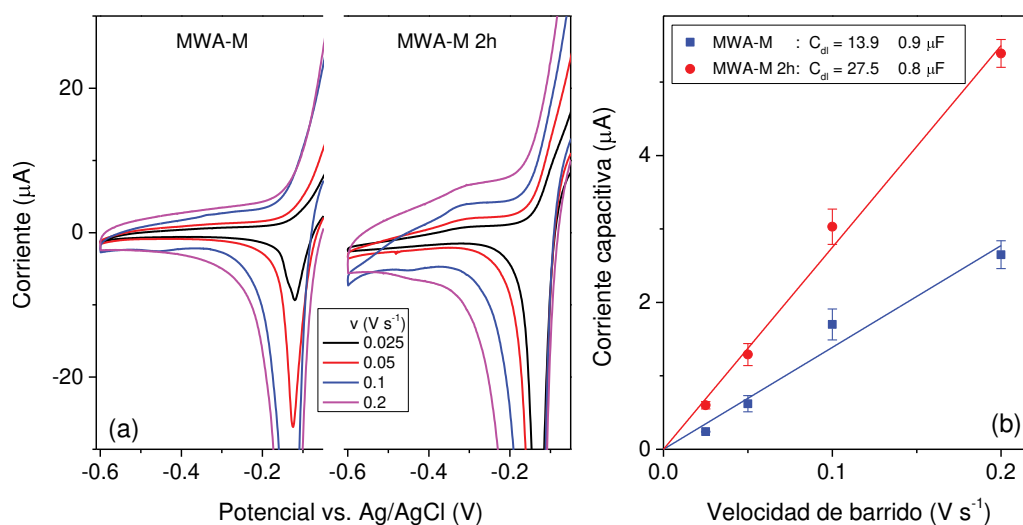


Figura 48. (a) CVs medidos a diferentes velocidades de barrido en MWA-M sin tratamiento y en MWA-M sonificado por 2h, soportados en EDRs de GC, en solución tampón de fosfato 0.2 M (pH = 7) saturada con N₂. (b) Corrientes capacitivas medidas desde los CVs a -0,35 V vs. Ag/AgCl en función de la velocidad de barrido. Las líneas son ajustes lineales cuyas pendientes permiten acceder a los valores de C_{dl} indicadas en el gráfico.

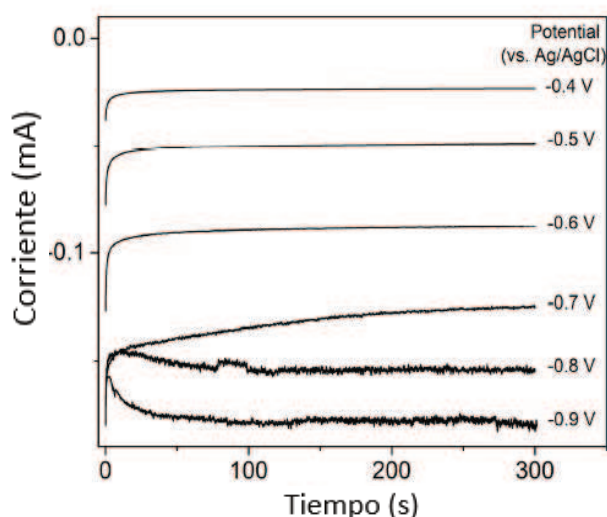


Figura 49. Curvas cronoamperométricas de corriente-tiempo medidas a diferentes potenciales en una película MWAM/Nafion® soportada en un EDR de GC, en solución tampón de fosfato 0,2 M (pH = 7) saturada con O₂ (velocidad de rotación: 1600 rpm).

Es interesante contrastar el rendimiento de este material como electrocatalizador para la ORR en medios neutros con el de otros MOFs basados en cobre altamente porosos (microporosos) que han sido estudiados en esta Tesis (**Capítulo 3**) o reportados recientemente, como por ejemplo HKUST-1 [47] y Cu-MOF-74 [2]. En ese sentido, si bien dichos MOFs son capaces de electro-reducir el oxígeno a potenciales menos catódicos (o sobrepotenciales menores), las densidades de corriente alcanzadas en los electrodos de MWA-M sonicado (cerca de $2\text{--}3\text{ mA cm}^{-2}$) fueron muy estables y en general alrededor de tres veces más grandes que las alcanzadas por los MOFs microporosos. Probablemente esto se deba a la morfología más abierta de las nanoláminas de CuBDC sonicadas, lo cual favorece el acceso del oxígeno disuelto a los centros activos de cobre. Los sobrepotenciales necesarios para alcanzar estas altas densidades de corriente fueron más catódicos que $-0,9\text{ V}$ (estimados considerando que el potencial reversible del electrodo de oxígeno en medio neutro es $0,59\text{ V vs. Ag/AgCl}$). Aunque estos valores son mayores que los verificados en Pt y en electrodos basados en enzimas [44], que son los mejores catalizadores para la ORR hasta la fecha, todavía se pueden explorar varias estrategias para seguir disminuyendo esta diferencia en el Cu-BDC sintetizado en esta Tesis, como por ejemplo incrementando la dispersión y/o tamaño de las nanoláminas de MWA-M.

4.3. Conclusiones Parciales

Los MOFs de tipo tereftalato de cobre que fueron sintetizados demostraron ser materiales capaces de funcionar eficientemente como electrocatalizadores gracias a la buena capacidad de transporte de carga a los sitios activos de cobre. Se demostró que la respuesta electroquímica de este tipo de tereftalatos tiene una fuerte dependencia con sus características estructurales, las cuales pueden regularse mediante un enfoque de ingeniería estructural aplicando modificaciones a los protocolos sintéticos. Las variantes más prometedoras de Cu-BDC fueron aquellas obtenidas aplicando un método asistido por microondas y empleando una mezcla de acetona y metanol como solventes, con lo que se reduce el exceso de ligando sin reaccionar que permanece tras la síntesis (y que provoca una disminución en la conectividad de los sitios de cobre) y se mejora la disposición morfológica de los

cristales. Empleando este método de síntesis el Cu-MOF crece como láminas apiladas de espesor nanométrico, la cual es una morfología muy intrigante para su uso potencial como electrocatalizador. Si bien la estructura del MOF carece de la nanoporosidad típica de otros MOFs, su superficie geométrica se puede incrementar significativamente mediante dispersión mecánica, como se llevó a cabo en este estudio mediante la aplicación de ultrasonido. Se pudo confirmar mediante voltamperometría cíclica un aumento significativo de la superficie electroactiva al aplicar dicho tratamiento y también se verificó un fuerte efecto sobre el rendimiento del material como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno. Esta evidencia abre la posibilidad de utilizar este material para el desarrollo de catalizadores de Cu-MOFs ultradispersos soportados sobre materiales carbonosos, como electrodos eficientes libres de metales nobles, en este caso, para la electro-reducción de oxígeno.

4.4. Bibliografía

- [1]. Carson, C.G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R.A.; Tannenbaum, R. *Synthesis and Structure*.
- [2]. Rodríguez, S.L.; Sánchez-Sánchez, M.; Zamaro, J.M.; Fernández, J.L. Understanding electron transfer processes and oxygen reduction electrocatalysis in nanocrystalline Cu-MOF-74. *J. Electroanal. Chem.* 2022, 918, 116489.
- [3] Getachew, N.; Chebude, Y.; Diaz, I.; Sanchez-Sanchez, M. Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2J. *Porous Mater.* 2014, 21, 769–773.
- [4] Clausen, H.F.; Poulsen, R.D.; Bond, A.D.; Chevallier, M.-A.S.; Iversen, B.B. Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc-terephthalic acid-dimethyl formamide system. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 3342–3351.
- [5] Schweighauser, L.; Harano, K.; Nakamura, E. Experimental study on interconversion between cubic MOF-5 and square MOF-2 arrays. *Inorg. Chem. Commun.* 2017, 84, 1–4.
- [6]. Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T.L.; Yaghi, O.M. Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8571–8572.
- [7] Bustamante, E.L.; Fernández, J.L.; Zamaro, J.M. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.* 2014, 424, 37–43.
- [8]. Jia, J.; Wei, L.; Li, F.; Yu, C.; Yang, K.; Liang, T. In situ growth of NiFe MOF/NF by

controlling solvent mixtures as efficient electrocatalyst in oxygen evolution. *Inorg. Chem. Commun.* 2021, 128, 108605.

[9]. Lozano, L.A.; Iglesias, C.M.; Faroldi, B.M.C.; Ulla, M.A.; Zamaro, J.M. Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 1862–1873.

[10] Carson, C.G.; Brunnello, G.; Lee, S.G.; Jang, S.S.; Gerhardt, R.A.; Tannenbaum, R. Structure solution from powder diffraction of copper 1,4-benzenedicarboxylate. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 2014, 2140–2145.

[11] Xin, Z.; Bai, J.; Shen, Y.; Pan, Y. Hierarchically Micro- and Mesoporous Coordination Polymer

[12] Kong, X.-J.; Li, J.-R. An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering. *Engineering* 2021, 7, 1115–1139.

[13] Kumar, S.; Jain, S.; Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Marrazza, G.; Kim, K.-H. Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications. *Coord. Chem. Rev.* 2020, 420, 213407.

[14]. Chen, J.; Shen, K.; Li, Y. Greening the Processes of Metal-Organic Frameworks Synthesis and their Use in Sustainable Catalysis. *ChemSusChem* 2017, 10, 3165–3187.

[15] Lozano, L.A.; Devard, A.; Ulla, M.A.; Zamaro, J.M. Cu/UiO-66: A novel nanocatalyst obtained by a microwave-assisted protocol in DMF-free media for the efficient phenol removal via catalytic wet peroxide oxidation. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104332.

[16]. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A.W.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Hill, M.R. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 3453–3480.

[17]. Khan, N.A.; Jhung, S.H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 285, 11–23.

[18] Abdelouhab, S.; François, M.; Elkaim, E.; Rabu, P. Ab initio crystal structure of copper(II) hydroxy-terephthalate by synchrotron powder diffraction and magnetic properties. *Solid State Sci.* 2005, 7, 227–232.

[19]. Khan, N.A.; Jhung, S.H. Phase-Transition and Phase-Selective Synthesis of Porous Chromium-Benzenedicarboxylates. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 1860–1865.

[20] Khan, N.A.; Lee, J.S.; Jeon, J.; Jun, C.-H.; Jhung, S.H. Phase-selective synthesis and phase-conversion of porous aluminum benzenetricarboxylates with microwave irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 152, 235–239.

[21]. Che, Y.-K.; Qu, Y.-X.; Wang, S. Solubilities of Terephthalic Acid, Phthalic Acid, and Isophthalic Acid in Tetrahydrofuran, Cyclohexanone, 1,2-Diethoxyethane, and Acetophenone. *J. Chem. Eng. Data* 2009, 54, 3130–3132.

[22]. Harper, J.J.; Janik, P. Terephthalic Acid Solubility. *J. Chem. Eng. Data.* 1970, 15, 439–440.

[23] Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. Microwave assisted organic

synthesis—A review. *Tetrahedron* 2001, 57, 9225–9283.

[24] Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{CrIII}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}x\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13519–13526.

[25]. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. A Eur. J.* 2004, 10, 1373–1382.

[26]. Millange, F.; Guillou, N.; Walton, R.I.; Grenèche, J.M.; Margiolaki, I.; Férey, G. Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks. *Chem. Commun.* 2008, 39, 4732–4734.

[27] Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N.A.; Balas, F.; Vallet-Regí, M.; Sebba, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6774–6780.

[28] Amiri, M.; Tofighi, Z.; Khodayari, A.; Bezaatpour, A.; Sohrabnezhad, S.; Mishyn, V.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. Copperbased metal–organic framework decorated by CuO hair-like nanostructures: Electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Appl. Organomet. Chem.* 2020, 34, e5871.

[29]. Anbia, M.; Sheykhi, S. Synthesis of nanoporous copper terephthalate [MIL-53(Cu)] as a novel methane-storage adsorbent. *J. Nat. Gas Chem.* 2012, 21, 680–684.

[30]. Ren, Y.; Shi, M.; Zhang, W.; Dionysiou, D.D.; Lu, J.; Shan, C.; Zhang, Y.; Lv, L.; Pan, B. Enhancing the Fenton-like Catalytic Activity of nFe_2O_3 by MIL-53(Cu) Support: A Mechanistic Investigation. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 5258–5267.

[31]. Kakaei, H.; Beygzadeh, M.; Golbabaie, F.; Ganjali, M.R.; Jahangiri, M.; Shahtaheri, S.J. Preparation of a sepiolite/Cu-BDC nanocomposite and its application as an adsorbent in respirator cartridges for H_2S removal. *New J. Chem.* 2019, 43, 11575–11584.

[32]. Huang, K.; Xu, Y.; Wang, L.; Wu, D. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks. *RSC Adv.* 2015, 5, 32795–32803.

[33] Dang, G.H.; Vu, Y.T.H.; Dong, Q.A.; Le, D.T.; Truong, T.; Phan, N.T.S. Quinoxaline synthesis via oxidative cyclization reaction using metal-organic framework Cu(BDC) as an efficient heterogeneous catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 2015, 491, 189–195.

[34] Phan, N.T.S.; Nguyen, T.T.; Nguyen, K.D.; Vo, A.X.T. An open metal site metal-organic framework Cu(BDC) as a promising heterogeneous catalyst for the modified Friedländer reaction. *Appl. Catal. A Gen.* 2013, 464–465, 128–135.

[35] Bagheri, A.R.; Ghaedi, M. Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method. *Arab. J. Chem.* 2020, 13, 5218–5228.

[36] Patil, Y.A.; Shankarling, G.S. Deep eutectic solvent-mediated, energy-efficient synthesis of copper terephthalate metal-organic framework and its application in degradation of an azo dye. *Chem. Eng. J. Adv.* 2020, 3, 100032.

- [37] Tari, N.E.; Tadjarodi, A.; Tamnanloo, J.; Fatemi, S. Facile and fast, one pot microwave synthesis of metal organic framework copper terephthalate and study CO₂ and CH₄ adsorption on it. *J. Porous Mater.* 2015, 22, 1161–1169.
- [38]. da Silva Montani, S.; de Lima, J.F.; Zotin, F.M.Z.; Palacio, L.A. Thermal stability of copper-based MOF under different atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023, 148, 119–131.
- [39] Fixman, E.M.; Abello, M.C.; Gorriz, O.F.; Arrúa, L.A. Preparation of Cu/SiO₂ catalysts with and without tartaric acid as template via a sol-gel process. Characterization and evaluation in the methanol partial oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* 2007, 319, 111–118.
- [40]. Jacob, M.M.E.; Arof, A.K. FTIR studies of DMF plasticized polyvinylidene fluoride based polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 1701–1706.
- [41]. Singh, S.J.; Kale, S.R.; Gawande, M.B.; Velhinho, A.; Jayaram, R.V. A synthesis of copper based metal-organic framework for O-acetylation of alcohols. *Catal. Commun.* 2014, 44, 24–28.
- [42] Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 58, 105–114.
- [43]. Calleja, G.; Botas, J.A.; Orcajo, M.G.; Sánchez-Sánchez, M. Differences between the isostructural IRMOF-1 and MOCP-L porous adsorbents. *J. Porous Mater.* 2010, 17, 91–97.
- [44] Mano, N.; Fernandez, J.L.; Kim, Y.; Shin, W.; Bard, A.J.; Heller, A. Oxygen Is Electroreduced to Water on a “Wired” Enzyme Electrode at a Lesser Overpotential than on Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 15290–15291.
- [45] Trasatti, S.; Petrii, O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 327, 353–376.
- [46] McCreery, R.L.; Cline, K.K. Carbon Electrodes. In *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed.; Kissinger, P.T., Heineman, W.R., Eds.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1996; pp. 293–330.
- [47] Jabarian, S.; Ghaffarinejad, A.; Kazemi, H. Electrochemical and solvothermal syntheses of HKUST-1 Metal Organic Frameworks and Comparison of their Performances as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2018, 10, 1611–1619.

