

UCH-FC
DOC-Q
G 216
C 1

“Diseño de electrodos modificados con arreglos del tipo $[M(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$: Estudio de sus propiedades Electrocatalíticas y Fotoelectrocatalíticas en la reducción de CO_2 y NO_2^- para la formación de enlaces C-N”.

Tesis entregada a la Universidad De Chile
en Cumplimiento Parcial De Los Requisitos

para Optar al grado de
Doctor en Química
Facultad De Ciencias



Por

Macarena del Pilar García Morgado

Septiembre, 2013

Director de Tesis Dr: Mauricio Isaacs C. – Dr. Marcelo Campos V.

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

Macarena del Pilar García Morgado

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día jueves 26 de septiembre de 2013

Director de Tesis:

Dr. Mauricio Isaacs C.

Dr. Marcelo Campos V

Comisión de Evaluación de la Tesis

Mg. Víctor Vargas

Dra. María Jesús Aguirre

Dr. Paul Jara

Dr. Humberto Gómez

A mis abuelos Fernando, Inés, Daniel y Lilean, quienes formaron parte de mi pasado y
ahora me acompañan en sueños,

A mis papás Jorge y Verónica por darme la vida, enseñarme a luchar y amarme por
sobre todas las cosas,

A mi hermano Jorge, por ser el mejor regalo de mis papás y mi mejor amigo,

A María Mimi y Tito por ser mis eternos compañeros,

y

A Freddy por ser la persona con quien quiero vivir mi futuro

Los Amo



Macarena del Pilar García Morgado nació un día martes 10 de marzo de 1987 en la ciudad de Valdivia. Se trasladó a vivir con sus padres a Santiago el año 1989. El año 1991 ingresó kínder A en la Escuela Particular N° 398 Santa Marta en la Comuna de Ñuñoa, donde cursó hasta 8° básico. El año 2001 ingresó al Liceo Tajamar B-42 de la comuna de Providencia desde donde egresó de enseñanza media el año 2004. El año 2005 ingresó a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, a estudiar Licenciatura en Ciencias con mención en Química terminando sus estudios el año 2009. Su tesis de licenciatura abarcó la formación de polímeros conductores de Ni(II)PPIX. Ese mismo año ingreso al programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, obteniendo el grado de Dra. En Química en septiembre del año 2013.



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la comisión evaluadora de esta tesis doctoral por sus aportes, constante apoyo y disposición. Gracias Profesor Víctor Vargas, Dr. Paul Jara, Dra. María Jesús Aguirre y Dr. Humberto Gómez. También quiero agradecer a CONICYT por los financiamientos otorgados para el desarrollo de esta tesis.

A mi Tutor, profesor y amigo, Dr. Mauricio Isaacs C. por recibirme el año 2007 para realizar una pasantía, por creer en mí y apoyarme, por aprender a conocerme y aceptarme, por siempre estar preocupado y atento. Gracias además por los consejos y las conversaciones.

Al Dr. Marcelo Campos, por su constante apoyo y amistad, por su disposición para ayudarme y aceptar ser el co-director de esta tesis. Gracias también por las conversaciones y consejos.

Al Profesor Clifford P. Kubiak y a su laboratorio por recibirme para realizar una pasantía bajo su dirección.

A mis amigos y compañeros de trabajo: Dr. Camilo García, Dra. Paulina Dreyse y Dra. Karla Calfumán, Francesca Fuenzalida, Carlos Díaz, César Cáceres, Jessica Honores, Diego Quezada y Diego Guzmán quienes fueron verdaderos apoyos en muchas situaciones, académicas y personales y con quienes he compartido momentos inolvidables. Simplemente Gracias y los quiero millones.

A mis amigos del laboratorio de espectroscopía vibracional, especialmente al Dr. Álvaro Aliaga y Carlos Garrido, por ser grandes amigos, quienes siempre me han entregado su apoyo incondicional.

A todo el piso de inorgánica II de la Pontificia Universidad Católica de Chile, por ser grandes y alegres personas.

A mis amigas Dra. Andrea Cerda y Yanina Corrotea, por ser siempre un gran apoyo, las quiero.

A mi gran amiga, Natalia Arancibia, mi hermana querida, gracias siempre por estar a mi lado y por todos los momentos vividos. Te adoro amiga.

A mis amigos de siempre, Valentina Allup y Pablo Cajales por tantos años de amistad incondicional, los quiero.

Y finalmente quiero agradecer a quienes son el motor de mi vida: mi familia.

A mis papás, Jorge y Verónica por estar siempre a mi lado, y regalarme una vida maravillosa. Por ser personas de bien, que me enseñaron que en la vida hay que ser luchadores, honestos y que hay que amar profundamente. Gracias, porque sin ustedes esto no sería posible. A mi hermano Jorge, mi mejor amigo, mi compañero de tantos momentos, te amo por sobre todas las cosas, gracias por darme tu apoyo siempre y por creer siempre en mí.

A Carlos Machuca (Hernán) por tu apoyo infinito y consejos. Te quiero mucho. A Jessica Gonzáles, por ser una gran amiga y confidente, gracias por tu apoyo, te quiero mucho.

A Carlos Felipe, Gysselle y Diego, los quiero mucho.

A mis tíos, Daniel y Verónica por ser siempre mis segundos papás. A mis primas, Pamela y Chini, los quiero mucho.

Y a ti, Freddy, chino mío por llegar a mi vida, regalarme sueños, por ser mi compañero y el gran apoyo que sabes has sido, te amo.

INDICE DE MATERIAS

ÍNDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE TABLAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xx
RESUMEN.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS.....	12
OBJETIVOS	13
Objetivo General	13
Objetivos específicos.....	14
PARTE EXPERIMENTAL	16
2.1 <i>Reactivos y solventes</i>	16
2.2 <i>Material de vidrio y accesorios</i>	17
2.3 <i>Síntesis de [MTRP]</i>	17
2.3.1 Síntesis de ligandos Ru(bipy) ₂ Cl ₂	17
2.3.2 Síntesis de [H ₂ TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄] (PF ₆) ₄	18
2.3.3 Síntesis de [M(n)TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄] (PF ₆) _{n+2}	18
2.3.4 Purificación de [M(n)TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄] (PF ₆) _{n+2}	19
2.4 <i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en la caracterización de los productos</i>	20
2.4.1 Análisis elemental	20
2.4.2 Espectrofotometría UV-visible	20
2.4.3 Voltametría Cíclica (VC)	21
2.5 <i>Caracterización de H₄SiW₁₂O₄₀</i>	21

2.6	<i>Modificación de los electrodos</i>	21
2.6.1	Preparación de las soluciones.....	21
2.6.2	Modificación de la superficie electródica	22
2.7	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados durante el proceso de formación de los ensamblajes electrostáticos</i>	23
2.8	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para caracterizar los ensamblajes [MTRP]/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻</i>	23
2.8.1	Espectroscopía Raman	24
2.8.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
2.9	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio electrocatalítico de reducción de dióxido de carbono.</i>	25
2.9.1	Voltametría de barrido lineal (LSV)	25
2.9.2	Electrólisis a potencial controlado	25
2.10	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio electrocatalítico de reducción de nitrito.</i>	26
2.11	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio electrocatalítico de reducción simultánea de dióxido de carbono y nitrito.</i>	26
2.12	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio Fotoelectrocatalítico de reducción de dióxido de carbono y nitrito por separado y en conjunto.</i>	27
2.13	<i>Determinación de los productos de reducción de dióxido de carbono</i>	27
2.13.1	Determinación de formaldehído.....	27
2.13.2	Determinación de ácido fórmico.....	28
2.13.3	Determinación de productos gaseosos y volátiles.....	28
2.14	<i>Determinación de los productos de reducción de nitrito</i>	30
2.14.1	Determinación de hidroxilamina.....	30
2.14.2	Determinación de hidracina	31
2.14.3	Determinación de amoníaco.....	31

2.15	<i>Determinación de los productos de reducción simultánea de CO₂ y NO₂⁻</i>	32
2.15.1	Determinación de formaldehído y ácido fórmico en mezclas de reducción simultánea.	32
2.15.2	Determinación de urea	33
2.16	<i>Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en los estudios de Espectroelectroquímica IR en solución (EEQ-IR)</i>	33
2.16.1	Voltametría cíclica	33
2.16.2	Espectroelectroquímica IR en solución (EEQ-IR).....	34
2.16.3	Reducción de dióxido de carbono utilizando [MTRP]: Estudio mediante EEQ-IR en solución.....	36
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ENSAMBLES ELECTROSTÁTICOS.....		38
3.1	<i>Síntesis y caracterización de [MTRP]</i>	38
3.1.1	Análisis Elemental de [Mn(III)TRP] ⁵⁺	38
3.1.2	Espectroscopía UV-Visible.....	40
3.1.3	Voltametría cíclica	43
3.2	<i>Caracterización de H₄SiW₁₂O₄₀</i>	45
3.2.1	Espectroscopía UV-Visible.....	45
3.2.2	Voltametría cíclica	46
3.3	<i>Interacción de MTRP y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁺ en solución</i>	47
3.4	<i>Modificación de la superficie electródica</i>	49
3.4.1	Estudio de adsorción de [MTRP] y [SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁺ sobre ITO	49
3.4.2	Monitoreo por espectroscopía UV-Visible	50
3.4.3	Monitoreo por Voltametría cíclica.....	56
3.5	<i>Caracterización de los Electrodo Modificados</i>	60

3.5.1	Voltametría Cíclica	60
3.5.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	64
3.5.3	Espectroscopía Raman	75
3.5.4	Estudio de velocidad de barrido.....	80
3.5.5	Obtención de algunos parámetros energéticos.....	83
REDUCCIÓN DE CO ₂		100
4.1	<i>Estudio de las propiedades electrocatalíticas de electrodos ITO modificados con [Mn(III)TRP]⁴⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.</i>	100
4.2	<i>Reducción de CO₂ utilizando electrodos ITO modificados</i>	103
4.3	<i>Productos de reducción- Electrólisis a potencial controlado</i>	108
4.4	<i>Electrocatalisis de CO₂ asistida por luz</i>	113
4.5	<i>Estudios de reducción de CO₂ mediante espectroelectroquímica IR (EEQ-IR)</i> 127	
4.5.1	[Mn(III)TRP] ⁵⁺	129
4.5.2	[Zn(II)TRP] ⁴⁺	133
4.5.3	[Ni(II)TRP] ⁴⁺	134
4.5.4	[Co(II)TRP] ⁴⁺	135
REDUCCIÓN DE NO ₂ ⁻		140
5.1	<i>Estudios de las propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados con [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻</i>	140
5.2	<i>Reducción de NO₂⁻ utilizando electrodos ITO modificados</i>	141
5.3	<i>Productos de reducción – Electrólisis a potencial controlado</i>	144
5.4	<i>Electrocatalisis de NO₂⁻ asistida por luz</i>	150
REDUCCIÓN SIMULTÁNEA DE CO ₂ Y NO ₂ ⁻		162
6.1	<i>Estudio de las propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados con [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻</i>	162
6.2	<i>Reducción simultánea de CO₂ y NO₂⁻ utilizando electrodos ITO modificados</i> 164	

6.3	<i>Productos de reducción- Electrólisis a potencial controlado</i>	166
6.4	<i>Electrocatalisis simultánea de CO₂ y NO₂⁻ asistida por luz</i>	173
	CONCLUSIONES	183
	REFERENCIAS	188
	ANEXO 1	201
	ANEXO 2	207
	TRABAJOS A CONGRESOS NACIONALES	207
	TRABAJOS A CONGRESOS INTERNACIONALES	208
	PUBLICACIONES CIENTÍFICAS	209

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura N° 1. Esquema de modificación electrodoica</i> _____	22
<i>Figura N° 2. Montaje de la celda de electroquímica utilizada</i> ⁷⁵ _____	35
<i>Figura 3. Estructura de $[M(n)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]^{n+2}$</i> _____	39
<i>Figura N° 4. Espectros UV-Visible en metanol de $[H_2TRP]^{4+}$, $[Mn(III)TRP]^{5+}$, $[Zn(II)TRP]^{4+}$ y $[Ni(II)TRP]^{4+}$</i> _____	40
<i>Figura N° 5. Perfil voltamétrico de MTRPs.</i> _____	43
<i>Figura N° 6. Estructura de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$</i> _____	45
<i>Figura N° 7. Espectro UV-Visible en agua de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$</i> _____	45
<i>Figura N° 8. Perfil voltamétrico de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. Solución 1mM de $H_4SiW_{12}O_{40}$ en H_2SO_4 0.1M, electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, velocidad de barrido 100mV/s.</i> _____	46
<i>Figura N° 9. Espectro UV visible de a) solución que contiene 10 μmoles de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ b) solución que contiene 10 μmoles de $[Zn(II)TRP]^{4+}$, durante la titulación con 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 y 28 μmoles de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.</i>	48
<i>Figura N° 10. Perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con $[Mn(III)TRP]^{5+}$, solución de $NaClO_4$ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s.</i> _____	49
<i>Figura N° 11. Variación de la ABS de la banda Soret versus tiempo de inmersión del electrodo</i> _____	51
<i>Figura N° 12. Esquema de un posible mecanismo de adsorción de MTRP sobre la superficie.</i> _____	52
<i>Figura N° 13. Tipos de electrodos modificados.</i> _____	52

Figura N° 14. Espectros de absorción de un electrodo ITO modificado con 2, 4, 6, 8 y 10 ensamblajes electrostáticos. Inserto: ABS de la banda Soret versus el número de ensamblajes electrostáticos.	53
Figura N° 15. Perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con 2, 4, 6, 8 y 10 ensamblajes electrostáticos. Inserto: arriba → zoom desde 0 a -0.9V, abajo → relación entre I_{pa} del proceso $Ru^{III/II}$ y el número de ensamblajes electrostáticos. Solución $NaClO_4$ 0.1M, velocidad de barrido 100mV/s. a) Ensamblajes $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ b) Ensamblajes $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}/[Mn(III)TRP]^{5+}$ c) Ensamblajes $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ d) Ensamblajes $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}/[Zn(II)TRP]^{4+}$.	57
Figura N° 16. 25 ciclos continuos de potencial, solución de $NaClO_4$ 0.1M.	61
Figura N° 17. Imagen de los electrodos modificados.	63
Figura N° 18. Micrografía SEM de un electrodo ITO sin modificar	64
Figura N° 19. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado por dip-coating.	65
Figura N° 20. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado por dip-coating con $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	66
Figura N° 21. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado con ensamblaje electrostáticos $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	67
Figura N° 22. Micrografía SEM de un electrodo colocado en forma perpendicular a la superficie de trabajo.	69
Figura N° 23. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado con ensamblajes $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	70
Figura N° 24. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado colocado de forma perpendicular a la superficie de trabajo.	71

Figura N° 25. Esquema de posible formación de ensamblés $[MTRP]/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	73
Figura N°26. Espectro Raman de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (sólido), $[Mn(III)TRP]^{5+}$ (sólido) y ensamblé $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	75
Figura N° 27. Espectro Raman de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (sólido), $[Zn(II)TRP]^{4+}$ (sólido) y ensamblé $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	76
Figura N° 28. Esquema de la posible formación del ensamblés $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	79
Figura N° 29. Estudio de velocidad de barrido.	80
Figura N° 30. I_p v/s Velocidad de barrido.	81
Figura N°31. Gráfica de E_p v/s $\log v$.	82
Figura N° 32. Esquema de la obtención geométrica de E_g . En este caso $\lambda' = 657 \text{ nm}$.	84
Figura N° 33. Diagrama de bandas de los electrodos modificados con 10 ensamblés electrostáticos.	86
Figura N° 34. Modificación de un electrodo ITO con ensamblés $[Ni(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	87
Figura N° 35. Electrodo ITO modificado con 3 ensamblés electrostáticos $[Ni(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.	89
Figura N° 36. Perfil voltamétrico entre -0.3 y -0.9V de un electrodo modificado con 3, 5, 7 y 9 ensamblés en presencia de CO_2 32.9 mM ¹²⁴ , solución de $NaClO_4$ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s.	91
Figura N° 37. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9V de un electrodo modificado con 3, 5, 7 y 9 ensamblés en presencia de $NaNO_2$ 1 mM, solución de $NaClO_4$ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s.	93

<i>Figura N° 38. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9V de un electrodo modificado con 3, 5, 7 y 9 ensambles en presencia de CO₂ 32.9 mM y NaNO₂ 1 mM, solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s.</i>	95
<i>Figura N° 39. Perfil voltamétrico de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating.</i>	100
<i>Figura N° 40. Perfil voltamétrico entre -0.2 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating frente a la reducción de CO₂.</i>	102
<i>Figura N° 41. Perfil voltamétrico entre -0.5 y -0.9 V de un electrodo ITO sin modificar y modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia y ausencia de CO₂.</i>	104
<i>Figura N° 42. Perfil voltamétrico entre 1.2 y -0.9 V, de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.</i>	111
<i>Figura N° 43. Voltametría lineal entre -0.5 y -0.9 V de un electrodo ITO e ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia de CO₂ y luz.</i>	114
<i>Figura 44. Perfil voltamétrico antes y después de electrólisis entre -0.9 y 1.2 V de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.</i>	118
<i>Figura N° 45. Esquema de un posible mecanismo de reacción, vía formación de un intermediario M-CO₂.</i>	120
<i>Figura N° 46. Esquema de un posible mecanismo de reacción vía formación de un intermediario M-H.</i>	121
<i>Figura N° 47. Voltametría lineal entre 0 y -0.9 V de electrodos modificados con ensambles electrostáticos. Solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5mV/s.</i>	122

<i>Figura N° 48. Mecanismo de activación y posterior reducción de CO₂ mediante piridina.</i>	123
<i>Figura N° 49. Perfil voltamétrico entre -0.5 y -1.3 V de MTRPs en presencia de CO₂.</i>	127
<i>Figura N° 50. Espectro IR de una solución 3 mM de [Mn(III)TRP]⁵⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	129
<i>Figura N° 51. Mecanismo de reducción de CO₂ en solventes orgánicos.</i>	130
<i>Figura N° 52. Espectro IR de una solución 3 mM de [Mn(III)TRP]⁵⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	131
<i>Figura N° 53. Espectro IR de una solución 3 mM de [Zn(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	133
<i>Figura N° 54. Espectro IR de una solución 3 mM de [Ni(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	134
<i>Figura N° 55. Espectro IR de una solución 3 mM de [Co(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	135
<i>Figura N° 56. Espectro IR de una solución 3 mM de [Co(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	136
<i>Figura N° 57. Espectro IR de una solución 3 mM de [Co(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.</i>	137
<i>Figura N° 58. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating frente a la reducción de NO₂⁻.</i>	140
<i>Figura N° 59. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9 V de un electrodo ITO sin modificar y modificado con 3 ensamblajes electrostáticos en presencia y ausencia de NO₂⁻.</i>	142

<i>Figura N° 60. Perfil voltamétrico entre 1.1 y -0.9 V, de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.</i>	147
<i>Figura N° 61. Voltametría lineal entre -0.5 y -0.9 V de un electrodo ITO e ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia de CO₂ y luz.</i>	150
<i>Figura N° 62. Perfil voltamétrico entre -0.9 y 1.1 V de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.</i>	154
<i>Figura N° 63. Cambio en la concentración de nitrito y nitrato con el pH, a una velocidad de aeración de 1.5 L/min. Figuras blancas: NO₂⁻. Figuras negras: NO₃⁻¹⁶².</i>	156
<i>Figura N° 64. Posible mecanismo de reducción de NO₂⁻ mediada por macrociclos metálicos.</i>	157
<i>Figura N° 65. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto.</i>	163
<i>Figura N° 66. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9 V de un electrodo ITO sin modificar y modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia y ausencia de CO₂ y NO₂⁻.</i>	164
<i>Figura N° 67. Comparación de la concentración de producto obtenido y los valores de TOF para cada electrodo modificado, electrólisis de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto.</i>	167
<i>Figura 68. Perfil voltamétrico entre 1.0 y -0.9 V, de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.</i>	169
<i>Figura N° 69. Voltametría lineal entre -0.1 y -0.9 V de un electrodo ITO e ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia de CO₂, NO₂⁻ y luz.</i>	173

<i>Figura N° 70. Comparación de la concentración de producto obtenido y los valores de TOF para cada electrodo modificado, electrólisis de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto bajo irradiación de luz.</i>	175
<i>Figura 71. Perfil voltamétrico entre -0.9 y 1.0 V de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.</i>	179
<i>Figura N° 72. Perfil voltamétrico de un electrodo de carbón vítreo modificado con 2, 4, 6, 8 y 10 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.</i>	202
<i>Figura N° 73. Perfil voltamétrico entre 0 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ en presencia y ausencia de CO₂.</i>	203
<i>Figura N° 74. Perfil voltamétrico entre 0 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ en presencia y ausencia de NO₂⁻.</i>	203
<i>Figura N° 75. Perfil voltamétrico entre 0 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ en presencia de CO₂ y NO₂⁻.</i>	204

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla N°1. Porcentaje de rendimiento para [MTRP]s obtenidos</i>	20
<i>Tabla N° 2. Resultados del análisis elemental realizado para [Mn(III)TRP]⁵⁺</i>	38
<i>Tabla N° 3. Máximos de absorción de [MTRP]s sintetizadas</i>	41
<i>Tabla N° 4. Procesos redox de las [MTRP]s sintetizadas</i>	44
<i>Tabla N° 5: Procesos redox de [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻</i>	47
<i>Tabla N° 6. Máximos de absorción de electrodos modificados</i>	54
<i>Tabla N° 7. Recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados</i>	59
<i>Tabla N°8. Comparación entre las cargas anódicas y catódicas del proceso Ru^{3+/2+}, ciclo N°1 y N° 25.</i>	62
<i>Tabla N° 9. Asignación de los espectros Raman de [Mn(III)TRP]⁵⁺ y [Zn(II)TRP]⁴⁺.</i>	77
<i>Tabla N°10. Nuevas bandas Raman del ensamble [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻</i>	78
<i>Tabla N°11: Valores de α y k_s obtenidos para los electrodos modificados</i>	83
<i>Tabla N°12. Parámetros energéticos obtenidos para los electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos.</i>	85
<i>Tabla N° 13. Valores de aumento en corriente en presencia de CO₂.</i>	106
<i>Tabla N° 14. Curvas de calibración obtenidas para los productos de reducción</i>	109
<i>Tabla N° 15. Resultados luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.8 V</i>	109
<i>Tabla N° 16. % de pérdida en la carga del proceso Ru^{III/II} de los electrodos modificados, después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.</i>	112
<i>Tabla N° 17. Recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis a potencial controlado.</i>	113

<i>Tabla N° 18. Resultados luego de 3 horas de electrólisis a potencial controlado a</i>	<i>116</i>
<i>Tabla N° 19. Valores de recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados antes y después de electrólisis a potencial controlado con luz a 440 nm.</i>	<i>119</i>
<i>Tabla N° 20. Curvas de calibración obtenidas para los productos de reducción de NO₂⁻</i>	<i>145</i>
<i>Tabla N° 21. Resultados luego de 6 horas a potencial controlado a -0.8 V.</i>	<i>146</i>
<i>Tabla N° 22. % de decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II} de los electrodos modificados después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.</i>	<i>148</i>
<i>Tabla N° 23. Recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis a potencial controlado.</i>	<i>149</i>
<i>Tabla N° 24. Resultados luego de 3 horas de electrólisis a potencial controlado a</i>	<i>152</i>
<i>Tabla N° 25. Comparación entre los resultados de electrólisis en oscuridad y bajo irradiación de luz 440 nm.</i>	<i>153</i>
<i>Tabla N° 26. Valores de recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados antes y después de electrólisis a potencial controlado con luz.</i>	<i>155</i>
<i>Tabla N° 27. Aumento en los valores de corriente con respecto a CO₂ y NO₂⁻ por separado. Valores medidos a -0.85 V.</i>	<i>165</i>
<i>Tabla N° 28. Curva de calibración obtenida para la urea.</i>	<i>166</i>
<i>Tabla N° 29. % de decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II} de los electrodos modificados después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.</i>	<i>170</i>
<i>Tabla N° 30. Recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis a potencial controlado.</i>	<i>171</i>

<i>Tabla N° 31. Valores de recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados entes y después de electrólisis a potencial controlado con luz.</i>	179
<i>Tabla N° 32. Resultados del análisis elemental realizado para [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [Ni(II)TRP]⁴⁺</i>	201
<i>Tabla N° 33. Resultados luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.8 V.</i>	205
<i>Tabla N° 34. Resultados luego de 3 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.65V bajo irradiación de luz a 440 nm.</i>	206

LISTA DE ABREVIATURAS

LBL: *Layer-by-layer*
MTRP: Porfirina tetrarutenada
POM: Polioxometalato
MLCT: Transferencia de carga metal-ligando
Bipy: bipyridina
py: piridina
VC: Voltametría cíclica
SEM: Microscopía electrónica de Barrido,
LSV: Voltametría de barrido lineal
EEQ-IR: Espectroelectroquímica IR
ITO: *Indium tin oxide*
ABS: Absorbancia
I: Corriente (informada siempre en μA)
E: Potencial (informado siempre en V)
Ag/AgCl: Electrodo de referencia plata/cloruro de plata
 λ : Longitud de onda
 λ_{ex} : Longitud de onda de excitación
 λ_{em} : Longitud de onda de emisión
 α : Coeficiente de simetría
 k_s : Constante de velocidad de transferencia electrónica heterogénea
 τ_{ap} : Recubrimiento superficial aparente.
TBAH: Hexafluorofosfato de tetrabutil amonio.
ENH: Electrodo normal de Hidrógeno.
ppm: Partes por millón
 μL : microlitro
TCD: detector de conductividad térmica.
FID: Detector de ionización de llama.
 CD_3CN : Acetonitrilo deuterado
 ϵ : Coeficiente de extinción molar
vs: Versus
F: Constante de Faraday
 v : Velocidad del barrido
 E_g : Constante de transición electrónica
OP: Onset potential
TOF: *Turn over frequency*

RESUMEN

En esta investigación se diseñaron, optimizaron y caracterizaron electrodos ITO modificados con ensambles electrostáticos formados entre una meso-(4-piridil)porfirina coordinada a 4 grupos equivalentes $[\text{Ru}(\text{bipi})_2\text{Cl}]^+$ y sus derivados metalados con Mn(III), Zn(II) y Ni(II), y un derivado del ácido silicotungsténico $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Los ensambles electrostáticos se generaron mediante la técnica de layer-by-layer. El proceso de formación de los ensambles fue monitoreado mediante espectroscopía UV-Visible y voltametría cíclica. La caracterización de electrodos ITO modificados se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas (UV-Visible, Raman) y electroquímicas (voltametría cíclica) además de microscopía de barrido electrónico (SEM). Los estudios demostraron que es posible generar hasta 10 ensambles electrostáticos en la superficie de un electrodo ITO.

Todos los electrodos modificados exhibieron propiedades electrocatalíticas en la reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto. La optimización de la respuesta electrocatalítica se llevó a cabo mediante un estudio del número de ensambles electrostáticos versus la respuesta electrocatalítica. Este estudio evidenció que los electrodos ITO modificados con 3 ensambles electrostáticos presentaban la mejor respuesta.

Estudios de electrólisis a potencial controlado a -0.8 V y durante 6 horas, corroboraron el carácter electrocatalítico de estos nuevos electrodos modificados. Como principal producto de reducción de CO_2 se determinaron HCOOH y CH_3OH . Los mismos

estudios, realizados para NO_2^- arrojaron como productos de reducción NH_2OH , N_2H_4 y NH_3 . En el caso de los estudios de reducción simultánea, se determinaron los productos obtenidos para CO_2 y NO_2^- por separado, además la formación de Urea como producto de reducción simultáneo.

Por otro lado, tomando en cuenta las propiedades electrocatalíticas exhibidas por los electrodos modificados y considerando las propiedades fotoquímicas que estos macrociclos poseen, se realizaron estudios de electrocatálisis asistida por luz. Para esto se llevaron a cabo los mismos experimentos para CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto irradiando con una lámpara de Xe-Hg a 440 nm.

De forma general, todos los electrodos modificados mostraron una mejora en el comportamiento electrocatalítico. Experimentos de electrólisis a potencial controlado a -0.65 V y durante 3 horas, mostraron que para la reducción de CO_2 existe un cambio en el mecanismo, siendo HCOH el principal producto. En el caso de la reducción de NO_2^- la combinación de luz y potencial lleva a un aumento en la cantidad de productos obtenidos. En cuanto a los estudios de reducción simultánea, los experimentos bajo irradiación de luz muestran un cambio en la distribución de productos.

ABSTRACT

In this research modified ITO electrodes were designed, optimized and characterized with electrostatically assemblies between a meso-(4-pyridyl) porphyrin coordinated to four $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ groups, their metallated derivatives and a derivate of silicotungstic acid $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. The electrostatic assembly was carried out by the layer-by-layer method. The formation process of the assemblies was monitored by UV-Visible spectroscopy and cyclic voltammetry. The characterization of these new ITO modified electrodes was carried out by spectroscopic (UV-Visible, Raman), electrochemical (cyclic voltammetry) and microscopy (SEM) techniques. Studies demonstrate that it was possible to obtain modified ITO electrodes with up to ten electrostatically assemblies.

All of these modified electrodes exhibit electrocatalytic properties for CO_2 and NO_2^- reduction, both jointly and separately.

The optimization of the electrocatalytic response was performed through the study of the number of electrostatic ensembles versus the electrocatalytic response. This study demonstrated that the ITO modified electrodes with 3 electrostatic ensembles presented a better response.

Controlled potential electrolysis experiments at -0.8 V during 6 hours corroborates the electrocatalytic properties of these new modified electrodes. As main product of CO_2 reduction, HCOOH and CH_3OH were determined. The same studies, carried out for NO_2^- revealed that the main products were NH_2OH , NH_3 and N_2H_4 . Simultaneous

reduction experiments it was determined that the products obtained for CO_2 and NO_2 separately it was possible to obtain UREA as a simultaneous reduction product.

On the other hand, taking into account the electrocatalytic properties exhibit by these modified electrodes and considering the photophysical properties reported for these kinds of macrocycles, the photoelectrochemical behavior was studied. The same experiments were performed for CO_2 y NO_2 jointly and separately irradiating the electrochemical cell with a Xe-Hg lam at 440 nm.

In general, all modified electrodes showed an enhancement on their electrocatalytic behavior. Controlled potential electrolysis experiment carried out at -0.65 V for 3 hours revealed that for the CO_2 reduction there is a change in the reduction mechanism, were HCOH was detected as the main product. In the case of NO_2^- reduction, combination of light and potential generates an increase in the amount of all reduction products. Simultaneous reduction studies under light irradiation revealed a change in the product distribution.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

ELECTRODOS MODIFICADOS

El desarrollo de electrodos modificados es un campo de gran interés en la química. Como ventaja principal está la disminución de los potenciales de oxidación o reducción de importantes analitos. Algunos electrodos modificados son capaces de aumentar la selectividad de métodos electroanalíticos debido principalmente a la interacción entre el mediador en la transferencia electrónica y el analito. Así, la especie que se utiliza para modificar electrodos se elige de tal forma que sea selectivo (e incluso específico) a un analito en particular o bien sea capaz de acelerar reacciones redox que son cinéticamente lentas o incluso imposibles con un electrodo sin modificar.

La preparación con fines electroanalíticos debe cumplir con una serie de requisitos, siendo el más importante la estabilidad de la película modificadora en la superficie del electrodo¹. El uso de estos electrodos modificados en matrices complejas, distintos pHs, etc. puede variar mediante reacciones químicas la estabilidad del agente modificador, por lo que se vuelve de vital importancia determinar las condiciones óptimas para generar una respuesta electroquímica estable por parte del electrodo modificado¹. Las modificaciones más comunes son la adsorción, la fijación covalente o electropolimerización de una especie electroactiva en la superficie del electrodo¹.

Uno de los métodos desarrollados para modificar superficies es la fabricación de películas sintetizadas a partir del método layer-by-layer, que involucra la inmersión secuencial de un sustrato en soluciones que contienen compuestos de carga opuesta como polímeros orgánicos, biopolímeros, materiales inorgánicos, entre otros²⁻⁵. La arquitectura de estas películas de carga opuesta, depende principalmente de las interacciones intermoleculares específicas y no específicas dominadas principalmente

por fuerzas electrostáticas ^{3,6}. Esta metodología de modificación, permite controlar distintos parámetros, como por ejemplo, la cantidad de material depositado.

ELECTRODOS MODIFICADOS CON PORFIRINAS TETRARUTENADAS

Se pueden encontrar diferentes especies electroactivas que presentan actividad electrocatalítica como por ejemplo complejos macrocíclicos de metales de transición. Dentro de estos, destacan las porfirinas y ftalocianinas ya que en su estructura presentan un sistema π extendido y forman complejos estables al coordinar en su cavidad central una variedad de metales de transición. De acuerdo a la naturaleza del ión metálico central, del macrociclo y el tipo de ligando axial se obtienen diferentes valores de potenciales redox, los cuales también son dependientes de los solventes a utilizar ^{7,8}. Las porfirinas ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo. El control sintético sobre las entidades moleculares unidas a la periferia facilita el diseño y síntesis de porfirinas para aplicaciones específicas. Dentro de la gran variedad de sistemas reportados el interés se ha centrado principalmente en una serie constituida por porfirinas y complejos de rutenio, que ha sido objeto de investigación durante los últimos años ⁹. Anson *et al.* reportaron la reducción electrocatalítica de O_2 con electrodos modificados con porfirinas de cobalto tetraaminorutenadas ¹⁰. Los resultados indicaron que la reducción se llevó a cabo vía 4 electrones para dar agua en condiciones donde una simple mezcla de porfirina de cobalto con pentaamino de rutenio (II) o con piridilpentaamino de rutenio (II) no opera de la misma forma ¹⁰. Esto indicó que existía una transferencia electrónica intramolecular simultánea proveniente de los 4 grupo de rutenio (II) hacia el centro de

cobalto, que a su vez, los transferiría en un paso al oxígeno, postulando que los grupos periféricos donan densidad electrónica por retrodonación a un mismo potencial ¹⁰.

En 1993 *Toma et al.* ¹¹ sintetizaron por primera vez la μ -{meso-5, 10, 15, 20-tetra (piridil) porfirina} tetrakis {bis(bipiridina)cloruro rutenio(II)} denotada como H₂TRP. Este macrociclo ha sido estudiado debido a sus propiedades electrocatalíticas. Su principal característica es su capacidad de producir numerosos procesos redox simultáneos, trabajando como una “bomba de electrones”. Los reportes de carácter electroquímico se centran en la obtención de electrodos modificados y la posterior evaluación de sus propiedades electrocatalíticas frente a diversos analitos ^{7,8,12-16}. Sin embargo, la estabilidad de las películas formadas es baja, debido a la elevada carga el complejo pudiendo presentar procesos de desorción desde el electrodo hacia la solución ⁹. Es por esto, que se han estudiado distintos tipos de modificación que puedan mejorar la estabilidad de las películas formadas, como la adición de elevadas concentraciones de electrolito soporte ¹, la formación de ensamblados *layer-by-layer* ^{6,14,17}, o la síntesis de polímeros conductores ^{16,18} obteniéndose resultados alentadores.

La capacidad de estas porfirinas de actuar como electrocatalizadores eficientes, está relacionada directamente con la combinación de las propiedades redox y catalíticas de las porfirinas y las propiedades fotoquímicas de los grupos de Ru(II) coordinados en la periferia del macrociclo, que mejora la transferencia electrónica intramolecular desde los grupos Ru(bipy)₂Cl⁺ hacia el centro de la porfirina

De esta forma, electrodos modificados con este tipo de macromoléculas han demostrado tener propiedades fotoelectroquímicas en la reducción de O₂ ⁶ e incluso se han utilizado en celdas solares ¹⁹.

ELECTRODOS MODIFICADOS CON POLIOXOMETALATOS

Los polioxometalatos (POM) representan un variado grupo de clusters moleculares con un amplio rango de propiedades físicas. Su versatilidad en términos de estructura, tamaño, química redox, fotoquímica y distribución de carga han hecho que el estudio de estos compuestos se esté desarrollando rápidamente ²⁰. Estos clusters son sistemas estables y bien definidos debido a que poseen una estructura primaria rígida que contiene en el centro un heteroátomo generalmente no electroactivo que ayuda a estabilizar la estructura ²¹.

Kulesza *et al.* reportaron la formación de películas delgadas de aniones de polioxometalatos y un amplio rango de cationes solubles en agua ²², nanopartículas ²³⁻²⁵ o polímeros ²⁶⁻²⁸. En cuanto a sus propiedades electroactivas, se ha reportado que en medio ácido electrodos modificados con heteropoli e isopolimetallatos muestran alta actividad frente a la evolución de hidrógeno ²¹.

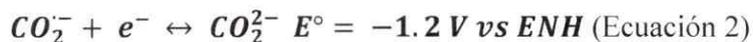
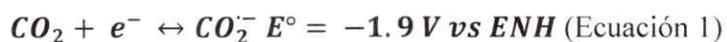
Se ha reportado la combinación de porfirinas catiónicas y aniónicas con POM en superficies electródicas, dando origen a películas híbridas orgánicas-inorgánicas que presentan interesantes propiedades electrocatalíticas en la reducción de O₂ obteniéndose H₂O₂ como principal producto de reducción e hidrógeno ^{21,29,30}.

DIÓXIDO DE CARBONO

Los gases de efecto invernadero (GEI) retiene en forma natural la energía térmica en la capa inferior de la superficie terrestre como una manta protectora, lo que permite que la temperatura de la tierra se mantenga en un rango donde es posible que exista vida ^{31,32}.

Sin embargo, cuando el volumen de estos gases es considerable y aumenta indiscriminadamente, se presentan temperaturas artificialmente elevadas lo que trae una modificación del clima. Los impactos de este cambio climático, en particular, el incremento en la temperatura, se están dejando sentir en los sistemas naturales y humanos en todo el mundo y es probable que aumenten³². El CO₂ que es a diferencia de los otros (CH₄, N₂O, CFC, HFC, PFC) la fuente más importante, ha crecido aproximadamente un 80 % (28 % desde 1990) como consecuencia del consumo de energía procedente del uso de combustibles fósiles y de la deforestación. La situación mencionada ha impulsado el estudio de la reacción de reducción de CO₂ con la finalidad de disminuir sus concentraciones atmosféricas a partir de su conversión en productos químicos de utilidad, como por ejemplo, metano, metanol, ácido fórmico, entre otros.

La reducción química o electroquímica de CO₂ es difícil debido a la alta estabilidad termodinámica del dióxido de carbono, pues, siendo el último producto de oxidación del carbón, posee un ΔG° muy negativo (-394 kJ/mol). La reducción electroquímica del CO₂ no es favorable ni del punto de vista termodinámico ni del cinético, involucrando altos sobrepotenciales para el proceso. Los potenciales redox estándar (E°) para la reducción de CO₂ se muestran a continuación³³:



Los altos valores de potencial, están asociados a un cambio en la geometría de la molécula de lineal a angular, lo que contribuye enormemente a la energía de activación del proceso³³.

Se han reportado sistemas electrocatalíticos para la reducción de CO_2 ³⁴⁻³⁶ que contienen macrociclos de metales de transición. Sin embargo, estos sistemas no han sido lo suficientemente efectivos debidos a la necesidad de generar un estado reducido en el macrociclo que facilite un estado M(I) del metal central para que exista la coordinación del CO_2 como ligando axial³⁴⁻³⁶. De esta forma, se produce una transferencia bi-electrónica para generar CO como producto de reacción. El CO, al ser una especie estable, dificulta las siguientes transferencias electrónicas, impidiendo la obtención de especies más reducidas como por ejemplo CH_4 , el que tiene potenciales usos como combustible³⁴⁻³⁶.

Furuya *et al* realizaron estudios de reducción de CO_2 en electrodos de difusión de gas con ftalocianinas metálicas de un conjunto de elementos representativos y metales de la primera serie de transición. Este estudio reveló que es producto de reducción obtenido depende del metal central. De esta forma, para metales del grupo VII B el producto es CO, Sn, In y Pb generan principalmente HCCOH, mientras que Cu, Ti y Ga generan CH_4 . La diferencia en el comportamiento de los metales se debe a la variación en la configuración electrónica del metal. Así, si se considera un intermediario M-CO enlazado al metal a través de un enlace σ se generará CH_4 . Sin embargo, si el metal posee como electrones más externos electrones s o p, no puede ocurrir una ocupación electrónica del LUMO y por tanto no puede activarse una reducción posterior del CO_2 a CO. Toma *et al.*⁹ estudiaron los procesos redox de una porfírina tetrarutenada de níquel frente a la reducción de CO_2 . Los resultados confirmaron que es el níquel reducido (Ni(I)) la especie que posibilita la coordinación del CO_2 como ligando axial. Se encontró

además, que los grupos periféricos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ aumentan la actividad catalítica del centro de la porfirina, incrementando el carácter del estado Ni(I).