5. Efecto estructural de la proporción acetona/metanol en Cu-BDC (MWA-M) y su potencial uso como electrocatalizador soportado (GRAFITO@CuBDC)

En el capítulo anterior se demostró que los tereftalatos de cobre (Cu-BDC) son materiales capaces de funcionar como excelentes electrocatalizadores para la ORR en medios acuosos neutros. El buen desempeño se basó, en parte, por la aceptable capacidad de transporte de carga entre el colector de corriente (que en estos estudios fue un EDR de carbón vítreo) y los sitios activos de cobre en la estructura del MOF. No obstante, aun cuando dicha conductividad fue más que aceptable se observaron dependencias de la respuesta electroquímica con las características estructurales de los Cu-BDC. Precisamente, aplicando conceptos de ingeniería estructural dichos Cu-MOFs pudieron ser manipulados aplicando modificaciones a los protocolos sintéticos. De esta forma, se encontró una variante prometedora de Cu-BDC obtenida por síntesis asistida con microondas y empleando una mezcla de acetona y metanol como solvente, denominada MWA-M. Dicho hidroxitereftalato de cobre se obtuvo en forma de nano-láminas apiladas no muy densamente y desordenadas, que si bien carecen de la microporosidad típica de otros MOFs, exhibieron una elevada superficie externa expuesta. Al someter a dichas láminas a exfoliación mecánica pudieron obtenerse materiales con estructuras muy dispersas, que incrementó significativamente la superficie externa expuesta y consecuentemente su performance como electrocatalizador para la ORR.

Los resultados antes discutidos, demostraron el fuerte efecto que tiene la dispersión de los cristales de este MOF en su desempeño como electrocatalizador y en base a ello, en este capítulo se discuten los resultados del estudio de estrategias para incrementar aún más la dispersión e interconexión eléctrica del Cu-BDC sobre el soporte conductor del electrodo. A partir de las conclusiones extraídas sobre la relación entre el protocolo de síntesis y las propiedades del Cu-BDC, se determinó que el empleo de una mezcla de acetona y metanol no sólo permitía librarse de resto de H₂-BDC sin reaccionar, sino que se modificaba la cinética de formación y arreglo final de la estructura de los cristales del Cu-MOF. De acuerdo a todo lo anterior, a

continuación, se presentan y discuten los estudios realizados sobre la síntesis de Cu-BDC con diferentes proporciones de acetona-metanol como así también su crecimiento en una matriz tridimensional conductora de grafito poroso, empleada normalmente en dispositivos electroquímicos como las celdas de combustible.

5.1. Obtención de Cu-BDC empleando diferentes proporciones de solventes en la mezcla de síntesis

Siguiendo el protocolo de obtención del sólido MWA-M (renombrado en este capítulo como MWA1M1-E3) y que se sintetizó en tres horas y se lavó post-síntesis con etanol, se realizaron algunas variaciones en forma progresiva. En primera instancia se realizó una modificación en el lavado post-sintético de la muestra, ahora empleando metanol. En segundo lugar, se analizó el empleo de diferentes proporciones de acetona:metanol en la mezcla de síntesis. En tercer lugar, se analizó la reducción del tiempo de tratamiento con microondas. Los nuevos sólidos se sintetizaron utilizando mezclas de acetona y metanol en las proporciones acetona:metanol 1:1, 1:2, 1:8, como también metanol puro. En tanto, el tiempo de síntesis se redujo de 3 h a 1,5 h. En este capítulo las muestras serán referenciadas mediante la nomenclatura arriba mencionada, donde los dígitos previos al guión (por ejemplo, en MWA1M1) informan la proporción del solvente en la mezcla (A=acetona; M=metanol), y la letra después del guion (por ejemplo -E3) indica con que solvente se hizo el lavado post-sintético y el tiempo de síntesis en horas.

5.2. Análisis y Discusión

5.2.1. Características estructurales de los cristales de Cu-BDC sintetizados

El patrón XRD de los sólidos sintetizados empleando una proporción 1:1 de solventes y aplicando lavados post-sintéticos en etanol MWA1M1-E3 y en metanol MWA1M1-M3, se muestra en la **Figura 50a**. Se observa que el lavado e intercambio con metanol no afectó la estructura final del material, manteniéndose una mezcla de las estructuras $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})]$ y $[\text{Cu}(\text{BDC})]$, como se describió en el capítulo anterior. En el caso del sólido MWA1M1-M3 se observó un patrón XRD más amorfo, lo cual podría asociarse a que el metanol, al tener un diámetro cinético menor (0,38-0,41nm) que el etanol (0,45-0,47) [1], presenta una mejor penetración en el sólido ayudando en el lavado, la eliminación de $\text{H}_2\text{-BDC}$ residual y en la dispersión de los cristales en forma de láminas. También se puede apreciar que no se detectaron señales del ligando, en línea con un proceso de lavado más eficiente. Por otro lado, los espectros

infrarrojo de estos sólidos mostraron un perfil típico de la estructura tipo Cu-BDC (**Figura 50b**), con señales a 1595 y 1390 cm^{-1} debido a los modos ν_{asCOO} y ν_{sCOO} , respectivamente como se describió anteriormente. Se observó que para la muestra MWA1M1-M3, la señal a 3609 cm^{-1} debido a los grupos OH libres [2, 3] fue mucho menos intensa que la muestra lavada con etanol MWA1M1-E3. Además, se presentó una nueva señal ancha entre $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ el cual se puede considerar como los OH del grupo carboxílico o moléculas de agua desordenadas en la estructura [4].

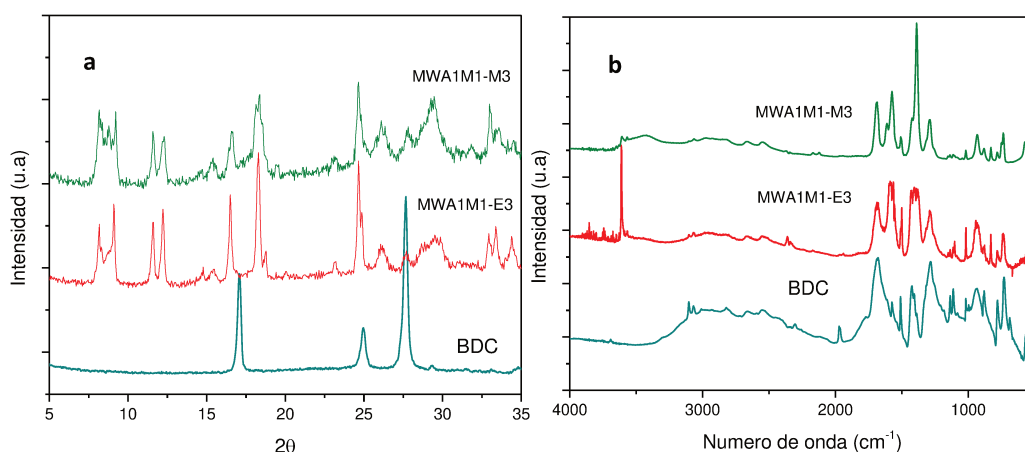


Figura 50. a) Patrón XRD de las muestras MWA1M1-E3 y MWA1M1-M3. b) Espectros FTIR de MWA1M1-E3 y MWA1M1-M3.

En la **Figura 51a**, se muestran los patrones de XRD de los sólidos sintetizados con diferentes proporciones de acetona:metanol en la mezcla de síntesis. Se puede observar que en los sólidos obtenidos empleando una proporción acetona:metanol 1:2 (MWA1M2-M3) y metanol puro (MWM-M3), se obtuvieron estructuras diferentes a la exhibida por la muestra MWA1M1-M3. En el caso de la muestra MWM-M3 esto puede atribuirse a la ausencia del grupo carbonilo que aporta la acetona y que permitiría coordinarse con los átomos de Cu^{2+} para formar la estructura típica de este Cu-MOF [5]. Por otro lado, la muestra MWA1M8-M3 exhibió un patrón similar a MWA1M1-M3, mostrando señales bien definidas. Cabe destacar que en ninguno de los sólidos sintetizados se detectó la presencia de ligando residual ($2\theta = 17,3^\circ$, $25,1^\circ$ y $27,9^\circ$), lo cual corrobora que el metanol interactúa mejor con el $\text{H}_2\text{-BDC}$.

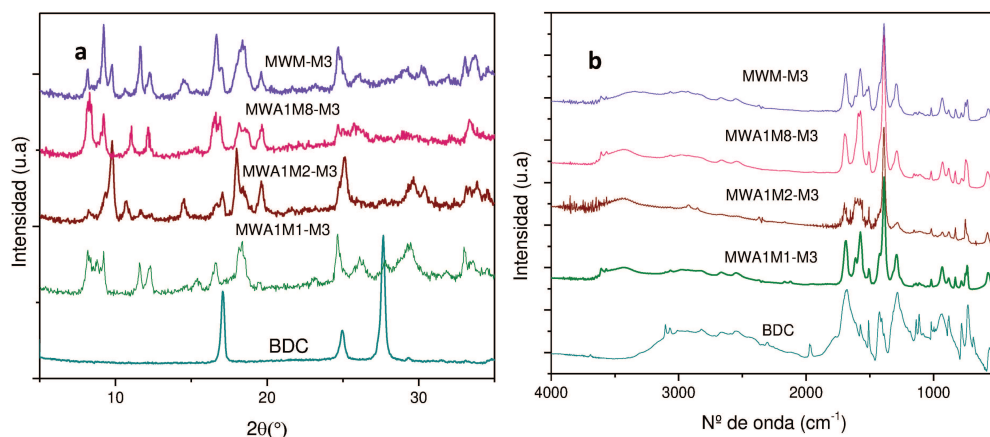
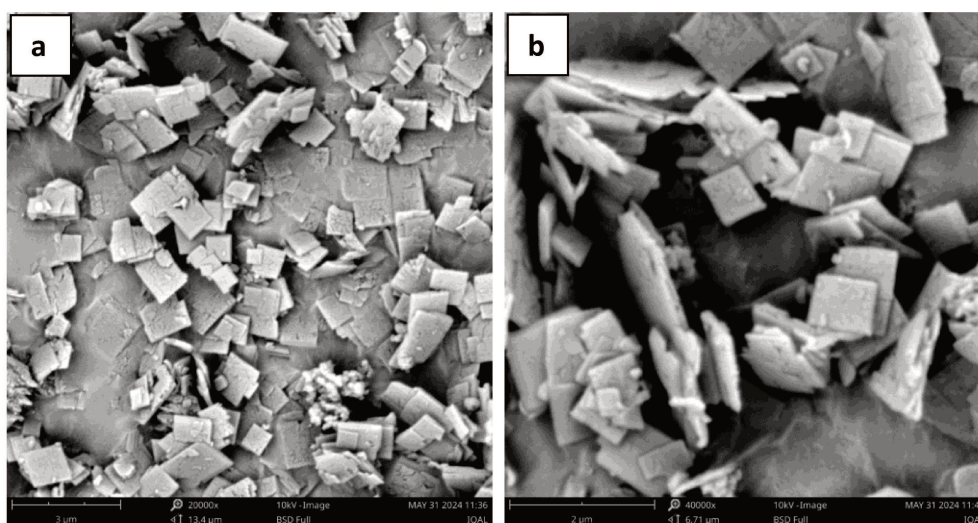


Figura 51. a) Patrones XRD y b) Espectros FTIR de las muestras obtenidas con diferentes proporciones de acetona/metanol.

Los espectros infrarrojos de estos sólidos (**Figura 51b**), muestran al BDC estructural con un doblete intenso a 1590 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} debido a modos COO^- antisimétricos y simétricos, respectivamente [4], una señal en 1700 cm^{-1} debida a estiramiento C=O de algunos grupos COOH no conectados en regiones defectuosas del MOF que han sido observados en otros casos MOFs que usan el mismo ligando [6, 7].

5.2.2. Morfología de los sólidos con diferentes relaciones acetona:metanol

A continuación se realiza en análisis morfológico y de tamaño de las muestras sintetizadas con diferentes proporciones de acetona:metanol.



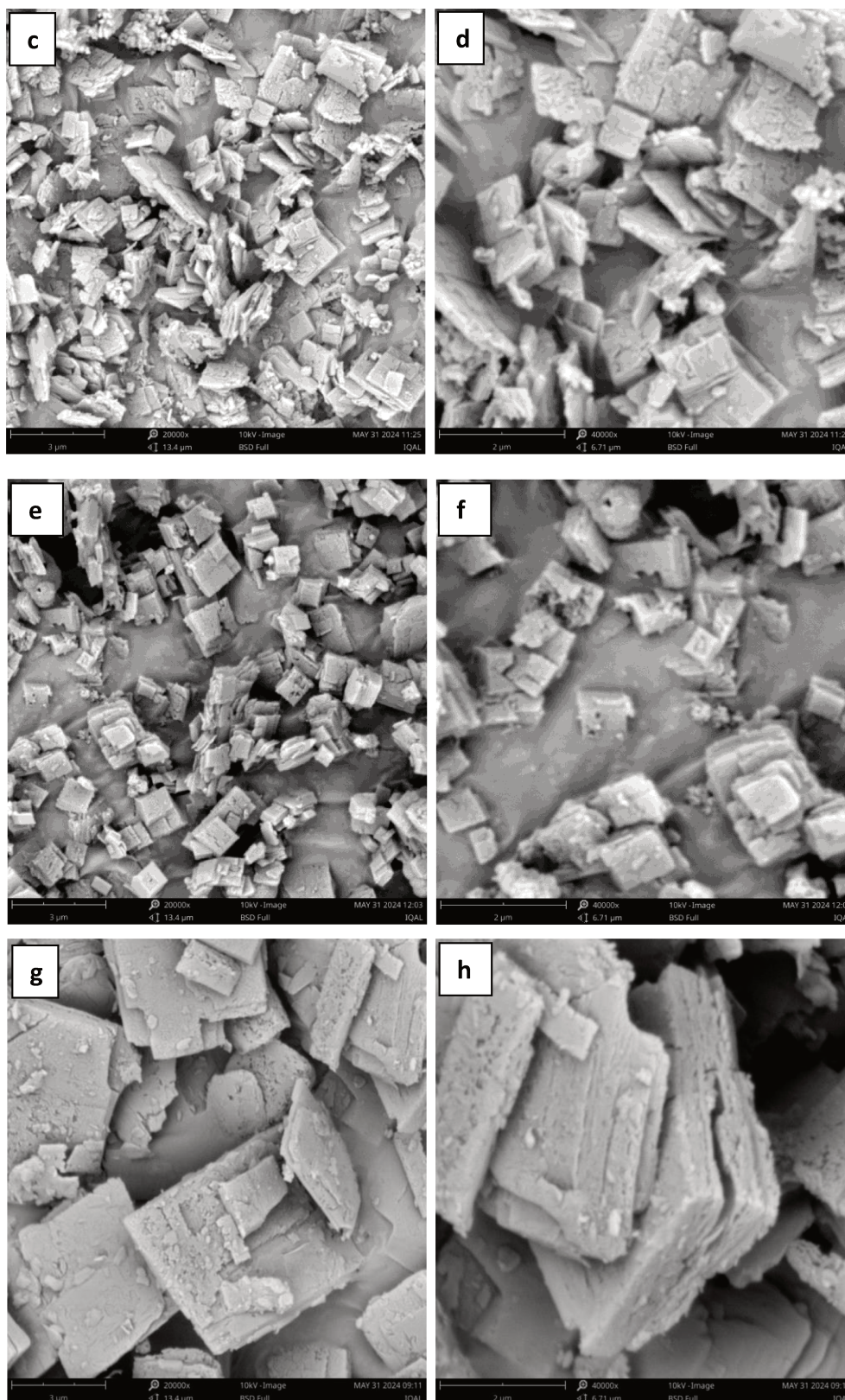


Figura 52. Imágenes SEM: a-b) MWA1M1-M3; c-d) MWA1M2-M3; e-f) MWA1M8-M3; g-h) MWM-M3.