Por otro lado, la reducción fotoelectroquímica de CO_2 se ha estudiado con una variedad de sistemas como son $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^+$ ^{37,38}. En estos sistemas, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ actúa como tintura y $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^+$ actúa como catalizador en la presencia de un agente reductor como NAD(P)H. $[\text{Co}(\text{tetraaza-macrociclos})]^{2+}$ ³⁹ y $[\text{Ni}(\text{ciclam})]^{2+}$ ^{40,41} también han sido estudiados como catalizadores en presencia de tinturas obteniendo CO como principal producto de reducción, para este tipo de sistemas, la eficiencia del proceso depende además de los procesos acoplados que puedan ocurrir como la evolución de hidrógeno. Por otro lado, distintos tipos de semiconductores han sido utilizados para la reducción fotoelectroquímica de CO_2 ⁴²⁻⁴⁶ obteniendo distintos productos de reducción como metano, metanol, etanol, formaldehído y ácido fórmico⁴²⁻⁴⁶

NITRITO

Algunas industrias químicas, producen de manera simultánea CO_2 y NO_x . Los óxidos de nitrógeno, además de ayudar a incrementar el efecto invernadero, pueden reaccionar con radicales $\text{OH}\cdot$ generando HNO_3 , compuesto que contribuye al fenómeno de la lluvia ácida y que además, en contacto con el suelo, promueve la formación de nitritos y nitratos en concentraciones considerables. Específicamente, los nitritos son formados naturalmente por la acción de bacterias nitrificantes durante el proceso de formación de nitratos ⁴⁷. La toxicidad de estos compuestos es conocida desde fines del siglo pasado. Ya en el año 1895, se describieron algunas intoxicaciones en ganados que fueron atribuidas a la ingesta de nitratos, por otro lado, en 1945 se asoció por primera vez la muerte de un infante por presencia en la sangre de metahemoglobina, con la ingesta de agua de pozo ⁴⁸., además de esto, la transformación de nitratos en nitritos puede ocurrir durante el almacenamiento de vegetales frescos, en donde puede alcanzar niveles elevados ⁴⁷. Según los antecedentes proporcionados, se hace necesario conocer la concentración de este compuesto por sobre todo, en el agua y alimentos.

Se han utilizado varios métodos para determinar iones nitritos entre los que se incluyen: espectrofotometría ⁴⁹, cromatografía ⁵⁰ y métodos electroquímicos ^{17,51-53}. Estos últimos son favorables para la determinación de nitrito, debido a la rápida respuesta y simple operación.

La reducción directa de iones nitrito en la mayoría de las superficies electródicas no modificadas está limitada por el envenenamiento que experimenta la superficie del electrodo y por los altos sobrepotenciales requeridos para que ocurra la reacción. Sin embargo, informes recientes han demostrado que el carbón vítreo (GC) puede ser

utilizando en la determinación cuantitativa de iones nitrito, siendo necesario un tratamiento con ultrasonido para limpiar la superficie del electrodos después de cada medición ⁵⁴. A pesar de los buenos resultados, la transferencia de carga es lenta ⁵⁴. Una buena forma de mejorar el sistema es mediante la utilización de electrodos modificados con mediadores redox para facilitar procesos de transferencia de carga. Se ha reportado el uso de macrociclos que contienen metales de transición como ftalocianinas⁵², porfirinas ^{53,55}, ciclams ¹⁷, etc. De esta forma, la reducción de nitrito ha sido estudiada utilizando electrodos modificados por porfirinas metálica y protoporfirinas, obteniendo como principales productos de reducción, NH₃, NH₂OH y N₂O. La distribución de productos obtenidos está directamente relacionada con la química ácido-base que se genera dentro de la esfera de coordinación ⁵⁵⁻⁵⁷. De esta forma, porfirinas que son hidrofílicas generan principalmente NH₃ y NH₂OH en casi un 80% a pH 4.5 con una mínima producción de N₂O ⁵⁶. en cuanto a la oxidación de esta ión, se han realizado estudios con porfirinas como por ejemplo [CoTPyP{Ru(biy)₂Cl}]⁴⁺ ¹⁵. Estos electrodos modificados mostraron ser estables y presentar respuestas eficientes a menores potenciales y con un aumento en la intensidad de la corriente de las señales de oxidación

REDUCCIÓN SIMULTÁNEA DE CO₂ Y NO₂⁻

Si se consideran las consecuencias adversas que desencadenan tanto, la acumulación de CO₂, como la formación de NO₂⁻, diversos estudios han considerado llevar a cabo la reducción simultánea de ambas especies⁵⁸⁻⁶¹. El objetivo de este tipo de trabajos está orientado a la obtención de productos de reacción que presenten enlaces C-N que sean potencialmente utilizables como por ejemplo urea⁵⁸⁻⁶¹.

La reducción electroquímica simultánea de CO₂ y NO₂⁻ se ha llevado a cabo en electrodos de difusión de gas utilizando diferentes catalizadores metálicos (Cr, Mo, Mn, Ru, Co, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, In, Tl, Sn y Pb), donde se ha logrado obtener urea como producto de reducción. Sin embargo, la reducción se ve impedida tanto por los elevados sobrepotenciales requeridos como por la poca selectividad que esta presenta, ya que, existe competencia con la reducción de hidrógeno y los diversos productos de reducción^{60,61}. La selectividad en la obtención de urea está directamente relacionada con el tipo de catalizador metálico utilizado, el cual debe tener la capacidad de formar CO y NH₃ in situ y simultáneamente, en la superficie de la interface electródica.

HIPÓTESIS

“La interacción electrostática que existe entre los complejos $[M(II)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ permitirá la formación de pares iónicos $[MTRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ con lo que se generarán recubrimientos estables en forma de bicapas con los que se modificarán superficies electródicas.

Estas películas conservarán las excelentes propiedades electrocatalíticas del macrociclo y del heteropoliácido, además de poseer propiedades fotoelectroquímicas debido a la presencia de grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$.

Estos electrodos tendrán propiedades electrocatalíticas en la reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto potenciando la obtención de productos amigables y útiles para el medio ambiente, siendo estas reacciones fortalecidas por la combinación de luz y potencial en los estudios”.

OBJETIVOS

Objetivo General

Diseño, optimización y caracterización de películas basadas en la interacción $[\text{MTRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ formando pares iónicos en forma de bicapas y/o arreglos nanoestructurados para modificar la superficie de un electrodo ITO.

Con estos electrodos se estudiará la reducción de CO_2 y NO_2^- promoviéndose la reducción simultánea de los mismos con el fin de crear un sistema electroquímico que origine productos de reacción útiles como materias primas.

Por otro lado, se estudiará el efecto de la combinación de luz y potencial en las reacciones ya mencionadas, para mejorar el efecto electrocatalítico de los electrodos planteados.

Objetivos específicos

- Síntesis y Caracterización de complejos $[M(II)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4PF_6]$ con $M=Zn(II)$ y $Mn(III)$.
- Modificación de la superficie de un electrodo de vidrio conductor ITO con bicapas $[MTRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.
- Caracterización de las propiedades electroquímicas y morfológicas de los electrodos ITO modificados.
- Estudio y determinación de productos de reducción electrocatalítica y fotoelectrocatalítica de CO_2 como blanco de reacción utilizando ambos tipos de electrodos modificados.
- Estudio y determinación de productos de reducción electrocatalítica y fotoelectrocatalítica de NO_2^- como blanco de reacción utilizando ambos tipos de electrodos modificados.
- Estudio y determinación de productos de reducción electrocatalítica y fotoelectrocatalítica de CO_2 y NO_2^- en conjunto, como blanco de reacción utilizando ambos tipos de electrodos modificados.



CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y solventes

En el desarrollo de esta tesis doctoral, se utilizaron los siguientes reactivos y solventes, ordenados en sus respectivas marcas:

- a) **Merck:** acetato de Zn dihidratado ($[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$), nitroprusiato de sodio dihidratado, sulfato de hidroxilamonio ($[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$), cloruro de amonio (NH_4Cl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), acetonitrilo (CH_3CN), dietiléter ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), metanol (CH_3OH), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), ácido clorhídrico (HCl), formaldehído (CH_2O), ácido fórmico (CH_2O_2).
- b) **Sigma-Aldrich:** 5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21*H*,23*H*-porfirina ($\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8$), hidróxido de sodio (NaOH), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), acetato de níquel tetrahidratado ($[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Ni} \times 4\text{H}_2\text{O}$), óxido de aluminio (AlO_3), p-dimetilaminobenzaldehído ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$), fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), yodato de potasio (KIO_3), citrato de sodio tribásico dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$), perclorato de sodio monohidratado ($\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), magnesio en polvo (Mg),
- c) **Otras marcas:** nitrito de sodio (NaNO_2); *Riedel-deHaën*, cloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$); *Pressure chemical Co*, dimetilformamida (HCONC_2H_6), hipoclorito de sodio; *Clorinda-Clorox*, alúmina de $0.1\mu\text{m}$; *AP-A suspensión, Struers*, ácido cromotrópico ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$); *Bruxelles*, ureasa (*Canavalia ensiformis*); *Calbiochem*.

2.2 Material de vidrio y accesorios

En el desarrollo de esta tesis doctoral, se utilizó el siguiente material de vidrio y los siguientes accesorios:

- Balones de 1 boca (100mL y 250mL), balones de 3 bocas (100mL y 250mL), vaso de precipitado (5, 10, 50, 100 y 250mL), matraz kitazato, matraz de aforo (5, 10, 50, 100 y 500 y 1000mL), frita n° 4, probeta (10 y 100mL), pipeta volumétrica (1 y 10mL), pipeta total (1 y 10mL), pipeta pasteur, bagueta, vidrio reloj, cápsula de Petri, refrigerantes, viales ámbar y transparentes, celda UV de cuarzo, celda electroquímica de un compartimento, celda electroquímica de tres compartimentos, celda de electrólisis, celda de cuarzo especial para espectroelectroquímica.
- Pinzas keck de distintos tamaños, pinzas, nueces, agitador magnético, espátulas, tapas plásticas, cronómetro, papel aluminio, papel pH, mangueras, cinta de teflón.

2.3 Síntesis de [MTRPI]

2.3.1 Síntesis de ligandos Ru(bipy)₂Cl₂

La síntesis del ligando se desarrolló siguiendo el método sintético reportado por Sullivan et al.⁶² descrito a continuación:

2.98 mmoles de RuCl₃ x 3H₂O + 0.2 mmoles de LiCl se disuelven en 50 mL de DMF.

La solución es agitada en ambiente inerte hasta completa disolución.

6mmoles de 2,2'-bipiridina se disuelven en 10 mL de DMF y se añaden a la solución. La mezcla se lleva a reflujo en atmósfera inerte durante 8 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la solución se deja enfriar a temperatura ambiente, finalmente se añaden 200 mL de acetona fría y se deja reposar durante 24 horas a bajas temperaturas.

2.3.2 Síntesis de $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](PF_6)_4$

La síntesis de la porfirina libre, denotada como TRP, se realizó siguiendo los métodos sintéticos reportados por Araki et al.^{6,9,11,13,63,64}, los que se detallan a continuación.

0.05mmoles de TPyP se disuelven en 25 mL de ácido acético glacial, previamente desgasado.

0.2mmoles de $Ru(bipy)_2Cl_2$ se disuelven en 25 mL ácido acético glacial previamente desgasado y se mezclan con la solución de TPyP. La mezcla resultante se desgasa durante 20 minutos y se lleva a reflujo en atmósfera inerte durante 45 minutos. Transcurrido este tiempo, se elimina el solvente por evaporación a presión reducida. El sólido resultante se disuelve en 50 mL de metanol y se lleva a reflujo en atmósfera inerte por 45 minutos.

Completado el tiempo de reacción, se elimina el solvente por evaporación a presión reducida. El sólido resultante se precipita con una solución acuosa de NH_4PF_6 , se filtra al vacío y se seca durante 24 horas en una estufa de secado de vacío.

El porcentaje de rendimiento de este síntesis fue de 86.5% y el compuesto obtenido es un sólido de color café oscuro.

2.3.3 Síntesis de $[M(n)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](PF_6)_{n+2}$

La síntesis de los macrociclos metalados, denotados como $[Zn(II)TRP]^{4+}$, $[Mn(III)TRP]^{5+}$ y $[Ni(II)TRP]^{5+}$, se realizó siguiendo los métodos sintéticos descrito por Toma et al.^{9,14,63-65}, los que se detallan a continuación.

0.05 mmoles de TRP se disuelven en 25 mL de metanol y se desgasa la solución durante 20 minutos. Terminado este tiempo se añaden 0.055 mmoles del acetato del metal,

disuelto en 25 mL de metanol. Esta mezcla se desgasa por otros 20 minutos y se lleva a reflujo en atmósfera inerte por 3 horas y media.

Completado el tiempo de reacción, el compuesto deseado se precipita con una solución acuosa saturada de NH_4PF_6 . El precipitado obtenido es filtrado al vacío y lavado con porciones de agua desionizada y porciones de éter etílico.

2.3.4 Purificación de $[\text{M}(\text{n})\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{PF}_6)_{\text{n}+2}$

Los compuestos son purificados por cromatografía en columna, utilizando alúmina neutra. Los compuestos fueron sembraron en la columna, disueltos en un mínimo volumen de metanol y la elusión comienza con acetonitrilo 100% y se va aumentando la polaridad de la mezcla eluyente con mezclas acetonitrilo/metanol. Los compuestos deseados se obtienen con porciones 75/25 acetonitrilo/metanol.

Una vez obtenida las fracciones deseadas, se elimina el solvente por evaporación a presión reducida. El sólido obtenido se precipita con una solución acuosa de NH_4PF_6 . El precipitado obtenido es filtrado al vacío y lavado con porciones de agua desionizada y porciones de éter etílico.

El compuesto obtenido es secado por 24 horas en una estufa de secado al vacío (Labtech). La *Tabla N°1* presenta los porcentajes de rendimiento para cada compuesto obtenido.

Tabla N°1. Porcentaje de rendimiento para [MTRP]s obtenidos

Compuesto	Porcentaje de rendimiento	Aspecto
[Mn(III)TRP] ⁵⁺	31.8%	Sólido color café oscuro
[Zn(II)TRP] ⁴⁺	55.5%	Sólido color café-amarilloso
[Ni(II)TRP] ⁴⁺	59.3%	Sólido color rojo

2.4 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en la caracterización de los productos

Los productos obtenidos, fueron caracterizados por análisis elemental, UV-Visible y voltametría cíclica. Las técnicas, condiciones y equipos se detallan a continuación.

2.4.1 Análisis elemental

Servicio proporcionado por el Centro de Instrumentación de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Equipo AE 1108 CHNS-O FISIONS INSTRUMENTS.

2.4.2 Espectrofotometría UV-visible

Espectrofotómetro UV-Visible MultiSpec 1501 Shimadzu. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico. Las soluciones fueron preparadas principalmente en acetonitrilo y metanol.

2.4.3 Voltametría Cíclica (VC)

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron utilizando un potenciostato CH Instruments 620B. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de radio 1,5 mm, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (0.22V vs ENH) y un alambre de platino como electrodo auxiliar, todos de CH Instruments. Se prepararon soluciones 1mM para cada compuesto + 0.1M TBAH. El barrido de potencial se realizó desde 0.0 hacia 1.1 V y luego hacia -1.4 V. La velocidad de barrido fue de 100mV/s. El experimento fue realizado en atmósfera de nitrógeno.

2.5 Caracterización de $H_4SiW_{12}O_{40}$

El compuesto de tipo comercial, fue caracterizado mediante las técnicas de espectroscopía UV-Visible en la región comprendida entre los 200 y 700 nm y mediante voltametría cíclica utilizando una solución 1mM de $H_4SiW_{12}O_{40}$ en H_2SO_4 0.1M. El barrido de potencial fue desde 0.0 a -1.0 V. La velocidad de barrido fue de 100mV/s. El experimento fue realizado en atmósfera de nitrógeno.

2.6 Modificación de los electrodos

2.6.1 Preparación de las soluciones

Se prepararon soluciones de $[Zn(II)TRP]^{4+}$, $[Mn(III)TRP]^{5+}$ y $[Ni(II)TRP]^{4+}$ de concentración 0.5mM en metanol.

Se preparó una solución acuosa de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ de concentración 0.5mM.

2.6.2 Modificación de la superficie electródica

La modificación de la superficie de un electrodo ITO (Delta Technologies, U.S.A) y de un electrodo de carbón vítreo (CH Instruments, U.S.A.) se realizó de acuerdo al esquema y protocolo que se presenta a continuación:

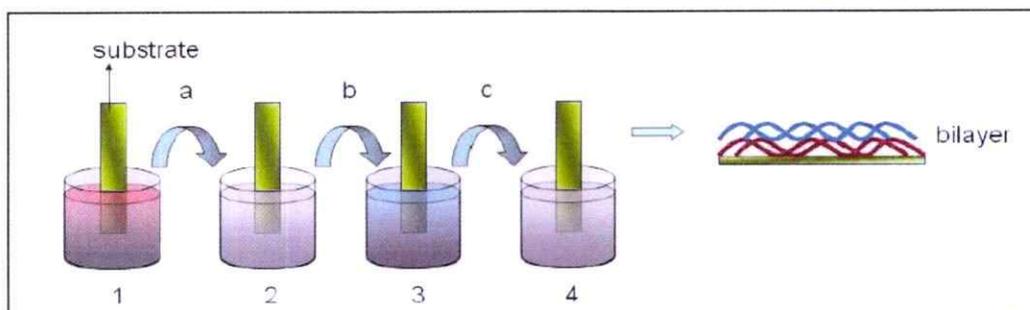


Figura N° 1. Esquema de modificación electródica

- a) Formación del ensamble $[\text{MTRP}]/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
 - El electrodo se sumerge en la solución de $[\text{MTRP}]$ durante 4 minutos (a).
 - El electrodo modificado con $[\text{MTRP}]$ es enjuagado con agua desionizada para eliminar el exceso. Luego de esto se deja secar (b).
 - El electrodo modificado con $[\text{MTRP}]$ se sumerge en la solución de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ durante 4 minutos (c).
 - El electrodo modificado con $[\text{MTRP}]/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ es enjuagado con agua desionizada para eliminar el exceso. Luego de esto se deja secar (d).

El procedimiento anteriormente descrito se repite sucesivas veces hasta obtener el número de bicapas deseadas.

b) Formación del ensamble $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{MTRP}]$

El procedimiento es el similar al descrito anteriormente, sumergiendo el electrodo primero en la solución de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y luego en la solución de $[\text{MTRP}]$.

2.7 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados durante el proceso de formación de los ensambles electrostáticos

La formación de los ensambles electrostáticos fue monitoreada mediante espectroscopía UV-Visible en la región comprendida entre los 200 y 700 nm y mediante voltametría cíclica utilizando una celda de vidrio de 1 compartimento, con 10mL de NaClO_4 0.1M. El barrido de potencial, fue desde 0.0 a 1.0 V y desde ahí hasta -0.90 V. En el caso de los electrodos que contienen $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ el barrido se realizó desde 0.0 a 1.2 V y hasta -0.90 V. En todos los casos, la velocidad de barrido fue 100mV/s. El experimento fue realizado en atmósfera de nitrógeno.

2.8 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizadas para caracterizar los ensambles $[\text{MTRP}]/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Los ensambles electrostáticos generados fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-Visible en la región comprendida entre los 200 y 700 nm y mediante voltametría cíclica en una solución de NaClO_4 0.1M. El barrido de potencial, fue desde 0.0 a 1.0 V y desde ahí hasta -0.90 V. En el caso de los electrodos que contienen $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ el barrido se realizó desde 0.0 a 1.2 V y hasta -0.90 V. En todos los casos, la velocidad de barrido fue 100mV/s. Se realizaron 50 ciclos potenciodinámicos continuos, para evaluar

el decaimiento en la carga de los procesos redox presentes en los ensambles. El experimento fue realizado en atmósfera de nitrógeno.

Se realizaron estudios de velocidad de barrido de los ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, en solución de NaClO_4 0.1M. El rango de velocidades estudiadas fue entre 500 mV/s y 5 mV/s entre 0.0 y 1.0 V.

2.8.1 Espectroscopía Raman

Se utilizó un sistema Renishaw micro-Raman (RM1000). La línea de excitación láser utilizada fue la 785nm. El instrumento está equipado con un microscopio Leica con un lente óptico de 20X. La resolución fue de 4cm^{-1} . Los espectros se registraron en la región entre $200\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

En una primera etapa, se estudiaron 3 muestras:

- a) Muestra sólida de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.
- b) Muestra sólida de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$.
- c) Muestra sólida de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$.

En una etapa posterior, se prepararon las muestras como se describe a continuación:

Se prepararon mezclas 50/50 de $[\text{Mn(II)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. A partir de soluciones individuales de cada compuesto de concentración 1mM. Una vez preparada la mezcla, una alícuota de esta ($1\mu\text{L}$) se depositó sobre una placa de vidrio. Este procedimiento fue repetido 5 veces con el fin de concentrar la mezcla.

2.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los electrodos modificados con ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y de electrodos ITO sin modificar y modificados con cada uno de los compuestos, fue estudiada mediante microscopía SEM utilizando un equipo LEO 1420VP SEM equipado con un detector EDX. El grosor de las bicapas fue evaluado con un microscopio SEM Zeiss EVO MA 10.

2.9 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio electrocatalítico de reducción de dióxido de carbono.

2.9.1 Voltametría de barrido lineal (LSV)

Se realizaron estudios de voltametría lineal utilizando como electrodo de trabajo un electrodo ITO modificado con 3, 5, 7 y 9 ensambles, un electrodo Ag/AgCl Como electrodo de referencia (0.22V vs ENH) y un alambre de Pt como electrodo auxiliar en una solución de NaClO_4 0.1M saturada con CO_2 . El barrido de potencial se realizó desde 0.0 a -0.90 V. La velocidad de barrido fue de 5mV/s.

2.9.2 Electrólisis a potencial controlado

Para determinar los productos de reducción de CO_2 se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado durante 6 horas. El potencial escogido fue de -0.80 V. Para esto, se utilizó un potencióstato BASI POWER MODULE PWR-3. Se colocaron 22 mL de NaClO_4 0.1M en una celda tipo H y se purgó con CO_2 durante 30 minutos antes de comenzar el experimento. La celda se mantuvo sellada durante el experimento.