Muestra MWA1M1-M3: Este sólido presentó un aspecto similar al observado anteriormente con la misma relación acetona:metanol que fue lavado con etanol. Los cristales, de formas laminares, se encontraron muy dispersos y separados entre sí (**Figura 52a**). Se puede apreciar en algunos casos, la superposición sólo de unas pocas láminas. Éstas, presentaron una distribución de tamaño lateral entre aproximadamente unos 0,3 a 1 micrón (**Figura 52a**). Como puede observarse en la **Figura 50b**, en algunos de los cristales se logran apreciar las unidades de construcción de las láminas, con una superficie rugosa en proceso de terminación. El espesor que se logró determinar en algunos casos, fue de unos 40 nm (**Figura 52b**).

Muestra MWA1M2-M3: El aspecto general de láminas dispersas fue similar al caso anterior, pero éstas se observaron con un menor grado de formación, con algunas partículas de formas más irregulares y algunas en forma de agregados de apariencia globular (**Figura 52c**). Es decir, las láminas se notaron en general con un menor nivel de terminación en su formación. Este aspecto, como la presencia de partículas sin forma definida se pueden contemplar en la **Figura 52d**.

Muestra MWA1M8-M3: Una mayor cantidad de metanol, en una proporción acetona:metanol 1:8, resultó en un sólido con láminas muy dispersas (**Figura 52e**). Los tamaños fueron menores que en el caso de MWA1M1-M3, con la mayor parte de los cristales laminares con tamaños laterales comprendidos entre 0,7 μm y 0,3 μm . En general, estos cristales se encontraron mucho más íntegros en su terminación superficial. En los casos que se pudo medir, el espesor de las láminas individuales fue similar al caso MWA1M1-M3, de unos 40-50 nm (**Figura 52f**). La disposición de una distribución más estrecha de tamaño lateral y cristales bien formados, probablemente fue la causante de la mejor performance electroquímica de este sólido respecto a los anteriores, como se mostrará más adelante.

Muestra MWM-M3: En este sólido los cristales continuaron con forma laminar, pero con dos notables diferencias respecto a los casos anteriores: por un lado, el

rango de tamaño lateral fue mucho mayor, comprendido entre 1-4 micrones (**Figura 52g**). Además, el aspecto en general fue de láminas más rectangulares. El segundo aspecto diferente fue que la superficie se observó con mucha menor terminación, con las unidades de formación a la vista y algunos huecos entre éstas (**Figura 52h**). Además, las láminas presentaron un mayor grosor, de alrededor de unos 100 nm y muchas de éstas se encontraron apiladas entre sí, mucho más que en los casos anteriores (**Figura 52h**).

5.2.3. Comportamiento electroquímico de los sólidos Cu-BDC sintetizados con mezclas acetona: metanol

Como se verificó por XRD, el empleo de diferentes proporciones de acetona: metanol originaron modificaciones en la estructura del Cu-MOF por lo cual a continuación se estudió el efecto de ello en la respuesta electroquímica de los diferentes sólidos. Se adquirieron CVs de películas de Cu-MOF depositadas sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (GC-RDE) en una solución neutra tamponada (PBS, pH = 7) saturada con gas inerte (N_2). En la **Figura 53** se presentan los CV típicos obtenidos de los distintos materiales sintetizados en este estudio, los cuales fueron estables y repetitivos. Se puede observar que, para todos los casos, los CVs exhibieron al igual que en los Cu-MOFs antes estudiados, un pico catódico pronunciado a potenciales entre $-0,05$ y $-0,25$ V vs. Ag/AgCl causado por la electro-reducción del Cu^{2+} a Cu^+ . Luego del cambio de dirección del barrido de potencial hacia valores positivos, aumentó la corriente debido a la re-oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} a potenciales superiores a $-0,1$ V vs. Ag/AgCl. Dicha corriente de oxidación pasó por un máximo, disminuyó ligeramente y tendió a estabilizarse en un valor casi constante. Los sólidos sintetizados mantuvieron el mismo perfil que la muestra MWA1M1-E3, los cuales muestran que la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} ocurre tanto en los sitios superficiales de Cu como en el interior de la estructura del MOF, pero a una velocidad de transporte de carga lenta. A su vez, la reducción de Cu^{2+} se siguió manifestando en forma rápida como un pico catódico agudo.

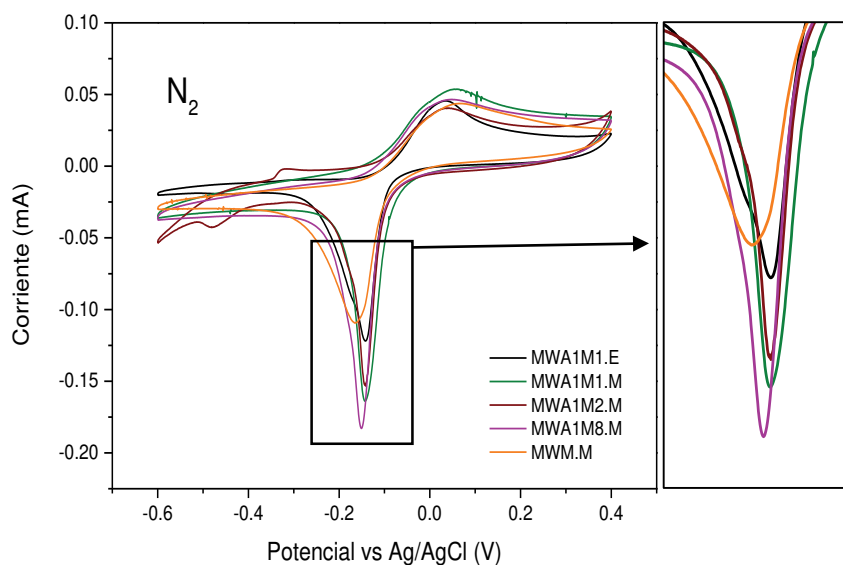


Figura 53. CVs de los diferentes sólidos sintetizados, soportados en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N_2 . Velocidad de barrido: $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

En los CVs obtenidos se puede apreciar cómo aumentó la cantidad de sitios de cobre con capacidad redox (incremento en la corriente del pico de reducción) a medida que se incrementó la proporción de metanol en la mezcla de síntesis. Este llamativo efecto, sustenta el hecho que la presencia de una mayor cantidad de metanol en la mezcla genera cambios morfológicos en los cristales, llevando a una mayor accesibilidad a los sitios de Cu presentes en la estructura del MOF. Esto se observó claramente en los cambios morfológicos en SEM, como se discutió más arriba. Al comparar la intensidad de las corrientes de reducción, puede advertirse que la muestra MWA1M8-M3 fue la que presentó el mayor aumento en dicha señal. En tanto, la muestra sintetizada en metanol puro, MWM-M3, fue la que exhibió la menor respuesta y también tuvo una menor estabilidad en el medio de ensayo. Esto último, es coherente con el hecho que la presencia de la acetona en la mezcla aporta los grupos carbonilos que le dan una mejor conexión y estabilidad a la estructura de este Cu-MOF [5]. No obstante, cuando la mezcla contiene una cierta proporción de acetona se logra eliminar todo el ligando residual, como se verificó por XRD, y esto evita la obstaculización al acceso del electrolito en toda la superficie del cristal.

En la **Figura 54** se presenta una comparación de MWA1M8-M3 con los mejores materiales antes sintetizados lavados con etanol y que fueron sometidos a sonicación por 2h y 6h. Puede notarse el destacado desempeño que presentó la muestra optimizada en la mezcla acetona:metanol (MWA1M8-M3). Como se mencionó más arriba, la mayor disponibilidad de centros de cobre con capacidad redox en el sólido MWA1M8-M3, se vincula a la mejor característica morfológica de estos cristales. Teniendo en cuenta el efectivo resultado alcanzado con dicho material, a continuación, se procedió a sintetizar otro sólido bajo las mismas condiciones de reacción, con mezclas acetona:metanol 1:8, pero disminuyendo el tiempo de reacción a 1,5h.

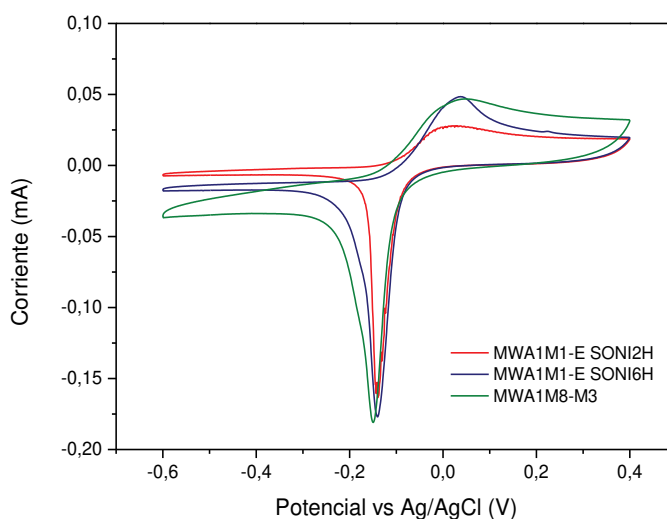


Figura 54. Comparación de la respuesta voltamétrica de MWA1M8-M3 con el de MWA-M sonicado 2h y 6h. PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N₂. Velocidad de barrido: 0.1 V s⁻¹.

En la **Figura 55a** se muestra el patrón XRD de la muestra así obtenida, MWA1M8-M1.5, la cual exhibe señales ligeramente más ensanchadas que el del sólido obtenido a 3h, dando cuenta de una cristalinidad algo menor. Sin embargo, se demuestra que con sólo 1,5 h de tratamiento ya se obtuvo un tereftalato de cobre bien desarrollado y con un menor tamaño de cristalita. Además, en el espectro FTIR, en la **Figura 55b**, se observaron todas las características espectrales del tereftalato de cobre, antes discutidas.

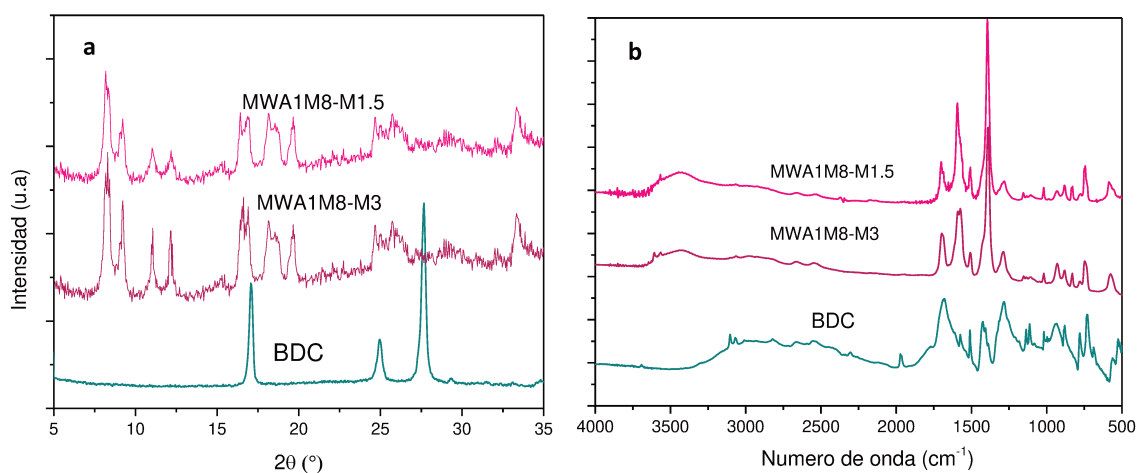


Figura 55. Patrones XRD y b) Espectros FTIR de la muestra MWA1M8-M1.5 comparada con la muestra MWA1M8-M3 y BDC.

En la **Figura 56** se muestran a modo comparativo los CV en N_2 de MWA1M8-M3 y MWA1M8-M1.5, en los cuales puede observarse que el sólido sintetizado a menor tiempo presenta el mismo patrón que su homólogo sintetizado tras 3h. Se destaca que el pico de reducción de los sitios de cobre tiene una intensidad algo menor en MWA1M8-M1.5, lo cual puede atribuirse a que, debido al menor tiempo de síntesis, existe un arreglo menos ordenado en la conformación de los centros de Cu accesibles en la estructura. Sin embargo, las cualidades redox reversibles de ambos materiales resultaron excelentes y los tornan materiales muy interesantes para su aplicación electrocatalítica en la ORR, particularmente en lo que respecta a la influencia que puedan ejercer sus cualidades estructurales en la actividad electrocatalítica. En las micrografías SEM de la **Figura 57**, puede observar que ambos materiales, sintetizados con diferentes tiempos de síntesis, contaron con una estructura laminar muy dispersa.

Luego de comprobar la eficiente capacidad de transporte de electrones y estabilidad de la respuesta redox de los centros de cobre en los electrodos MWA1M8-M3 y MWA1M8-M1.5 en una solución neutra de PBS, se evaluó su actividad electrocatalítica para la ORR mediante CV en un medio neutro saturado con O_2 .

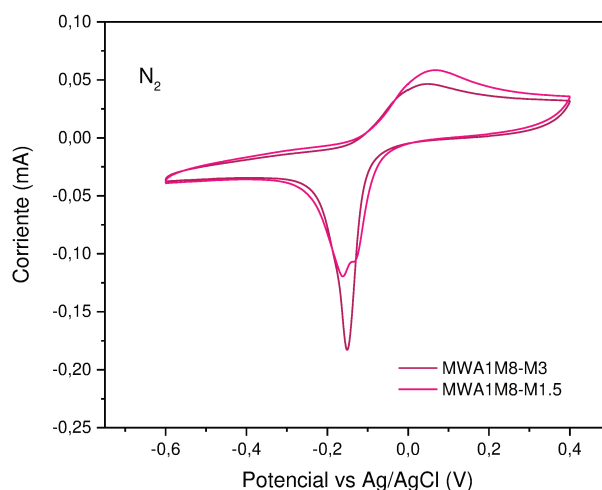


Figura 56. CVs comparativo de los sólidos MWA1M8-M3 y MWA1M8-M1.5, soportados en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N₂. Velocidad de barrido: 0,1 V s⁻¹.

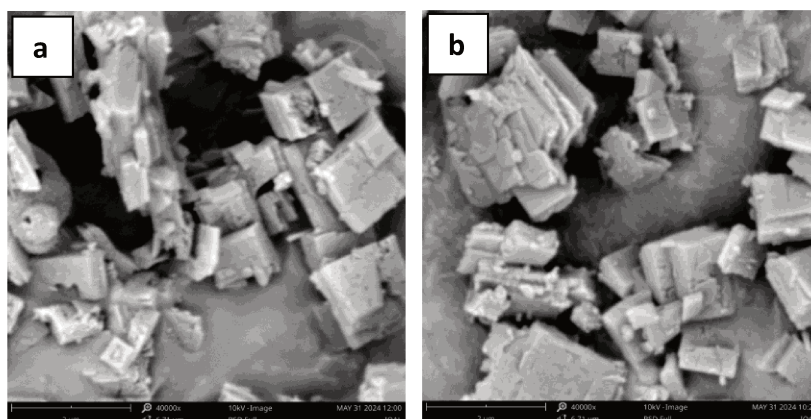


Figura 57. Izquierda: sólido MWA1M8-M3; Derecha: sólido MWA1M8-M1.5.

Inicialmente, se compararon los CVs de los electrodos GC/MWA1M8-M en ausencia y presencia de O₂ para evaluar directamente la capacidad del material para reducir electroquímicamente el oxígeno disuelto. Las **Figura 58a y 58b** muestran los CVs típicos, que fueron estables en el tiempo, que representan las respuestas de los electrodos conformados con MWA1M8-M sintetizados a 3 h y 1,5h, respectivamente. El pico de reducción del par Cu²⁺/Cu⁺ que se observó en la solución saturada de N₂ también se presentó en la solución saturada de O₂, aunque sin embargo se aprecia

que la intensidad de dicha señal se retrotrae en presencia del O_2 a diferencia de los otros Cu-MOFs estudiados en esta Tesis, siendo más apreciable para MWA1M8-M1.5. No obstante a pesar de esta característica, dicho material generó una corriente de reducción de oxígeno que fue un poco mayor al de la muestra MWA1M8-M3, **Figura 58c**. Esta característica parece confirmar el hecho de que el comportamiento electrocatalítico en la ORR de este MOF no implica una interacción directa entre el O_2 disuelto y los centros de Cu, como se evidenció en los materiales estudiados anteriormente. Además, para estudiar la estabilidad en el tiempo de las corrientes de reducción de oxígeno en los electrodos, **Figura 59a y 59b**, se evaluó la ORR mediante curvas cronoamperométricas (corriente vs. tiempo) durante 5 minutos, medidas a diferentes potenciales. Las curvas obtenidas para ambos materiales indicaron un comportamiento muy estable, conservando perfiles de corriente constantes en estado estacionario durante largos períodos.

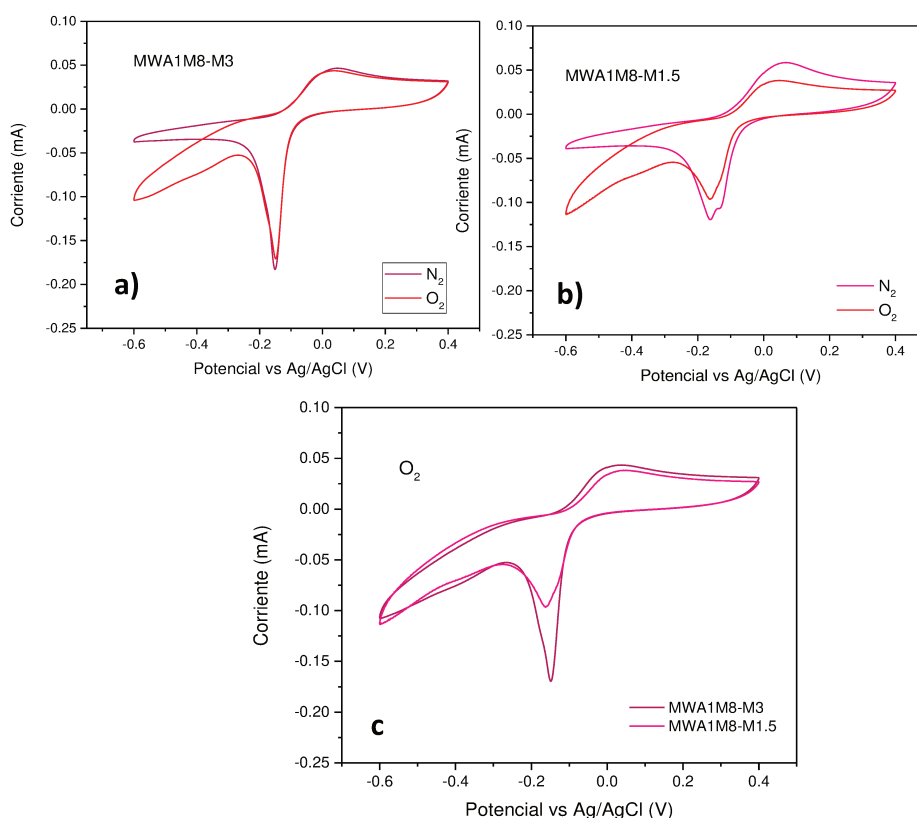


Figura 58. CVs ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$) de MOFs soportados en RDE de GC ($\omega = 400 \text{ rpm}$) en electrolito saturado con N_2 y con O_2 . (a) MWA1M8-M3. (b) MWA1M8-M1.5. (c) Comparación MWA1M8-M3 vs. MWA1M8-M1.5 en presencia de O_2 .

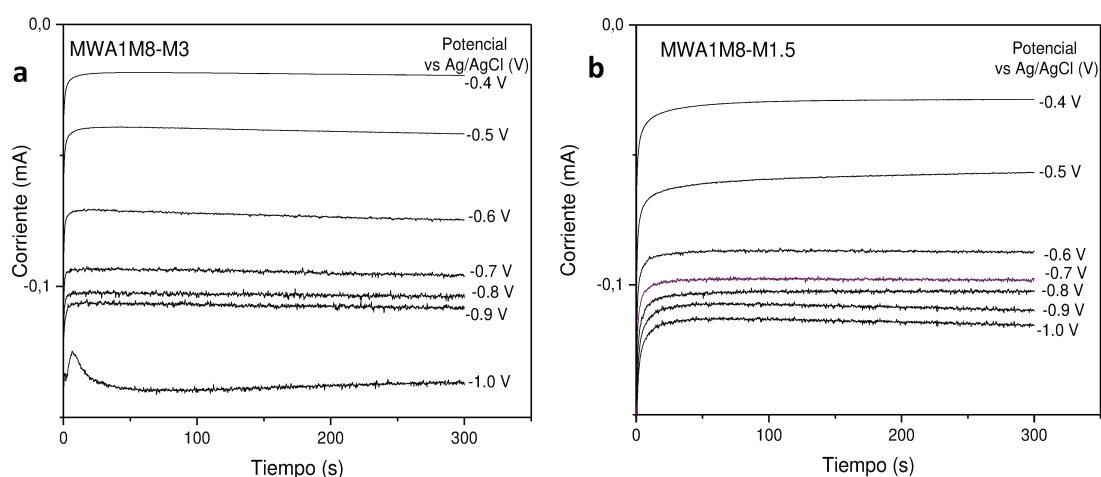


Figura 59. Curvas cronoamperométricas de corriente vs tiempo medidas a diferentes potenciales en una película MWA1M8-M/Nafion® soportada por GC, en solución PBS 0,2 M (pH = 7) saturada con O₂. (a) Muestra sintetizada a 3h; (b) muestra sintetizada a 1,5h.

Los resultados revelan que este Cu-MOF, si bien carece de porosidad suficiente para permitir el paso de especies reactantes a través de su estructura interna, exhibe una sobresaliente actividad catalítica aun cuando la reacción tiene lugar solo en la superficie del material. Estos Cu-MOFs cuentan con un control preciso del tipo y geometría local de los sitios activos involucrados y un alto grado de orden estructural. Consecuentemente, la respuesta electroquímica/electrocatalítica muestra claramente como la inmovilización de un catión metálico, como en este caso el cobre, en una red tridimensional robusta proporciona entornos de coordinación que no se pueden encontrar fácilmente en un medio homogéneo. Esta situación permite la disposición de sitios electrocatalíticos en un material con excelentes propiedades de actividad electrocatalítica y estabilidad para la ORR. Finalmente se puede decir que mediante la regulación estructural-morfológica de los cristales de Cu-BDC con la estrategia de modificación de relación de solventes, permitió sintetizar un material (MWA1M8-M1.5) con una mayor cantidad de sitios de cobre accesibles para el intercambio de electrones, capaces de actuar electroquímicamente y tener una alta actividad en la ORR.

Habiendo logrado sintetizar un material que presentó una respuesta mejorada en la ORR, se plantea como siguiente estrategia incrementar la conductividad eléctrica de éste, depositándolo en un soporte conductor. Para ello, se utilizó grafito poroso (HSAG-400) y Carbón Vulcan XC72R®, con los cuales se obtuvieron composites del tipo grafito@MWA-M. Esto se llevó a cabo de dos formas; por un lado, mediante una mezcla mecánica de ambos componentes (en la nomenclatura se indica al final con M), como así también mediante síntesis *in situ* del Cu-MOF agregando el soporte grafitico en la solución de síntesis (en la nomenclatura se indica al final con S).

5.3. Composites grafito@MWA1M8-M1.5

5.3.1. Composites obtenidos por mezcla mecánica

Se obtuvieron mezclando mecánicamente el Cu-MOF previamente sintetizado con el grafito, como se describió en el **Capítulo 2**. La respuesta de los procesos redox y de transferencia de electrones de estos materiales se analizaron mediante voltamperometría cíclica en películas soportadas en EDRs de GC en una solución PBS, pH = 7, saturada con N₂. En la **Figura 60** se muestran los CVs obtenidos de estos materiales, observándose un aumento considerable de las corrientes voltamétricas. En el material HSAG400@MWA1M8-M1.5(M), se logra observar una contribución predominante de la respuesta del carbón, indicando que éste pudo haber bloqueado el acceso al MOF evitando que se produzca una buena conexión entre el HSAG-400 y los centros de cobre. Además, la respuesta de este composite mostró inestabilidad en el tiempo durante su evaluación. Por otro lado, en el material preparado con Carbón Vulcan XC72R®, Vulcan@MWA1M8-M1.5(M), se observa que hubo una buena conexión entre el carbón y los centros de cobre del MOF, evidenciada en la clara detección de la respuesta voltamétrica del MOF, discutida previamente. Las altas corrientes provenientes del Carbón Vulcan® pueden atribuirse a que este tipo de carbón tiene una superficie específica del orden de 254 m²g⁻¹ [8], lo que genera una respuesta capacitiva importante. Asimismo, este composite resultó sumamente estable.

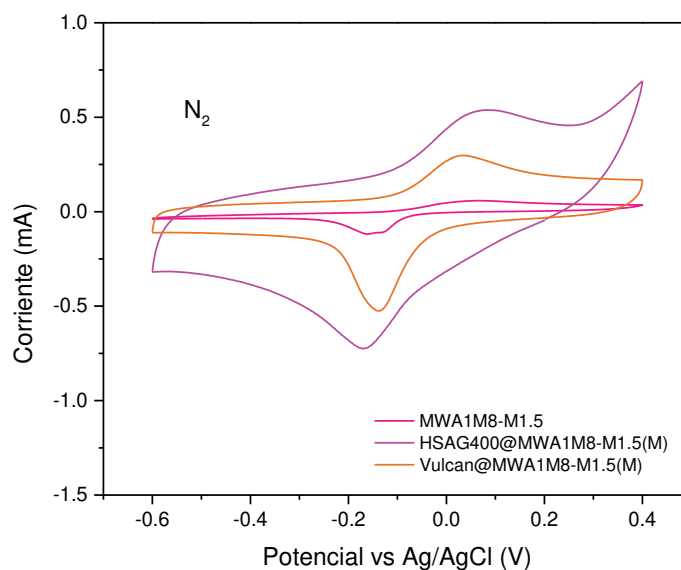


Figura 60. Comparación de CVs de los electrodos MWA1M8-M3 con los composites HSAG400@ MWA1M8-M1.5(M) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(M) obtenidos de manera mecánica, soportados en RDEs de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N₂. Velocidad de barrido: 0,1 V s⁻¹.

5.3.2. Composites obtenidos por síntesis in situ

Como se mencionó anteriormente, en este caso el Cu-MOF fue crecido *in situ* sobre el grafito disperso en el medio de síntesis. Los materiales obtenidos se denominaron HSAG400@MWA1M8-M1.5(S) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(S). En primera instancia se caracterizaron mediante XRD, FTIR, SEM y TEM. Los patrones de XRD se presentan en la **Figura 61a**, donde se observa que para ambos composites se mantuvo intacta la estructura del MOF y no se detectaron señales de ligando, lo cual indica que la adición de grafito en la mezcla de síntesis no afectó la formación de la estructura del Cu-MOF. Esto también se confirma con los espectros FTIR, **Figura 61b**, que muestran el perfil característico de los tereftalatos de cobre.

La capacidad redox de estos materiales se muestra en los CVs de la **Figura 62**, donde se aprecia para HSAG400@MWA1M8-M1.5(S), una mejor conexión entre las partículas del carbón con el cobre, si se lo compara con HSAG400@MWA1M8-M1.5(M). Se observó un notable aumento en la corriente de reducción y un perfil de voltamétrico típico de los MOF de cobre. Sin embargo, y al igual que

HSAG400@MWA1M8-M1.5(M), este material también mostró una cierta inestabilidad en el medio de reacción, lo que sugiere que no se alcanzó una adecuada interpenetración entre el grafito y el MOF que garantice una conexión C-Cu estable en el tiempo.

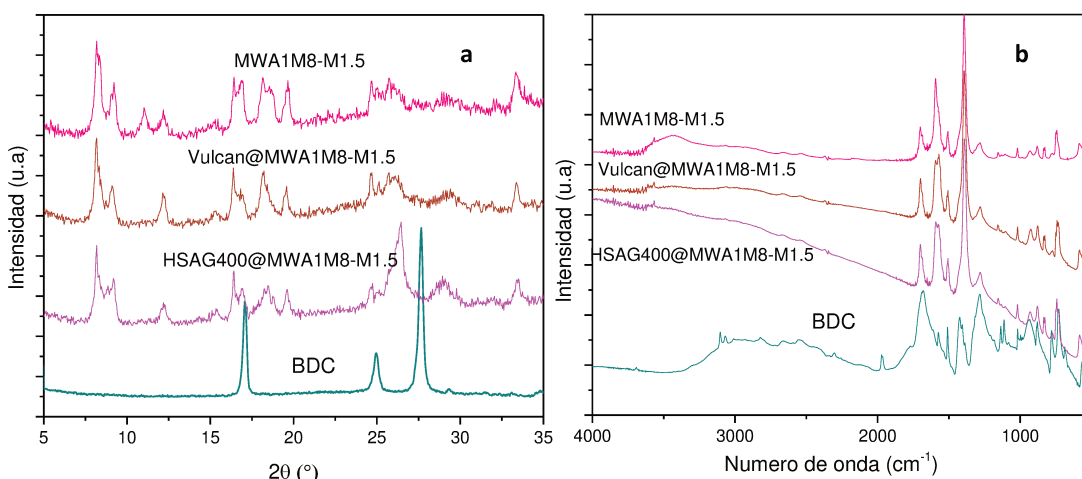


Figura 61. (a) Patrones XRD y (b) espectros FTIR de los composite obtenidos por síntesis *in situ*, HSAG400@MWA1M8-M1.5(S) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) comparados con los medidos sobre MOF puro MWA1M8-M1.5 y BDC.