2.10 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio electrocatalítico de reducción de nitrito.

Se realizaron experimentos de voltametría lineal con el montaje señalado en la sección 3.9.1, utilizando una solución de NaNO_2 1mM en NaClO_4 0.1M. El barrido de potencial se realizó desde 0 a -0.9V. La velocidad de barrido fue de 5mV/s. El experimento se realizó en atmósfera de argón.

Se realizaron además estudios de electrólisis a potencial controlado (-0.8V, 6 h) utilizando el montaje experimental señalado en la sección 3.9.2. En este caso los experimentos se realizaron con una solución 0.01M de NaNO_2 en NaClO_4 0.1M y se purgó con Ar durante 30 minutos antes de comenzar el experimento. La celda se mantuvo sellada durante el experimento.

2.11 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio electrocatalítico de reducción simultánea de dióxido de carbono y nitrito.

Se realizaron experimentos de voltametría lineal con el montaje señalado en la sección 3.9.1, utilizando una solución 1mM de NaNO_2 en NaClO_4 0.1M saturada con CO_2 . El barrido de potencial se realizó desde 0 a -0.9V. La velocidad de barrido fue de 5mV/s.

Se realizaron además estudios de electrólisis a potencial controlado (-0.8V, 6 h) utilizando el montaje experimental señalado en la sección 3.9.2. En este caso los experimentos se realizaron con una solución 0.01M de NaNO_2 en NaClO_4 0.1M y se purgó con CO_2 durante 30 minutos antes de comenzar el experimento. La celda se mantuvo sellada durante el experimento.

2.12 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en el estudio Fotoelectrocatalítico de reducción de dióxido de carbono y nitrito por separado y en conjunto.

Se utilizó para estos estudios una lámpara de xenón-mercurio de 500W (Oriel Co) acoplado a un monocromador (Jarrell Ash, Czerny-turner). La longitud de onda de excitación escogida fue de 440 nm y 560 nm.

Los experimentos de voltametría lineal se realizaron bajo irradiación de luz siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 3.9.1, 3.10 y 3.11.

Los experimentos de electrólisis a potencial controlado (**-0.65V, 3 h**) se realizaron bajo irradiación de luz, siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 3.9.2, 3.10 y 3.11.

2.13 Determinación de los productos de reducción de dióxido de carbono

2.13.1 Determinación de formaldehído

La determinación de formaldehído se realizó siguiendo métodos reportados en literatura^{66,67} descritos a continuación:

500 μ L de la muestra de electrólisis, 500 μ L de ácido cromotrópico y 4000 μ L de ácido sulfúrico se dejan reaccionar durante 45 minutos entre 80-100°C. Una vez transcurrido el tiempo, se añaden 2000 μ L de agua nanopura, luego de 20 minutos se registra el espectro UV-visible y se mide el valor de absorbancia alcanzado en 575 nm.

Se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, utilizando soluciones estándar de formaldehído en el rango de concentración entre 0.5ppm-5.0ppm.

2.13.2 Determinación de ácido fórmico

La determinación de ácido fórmico se realizó siguiendo métodos sintéticos reportados en literatura^{66,67} descritos a continuación:

500 μL de la muestra de electrólisis, 500 μL de ácido clorhídrico 2M y una punta de espátula de magnesio en polvo se dejan reaccionar durante 10 minutos en constante agitación. Posteriormente, se adicionan 500 μL de ácido cromotrópico y 4000 μL de ácido sulfúrico y se espera durante 45 minutos entre 80-100°C. Una vez transcurrido el tiempo, se añaden 2000 μL de agua nanopura, luego de 20 minutos se registra el espectro UV-visible y se mide el valor de absorbancia alcanzado en 575 nm.

Se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, utilizando soluciones estándar de ácido fórmico en el rango de concentración entre 0.5ppm-5.0ppm.

2.13.3 Determinación de productos gaseosos y volátiles

La determinación de los productos gaseosos y volátiles, se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases DANI MASTER CG. Los programas utilizados se detallan a continuación:

a) Monóxido de carbono

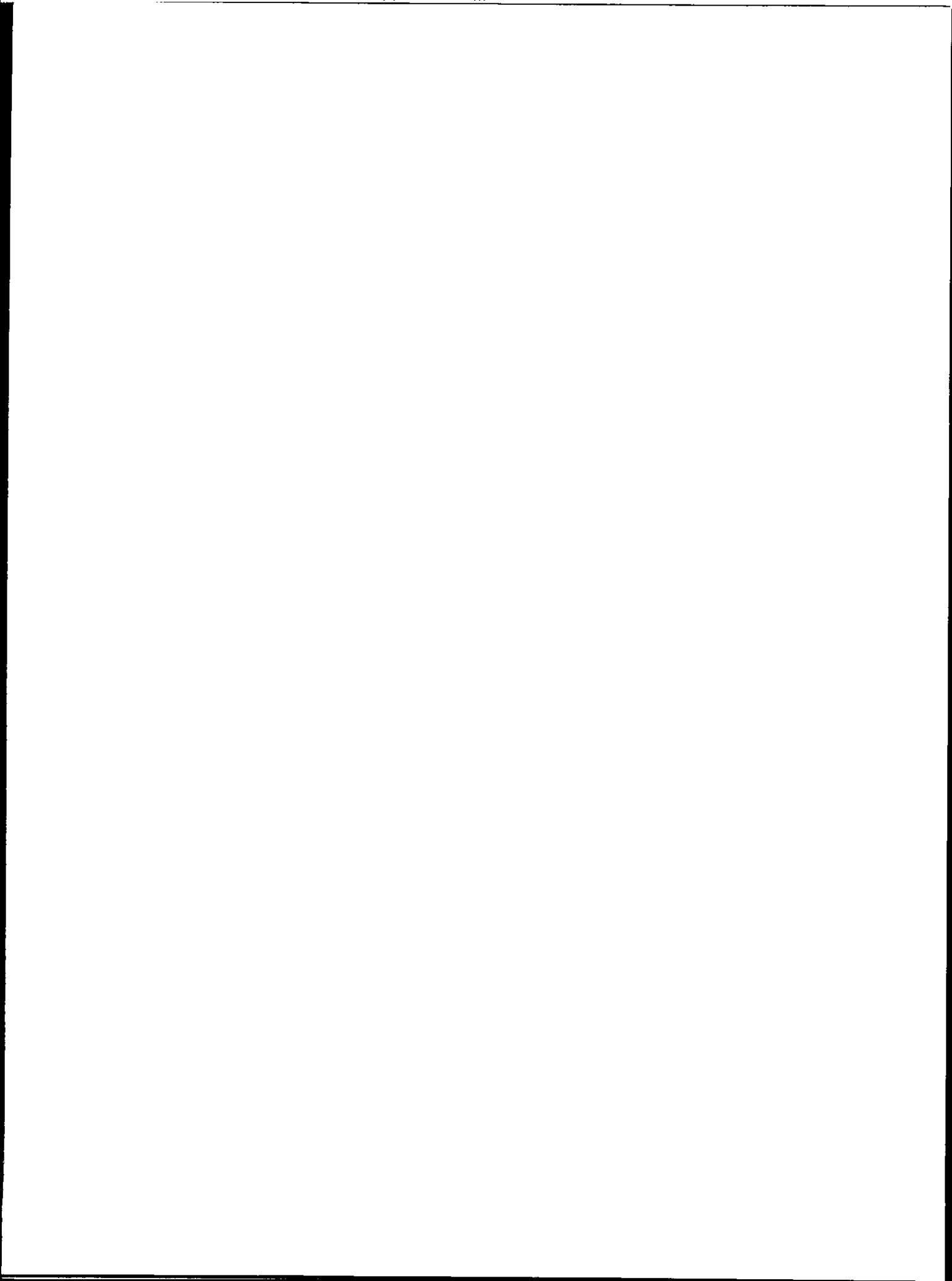
Una vez finalizada la electrólisis a potencial controlado, se toma una muestra gaseosa de esta con una jeringa de gas. 100 μL de esta muestra, fueron inyectados en el cromatógrafo, el cual cuenta con una columna capilar empacada con tamiz molecular de 5A°, marca Supelco mol Sieve 5A (30 m x 0.53mm) y esta acoplado a un micro detector de conductividad térmica, TCD. El programa utilizado fue el siguiente: temperatura del

horno isoterma a 37°C durante 3 minutos y luego se aplicó una rampla de temperatura de 60°C/min, llegando a 170°C. La temperatura se mantuvo constante durante 5 minutos. La temperatura del inyector fue 200°C. La temperatura del detector fue de 150°C. Gas *carrier* fue Ar con un flujo de 8 mL/min.

Se realizó una curva de calibración en las condiciones descritas anteriormente agregando distintos volúmenes de una muestra de gas estándar. Bajo estas condiciones, el tiempo de retención de CO fue de $(4.799 \pm 2.07 \times 10^{-2})$ min.

b) Metanol

La determinación de metanol, se llevó a cabo utilizando un estándar interno, en este caso propanol. La concentración de propanol en las muestras fue de 0.7 ppm. En un vial de 10 mL se colocaron 3 mL de la muestra de electrólisis con propanol 0.7 ppm. El vial se calentó por 15 minutos a 80°C, una vez transcurrido el tiempo 200 µL de muestra gaseosa fueron inyectados en el cromatógrafo el cual cuenta con una columna marca Supelco wax 10 (30m x 0.32mm x 0.25µm column film thicknes) y esta acoplado a un detector de ionizador de llama (FID). El programa utilizado fue el siguiente: Temperatura del horno, isoterma a 30°C durante 6 minutos y luego se aplicó una rampla de temperatura de 10°C/min llegando a 110°C. La temperatura se mantuvo constante durante 2 minutos. La temperatura del inyector fue 150°C. La temperatura del detector fue de 250°C. Gas *carrier* fue N₂ con un flujo de 2.9 mL/min Flujo de H₂ fue de 40 mL/min y el flujo de aire fue de 280 mL/min.



Se llevó a cabo, una curva de calibración en las condiciones descritas anteriormente, utilizando como patrón interno 0.7 ppm de propanol. El rango de concentraciones utilizados fue de 0.1-1.0 ppm de metanol.

2.14 Determinación de los productos de reducción de nitrito

2.14.1 Determinación de hidroxilamina

La determinación de hidroxilamina se realizó siguiendo el método reportado en literatura ⁶⁸ descrito a continuación:

50 μ L de la muestra de electrólisis se diluyó a 6mL con agua nanopura, luego de esto, se adicionan 1000 μ L de solución de yodato 0.047M y 1000 μ L de ácido sulfúrico 3M. La mezcla se deja reaccionar por 15 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se añaden 2000 μ L de solución de indicador rojo neutro 0.346M. Luego de esto, se registra el espectro UV-visible inmediatamente y se mide el valor de absorbancia alcanzado en 525nm.

Es importante destacar que en este test el producto final detectado es nitrito. El yodato que se añade a la solución oxida la hidroxilamina a nitrito. Es por esto que se prepara una muestra de electrólisis sin yodato para determinar la concentración de nitrito no reducido. La concentración de hidroxilamina puede expresarse como:

$$[\text{Hidroxilamina}] = [\text{nitrito}]_{\text{test hidroxilamina}} - [\text{nitrito}]_{\text{test sin yodato}} \text{ (Ecuación 3)}$$

Se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, utilizando soluciones estándar de sulfato de hidroxilamonio en el rango de concentración entre 0.1ppm-1.0ppm.

2.14.2 Determinación de hidracina

La determinación de hidracina se realizó siguiendo métodos reportados en literatura⁶⁹ descritos a continuación:

500 μL de la muestra de electrólisis se hacen reaccionar con 500 μL de p-dimetilaminobenzaldehído al 1% en ácido sulfúrico 0.5M. La mezcla se diluye a 5mL con agua nanopura y se esperan 15 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se registra el espectro UV-visible y se mide el valor de absorbancia alcanzado en 455nm.

Se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, utilizando soluciones estándar de sulfato de hidracina en el rango de concentración entre 0.1ppm-1.0ppm.

2.14.3 Determinación de amoníaco

La determinación de amoníaco se realizó siguiendo métodos reportados en literatura⁷⁰ descritos a continuación:

500 μL de la muestra de electrólisis se acidifican con 330 μL de ácido sulfúrico 3M. La muestra acidificada, se hace reaccionar con 200 μL de fenol (5g de fenol + 1.25g de NaOH en 500 μL de agua nanopura), se añaden 200 μL de solución de nitroprusiato de sodio 0.02M. A esta mezcla se le añaden además 500 μL de solución oxidante (2000 μL de citrato alcalino + 500 μL de hipoclorito de sodio, esta solución debe ser preparada el mismo día que se realiza el test). La mezcla se diluye a 10 mL con agua nanopura y de deja reaccionar por 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se registra el espectro UV-visible y se mide el valor de absorbancia alcanzado en 640nm.

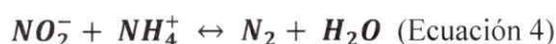
Se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, utilizando soluciones estándar de cloruro de amonio en el rango de concentración entre 0.1ppm-1.0ppm.

2.15 Determinación de los productos de reducción simultánea de CO_2 y NO_2^-

Los productos de reducción simultánea se determinaron siguiendo las metodologías reportadas en los puntos 2.13 y 2.14, descritos anteriormente. Sin embargo, en el caso específico de la detección de formaldehído y ácido fórmico el procedimiento fue modificado, con un pre-tratamiento, el cual se describe a continuación.

2.15.1 Determinación de formaldehído y ácido fórmico en mezclas de reducción simultánea.

El test utilizado para la determinación de formaldehído y ácido fórmico, se basa en la interacción entre el formaldehído y el ácido cromotrópico, los que forman un complejo color violeta el cual absorbe en 575nm. El nitrito es un interferente en este test, pues reacciona con el ácido cromotrópico, generando un complejo color café. De esta forma, el nitrito se remueve de la muestra de acuerdo a la siguiente reacción ⁷¹ :



500 μ L de la muestra de electrólisis se hacen reaccionar con 500 μ L de cloruro de amonio 0.01M, en medio ácido (250 μ L de ácido clorhídrico 2M) en constante agitación por 5 minutos. Luego de transcurrido el tiempo, se prosigue con los test, señalados en los puntos 2.13.1 y 2.13.2 según sea el caso.

2.15.2 Determinación de urea

La determinación de urea se llevó a cabo según métodos reportados en literatura ⁷²⁻⁷⁴ descritos a continuación:

500 μL de la muestra de electrólisis se acidifican añadiendo 33 μL de ácido sulfúrico 3M. Luego de esto, se añaden 2000 μL de agua nanopura y 10 μL de ureasa (5×10^{-4} g en 3000 μL de agua nanopura). Esta mezcla, se incuba a 25°C durante 45 minutos. Una vez finalizado el tiempo, se añaden 200 μL de fenol, 200 μL de nitroprusiato de sodio y 500 μL de solución oxidante (ver sección 2.14.3). La solución se diluye a 10 mL con agua nanopura y se espera durante 2 horas. Finalizado este tiempo, se registra el espectro UV-visible y se registra el valor de la absorbancia alcanzado en 640 nm.

Es importante destacar que en este test el producto final detectado es amoníaco. De esta forma, la concentración de urea puede expresarse como:

$$[Urea] = [amoníaco]_{test\ urea} - [amoníaco]_{test\ amoníaco} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento indicado anteriormente, utilizando soluciones estándar de urea en el rango de concentración entre 0.1ppm-1.3ppm.

2.16 Técnicas, equipos y condiciones experimentales utilizados en los estudios de Espectroelectroquímica IR en solución (EEQ-IR)

2.16.1 Voltametría cíclica

En una primera instancia se realizaron estudios de voltametría cíclica de los compuestos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Co(II)TRP}]^{4+}$, $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$. Para esto se prepararon soluciones de concentración 1mM de cada compuesto + 0.1 M TBAH en acetonitrilo

deuterado. Los experimentos fueron realizados en un potenciostato BAS cv-50. Se utilizó una celda de vidrio de 1 compartimento con capacidad para 3 mL. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino, como referencia un electrodo de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino; todos los electrodos pertenecientes a CH Instrument, U.S.A. los barridos de potencial fueron desde 0 a 1.0V y luego hacia -1.4V. La velocidad de barrido fue 100mV/s. El experimento se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y de dióxido de carbono.

2.16.2 Espectroelectroquímica IR en solución (EEQ-IR)

Los estudios fueron realizados utilizando un espectrómetro Bruker Equinox 55 y un biopotenciostato Pine modelo AFCBP1.

Se realizaron estudios previos, para determinar un solvente adecuado para realizar estos experimentos. El criterio aplicado fue utilizar un solvente que presentara el menor número de vibraciones en la región comprendida entre 800 y 3500 cm^{-1} . El solvente escogido fue acetonitrilo deuterado.

Se prepararon soluciones de [MTRP] 3mM + 0.3M TBAH en acetonitrilo deuterado. Las soluciones fueron preparadas en una cámara de vacío.

Se tomaron espectros IR de estas soluciones, para determinar las señales vibracionales de los macrociclos. Para identificar estas señales se tomó un espectro IR “blanco” de la solución de TBAH 0.1M en acetonitrilo deuterado. Utilizando el software del equipo, se realiza la sustracción del blanco y es posible ver las señales vibracionales asociadas al macrociclo.

Los estudios de espectroelectroquímica se llevaron a cabo, utilizando la celda que se muestra a continuación⁷⁵ (ver Figura N° 2).

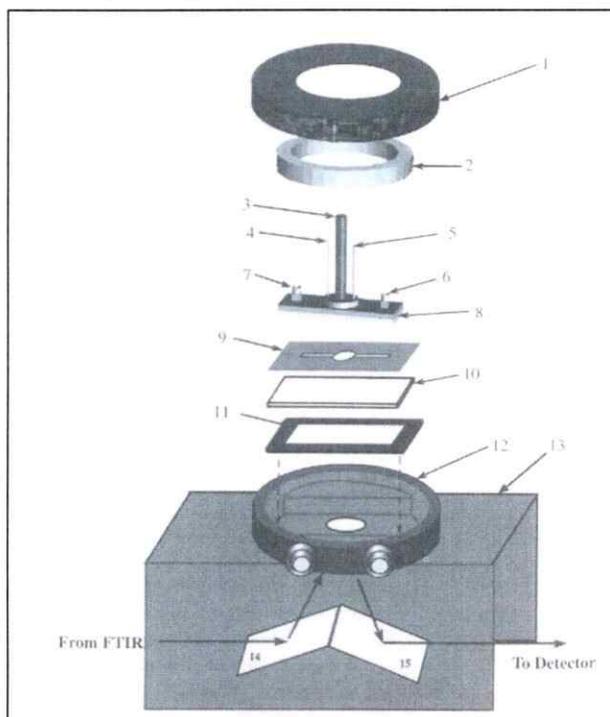


Figura N° 2. Montaje de la celda de espectroelectroquímica utilizada⁷⁵

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Cuerpo de la celda | 8. Cuerpo de la celda |
| 2. Cuerpo de la celda | 9. Espaciador |
| 3. Electrodo de trabajo (Pt) | 10. Ventana de CaF ₂ |
| 4. Electrodo de pseudo referencia
(alambre de Ag) | 11. Junta de goma |
| 5. Electrodo Auxiliar (Pt) | 12. Cuerpo de la celda. |
| 6. Puerto de inyección. | 13. Accesorio de espejos. |
| 7. Puerto de inyección. | |

Los espectros fueron tomados cada 0.1V partiendo desde 0V hasta -1.4V. Cada potencial fue aplicado durante 2 minutos y luego de esto se registró el espectro IR de la solución.

En este experimento, se tomó el espectro IR del blanco a cada potencial. Los espectros presentados en esta tesis son el resultado es la diferencia entre el espectro presentado y su respectivo blanco.

2.16.3 Reducción de dióxido de carbono utilizando [MTRP]: Estudio mediante EEQ-IR en solución

Los experimentos de EEQ-IR en solución, en presencia de dióxido de carbono, se realizaron utilizando el mismo tipo de soluciones y procedimientos señalados en la sección 2.16.2.

Las soluciones, fueron burbujeadas con dióxido de carbono durante 4 minutos antes de traspasarlas a la celda. Para este experimento, el blanco sustraído corresponde al espectro IR de una solución 0.1M TBAH + CO₂ en acetonitrilo deuterado (CD₃CN).

CAPÍTULO III

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ENSAMBLES ELECTROSTÁTICOS”

CAPÍTULO III

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ENSAMBLES ELECTROSTÁTICOS

3.1 Síntesis y caracterización de [MTRP]

Luego de realizar las síntesis descritas en el capítulo II, se procedió a la caracterización de los compuestos obtenidos.

3.1.1 Análisis Elemental de $[Mn(III)TRP]^{5+}$

. Los valores obtenidos para los experimentos de análisis elemental de estas porfirinas se pueden encontrar en el anexo 1 sección 9.1.