Por el contrario, en el caso del material obtenido utilizando carbón Vulcan XC72R®, Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), se observó un notable aumento tanto en las señales de oxidación como de reducción, lo que sugiere que se produjo un crecimiento del MOF sobre gran parte del área expuesta del grafito, lográndose conexiones C-Cu fuertes y estables. Esto se confirma por las altas corrientes y la estabilidad de la respuesta del electrodo durante toda su evaluación.

Es probable que en este composite obtenido por síntesis *in situ*, Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), el colector de corriente se extienda a través de un film poroso compuesto de una aglomeración de nanopartículas carbonosas que se encuentran interpenetradas con los cristales del MOF electrocatalizador. Dicha configuración permitiría disminuir en gran medida los trayectos de circulación de carga a través del MOF, ya que es el grafito disperso el que conduce los electrones hasta el mismo.

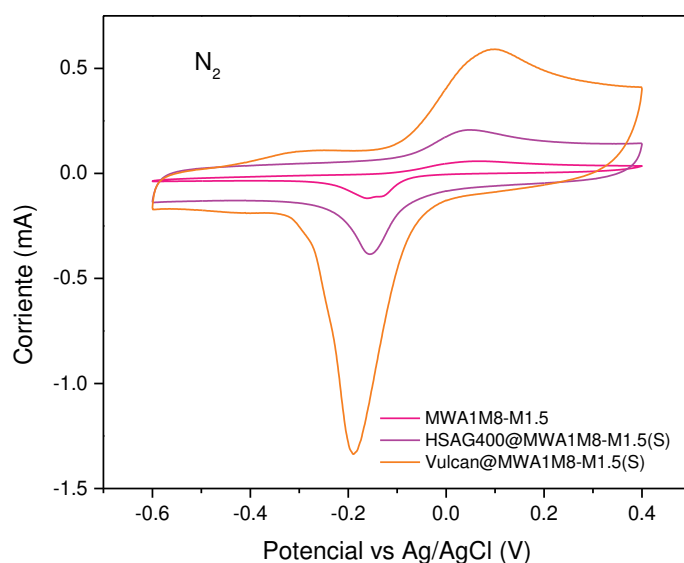


Figura 62. CVs comparativos de los sólidos MWA1M8-M1.5 con los composites HSAG400@ MWA1M8-M1.5(S) y Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) obtenidos de manera in situ, soportados en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N₂. Velocidad de barrido: 0,1 V s⁻¹.

Para discernir e investigar el efecto ejercido en la respuesta electroquímica por el crecimiento del MOF sobre el carbón, los CVs de los composites sintetizados (S) se compararon con los de aquellos obtenidos mediante mezclas mecánicas (M), como se muestra en la **Figura 63**. La ventaja principal del composite obtenido por mezcla mecánica es que en ésta se utiliza el MOF sintetizado exactamente en las condiciones optimizadas previamente, con lo cual se asegura que las características morfológicas y estructurales del mismo se mantienen en el composite. Sin embargo, este procedimiento tiene como potencial desventaja que probablemente no se maximiza el íntimo contacto entre el carbón y las micro-láminas del MOF. Por otra parte, cuando se efectúa el crecimiento del MOF en grafito mediante síntesis, es claro que se logra una interacción mucho más eficiente entre ambos materiales. No obstante, una potencial desventaja de esto último es que el grafito induzca cambios en las condiciones de síntesis que conduzcan a un material ligeramente diferente al sintetizado en ausencia de carbón.

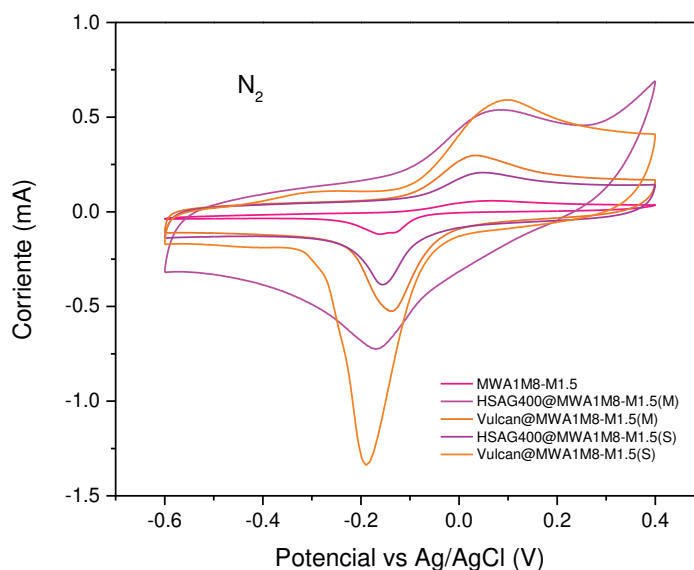


Figura 63. CVs comparativo de los composites obtenidos tanto de manera mecánica (M) como de manera *in situ* (S), soportados en RDEs de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N₂. Velocidad de barrido: 0,1 V s⁻¹.

Los estudios anteriores demuestran claramente que el empleo de carbón Vulcan XC72R® como soporte para la síntesis *in situ* del composite es ventajoso frente al HSAG400, lo cual no es sorprendente teniendo en cuenta que el primero está diseñado específicamente para optimizar su funcionamiento en electrodos altamente dispersos como los de las celdas de combustible. Asimismo, el composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) fue el que exhibió la mejor performance en cuanto a la conectividad y dispersión de los sitios de cobre del MOF, por lo cual se seleccionó este material para efectuar los siguientes estudios de su comportamiento electrocatalítico frente a la ORR.

5.3.3. Análisis de la ORR mediante voltamperometría cíclica del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en medio neutro saturado con oxígeno

Se examinó el desempeño electrocatalítico de Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) para la ORR en una solución neutra de PBS (pH 7) saturada con O₂. Inicialmente, se compararon los CVs de los electrodos GC/Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en presencia y ausencia de O₂ para evaluar en forma directa la capacidad del material de reducir

electroquímicamente el oxígeno disuelto. Los CVs registrados fueron estables y se presentan en la **Figura 64**. Se puede observar que la señal de reducción del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en la solución saturada de N_2 también se manifestó en la solución saturada de O_2 en el rango de potenciales entre $-0,051$ y $-0,3$ V. No obstante, en presencia de O_2 , la corriente se incrementó nuevamente a potenciales inferiores a $-0,3$ V debido a la corriente causada por la ORR, como sucedió en los electrodos MWA1M8-M1.5 (sin grafito). Además, el pico de reducción de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ bajo la influencia de O_2 mostró una ligera disminución en su pendiente en comparación con el pico correspondiente bajo N_2 , lo que resultó en un desplazamiento aparente del potencial máximo hacia valores más catódicos (de $-0,18$ V bajo N_2 a $-0,20$ V bajo O_2), lo cual no se detectó en su homólogo sin carbón donde el pico de reducción de Cu^{2+} a Cu^+ fue indiferente a la presencia de O_2 disuelto (indicando que la ORR no está mediada por el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y sólo procede en la superficie externa MOF expuesta al electrolito). Esta evidencia sugiere que en este composite, la estructura de coordinación de los iones de cobre se vio afectada por la presencia de O_2 disuelto y por la porosidad proporcionada por el Carbon Vulcan XC72R®. Dicha porosidad, derivada de la estructura porosa de la superficie activa del grafito, podría inducir cambios locales en las concentraciones de reactivos y productos, así como en el pH superficial y en las condiciones específicas de transporte de masa, lo que derivó en el desplazamiento y aumento de la corriente en el pico de reducción del Cu, como sucedió con el Cu-MOF-74 [9].

Dado que la ORR en estos centros de Cu del composite implica pasos que pueden ser lentos, resulta pertinente realizar voltamperogramas de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido baja ($0,001 \text{ V s}^{-1}$). Además, considerando que la ORR opera bajo control mixto debido al transporte de masa de oxígeno disuelto, se requiere un análisis a diferentes velocidades de rotación (ω). En este contexto, la **Figura 65** presenta LSVs lentos medidos a distintos valores de ω en una solución de PBS neutra (pH 7) saturada de O_2 .

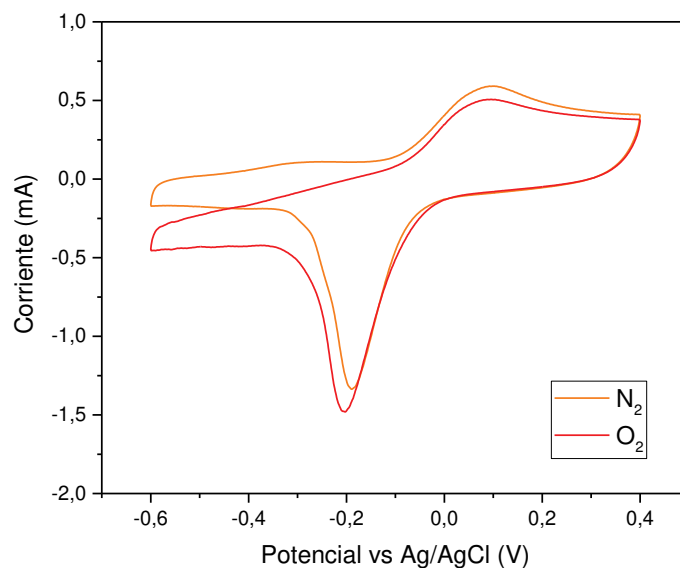


Figura 64. Comparación de CVs del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), soportado en RDE de GC en PBS 0,2 M (pH = 7) saturado con N_2 y O_2 . Velocidad de barrido: $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Los resultados obtenidos destacan varios aspectos importantes de la ORR en los electrodos de Vulcan@MWA1M8-M1.5(S). Aunque se realiza a una velocidad de barrido muy baja, la presencia de O_2 disuelto induce una respuesta en forma de pico, evidenciando que la ORR está acoplada a la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ . Este fenómeno se hace más perceptible a velocidades de rotación más bajas y probablemente esté relacionado con la electro-reducción mediada por Cu de la molécula de oxígeno adsorbida, generando un intermedio oxigenado adsorbido como $OOH_{(ad)}$, similar a lo observado en el Cu-MOF-74.

Otros aspectos a destacar es que a velocidades bajas de rotación ($\omega = 200 \text{ rpm}$) la forma de pico agudo no es marcada, lo que sugiere la formación de productos intermedios de la ORR en la solución que permanecieron en la superficie a bajas velocidades de rotación, probablemente debido a su generación dentro de los nanoporos del composite y su evacuación de la superficie fue solo bajo condiciones hidrodinámicas más intensas.

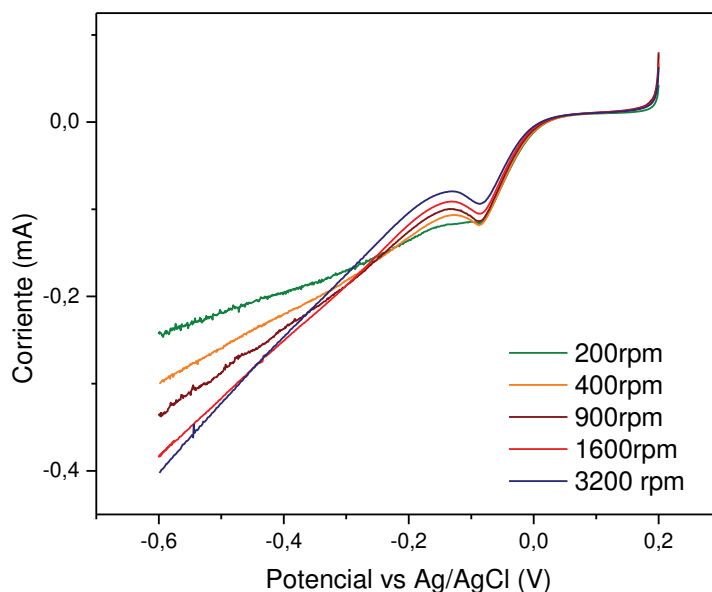


Figura 65. LSVs lentos ($0,001 \text{ V s}^{-1}$) de un electrodo GC/ Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en solución neutra de PBS 0,1 M saturada con O_2 a diferentes velocidades de rotación.

También se observó que el aumento de corriente de la ORR detectado a potenciales más catódicos tiene sólo una débil dependencia con la velocidad de rotación, lo cual seguramente se deba a que los centros de Cu están muy dispersos en la estructura porosa del material. A continuación, se evaluó la estabilidad en el tiempo de las corrientes de la ORR mediante curvas cronoamperométricas de corriente-tiempo, durante 5 minutos medidas a diferentes potenciales. En las **Figuras 66a y 66b** se presentan los CVs medidos con diferentes límites catódicos y las curvas cronoamperométricas registradas sobre el intervalo de potenciales más catódico. En la **Figura 66a** se observa que, aunque es posible extender el potencial catódico hasta -1V (desde donde parece ocurrir la evolución de hidrógeno), sólo se logran incrementos leves de corrientes para la ORR. Por otro lado, las curvas cronoamperométricas indican un rendimiento muy estable de este material para la electroreducción del oxígeno, ya que es capaz de mantener corrientes constantes en estado estacionario (como se muestra en la **Figura 66b**) durante largos períodos de tiempo.

Es interesante resaltar cómo el rendimiento del MWA1M8-M1.5 para electrocatalizar la ORR mejoró considerablemente al llevar a cabo un crecimiento del Cu-MOF sobre el Carbón Vulcan XC72R®.

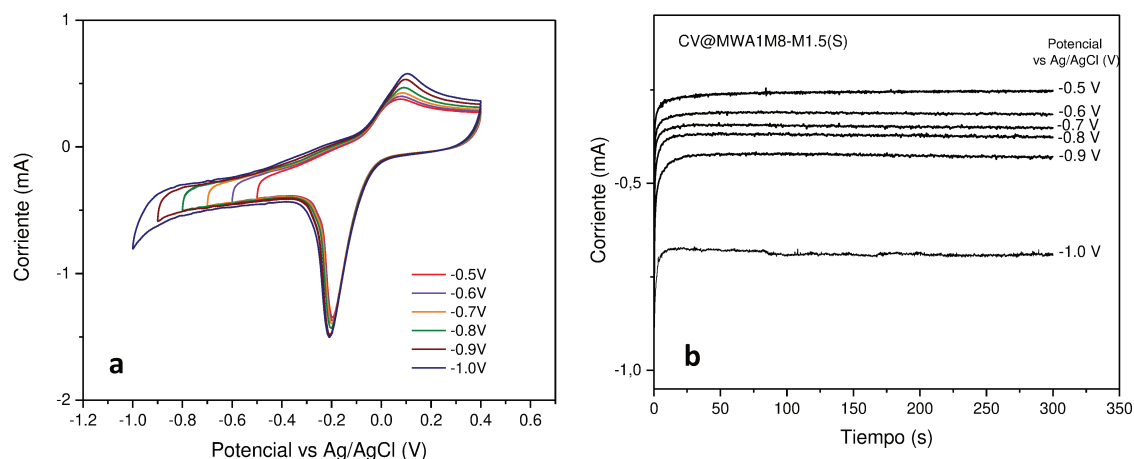


Figura 66. a) CVs medidos con diferentes límites catódicos de potencial hasta -1 V para el composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S). b) Curvas cronoamperométricas de corriente-tiempo medidas a diferentes potenciales hasta -1 V en solución PBS 0,2 M (pH = 7) saturada con O₂; ω = 400 rpm.