Tabla N° 2 presenta los % de C, N e H y las relaciones C/N obtenidas para los análisis elementales y también los valores teóricos calculados para $[Mn(III)TRP]^{5+}$ sintetizada. Cabe destacar que tanto $[Zn(II)TRP]^{4+}$ y $[Ni(II)TRP]^{4+}$ fueron sintetizadas en esta tesis doctoral, sin embargo, habían sido previamente sintetizadas en nuestro laboratorio. Los valores obtenidos para los experimentos de análisis elemental de estas porfirinas se pueden encontrar en el anexo 1 sección 9.1.

Tabla N° 2. Resultados del análisis elemental realizado para $[Mn(III)TRP]^{5+}$

$[Mn(III)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4] (PF_6)_5 \times 11 H_2O / [Mn(III)TRP]^{5+}$											
% Teórico				% Experimental				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
44.3	10.4	3.4	4.3	42.2	9.8	4.3	4.3	4.7	5.7	26.4	0

Como puede observarse en la tabla, la diferencia en los porcentajes de C es menor al 5%. Sin embargo, en el caso del N, existe para $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ un % de error de 5.7%.

Es posible evaluar la relación que existe entre el C y N. Para $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, el valor experimental no difiere del valor teórico, este, es un buen antecedente para inferir que $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ sintetizada está pura. Sin embargo, el porcentaje de H experimental supera al teórico es más de 5%.

Reportes en literatura muestran que en compuestos similares, los porcentajes de error para el C se encuentran entre 0.1 y 2.7%, para el N entre 0.3 y 8% y para el caso del H, los porcentajes son mucho mayores, llegando incluso a 33%^{11,12,15,16,76-79}. Estos valores están relacionados con el contenido de moléculas de agua incluidas en la estructura cristalina,

La estructura de $[\text{M(n)TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{n+2}$, está compuesta por un *meso*-tetrapiridil porfirina coordinada con 4 grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, como puede observarse en la Figura 3.

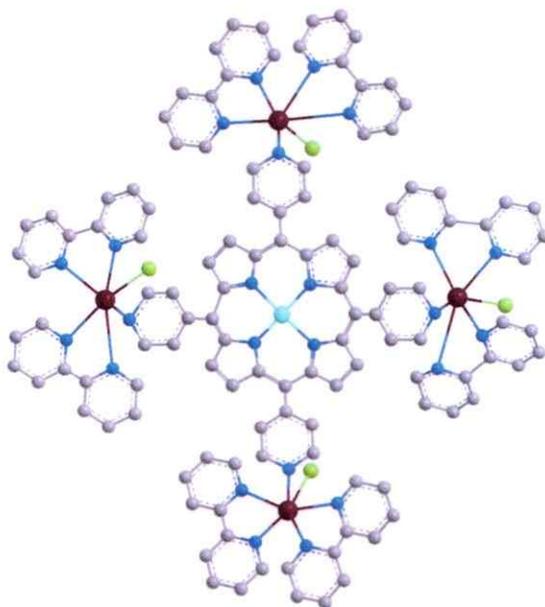


Figura 3. Estructura de $[\text{M(n)TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{n+2}$

Cuando la porfirina no está coordinada a un metal en su cavidad central, la denotaremos como H₂TRP. Cuando la porfirina se encuentra coordinada a un metal en su cavidad central la denotaremos como MTRP, como por ejemplo, cuando en la cavidad central de la porfirina se encuentra coordinado un catión Mn(III), en esta tesis doctoral, la porfirina se denotará como [Mn(III)TRP]⁵⁺.

3.1.2 Espectroscopía UV-Visible

La Figura N° 4 presenta los espectros UV-Visibles de [H₂TRP]⁴⁺, [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [Ni(II)TRP]⁴⁺ en solución.

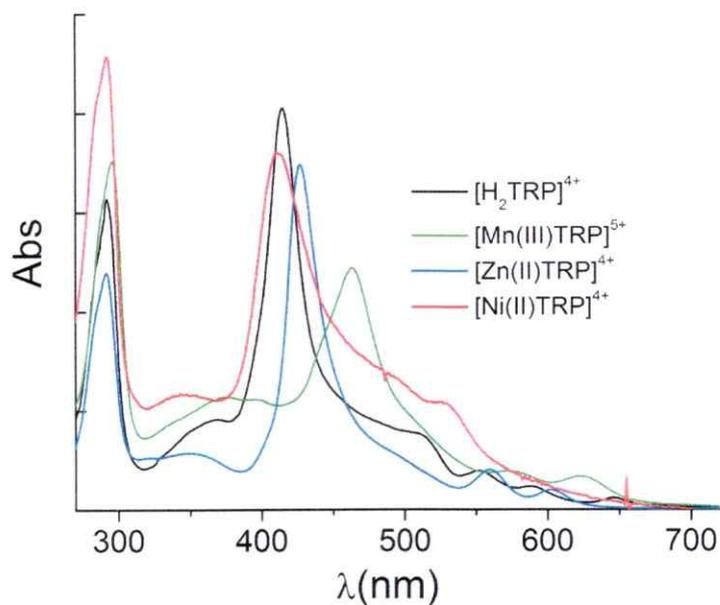


Figura N° 4. Espectros UV-Visible en metanol de [H₂TRP]⁴⁺, [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [Ni(II)TRP]⁴⁺

En general los espectros de absorción de las porfirinas exhiben varios máximos de absorción correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo. Una de mayor intensidad,

denominada como banda Soret y 4 transiciones de menor intensidad denominadas bandas Q. La presencia de 4 bandas Q depende de si la porfirina está “libre” (no existe un átomo metálico coordinado en su cavidad central) o si esta metalada. La coordinación de un metal en la cavidad central de la porfirina conlleva a un cambio en la simetría ($D_{4h} \rightarrow D_{2h}$) de la molécula, exhibiendo solo dos bandas Q. Al estar la porfirina coordinada a 4 grupos $Ru(bipy)_2Cl^+$ en la periferia, el espectro también exhibe las bandas asociadas a las transiciones electrónicas de estas unidades, que son, $bipy \pi \rightarrow \pi^*$, $MLCT2 Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bipy (\pi_2^*)$ y $MLCT1 Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bipy (\pi_1^*)$.

En la Tabla N° 3 se resumen los valores de longitud de onda de los máximos de absorción para cada [MTRP] sintetizada, los que se encuentran acordes con los valores reportados en literatura ^{9,11,13,17}.

Tabla N° 3. Máximos de absorción de [MTRP]s sintetizadas

Complejo	bipy ($\pi \rightarrow \pi^*$) / nm	MLCT2 / nm	MLCT1 / nm	Soret / nm	Q / nm
$[H_2TRP]^{4+}$	292	365	490	414	509-552- 591-648
$[Mn(III)TRP]^{5+}$	292	382	490	464	575-625
$[Zn(II)TRP]^{4+}$	292	349	490	426	558-602
$[Ni(II)TRP]^{4+}$	292	355	490	410	530

Como era de esperar, los espectros de $[Mn(III)TRP]^{5+}$, $[Zn(II)TRP]^{4+}$ y $[Ni(II)TRP]^{4+}$ exhiben dos bandas Q, acordes con la inserción del metal en la cavidad central. Por otro

lado, en el caso de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, los espectros muestran un corrimiento batocrómico en la banda Soret con respecto a $[\text{H}_2\text{TRP}]^{4+}$. Esto puede explicarse como un efecto de la metalación. Un corrimiento batocrómico implica una disminución en la energía de la transición, debido a un aumento en la energía del nivel π , una disminución en la energía del nivel π^* o ambos.

3.1.3 Voltametría cíclica

La Figura N° 5 presenta los perfiles voltamétricos de $[Mn(III)TRP]^{5+}$, $[Zn(II)TRP]^{4+}$ y $[Ni(II)TRP]^{4+}$.

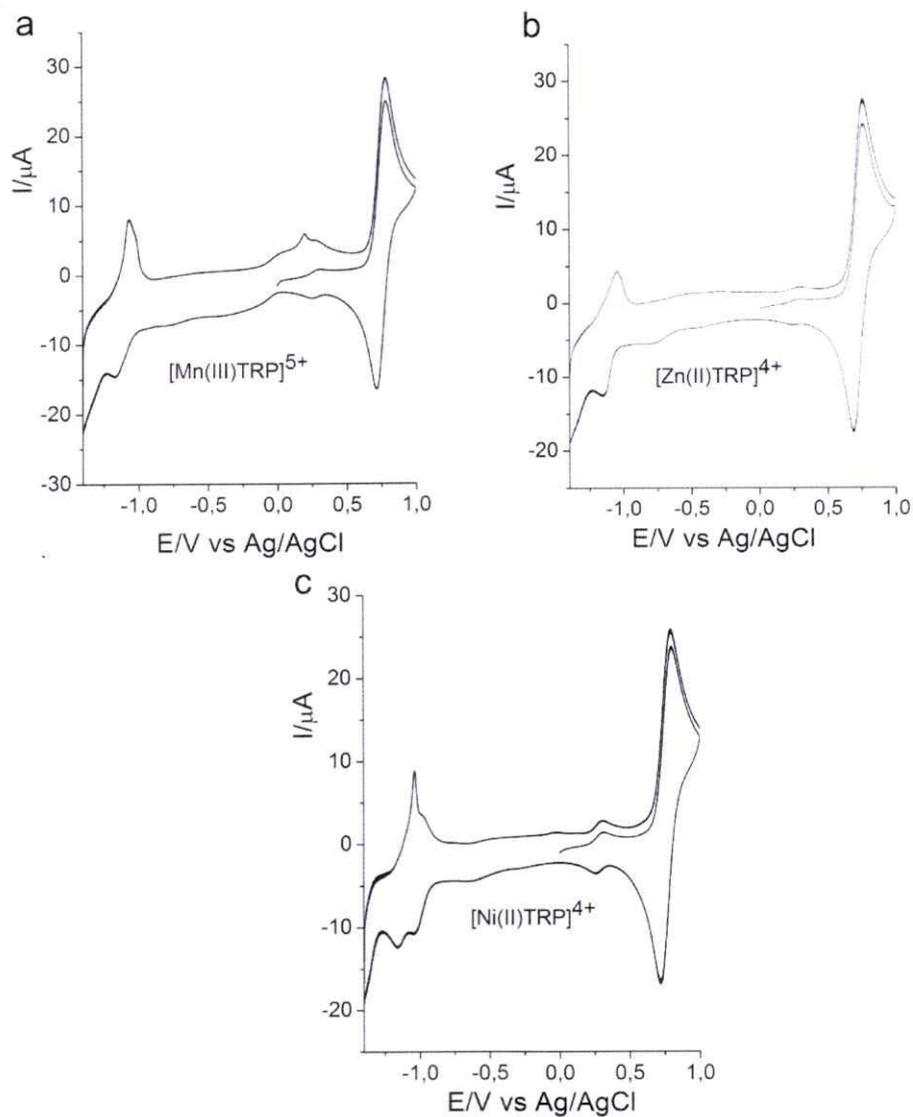


Figura N° 5. Perfil voltamétrico de MTRPs.

a) $[Mn(III)TRP]^{5+}$ b) $[Zn(II)TRP]^{4+}$ c) $[Ni(II)TRP]^{4+}$. Solución 1mM de cada complejo + 0.1M TBAH en acetonitrilo, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, velocidad de barrido 100mV/s.

Los perfiles voltamétricos de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ (a), $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ (b) y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ (c) exhiben procesos en el rango de 1.0 a -1.4V en ACN. En forma general, a potenciales positivos, exhiben un proceso de carácter reversible, correspondiente al par descrito como $[\text{MTPyP}\{\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}]^{2+/+}$ ¹¹. La intensidad de esta señal, en todos los voltamogramas es aproximadamente 4 veces la de los procesos observados a potenciales catódicos. Este hecho entrega un fuerte soporte a la estructura propuesta para los macrociclos. De igual forma, la aparición de una sola señal reversible, es consistente con la presencia de 4 grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ equivalentes que aportan 4 electrones, los que se acoplan en un único pico redox, en vez de aparecer 4 picos por separado.

A potenciales catódicos, se observan 1 o 2 procesos redox, los que han sido identificados como procesos redox del anillo de porfirina.

En forma particular, la Tabla N° 4 presenta los valores de E° para los procesos redox de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$, los que fueron asignados acorde a los valores reportados en literatura^{9,11,13,17}

Tabla N° 4. Procesos redox de las [MTRP]s sintetizadas

Complejo	$\text{P}^{2-/-}$	$\text{P}^{-/0}$	$\text{M}^{3+/2+}$	$\text{Ru}^{3+/2+}$
	E° / V	E° / V	E° / V	E° / V
$[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$	-1.1	-0.68	+0.22	+0.75
$[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$	-1.1	-0.67	/	+0.72
$[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$	-1.1	-0.99	+0.28	+0.75

$$E^\circ = E_{pc} + E_{pa}/2$$

3.2 Caracterización de $H_4SiW_{12}O_{40}$

El anión consiste en un grupo SiO_4 central (el cual entrega rigidez a la estructura), en donde cada átomo de oxígeno es reemplazado por 6 unidades W_3O_{13} , las cuales se forman a partir de 3 octaedros WO_6 fusionados⁸⁰, como se puede observar a continuación:

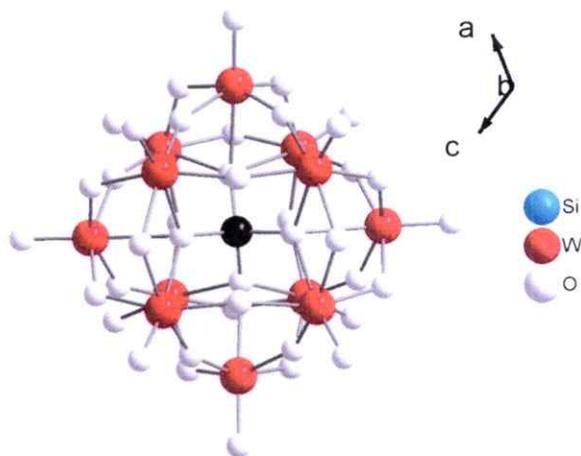


Figura N° 6. Estructura de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

3.2.1 Espectroscopía UV-Visible

La Figura N° 7 presenta el espectro UV-visible de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ en solución

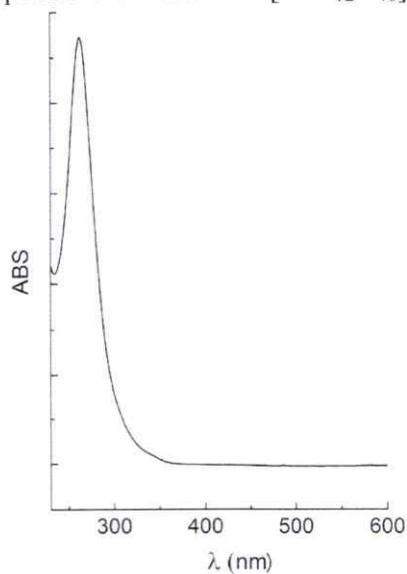


Figura N° 7. Espectro UV-Visible en agua de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

El espectro UV-Visible de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta un único máximo de absorción en 292 nm, correspondiente a una transferencia de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}^3$.

3.2.2 Voltametría cíclica

La Figura N° 8 presenta el perfil voltamétrico de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

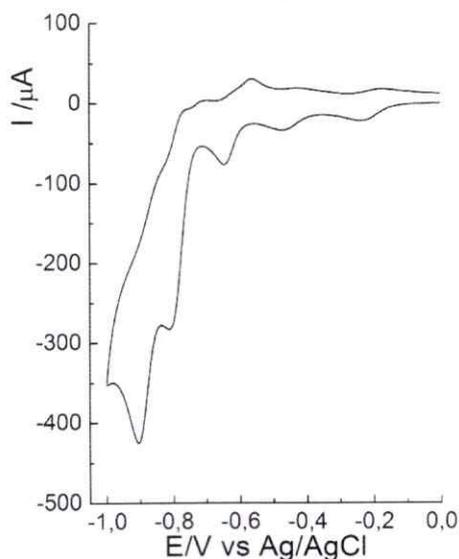


Figura N° 8. Perfil voltamétrico de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Solución 1mM de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ en H_2SO_4 0.1M, electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, velocidad de barrido 100mV/s.

El perfil voltamétrico de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta procesos redox sólo a potenciales catódicos. Como se observa en la Figura N° 8, existen tres procesos de carácter reversible y dos procesos de carácter irreversible. La asignación de estos, se realizó de acuerdo a datos reportados en literatura y se presentan en la Tabla N° 5.

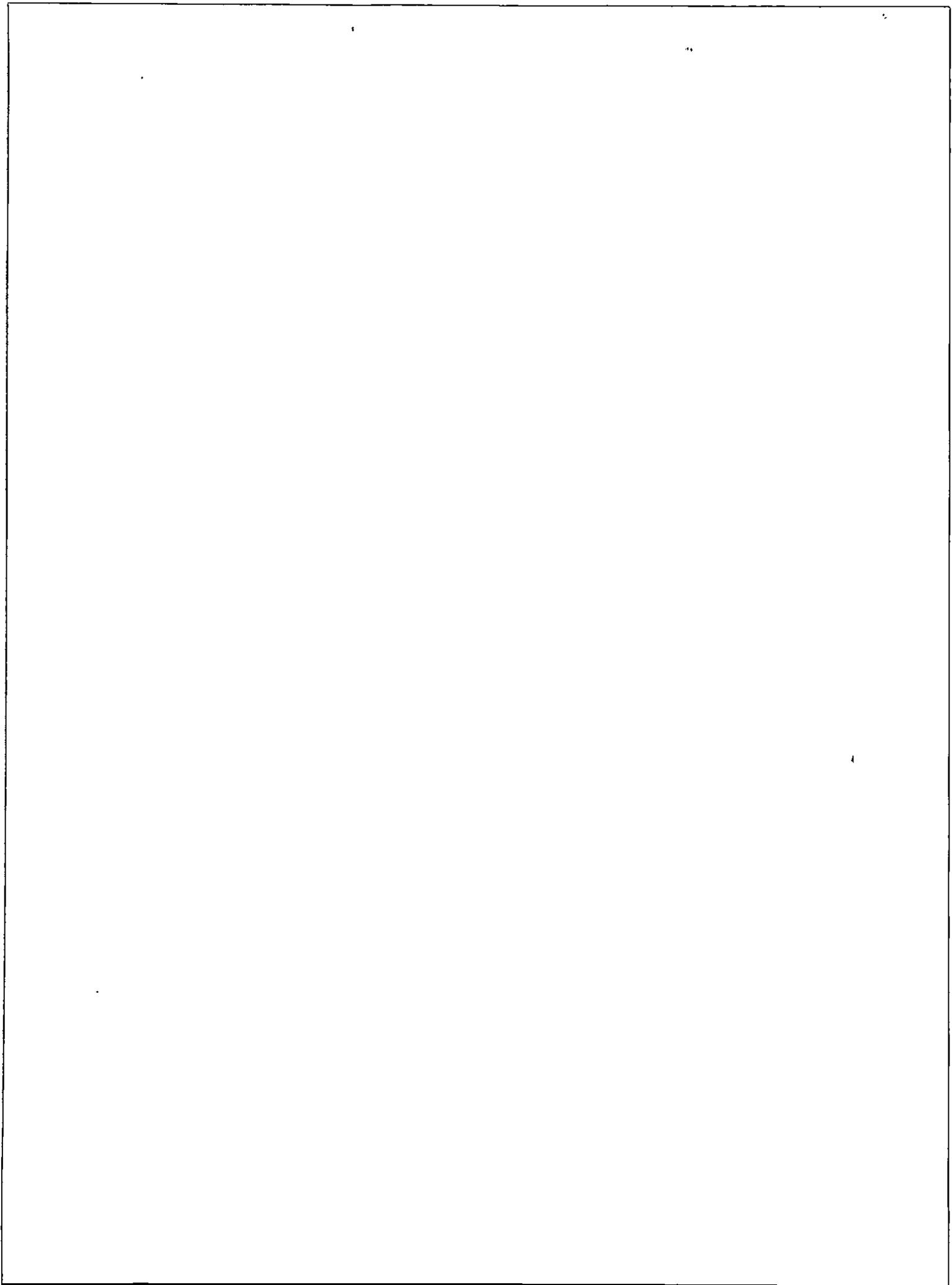
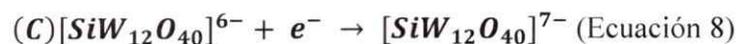
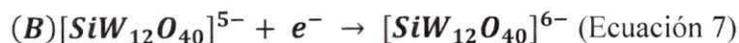
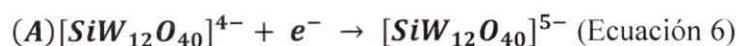


Tabla N° 5: Procesos redox de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

	$\text{PM}^{(5-/4-)}$	$\text{PM}^{(6-/5-)}$	$\text{H}_2\text{PM}^{6-}/\text{PM}^{6-}$	$\text{H}_2\text{PM}^{(7-/6-)}$	$\text{H}_2\text{PM}^{(8-/7-)}$
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
	E° / V	E° / V	E° / V	E° / V	E° / V
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	-0.19	-0.44	-0.60	-0.80	-0.99

Los procesos pueden ser descritos como sigue ⁸¹:



Los procesos (D) y (E) corresponden a procesos redox acoplados a reacciones químicas ⁸¹.

3.3 Interacción de MTRP y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en solución

Se realizaron experimentos para obtener información de forma cualitativa sobre la interacción que tienen MTRP y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en solución.

Los experimentos se realizaron titulando una solución que contenía 10 μmoles de $[\text{Mn(II)TRP}]^{5+}$ o $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ en metanol, con alícuotas solución acuosa de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

A continuación se presentan los espectros UV-Visibles obtenidos antes y durante el proceso de titulación.

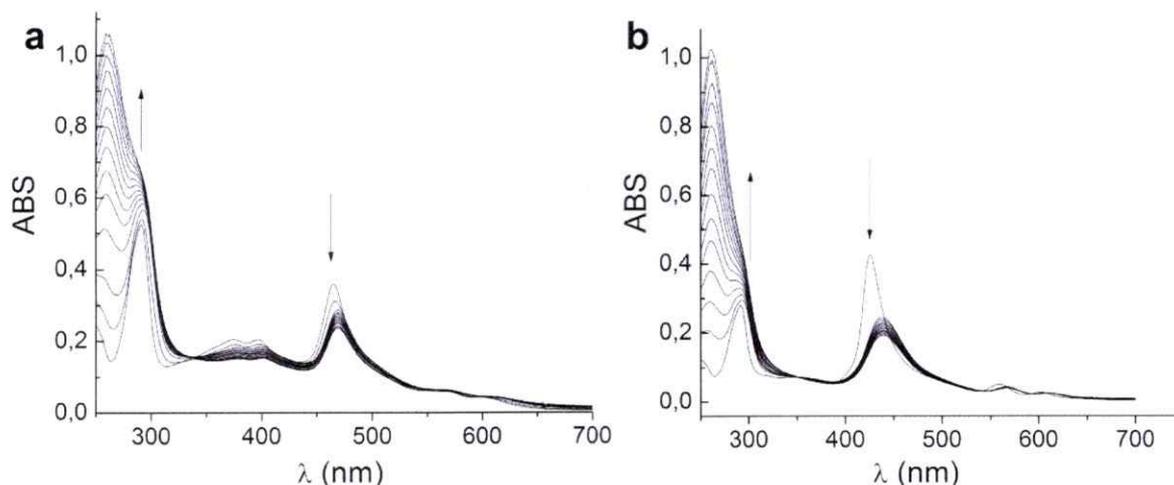


Figura N° 9. Espectro UV visible de a) solución que contiene 10 μmoles de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ b) solución que contiene 10 μmoles de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, durante la titulación con 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 y 28 μmoles de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Cuando no se ha añadido $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ a la solución, el espectro UV-Visible de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, presenta las bandas características descritas en la tabla 3. Cuando se han añadido 2 μmoles de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en ambos casos existe una brusca disminución en la absorbancia de la banda Soret y un corrimiento de la misma hacia el rojo de 6 nm para $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y de 26 nm para $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$. A medida que se agregan alícuotas sucesivas de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, la absorbancia de la banda Soret decae aún más y comienza a aparecer una banda en 262 nm que corresponde a la transferencia de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ característica de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Por otro lado, ambos espectros exhiben puntos isobéuticos, lo que indica una fuerte interacción electrostática entre las especies ^{3,6} que lleva a la formación de un par iónico que precipita al pasar unas horas.

De esta forma, fue posible corroborar de forma cualitativa, la fuerte interacción existente entre MTRP y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

3.4 Modificación de la superficie electródica

3.4.1 Estudio de adsorción de [MTRP] y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ sobre ITO

En una primera instancia, fue necesario conocer si era posible adsorber los complejos propuestos sobre la superficie de un electrodo ITO. La modificación del electrodo se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se sumerge un electrodo ITO durante 40 minutos en una solución 0.5mM del compuesto. Se registra el perfil voltamétrico de este electrodo ITO modificado.

La Figura N° 10 presenta el perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con [Mn(III)TRP]⁵⁺.

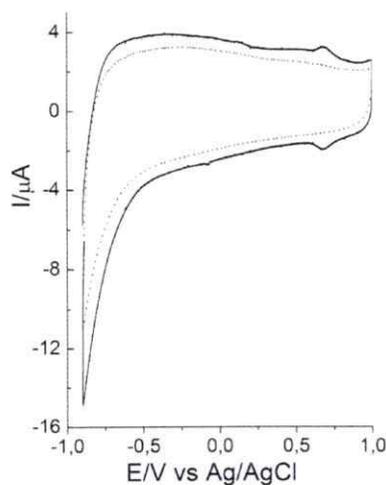


Figura N° 10. Perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con [Mn(III)TRP]⁵⁺, solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s.

A potenciales positivos, el perfil presenta una cupla de carácter reversible con $E^{\circ} = +0.68V$, la que corresponde al par $Ru^{III/II}$ de los complejos $Ru(bipy)_2Cl^+$ coordinados a la porfirina. Como puede observarse, la carga de este proceso no es mucho mayor con respecto al blanco del electrodo en solución de NaClO₄; la baja carga puede ser asociada con una baja cantidad de [Mn(III)TRP]⁵⁺ adsorbida sobre la superficie. Por otro lado, al

evaluar la estabilidad de este electrodo utilizando voltametría cíclica, los resultados muestran que luego de un ciclo potenciodinámico, existe una fuerte pérdida en la carga del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ evidenciando un proceso de redisolución de la porfirina desde el electrodo hacia la solución.

En el caso de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y de $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ presentaron un comportamiento similar al descrito anteriormente.

Para el caso de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, bajo las mismas condiciones de modificación, no fue posible obtener un perfil voltamétrica, lo que puede estar indicando 1) la baja adsorción de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ sobre la superficie del ITO 2) al sumergir la superficie modificada en NaClO_4 , existe un proceso de redisolución de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ desde la superficie del ITO hacia la solución.

En el caso del monitoreo por espectroscopía UV-Visible, no fue posible obtener un espectro de absorción de los electrodos ITO modificados con $[\text{Mn(III)TRP}]^{4+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

3.4.2 Monitoreo por espectroscopía UV-Visible

En una primera etapa, se estudió la formación de bicapas sucesivas en la superficie del electrodo ITO. Como se ha señalado anteriormente, la formación de los ensambles electrostáticos fue monitoreada por espectroscopía UV-Visible y por voltametría cíclica.

Un parámetro a optimizar, fue el tiempo de inmersión del electrodo en las soluciones de MTRP's. Para esto, se registró el espectro UV-Visible de un electrodos ITO modificado con MTRP por *dip-coating* a distintos tiempos de inmersión. Se registró el valor de la

absorbancia en la banda Soret para ambos electrodos. La Figura N° 11 presenta los valores de absorbancia obtenidos en función del tiempo de inmersión del electrodo.

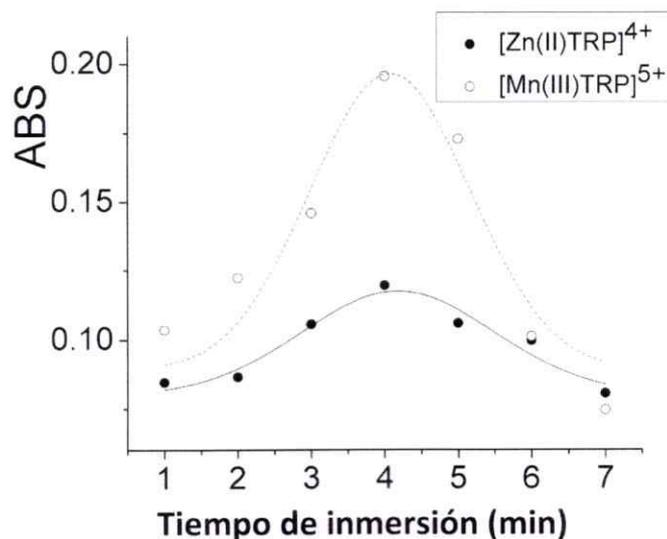


Figura N° 11. Variación de la ABS de la banda Soret versus tiempo de inmersión del electrodo

Como se puede observar, tanto para el electrodo modificado con $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ como para el electrodos modificado con $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ el valor máximo de absorbancia se alcanza con 4 minutos de inmersión del electrodo en las soluciones. Después de este tiempo, la absorbancia comienza a decaer, indicando procesos de desorción desde el electrodo hacia la solución. Se ha demostrado que la adsorción de porfirinas sobre electrodos de oro ocurre en dos etapas, siendo la segunda, una etapa denominada de reacomodo, en donde las porfirinas reacomodan su orientación ⁸². De esta forma, puede suceder que mientras transcurre el tiempo de inmersión ocurre una primera adsorción, que puede denominarse “rápida” seguida por un reacomodo de las especies adsorbidas; lo que puede involucrar un cambio en la orientación de las porfirinas sobre el ITO, dando pie a fenómenos de desorción de porfirina. Además se puede considerar que

durante el tiempo de inmersión, también puede ocurrir la adsorción de moléculas de solvente, lo que puede contribuir a la desorción de moléculas de porfirina.

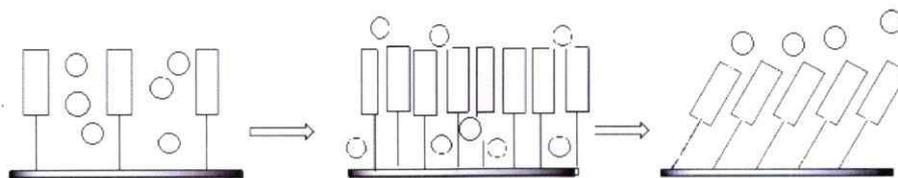


Figura N° 12. Esquema de un posible mecanismo de adsorción de MTRP sobre la superficie.

Tomando en cuenta los valores de absorbancia alcanzados, se determinó que el tiempo adecuado de inmersión del electrodo en cada solución es de 4 minutos.

Un segundo objeto de estudio, fue el orden en el cual se generaron los ensambles. Esto es, generar electrodos modificados con los mismos compuestos, pero que difieran en el orden en el que se adsorbieron las bicapas, generando electrodos con distinta capa externa. De esta forma, se generaron 4 tipos de electrodos modificados con $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$. El estudio de la formación de ensambles con $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ se muestra más adelante. A continuación se muestra un esquema que detalla los 4 tipos de electrodos modificados.

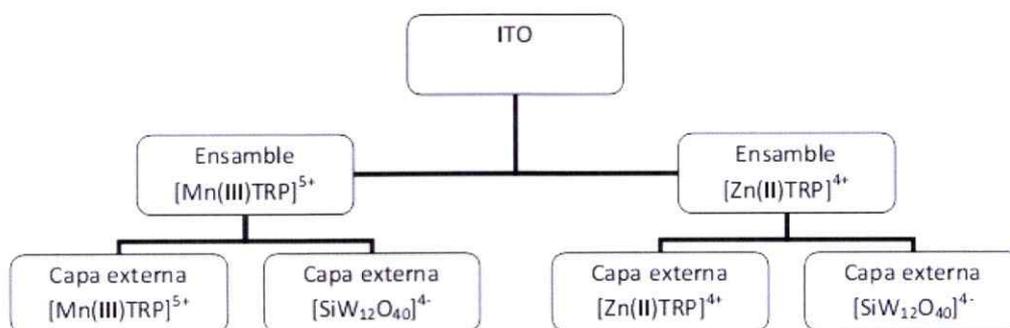


Figura N° 13. Tipos de electrodos modificados.

La Figura 14 presenta los espectros UV-Visibles de los electrodos a medida que se generan los ensambles electrostáticos en la superficie.

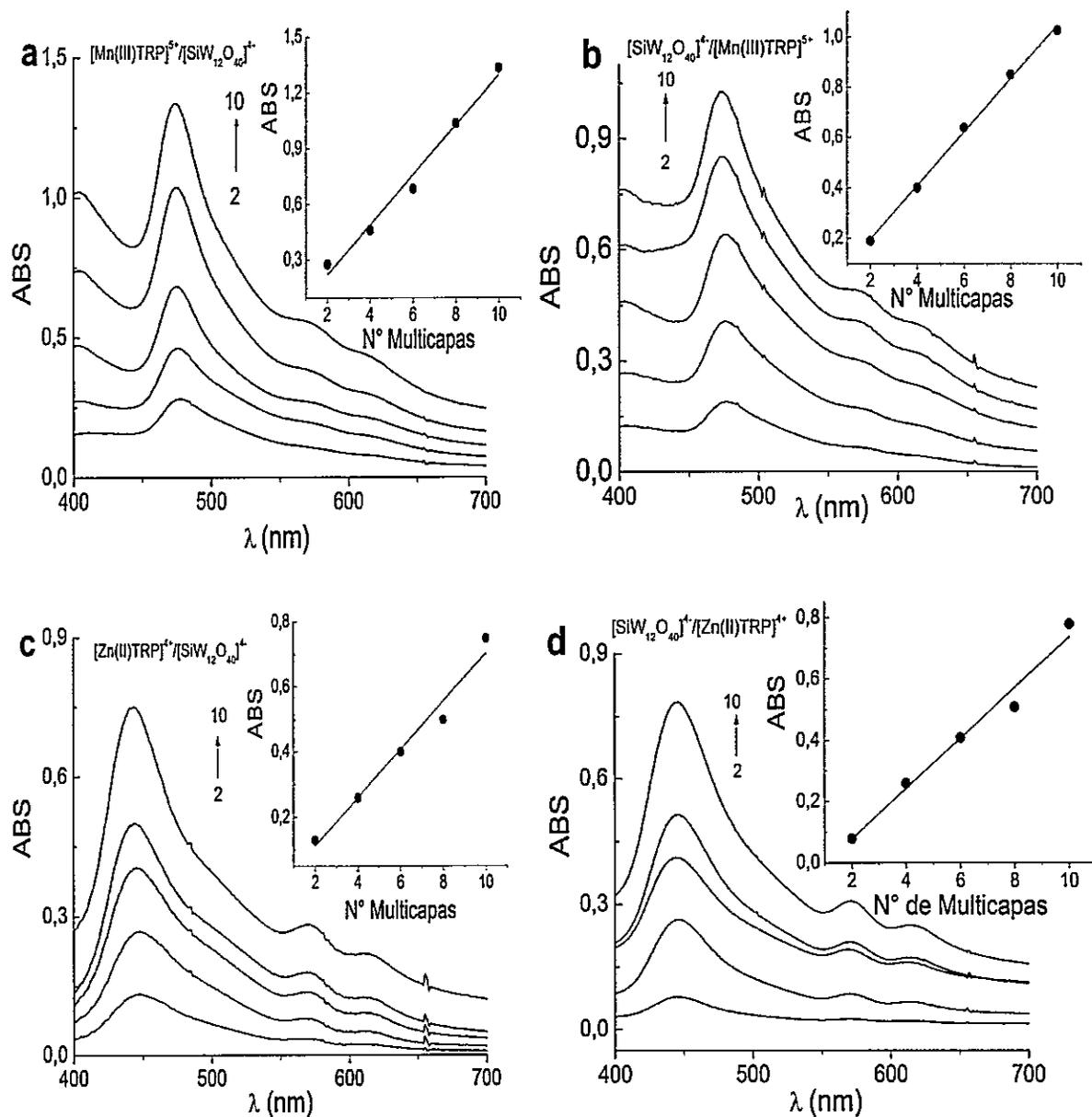


Figura N° 14. Espectros de absorción de un electrodo ITO modificado con 2, 4, 6, 8 y 10 ensambles electrostáticos. Inserto: ABS de la banda Soret versus el número de ensambles electrostáticos.

Todos los espectros presentan la característica banda Soret y las bandas Q de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$. En todos los espectros, en comparación a los espectros de las MTRPs en solución, la banda Soret se encuentra desplazada en 10 nm hacia el rojo para los ensambles que contienen $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y en 20 nm hacia el rojo para los ensambles que contienen $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, en ambos casos además la banda Soret se ensancha. Esto ha sido asociado con la formación de agregados $[\text{MTRP}]-[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ³ o con la adsorción de la porfirina sobre el ITO en presencia de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ lo que puede generar “perturbaciones” en las propiedades electrónicas del macrociclo⁸³⁻⁸⁵.

Es importante destacar que para ensambles que contienen el mismo tipo de porfirina, el orden en el cual se adsorben los compuestos no genera un cambio en el espectro UV-visible que se obtiene. De esta forma, interacción que existe entre $[\text{MTRP}]$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ no depende el orden en el que se adsorban los componentes del ensamble.

A continuación se resumen los máximos de absorción de los ensambles electrostáticos (ver *Tabla N° 6*).

Tabla N° 6. Máximos de absorción de electrodos modificados

	Ensamble que contiene $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$	Ensamble que contiene $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$
Banda Soret/ nm	474	444
Bandas Q/ nm	570, 616	573, 616
Ru → bipy MLCT1/ nm	520	507

En todos los espectros es posible observar un aumento lineal en la absorbancia (de la banda Soret) a medida que aumenta el número de ensamblajes electrostáticos en la superficie del electrodo. Este aumento en la absorbancia, da cuenta del aumento de MTRP adsorbida en la superficie del electrodo y la linealidad con la que lo hace indica que el proceso de deposición de las bicapas posiblemente ocurre de forma regular^{86,87}, adsorbiéndose cantidades similares de compuesto en cada proceso de adsorción. Como se mencionó en el punto 3.4.1, no fue posible obtener perfiles voltamétricos o espectros UV-Visibles de los electrodos modificados debido a que se adsorben débilmente en la superficie del electrodo, sin embargo, al adsorberse las dos especies en conjunto (MTRP y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$), es posible obtener un espectro UV-Visible. Este efecto, sumado al aumento en la absorbancia de los máximos de absorción a medida que se va repitiendo el procedimiento, corrobora la formación de los ensamblajes electrostáticos^{3,6,14,21,28,30}.

En el caso de los electrodos modificados que contienen $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ (Figura 14 a y b) es posible notar un leve corrimiento hacia el azul (4 nm) de la banda Soret a medida que aumenta el número de bicapas en la superficie del electrodo. Por otro lado, el electrodo modificado con ensamblajes $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta un corrimiento hacia el azul (3nm) de la banda Soret. Estos comportamientos, pueden estar indicando la formación de agregados de porfirinas al momento de adsorberlas sobre la superficie, debido a interacciones de tipo π - π que existen entre ellas. Un corrimiento hacia el azul indica la formación de agregados cofaciales, conocidos como tipo H^{17,88-90}.

Al comparar los valores de absorbancia alcanzados en la banda Soret para el mismo número de bicapas, se puede notar, que aquellos ensamblajes electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ alcanzan un valor de

absorbancia 1.5 y 1.3 veces mayor respectivamente al compararlos con sus análogos que contienen $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$. Tomando esto en consideración y al analizar los valores de absorptividad molar de la banda Soret para ambas porfirinas¹⁷ ($\epsilon_{\text{Soret}} [\text{Mn(III)TRP}]^{5+} = 100.000$ $\epsilon_{\text{Soret}} [\text{Zn(II)TRP}]^{4+} = 316.227$), se puede estimar que la cantidad de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ adsorbido luego de generar 10 ensambles electrostáticos en la superficie de un electrodo ITO es mayor que la cantidad de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ adsorbido bajo las mismas condiciones experimentales.

3.4.3 Monitoreo por Voltametría cíclica

Se estudió la formación de ensambles electrostáticos sucesiva sobre la superficie de un electrodo ITO mediante voltametría cíclica.

A continuación se presentan los perfiles voltamétricos a medida que se van generando los ensambles electrostáticos en la superficie del electrodo. Los ensambles estudiados en una primera instancia fueron los generados a partir de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$.

Los ensambles generados con $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ serán detallados más adelante.

Como puede apreciarse en la Figura N° 15, todos los perfiles voltamétricos presentan hacia potenciales positivos la cupla correspondiente al par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ de los complejos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ coordinados a la porfirina. Para los cuatro electrodos modificados, la carga de este proceso aumenta linealmente con el número de ensambles electrostáticos generados en la superficie, de esta forma, se corrobora que con el aumento del número de ensambles electrostáticos, aumenta la concentración de especie electroactiva en la superficie del electrodo.