El carbono Vulcan XC72R® proporcionó porosidad a la estructura y una mayor interconexión entre los sitios de Cu, lo que permitió obtener mayores corrientes. En este sentido, se logró un compuesto estable con una buena conexión C-Cu a partir de un Cu-BDC que se obtuvo en un tiempo más corto (1,5h), utilizando una mezcla optimizada de solventes acetona:metanol en la síntesis del material. Estas condiciones, le permitieron adquirir características morfológicas que favorecen su respuesta en la ORR.

5.3.4. Análisis de la interacción carbono-Cu-BDC en Vulcan@Cu-BDC

Anteriormente, los resultados de voltametrías cíclicas evidenciaron inequívocamente la fuerte interacción establecida entre carbono-Cu-MOF en Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), dada es la notable diferencia observada en las

corrientes redox en dichos CVs en N_2 . Tal comportamiento fue muy diferente al de una simple mezcla mecánica entre los dos componentes. En otras palabras, la comparación de dichos voltagramas da cuenta de una efectiva interacción entre carbono-Cu-MOF, evidenciando una interconexión eficientemente de los centros de cobre y adecuada movilización de los electrones provenientes del proceso redox hacia el electrodo colector de corriente. Es decir, estos ensayos electroquímicos, efectuados bajo idénticas condiciones experimentales, pueden verse como una técnica de caracterización más y muy sensible, que nos habla de las cualidades fisicoquímicas del material. En la **Figura 67** se muestran imágenes SEM del composite obtenido in situ Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), pudiendo observarse una interacción cercana entre ambos materiales, donde el soporte carbonoso cubre la cara y sobre todo los bordes de las láminas. No obstante, el SEM presenta cierta limitación para definir con precisión dicha interacción, por lo cual se efectuaron estudios mediante TEM y XPS. Estos estudios aportaron valiosa información en ese sentido y demostraron una indudable interacción carbono-MOF en el composite. En el caso del estudio TEM del Cu-MOF (**Figura 68 a**), pueden observarse los cristales laminares con bordes definidos que, en la región observada, exhibió tamaños laterales de 560 x 490 nm. Una observación interesante a destacar es la presencia de pequeños granos con mayor contraste, señalando la presencia de un elemento más pesado, cobre en este caso (**Figura 68 b**). Dichos granos, que rondaron los 4-5 nm, se condicen con las estructuras poliméricas de construcción con las cuales se van conformando los cristales laminares del MOF, tal cual se observó también en los SEM más arriba discutidos. Por otra parte, en la imagen TEM del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), presentada en la **Figura 68 c**, pueden observarse los cristales laminares del MOF en cuyos sectores de borde exhiben partículas de carbono que se integran en los cristales, entremezclándose con las láminas y/o depositándose en su superficie. Se puede advertir, además, que sobre dichas partículas carbonosas se disponen en forma de “estela” las unidades de forma granular de conformación del cristal del MOF (**Figura 68d**). Es claro que dichas unidades de Cu-MOF se extendieron desde el cristal hacia los sectores con carbono en inmediato contacto inmediato con éste, como puede apreciarse también en la magnificación de la **Figura 68e**.

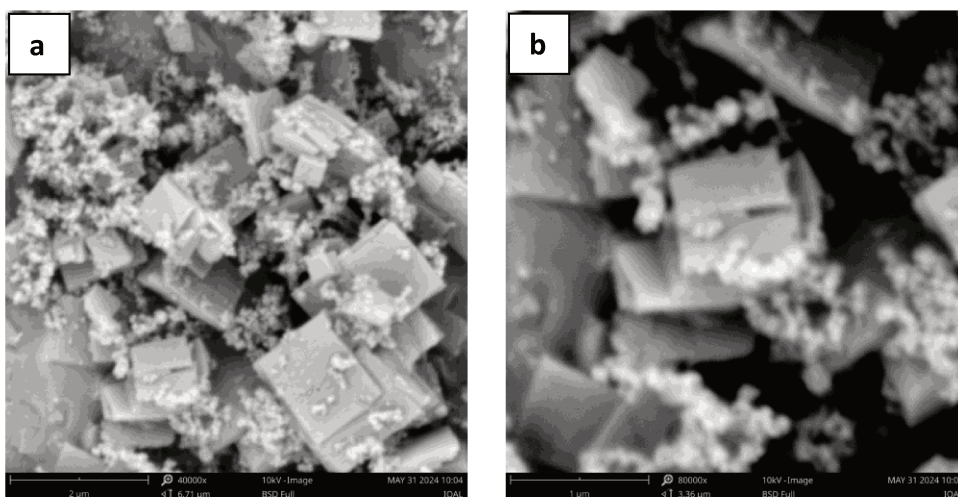


Figura 67. Imágenes SEM de Vulcan@MWA1M8-M1.5(S): a) 40000 X; b) 80000 X.

En la **Figura 68f** es elocuente la diferencia morfológica con la lámina del Cu-BDC en ausencia de carbono (**Figura 68a**), cuando contiene partículas de carbono sobre su superficie y/o muy probablemente intercaladas entre las láminas del MOF. La **Figura 68e** muestra un detalle de la interpenetración entre las partículas de carbono y el cristal de Cu-MOF. Es evidente la transición del crecimiento de partículas del MOF hacia las partículas carbonosas en íntimo contacto. En la imagen de la **Figura 68 f** puede notarse la silueta de las partículas carbonosas que se encuentran sobre o dentro del apilamiento de las láminas del Cu-MOF. Aunque no se puede concluir la ubicación exacta (sobre las láminas o inter-láminas), la deformación de la silueta del carbono respecto a las partículas originales sugiere una compresión de éstas por un intercalado entre las láminas del Cu-BDC.

En la **Figura 69** se muestra otro detalle de la interfase carbono-MOF que exhibe un estrecho contacto entre ambos materiales. La región marcada en la **Figura 69a**, en donde hay una región de interpenetración, se muestra con mayor magnificación y diferente ajuste del enfoque del microscopio en la **Figura 69b**. Se puede observar el contorno de las partículas de carbono sobre el cristal de Cu-BDC.

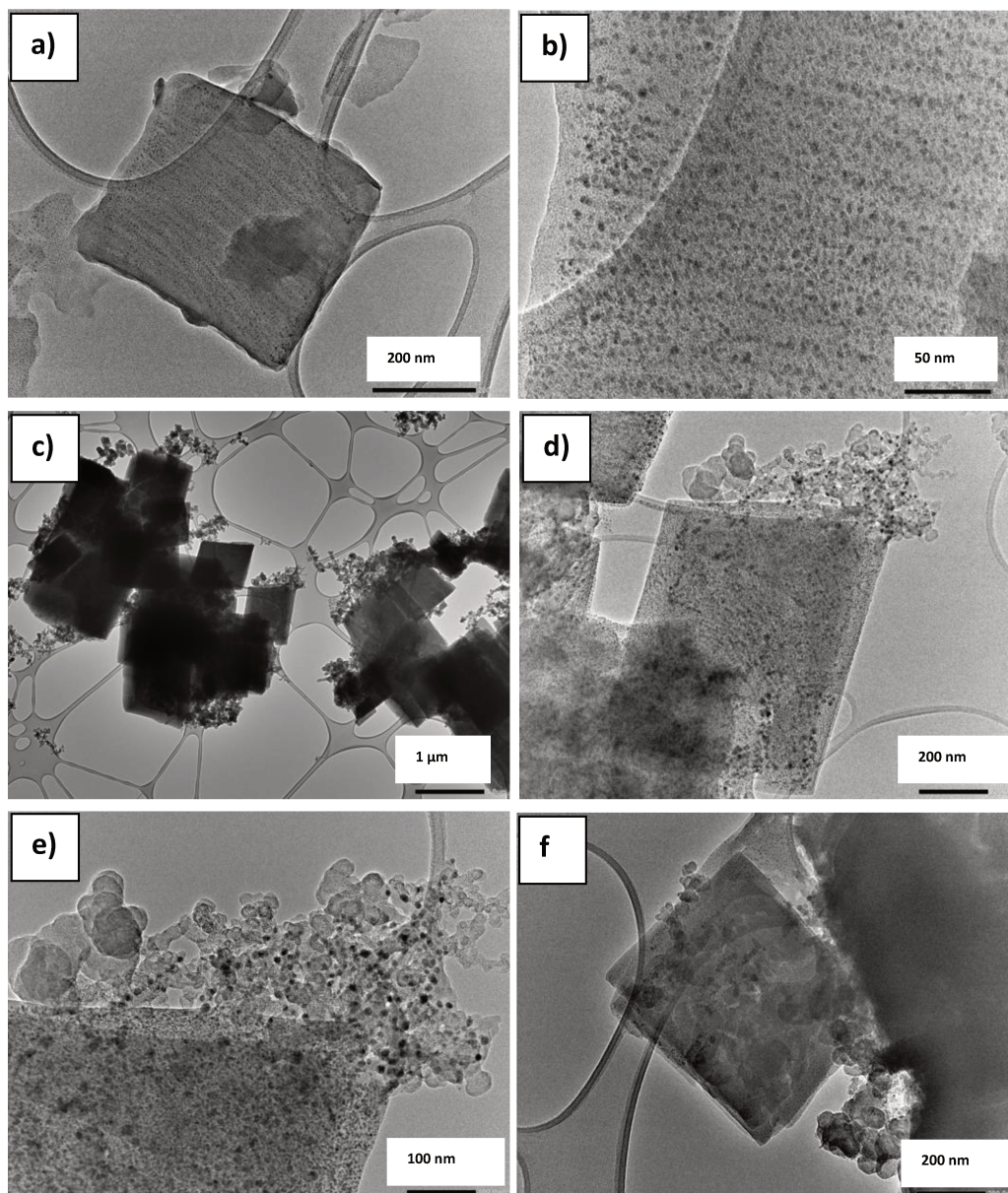


Figura 68. a) Cristal de Cu-BDC (MWA1M8-M1.5); b) Detalle superficial de Cu-BDC con las unidades de construcción; c) Composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S); d) Región de interpenetración carbono-Cu-BDC; e) Detalle en donde se observa la extensión de Cu-BDC hacia las partículas de carbono en íntimo contacto; f) láminas de Cu-BDC con partículas de carbono en su superficie y/o interior (región inter-láminas).

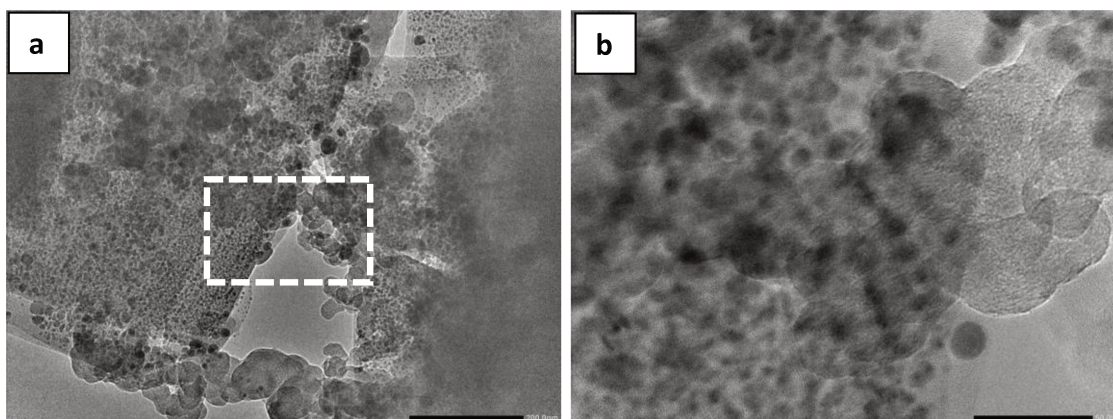


Figura 69. a) Composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) en región de interpenetración; b) Detalle de la superficie de una región de la **imagen 69a** (marcado en la misma), donde puede notarse el contorno de las partículas de grafito crecidas sobre/dentro del cristal de Cu-MOF.

Por otra parte, los análisis elementales de cobre mediante STEM en la región en donde se vinculan las partículas carbón-MOF (**Figura 70**), agregan mayor certeza de la interacción carbono-Cu-BDC. El mapeo elemental muestra como hay una migración del cobre desde el cristal laminar hacia la región de agregados de carbono en contacto en la periferia, en línea con la estrecha interacción entre ambos materiales. En la **Figura 70** puede notarse un cristal de Cu-BDC (MWA1M8-M1.5) que presenta una distribución espacial muy uniforme de los tres principales elementos constitutivos del MOF (Cu, C, O), aunque se debe notar que parte de la señal de carbono de fondo proviene de la rejilla de soporte del TEM. Se observan todos los elementos bien definidos en el contorno del cristal del MOF y con una distribución homogénea en su interior. La relación atómica Cu/O determinada en esta imagen fue de alrededor de 0,43.

Por otra parte, este mismo tipo de análisis se efectuó en el composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) como se muestra en la **Figura 71**. En ésta, se pone en evidencia cómo se integra el carbono con el Cu-MOF conectándose uno con otro.