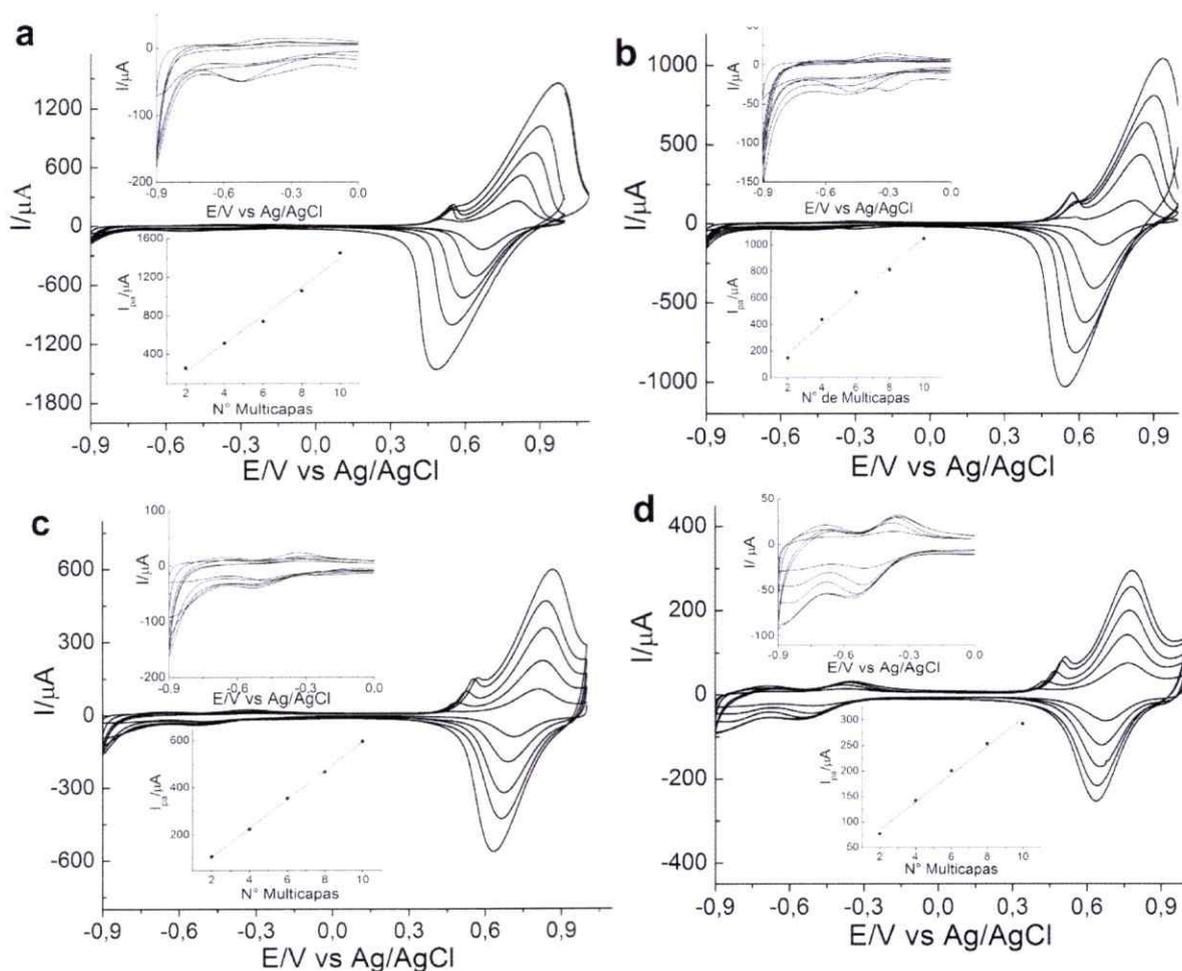


Figura N° 15. Perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con 2, 4, 6, 8 y 10 ensambles electrostáticos. Inserto: arriba \rightarrow zoom desde 0 a -0.9V, abajo \rightarrow relación entre I_{pa} del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ y el número de ensambles electrostáticos. Solución NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 100mV/s. a) Ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ b) Ensambles $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ c) Ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ d) Ensambles $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$.

A medida que se van generando los ensambles electrostáticos en la superficie del electrodo la cupla $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ se va volviendo más irreversible. Este efecto es más visible para los electrodos modificados con ensambles electrostáticos que contienen $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$; de esta forma, es posible inferir que a medida que aumenta la cantidad de material electroactivo en la superficie la transferencia electrónica a través de las multicapas se hace más lenta.

Durante el proceso de modificación, los electrodos presentan procesos a potenciales negativos. El electrodo modificado con ensambles tipo $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta un proceso quasireversible con $E^\circ = -0.50 \text{ V}$. En el caso de los ensambles $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ se observa un único proceso quasireversible con $E^\circ = -0.40 \text{ V}$. Para el electrodo modificado con ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta un proceso quasirreversible con $E^\circ = -0.40\text{V}$; por otro lado, el ensamble $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ muestra dos procesos quasirreversibles con $E^\circ = -0.45\text{V}$ y -0.80V .

Al igual que en el caso de la espectroscopía UV-Visible, es posible notar diferencias en los perfiles voltamétricos al momento de analizar la carga alcanzada por cada electrodo al adsorber el décimo ensamble electrostático.

Tomando en cuenta la ecuación de Faraday ^{1,91} se puede hacer una aproximación del número de moles de MTRP adsorbido,

$$\tau_{ap} = Q/nFA \text{ (Ecuación 9)}$$

- Donde τ_{ap} corresponde al recubrimiento superficial aparente; en mol/cm^2 . Se denomina “aparente” pues el área del electrodo utilizada para los cálculos corresponde al área geométrica.

- Q corresponde a la carga del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$.
- n corresponde al número de electrones involucrados en el proceso $\text{Ru}^{3+/2+}$ equivalente a 4 electrones.
- A corresponde al área del electrodo. Para este caso, el área del electrodo, es el área geométrica del ITO que se modifica, 1.47 cm^2 .

A continuación se informan los valores de recubrimiento superficial aparente para los cuatro electrodos modificados con diez ensambles electrostáticos

Tabla N° 7. Recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados

Ensamble	$\tau_{\text{ap}} / \text{mol cm}^{-2}$
$[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	4.78×10^{-10}
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$	3.88×10^{-10}
$[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	2.48×10^{-10}
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$	1.22×10^{-10}

En primer lugar, al comparar los ensambles que se generan adsorbiendo primero MTRP y luego $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ con los ensambles en orden inverso, se puede notar que los primeros, en el décimo ensamble electrostático, tienen un recubrimiento superficial mayor. Esto puede explicarse tomando en cuenta los resultados expuestos en el punto 3.3.1 en donde, se muestra que $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ se adsorbe en baja cantidad y débilmente a la superficie del ITO, por lo tanto, al momento de adsorber la capa siguiente de MTRP se puede deducir

que la cantidad de compuesto que se adsorba será menor y por consiguiente existirá el mismo efecto al generar los ensambles sucesivos.

Por otro lado, existe una notoria diferencia en los valores de recubrimiento superficial aparente entre los electrodos modificados con ensambles que contienen $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y los que contienen $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, obteniéndose, sin importar el orden en que se generan los ensambles electrostáticos, mayores valores de recubrimiento superficial para los primeros.

Este resultado está acorde con los resultados mostrados por espectroscopía UV-Visible (sección 3.4.2). De esta forma, es posible inferir que la cantidad de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ adsorbido es mayor versus $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$. Esto puede deberse a que la interacción $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}-[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ es más fuerte que la interacción $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}-[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (ver sección 3.5.3).

3.5 Caracterización de los Electrodos Modificados

3.5.1 Voltametría Cíclica

Se procedió a estudiar la estabilidad de los electrodos modificados en solución acuosa, evaluando la carga de la cupla $\text{Ru}^{3+/2+}$ durante 25 ciclos potenciodinámicos. La Figura 16 presenta los perfiles voltamétricos de electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos. Como puede observarse, hacia potenciales positivos, todos los perfiles presentan la cupla correspondiente al par $\text{Ru}^{3+/2+}$. A potenciales negativos, los cuatro electrodos, muestran los mismos procesos redox que se observaron durante el proceso de modificación (ver sección 4.4.3).

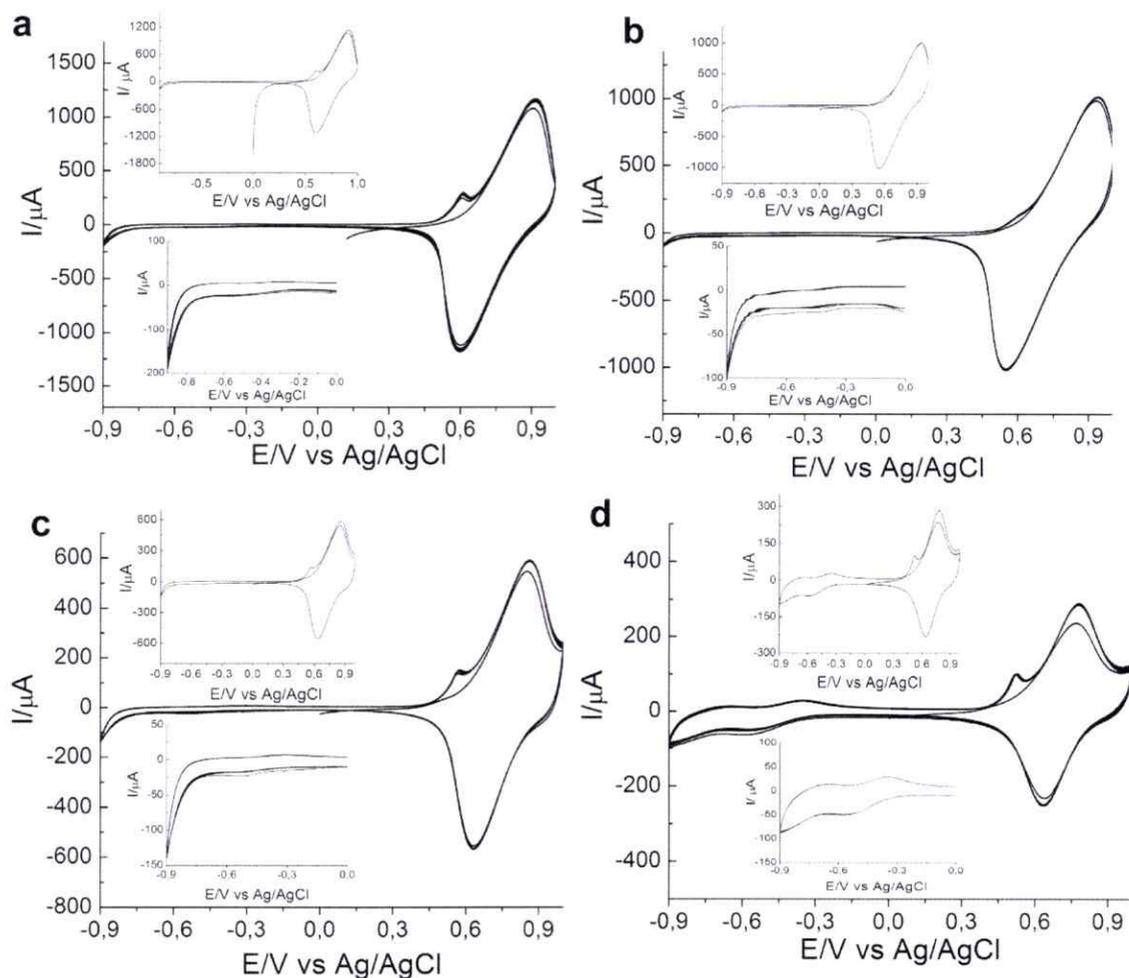


Figura N° 16. 25 ciclos continuos de potencial, solución de NaClO_4 0.1M.

Inserto arriba → perfil voltamétrico del electrodo modificado, *abajo* → zoom desde 0 a -0.9V. Velocidad de barrido 100 mV/s. a) Ensamblajes $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, b) Ensamblajes $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, c) Ensamblajes $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, d) Ensamblajes $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$.

Al evaluar la carga del proceso $Ru^{III/II}$ es posible notar de forma general que para los 4 electrodos, el decaimiento de la carga no supera el 5%. A continuación se muestra en detalle la comparación de los valores de carga del ciclo N° 1 y ciclo N° 25.

Tabla N°8. Comparación entre las cargas anódicas y catódicas del proceso $Ru^{3+/2+}$, ciclo N°1 y N° 25.

Electrodo Modificado	Ciclo N° 1		Ciclo N° 25		% Decaimiento	
	Q_a/A	Q_c/A	Q_a/A	Q_c/A	anódico	catódico
$[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	2,9E-4	2,5E-4	2,8E-4	2,3E-4	3,7	7,0
$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}/[Mn(III)TRP]^{5+}$	2,5E-4	1,9E-4	2,5E-4	1,9E-4	2,0	1,0
$[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	1,6E-4	1,2E-4	1,7E-4	1,2E-4	1,2	↑ 1,6
$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}/[Zn(II)TRP]^{4+}$	8,3E-5	5,0E-5	8,8E-5	5,0E-5	0,9	↑ 0

↑ = Aumento en la carga.

El bajo decaimiento en la carga que se presentan los electrodos modificados indica que no existe ningún proceso de degradación de las películas a medida que se realiza el ciclado continuo de potencial, lo que da cuenta de una alta estabilidad de estos sistemas en solución de $NaClO_4$, es más, en el caso de los ensambles que contienen $[Zn(II)TRP]^{4+}$ se puede observar un leve aumento de la carga anódica del proceso, mostrando que a medida que se van aplicando ciclos continuos de potencial la conductividad aumenta producto del reacomodo que puede ocurrir en las multicapas debido a la entrada y salida de contraiones del electrolito soporte.⁹²⁻⁹⁴

Luego de depositar 10 ensambles electrostáticos, la superficie del electrodo ITO queda coloreada, como se puede observar a continuación:

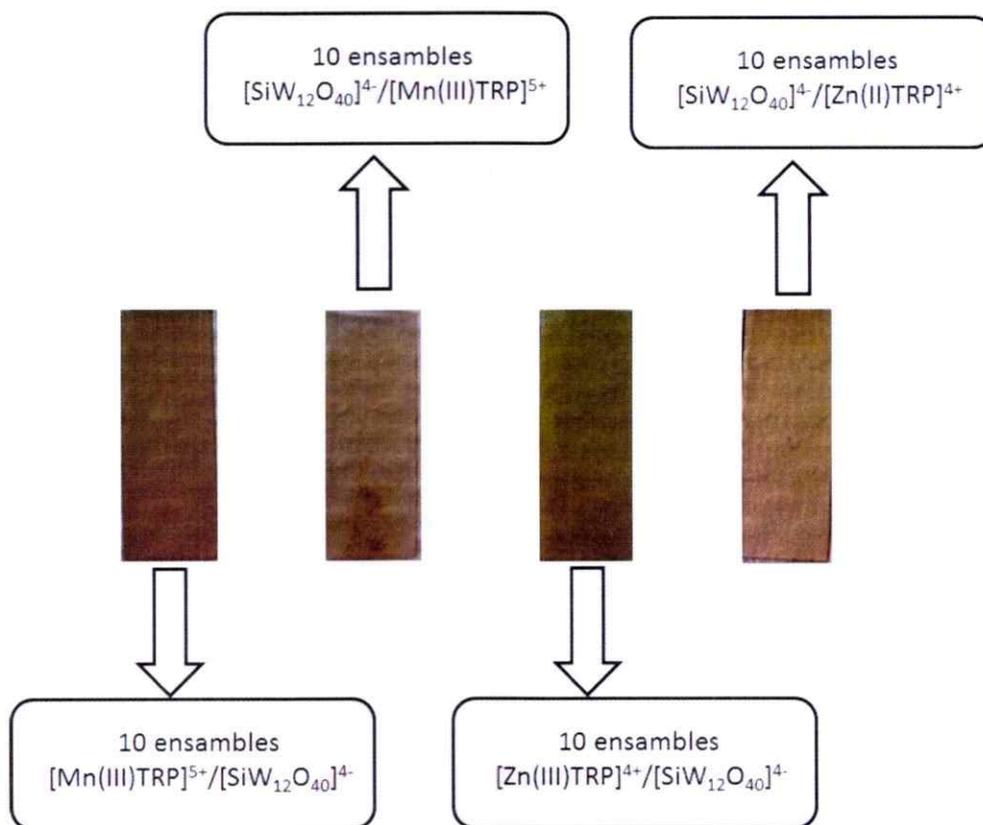


Figura N° 17. Imagen de los electrodos modificados.

3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En una primera instancia se tomaron micrografías de un electrodo ITO sin modificar y de electrodos ITO modificados por *dip-coating* durante 40 minutos con $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

1. ITO sin modificar

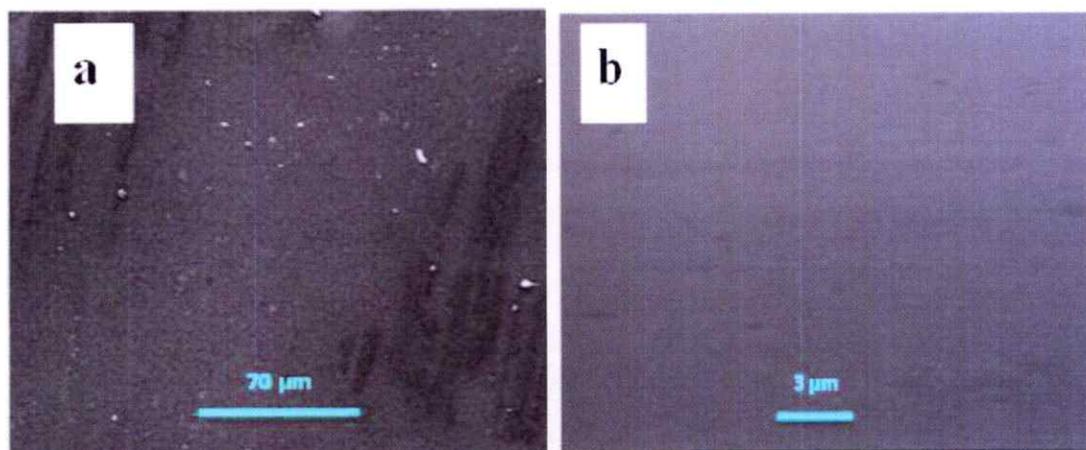


Figura N° 18. Micrografía SEM de un electrodo ITO sin modificar

Es posible observar una superficie homogénea, en donde se destacan estructuras brillantes distribuidas al azar. Un análisis de EDX sobre estas estructuras, permitió determinar la presencia de Sn, uno de los componentes del ITO. Por otro lado, en el mismo análisis de EDX se determinó Si, principal componente del sustrato de vidrio sobre el que se deposita el ITO.

2. ITO modificado con MTRP

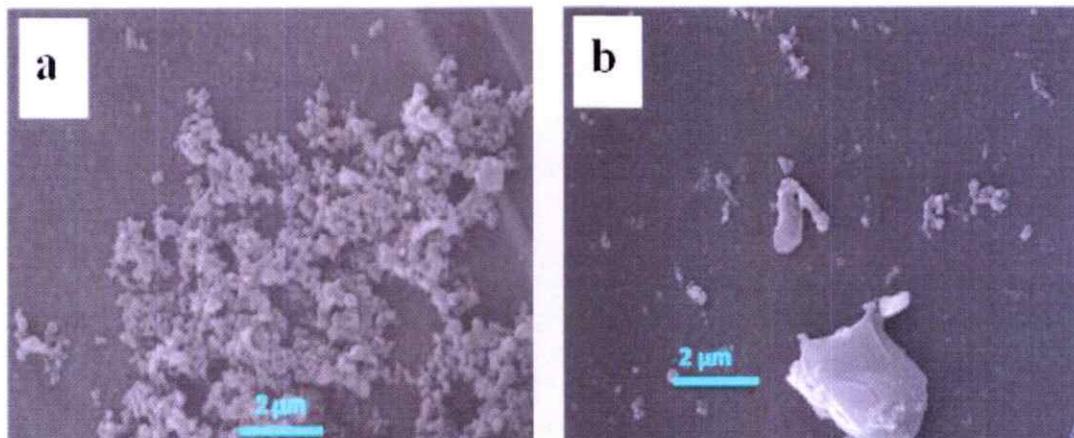


Figura N°19. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado por dip-coating.

a) $[Mn(III)TRP]^{5+}$, b) $[Zn(II)TRP]^{4+}$. Tiempo de inmersión 40 minutos.

En ambas micrografías es posible observar la presencia de “aglomerados” sobre la superficie. En el caso del ITO modificado con $[Mn(III)TRP]^{5+}$ es posible notar que existe un mayor número de “aglomerados”. Es conocido que porfirinas catiónicas tienen la capacidad de interactuar fuertemente entre ellas para formar distintos tipos de apilamientos^{88-90,95,96}. Por otro lado, se sabe, que el ligando de bipyridina se puede considerar como un sistema π extendido y lo suficientemente plano para facilitar las interacciones por apilamiento entre moléculas, como por ejemplo, interacciones bipi-bipi, bipi-sistema π de la porfirina, sistema π de la porfirina-sistema π de la porfirina⁹⁷. De esta forma, la existencia de este tipo de “aglomerados” en la superficie del electrodo es esperable. Un análisis de EDX muestra la presencia de Mn y Ru, corroborando la presencia de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ en la superficie del electrodo. Por otro lado, el electrodo ITO modificado con $[Zn(II)TRP]^{4+}$ muestra una menor cantidad de aglomerados, los que

están distribuidos al azar en la superficie. Además de esto es posible observar la presencia de grandes estructuras (“rocas”) las que corresponden a defectos de la superficie, lo que fue determinado por EDX donde se corroboró la presencia de Si y Sn. Adicionalmente, este mismo análisis realizado en una zona donde se observan aglomerados mostró la presencia de Ru. Si bien, la presencia de Zn no pudo ser determinada debido a las bajas concentraciones de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ adsorbida en la superficie, la presencia de Ru corroboró la presencia de porfirina adsorbida en la superficie del electrodo.