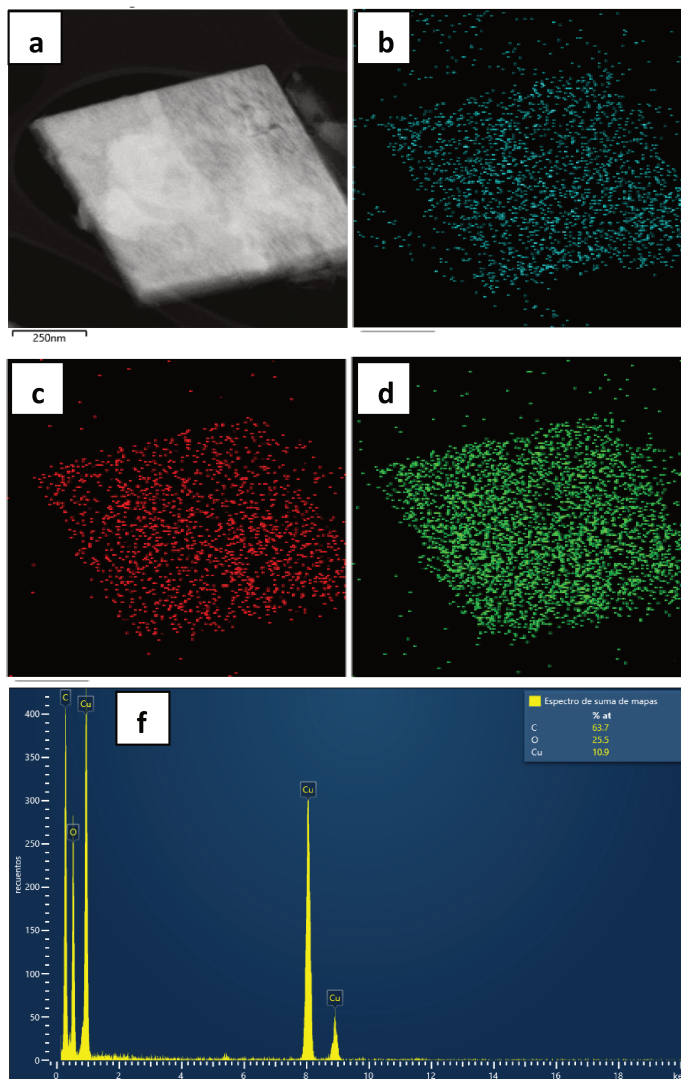


Figura 70. Distribución elemental por mapeo de un cristal de MWA1M8-M1.5 mediante STEM: a) región analizada; b) carbono; c) oxígeno; d) cobre; f) análisis por STEM de toda la región.

En el mapeo de carbono, además del carbono de las partículas de grafito en el margen superior del cristal (**Figura 71 a**), se observa con claridad una acumulación de este elemento en la región inferior derecha (señalado con línea de puntos), en el extremo del cristal del MOF (**Figura 71 a**). A su vez, sobre estas partículas de carbono se extiende el oxígeno y el cobre, que provienen del cristal laminar del MOF (**Figura 71 b-d**). Esto no deja lugar a dudas del íntimo intermezclado entre ambos materiales.

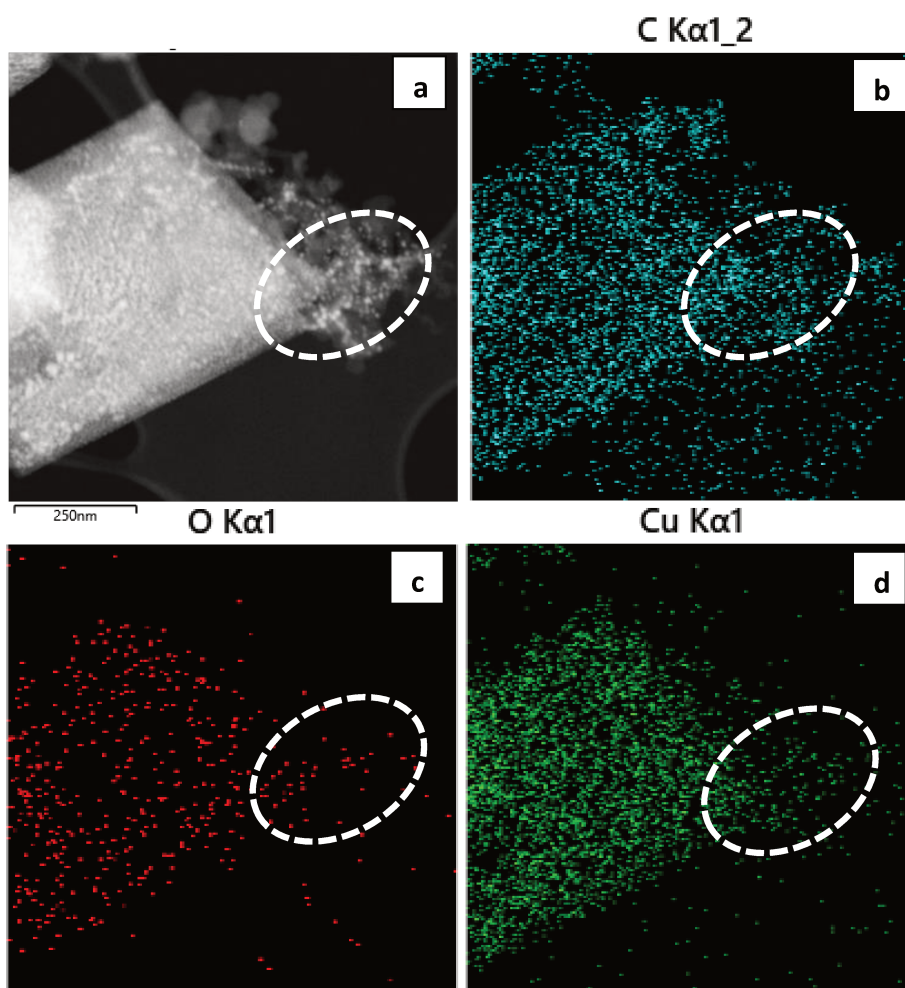


Figura 71. Distribución elemental por mapeo del composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) mediante STEM: a) región analizada; b) carbono; c) oxígeno; d) cobre.

5.3.5. Cualidades químicas de la superficie de Cu-BDC y C@Cu-BDC

A continuación, se efectuaron estudios por XPS para conocer el estado químico de la superficie del carbono, Cu-BDC (MWA1M8-M1.5) y composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S). En primer lugar, presenta interés conocer el estado químico de superficie del carbono. Se comprobó que el carbono Vulcan® no es homogéneo en cuanto a los tipos de carbono superficial, existiendo una especiación de dicho elemento, como puede observarse en las distintas contribuciones claramente observables en espectro del C1s de la **Figura 72 a**. Se aclara en este punto que todos los espectros XPS fueron referenciados con respecto a la señal de carbono fijada en 284,8 eV, de forma de tener los valores correctos de energías de enlace (EE) tanto de las diferentes especies

de carbono, como de oxígeno y cobre. Dicha especiación en los tipos de carbono se tiene que considerar junto con el oxígeno superficial encontrado en este material, como se muestra en la **Figura 71b**. Es decir, el grafito contiene grupos oxigenados en su superficie, probablemente de oxígeno incorporados en la red del grafito, por ejemplo del tipo $C_{96.8}O_{3.2}$, como se puede encontrar en base de datos NIST [10], cuya EE reportada es de 532,8 eV. Dichos grupos oxigenados, pueden ser responsables de generar una interacción con los precursores y los núcleos de Cu-BDC durante el proceso de síntesis in situ del MOF con el carbono. A continuación, en la **Figura 73** se presentan los espectros XPS en la región del Cu2p para el Cu-BDC (MWA1M8-M1.5) y para el mismo formando el composite Vulcan@MWA1M8-M1.5(S).

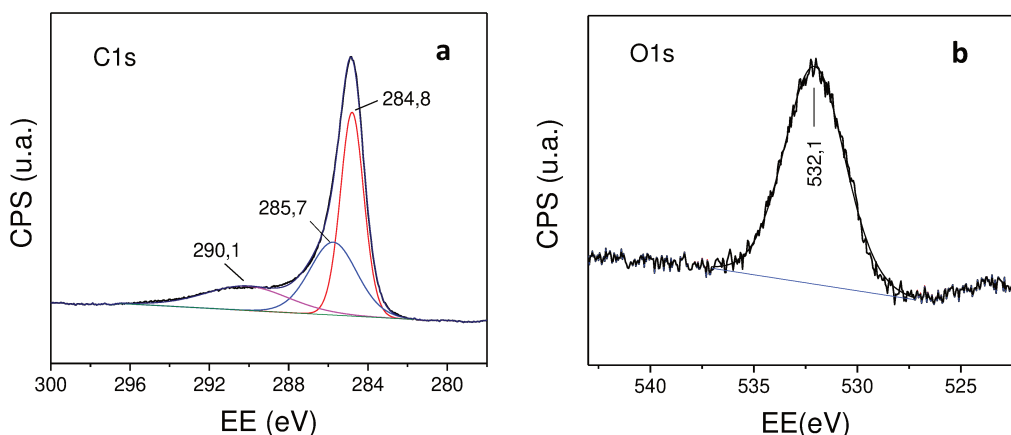


Figura 72. XPS de grafito Vulcan®: a) región C1s; b) región O1s.

El espectro Cu2p del Cu-MOF (**Figura 73 a**) muestra claramente una serie de señales que se asocian al *splitting* de las señales Cu2p_{1/2} y Cu2p_{3/2}. Adyacentes a éstos, emergen señales típicas (denominadas picos satélites) características de la especie cobre en estado oxidación +2. Los perfiles de los espectros de Cu2p del Cu-MOF y Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) son elocuentes e indican indudablemente la presencia de Cu²⁺, siendo consistente con el estado de oxidación esperado del cobre en este tereftalato [11, 12].

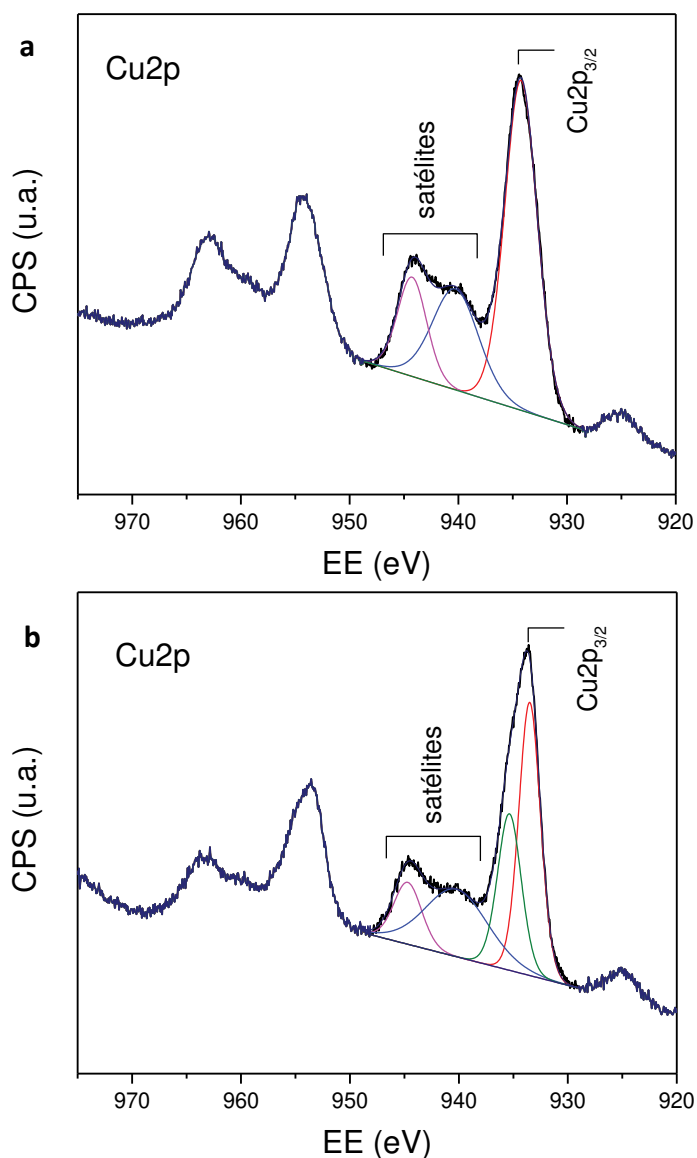


Figura 73. XPS en región Cu 2p. a) MWA1M8-M1.5; b) Vulcan@MWA1M8-M1.5(S).

En primer lugar, se ajustó la región del C1s, tomando el valor de referencia de 284,8 eV. Luego de ello, se obtuvieron los valores de EE del cobre, que fue de 934,24 eV (FWHM= 3,5) para el sólido MWA1M8-M1.5 y que fue ajustada perfectamente con una sola componente Cu2p_{3/2}. Sin embargo, si se comparan los espectros en la misma región del Cu-MOF y del composite C@Cu-MOF, se aprecian diferencias. El sólido Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) mostró una leve asimetría del pico Cu2p_{3/2} hacia la izquierda del espectro, no pudiendo ajustarse satisfactoriamente con una sola componente. El procesamiento cuidadoso de esta región, en este caso, mostró un

ajuste muy bueno mediante dos componentes, una en 933,50 eV y otra en 935,36 eV. Sumado a esto, también se notó un cambio de forma e intensidad relativa del pico satélite adyacente. Por lo tanto, la deconvolución de estas regiones y cuantificación del área obtenidas a partir del área integrada afectada por el factor de sensibilidad relativa (RSF) del $\text{Cu}2p_{3/2}$, permitió determinar las relaciones $\text{sat}/\text{Cu}2p_{3/2}$ en Cu-MOF y en C@Cu-MOF, siendo las siguientes:

$$\text{MWA1M8-M1.5: sat}/\text{Cu}2p_{3/2} = 0,695$$

$$\text{Vulcan@MWA1M8-M1.5(S): sat}/\text{Cu}2p_{3/2} = 0,617$$

Es importante mencionar que la relación de intensidades entre la señal principal $\text{Cu}2p$ y su satélite en un dado compuesto de cobre, como así también la forma del satélite, es dependiente no solamente de que el cobre se encuentre como Cu^{2+} , sino que también es afectado por el entorno en el cual se encuentra dicho catión. Por ejemplo, un óxido, un nitrato, un sulfato, un cloruro o un acetato, tienen todas especies Cu^{2+} pero se observan diferencias en las mencionadas cualidades espectrales. Para ilustrar esta situación, en la **Figura 74** se reproducen algunos ejemplos de perfiles espectrales de literatura para diferentes compuestos de Cu^{2+} [13]. Con lo cual, siguiendo este razonamiento, tanto el ajuste con dos componentes de la región $\text{Cu}2p_{3/2}$ en Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) como las diferentes relaciones $\text{sat}/\text{Cu}2p_{3/2}$ entre ambos materiales sólo se puede explicar por un efecto de alteración electrónica de las especies Cu^{2+} en el composite. Dichas diferencias espectrales, sumado a las respuestas voltamétricas en N_2 de ambos materiales, más los estudios de SEM, TEM y STEM, permiten concluir con bastante certeza que los centros de cobre del Cu-MOF en el composite son modificados por intermedio de las moléculas de ligando que los conectan, que a su vez son alteradas por el contacto íntimo con el carbono, establecido durante el proceso de síntesis. Dado que el carbón Vulcan® es un material que no tiene capacidad redox, esto es consistente con la hipótesis que las alteraciones de la señal XPS del $\text{Cu}2p$ y de la relación $\text{sat}/\text{Cu}2p_{3/2}$ efectivamente se debe a una fuerte interacción carbono-MOF originada durante la síntesis in situ.

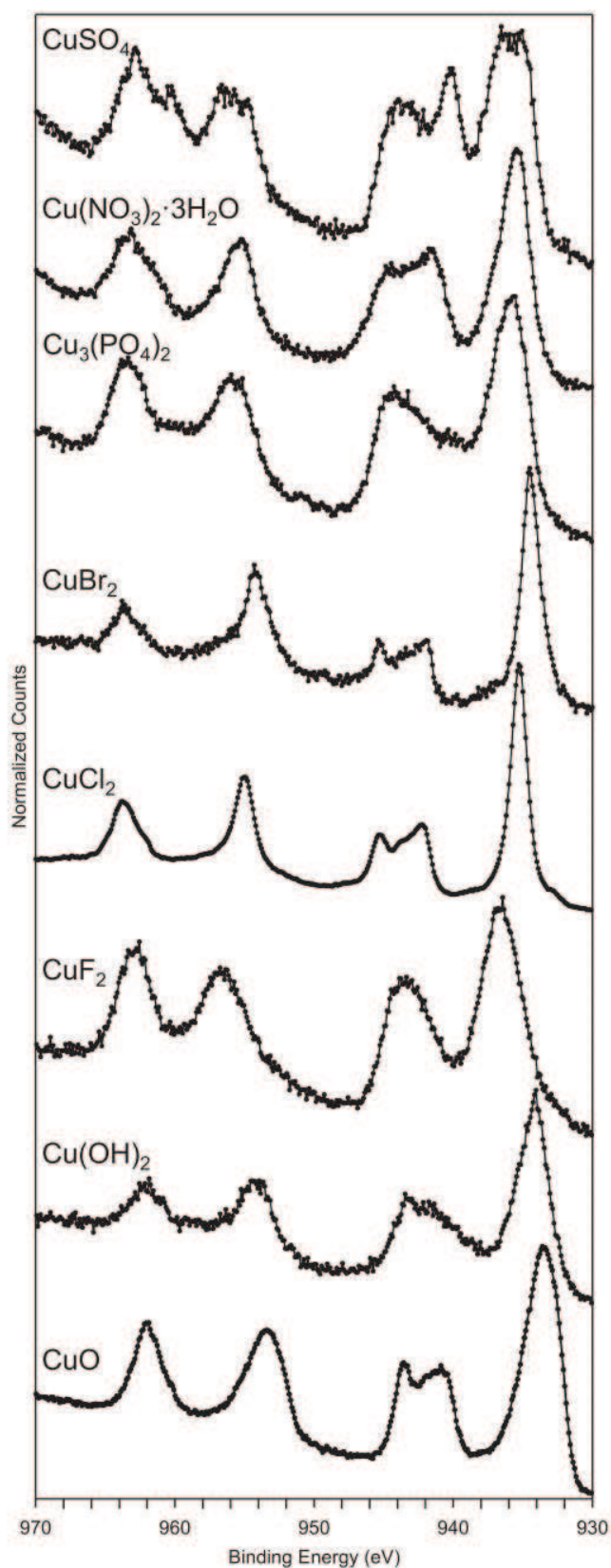


Figura 74. Ejemplos de espectros XPS en región Cu 2p de diferentes compuestos con cobre en estado de oxidación +2. Reproducido de Mark C. Biesinger, Surf. Interface Anal. 49 (2017) 1325–1334.

5.4. Conclusiones Parciales

La caracterización detallada de los sólidos sintetizados resalta la significativa influencia que ejerce la adición de metanol como co-solvente en la mezcla de síntesis, repercutiendo en la estructura y el comportamiento electroquímico de los materiales obtenidos. La variación de las proporciones de acetona y metanol en el solvente lleva a una diversidad de estructuras de Cu-MOFs con distintas propiedades morfológicas y electroquímicas. La adición de metanol, mejora la dispersión de las láminas del Cu-MOF y propicia la eliminación de H₂-BDC residual, lo que resulta en una mejor accesibilidad a los sitios activos de Cu y una respuesta mejorada en la ORR. Se comprobó además que un aumento en la proporción de metanol incrementa la disponibilidad de sitios de cobre en la estructura del Cu-MOF, lo cual se traduce en una respuesta más pronunciada en la ORR. Sin embargo, en el extremo de utilizar metanol puro la falta de acetona en la mezcla afecta la estructura del Cu-MOF como también su estabilidad y conectividad de los centros de cobre, como se evidenció en la muestra MWM-M3.

La evaluación electroquímica de estos materiales reveló un comportamiento coherente con lo observado en los Cu-MOFs estudiados previamente, mostrando el pico característico de reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ seguido de una oxidación posterior de Cu⁺ a Cu²⁺. La presencia de más sitios de cobre en los sólidos sintetizados con una mayor proporción de metanol se manifestó en un aumento de la corriente de reducción del Cu. Además, se confirmó la estabilidad en el tiempo de los sólidos, manteniendo corrientes constantes durante ensayos de cinco minutos. Estos resultados subrayan la eficacia de la conexión y la estabilidad de los centros de cobre en los materiales sintetizados. Finalmente, se logró obtener un material mejorado en su respuesta redox, denominado MWAM8-M1.5.

Posteriormente, con dicho sólido MWA1M8-M1.5 se conformaron composites con grafito con la intención de mejorar la conectividad y aumentar más la estabilidad de los centros de Cu. Se encontró que el material preparado por síntesis in situ, Vulcan@MWA1M8-M1.5(S) mostró una excelente conexión entre el carbono y los

centros de Cu, exhibiendo una alta estabilidad en la solución de electrolito. Estas propiedades se confirmaron por diferentes vías, como ser mediante voltagramas cíclicos en N₂, estudios por TEM, STEM y análisis por XPS. Es decir, se alcanzó una profunda interpenetración y sinergia entre los cristales de Cu-BDC y las partículas de carbono, mediante la aplicación de síntesis solvotérmica asistida por microondas. Este logro, permitió comprobar que la modulación de la estructura y morfología de los Cu-MOFs acoplada con su incorporación a grafito mediante procesos de síntesis in situ, es una estrategia eficiente que permite mejorar de manera significativa el rendimiento electrocatalítico de Cu-MOFs en la ORR.

5.5. Bibliografía

- [1]. Shah, D., Kissick, K., Ghorpapade, A., Hannah, R., Bhattacharyya, D. Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *J. Membr. Sci.* 2008 179; 185-205.
- [2] Singh, S.J.; Kale, S.R.; Gawande, M.B.; Velinho, A.; Jayaram, R.V. A synthesis of copper based metal-organic framework for O-acetylation of alcohols. *Catal. Commun.* 2014, 44, 24–28.
- [3] Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 58, 105–114.
- [4] Salama, R. S., El-Hakam S. A., Samra S. E., y El-Dafrawy, S. M., “Adsorption, Equilibrium and Kinetic Studies on the Removal of Methyl Orange Dye 156 from Aqueous Solution by Using of Copper Metal Organic Framework (Cu-BDC)”, p. 14, 2018.
- [5] Rodríguez, S.L.; Ortega-Moreno, G.A.; Sánchez-Sánchez, M.; Fernández, J.L.; Zamaro, J.M. Structural Transition in the Growth of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks: Understanding the Effect of the Synthetic Protocol and Its Impact on Electrochemical Behavior. *Coatings* 2023, 13, 2065.
- [6] J. B. DeCoste, T. J. Demasky, M. J. Katz, O. K. Farha, J. T. Hupp, A UiO-66 analogue with uncoordinated carboxylic acids for the broadspectrum removal of toxic chemicals, *New. J. Chem.*, 39 (2015) 2396–2399.
- [7] Lozano, L.A.; Iglesias, C.M.; Faroldi, B.M.C.; Ulla, M.A.; Zamaro, J.M. Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 1862–1873.
- [8] Pérez-Rodríguez S., Pastor E., Lázaro M.J. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 7911-7922.

- [9] Rodríguez, S.L.; Sánchez-Sánchez, M.; Zamaro, J.M.; Fernández, J.L. Understanding electron transfer processes and oxygen reduction electrocatalysis in nanocrystalline Cu-MOF-74. *J. Electroanal. Chem.* 2022, 918, 116489.
- [10] <https://srdata.nist.gov/xps/ElmComposition>.
- [11] Patil, Y. A., & Shankarling, G. S. (2020). Deep eutectic solvent-mediated, energy-efficient synthesis of copper terephthalate metal-organic framework and its application in degradation of an azo dye. *Chemical Engineering Journal Advances*, 100032.
- [12] Sun M., Hanif A., Wang T., Gu Q., Shang J., Ambient temperature NO₂ removal by reversible NO₂ adsorption on copper-based metal-organic frameworks (MOFs)-derived nanoporous adsorbents. *Separation and Purification Technology* 2023 314 123563.
- [13] Mark C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1325–1334.

6. CONCLUSIONES FINALES

En esta Tesis se investigó la síntesis y caracterización fisicoquímica de cristales de Redes Metal-Orgánicas (MOFs) basadas en cobre, particularmente Cu-MOF-74 y Cu-BDC, y se analizó su desempeño como electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Más precisamente, se llevó a cabo un estudio detallado apuntando a correlacionar las condiciones de síntesis de estos Cu-MOFs con sus características fisicoquímicas y con el rendimiento electroquímico y electrocatalítico de los mismos en la ORR.

Por una parte, se sintetizaron nanocristales de Cu-MOF-74 (~40 nm, con micro y mesoporosidad) de elevada superficie específica, mediante reacción de ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtpa) con acetato de cobre en DMF a temperatura ambiente. Se llevó a cabo un análisis detallado del comportamiento electroquímico del Cu-MOF-74 nanocristalino soportado en carbono vítreo, en soluciones neutras tamponadas. Este análisis permitió visualizar los efectos que tiene la limitada velocidad de transferencia de carga a través del cristal sobre el comportamiento electroquímico del material y sobre su capacidad como electrocatalizador para la ORR. Se confirmó que dicha transferencia de carga se produce a través de la oxidación y reducción de los centros de cobre del MOF, conectados eléctricamente entre sí mediante la deslocalización electrónica de los ligandos hasta el colector de corriente (soporte) de carbón vítreo. Este hecho, sumado a la estabilidad del material en medios líquidos neutros, lo hacen muy adecuado para ser empleado como potencial electrocatalizador. Además, se verificó que los nanocristales de Cu-MOF-74 catalizan eficazmente la electro-reducción de oxígeno a agua, mediada por el proceso de electro-reducción/re-oxidación de los centros $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ del MOF expuestos al electrolito y al oxígeno disuelto. Este proceso involucra intermediarios oxigenados adsorbidos en los sitios de cobre, que se reducen a agua, posiblemente mediante la generación y rápida reducción de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, estos centros activos parecen estar ubicados en el interior de profundos nanoporos estructurales de sección muy pequeña, lo cual tiene un impacto significativo en las propiedades de transporte de masa del oxígeno disuelto y limita el rendimiento global del

electrocatalizador frente a la ORR. De ahí que resulta interesante explorar en trabajos futuros otras configuraciones del material, como películas delgadas o capas 3D de pilares nanocristalinos, apuntando a mejorar su rendimiento y hacerlo viable para aplicaciones como cátodos reductores de oxígeno en dispositivos electroquímicos que funcionan a pH neutro (como las bio-celdas de combustible que necesitan operar en condiciones fisiológicas).

Además, se abordó la síntesis y modificación estructural de tereftalatos de cobre (Cu-BDC), encontrándose que la síntesis de estos materiales puede resultar en estructuras rígidas de tipo hidroxitereftalato de cobre o en estructuras flexibles que son isorreticulares del MOF-2, dependiendo exclusivamente de la ruta de síntesis. Se realizó un análisis exhaustivo de la síntesis de los cristales utilizando diversos protocolos, con diferentes solventes y métodos de calentamiento. Los materiales obtenidos demostraron su capacidad para funcionar como electrocatalizadores debido a su eficaz transporte de carga a los sitios activos de cobre. Se observó que la respuesta electroquímica de este tipo de Cu-BDC tiene una fuerte dependencia con sus características fisicoquímicas, las cuales se pueden regular mediante un enfoque de ingeniería estructural aplicando modificaciones en los protocolos sintéticos. Los sólidos más prometedores de Cu-MOF fueron sintetizados utilizando el método asistido por microondas y empleando una mezcla de acetona y metanol como solvente, que permite además reducir el exceso de ligando sin reaccionar (lo que provoca una disminución en la conectividad de los sitios de cobre). Este material exhibió una morfología de láminas disgregadas de espesor nanométrico, lo cual es muy interesante para su aplicación como electrocatalizador. Aunque dicho MOF no posee la estructura típica de nanoporosidad de otros MOFs sino que es del tipo 2D, su superficie externa pudo ser incrementada significativamente mediante exfoliación mecánica utilizando ultrasonido. Se evidenció un notable aumento en la superficie electroactiva después de dicho tratamiento, lo que impactó fuertemente en el rendimiento del material como electrocatalizador para la ORR. Estos hallazgos abren la posibilidad de utilizar este material para desarrollar catalizadores altamente dispersos soportados sobre un material conductor como grafito, que puedan servir

como electrodos eficientes sin necesidad de emplear metales nobles, especialmente para la ORR.

Luego de verificar la influencia del metanol en la mezcla de síntesis sobre la morfología de los tereftalatos de Cu, se investigó la utilización de diferentes proporciones de metanol en la mezcla de solventes acetona:metanol. Se confirmó que el metanol mejora la dispersión de la estructura de las láminas del MOF como así también la evacuación de residuos de ligando, resultando en una mejor accesibilidad a los sitios activos de Cu y una mejor respuesta en la ORR. Además, se demostró que el aumento en la proporción de metanol en la mezcla de síntesis conlleva un incremento en los sitios de cobre disponibles, lo cual se traduce en una mayor respuesta electrocatalítica en la ORR. Sin embargo, se verificó en el caso de emplear metanol puro, que la ausencia de acetona en la mezcla de solventes afecta la estabilidad y conectividad de la estructura del Cu-MOF, con lo cual fue necesario obtener una relación óptima de los solventes. En este sentido, se obtuvo un Cu-BDC empleando una proporción de acetona:metanol de 1:8 y aplicando un tiempo de síntesis por microondas de 1,5h (MWA1M8-M1.5). La evaluación electroquímica de este material reveló un comportamiento consistente con los Cu-MOFs estudiados anteriormente, con una señal voltamperométrica característica de reducción de Cu^{2+} a Cu^+ y una posterior re-oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} . La presencia de una mayor cantidad de sitios de cobre en este sólido se reflejó en un notable incremento de la corriente de reducción. Es decir que la modulación estructural-morfológica de los cristales de Cu-BDC mediante la estrategia de modificación de la proporción de solventes permitió obtener sólidos con una mayor cantidad de sitios de cobre con capacidad redox, lo que finalmente redundó en una mejora de su actividad electrocatalítica para la ORR. Estos resultados subrayan la importancia de comprender e intentar controlar las interacciones entre los componentes del Cu-MOF durante su síntesis, para diseñar materiales con propiedades específicas mejoradas para aplicaciones electroquímicas.

Por último, se exploraron composites del Cu-BDC (MWA1M8-M1.5) con grafito pulverulento (HSAG-400 y Carbón Vulcan XC72R®). El Cu-MOF fue dispersado en la matriz carbonosa tanto de manera mecánica como mediante procedimientos de síntesis *in situ*, buscando incrementar la conectividad y estabilidad de los centros de

Cu. Se encontró que el composite obtenido por síntesis *in situ* sobre carbón Vulcan[®], Vulcan@MWA1M8-M1.5(S), mostró la mejor conexión entre el carbono y los centros de Cu, exhibiendo el mejor rendimiento electroquímico y la mayor estabilidad en la solución electrolítica. Estos hallazgos indican que la modulación de la estructura y morfología de los Cu-MOFs junto con su incorporación en grafito, es una estrategia que permite mejorar de manera significativa el rendimiento electroquímico Cu-MOFs en la ORR, pudiendo llegar a ser competitivo respecto a otros materiales electrocatalizadores libres de metales nobles.