3. ITO/ $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

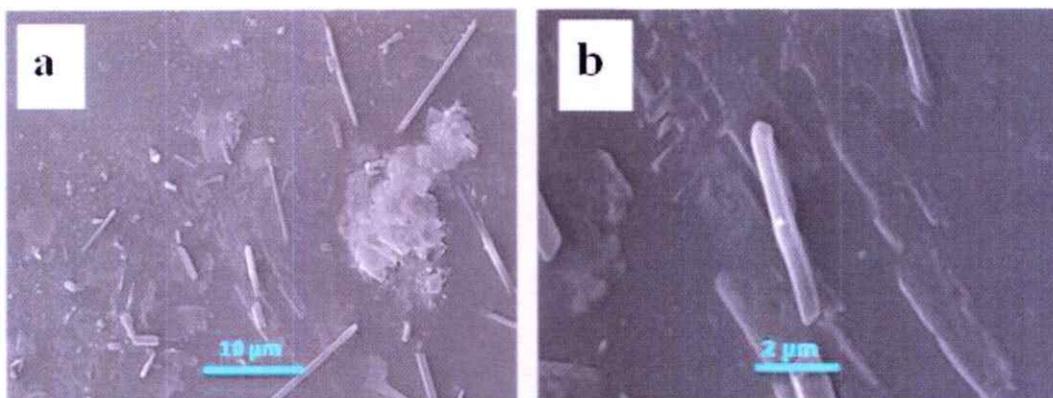


Figura N° 20. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado por dip-coating con $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Tiempo de inmersión 40 minutos.

Es posible observar la presencia de estructuras con distinta morfología adsorbidas sobre la superficie del electrodo, las que se encuentran distribuidas al azar. Un análisis de EDX corroboró la presencia de W, confirmando la presencia de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Analizando las figuras 19 y 20 es posible notar que al sumergir el electrodo ITO en soluciones de MTRP o $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, la superficie no queda cubierta de forma

homogénea. Considerando esto, es posible inferir que la adsorción del compuesto de carga opuesta (que da pie a la formación de los ensambles electrostáticos) no ocurrirá de forma homogénea, por lo que, al ir formando los ensambles sucesivamente, se dará origen a un arreglo de multicapas, en vez de un arreglo de capa por capa.

Se tomaron micrografías de electrodos ITO modificados con 10 y 5 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y 10 y 5 ensambles electrostáticos $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. A continuación se presentan las micrografías obtenidas:

a) ITO/ $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

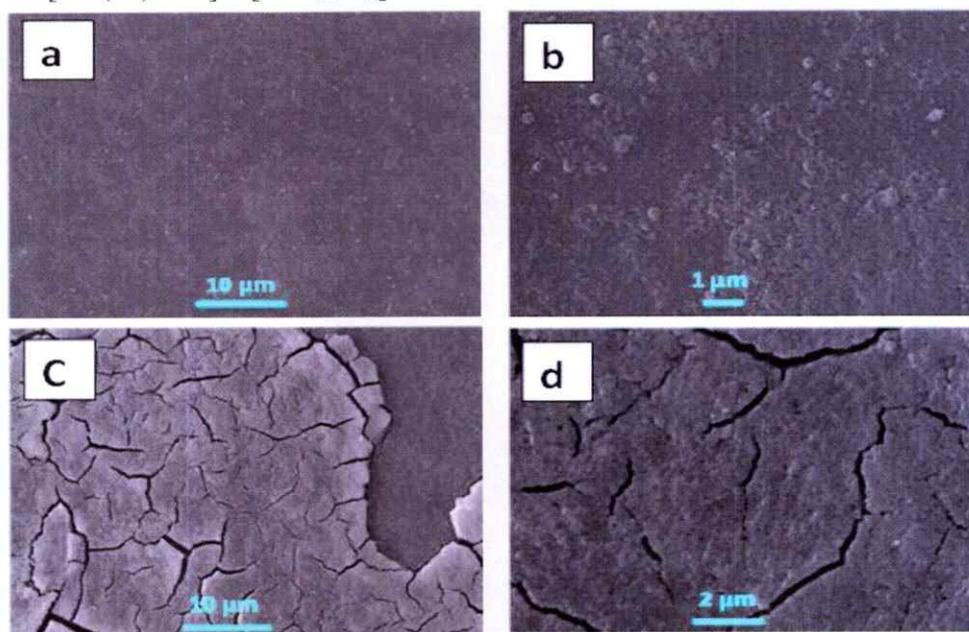


Figura N° 21. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado con ensamble electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

a) y b) 5 ensambles electrostáticos, c) y d) 10 ensambles electrostáticos

Es posible notar la diferencia en la morfología del electrodo a medida que se van generando los ensambles electrostáticos en la superficie. En la micrografía del electrodo ITO modificado con 5 ensambles electrostáticos (Figura 21 a y b) se puede observar una superficie cubierta parcialmente por un *película* poco homogéneo, que presenta aglomerados distribuidos por toda la superficie. Análisis de EDX mostraron la presencia de Ru, Mn y W acorde a la presencia de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Cuando la superficie se ha modificado con 10 ensambles electrostáticos (Figura 21 c y d), es posible observar que esta se encuentra completamente cubierta con una película uniforme el cual se ve agrietado. La formación de estas grietas se atribuye al grosor de la película. Una micrografía de mayor magnificación (Figura 21 b) permite corroborar que la superficie se encuentra cubierta en su totalidad. Un análisis de EDX realizado tanto a la zona “lisa” de la película como a una zona “agrietada” permitió corroborar la presencia de Ru, Mn y W, lo que a su vez verifica la presencia de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ utilizados para formar los ensambles electrostáticos.

Mediante esta técnica fue posible también estimar el grosor de 10 ensambles electrostáticos. Para esto, los electrodos fueron colocados de forma perpendicular a la superficie de trabajo. Se estimó el grosor de un electrodo ITO sin modificar y de un electrodo ITO modificado con 10 ensambles electrostáticos. La diferencia entre estas dos medidas, permitió estimar el grosor de la película. A continuación se presentan las micrografías de un electrodo ITO sin modificar y de un electrodo ITO modificado con 10 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$.

Para este caso, el grosor estimado de la película formado por la adsorción de 10 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ fue de 2.18 μm .

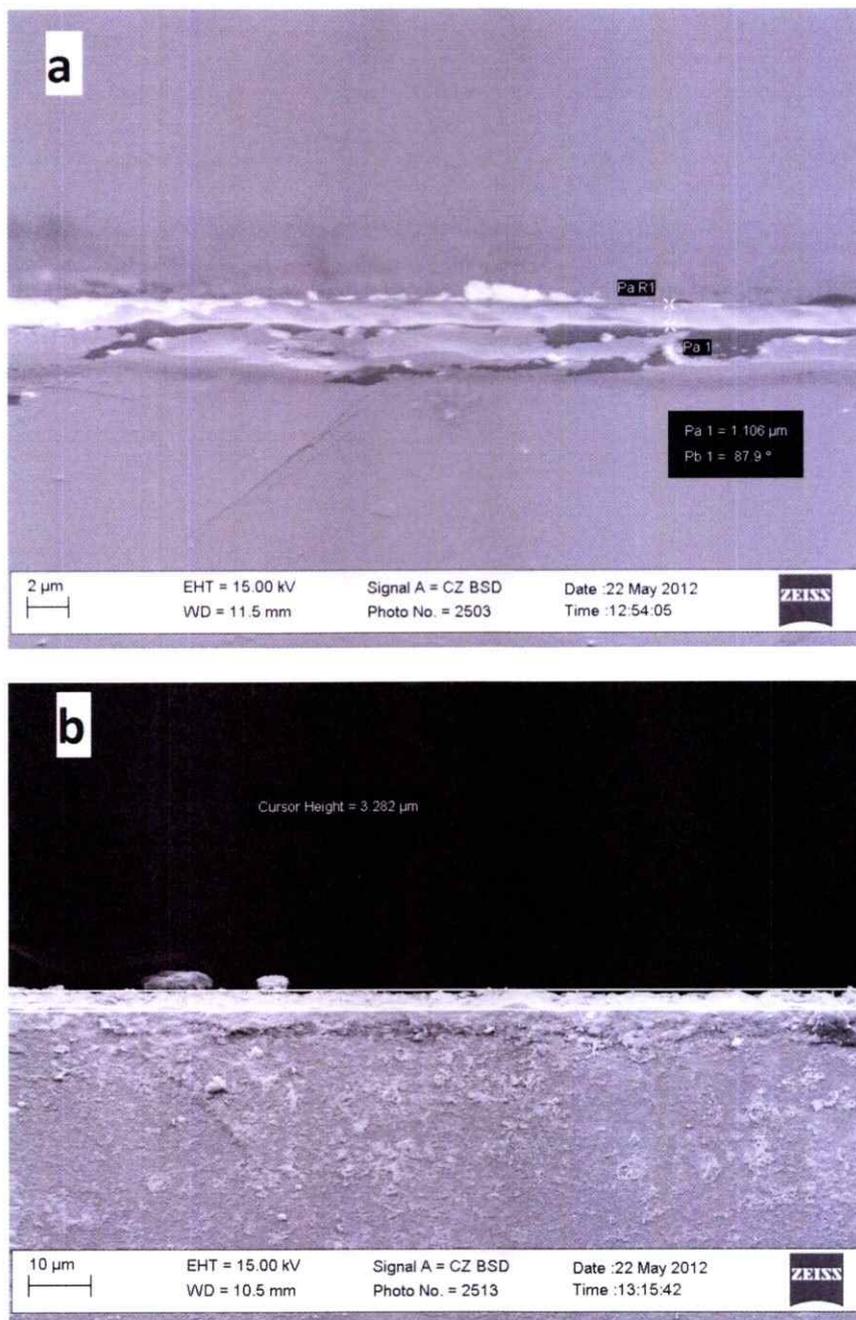


Figura N° 22. Micrografía SEM de un electrodo colocado en forma perpendicular a la superficie de trabajo.

a) ITO sin modificar b) ITO modificado con 10 ensambles $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

b) ITO/[Zn(II)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻

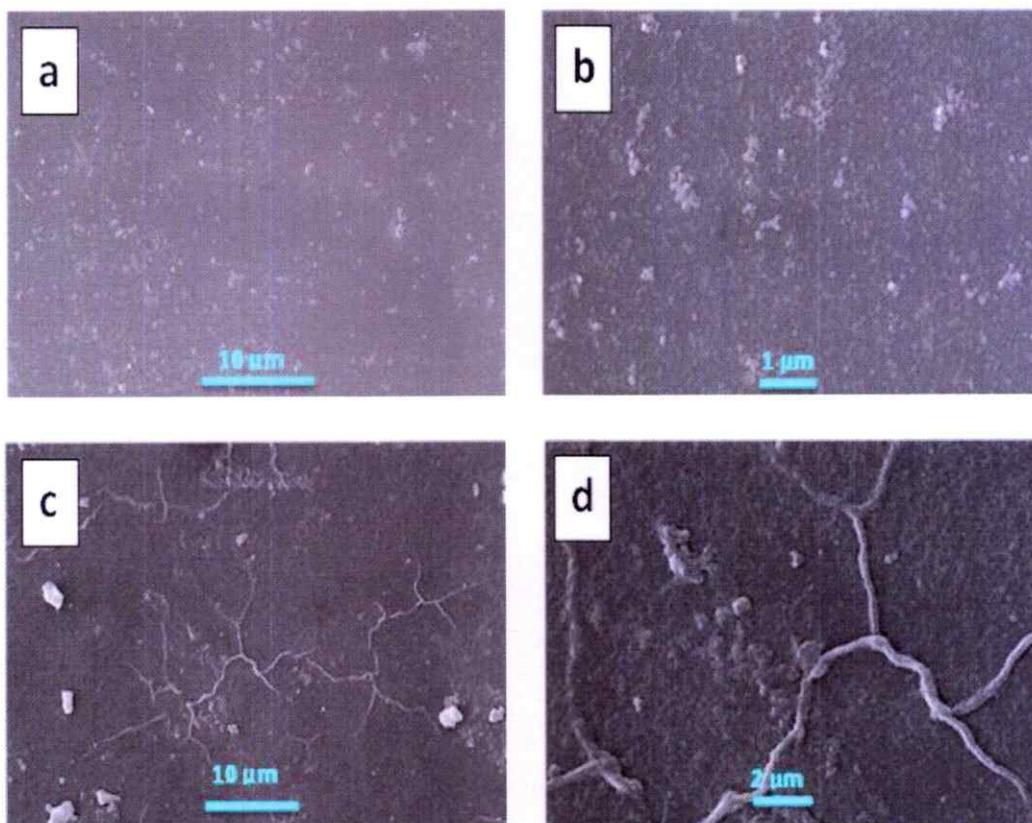


Figura N° 23. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

a) y b) 5 ensambles electrostáticos c) y d) 10 ensambles electrostáticos

Al igual que para los ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, existe una notoria diferencia morfológica entre los electrodos modificados con 5 y 10 ensambles electrostáticos. La Figura 23 a y b muestran una superficie modificada parcialmente, en donde es posible observar la presencia de aglomerados distribuidos por toda la superficie. Una micrografía de mayor magnificación (Figura 23 b) permite observar más claramente los aglomerados. Un análisis de EDX arrojó la presencia de Ru y W.

La superficie modificada con 10 ensambles electrostáticos, muestra una superficie cubierta en mayor proporción, y se observa la presencia de aglomerados en forma de “dendritas”. Una micrografía de mayor magnificación muestra que la superficie se encuentra cubierta por una película bastante más porosa que el análogo de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$. Un análisis de EDX permitió corroborar la presencia de Ru y W, indicando la presencia de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. La presencia de Zn no fue detectada, probablemente debido a que la cantidad de porfirina adsorbida en el ensamble es baja.

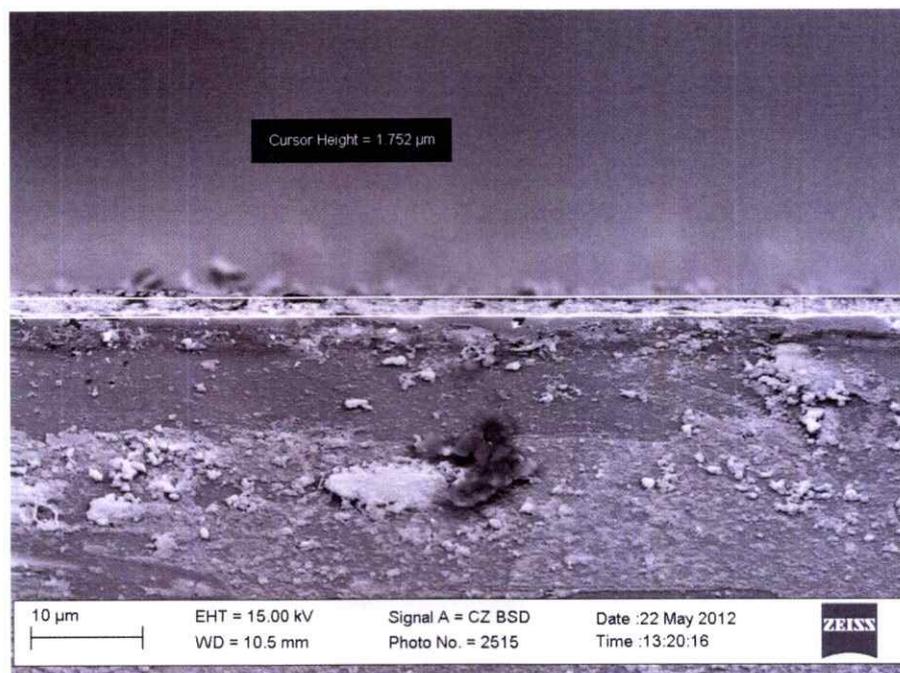


Figura N° 24. Micrografía SEM de un electrodo ITO modificado colocado de forma perpendicular a la superficie de trabajo.

Electrodo ITO modificado 10 ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

El grosor estimado para la película formada por la adsorción de 10 ensambles electrostáticos $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ fue de 0.603 μm .

Es importante hacer notar la diferencia en los grosores estimados para ambos tipos de ensambles. Los valores estimados están acordes con los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Visible y por voltametría cíclica, en donde, para todos los casos, el electrodo ITO modificado con ensambles electrostáticos del tipo $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ alcanzaba mayores valores de absorbancia y carga en la décima bicapa. De esta forma, se ha corroborado que la cantidad de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ que se adsorbe al momento de formar los ensambles electrostáticos es mayor que la cantidad de $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ bajo las mismas condiciones experimentales, lo que genera un ensambles más grueso.

Como se explicó anteriormente, el método *layer-by-layer* consiste en sumergir un sustrato cargado en una solución que contiene una molécula o un polielectrolito de carga opuesta, resultando en la deposición de una película en la superficie. Luego de limpiar, esta superficie se sumerge en una solución de una molécula o polielectrolito de carga opuesta a la primera, de esta forma, cada vez que se sumerge el sustrato, se genera una película adsorbida electrostáticamente a la superficie. La superficie no va siendo *a priori* totalmente cubierta y cada película adsorbida electrostáticamente puede entrelazarse con el anterior debido a que las fuerzas electrostáticas no tienen una orientación definida. Es por esto además, que en el diseño de este tipo de películas es un factor a considerar las interacciones presentes entre el sustrato y las moléculas que se adsorben. En vista de lo anterior, ha sido posible establecer que la formación de estas películas no es homogénea

3,6,14,98-101 y en particular la formación de los ensambles electrostáticos $[MTRP]/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ puede ocurrir como se muestra a continuación:

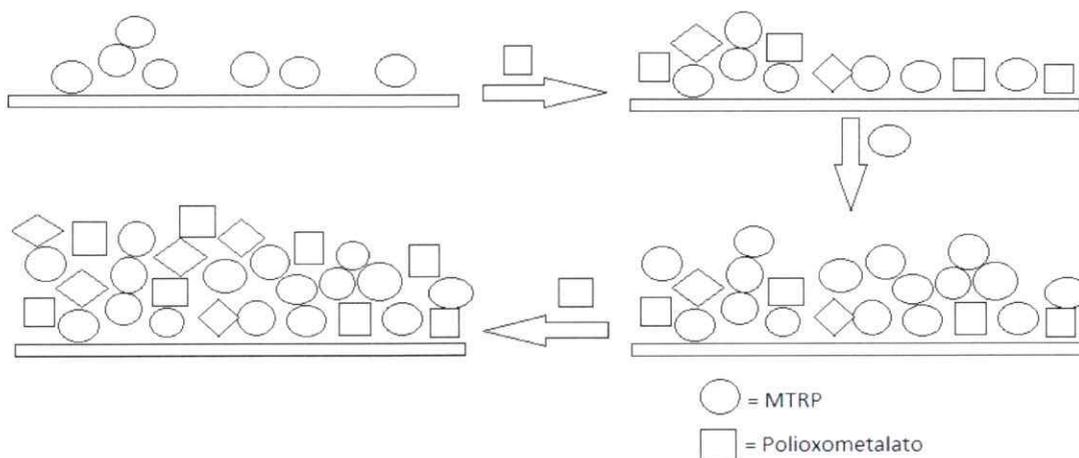


Figura N° 25. Esquema de posible formación de ensambles $[MTRP]/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

Según esto, en una primera etapa se generaría una superficie cubierta parcialmente por una película de porfirina (o polioxometalato) que al ser sumergida en una solución de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ y de $[MTRP]$ sucesivamente genera un arreglo de multicapas sobre la superficie. Esto explicaría, porqué los diferentes electrodos modificados con 5 ensambles electrostáticos presentan una superficie que no está cubierta totalmente. A medida que el proceso de modificación se va repitiendo hasta formar 10 ensambles electrostáticos, la superficie (para ambos tipos de electrodos modificados) se muestra completamente cubierta por un película, que en el caso de los ensambles $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ no es uniforme.

Como se mostró anteriormente, la absorbancia de la banda Soret aumenta en forma lineal con el número de ensambles electrostáticos. De esta forma, es posible inferir que

el grosor de 1 ensamble electrostático $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ es de 218 nm y el grosor de 1 ensamble electrostático $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ es de 60.3 nm. Estos valores son mayores que los reportados para electrodos modificados con ensambles electrostáticos tipo $[\text{TMPyP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ³ y tipo $2[\text{CoTMPyP}]^{4+}/[\text{P}_2\text{W}_{18}]$ ³⁰. Así mismo, los valores de grosor reportados para electrodos modificados por *layer-by-layer* que contienen $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{-33}$ ¹⁰², $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ¹⁰³ $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ¹⁰⁴ son mucho menores que los obtenidos en esta tesis doctoral. En comparación con electrodos modificados por *layer-by-layer* que contienen tri-hidroxifenil porfirina (DHP)^{86,105}, FeTRP¹² y ZnTRP⁶ los valores obtenidos siguen siendo mayores. Sin embargo, al comparar valores obtenidos para polímeros fabricados con TRP¹⁹ (200 nm) los valores obtenidos se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, posiblemente, debido a que la deposición de un polímero ocurre de forma irregular sobre la superficie.

3.5.3 Espectroscopía Raman

Tomando en cuenta los resultados informados en las secciones anteriores, se realizaron experimentos de espectroscopía Raman con el fin de caracterizar la interacción entre MTRP y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Los detalles experimentales fueron señalados en la sección 3.8.3.

A continuación se presentan los resultados obtenidos:

a) $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

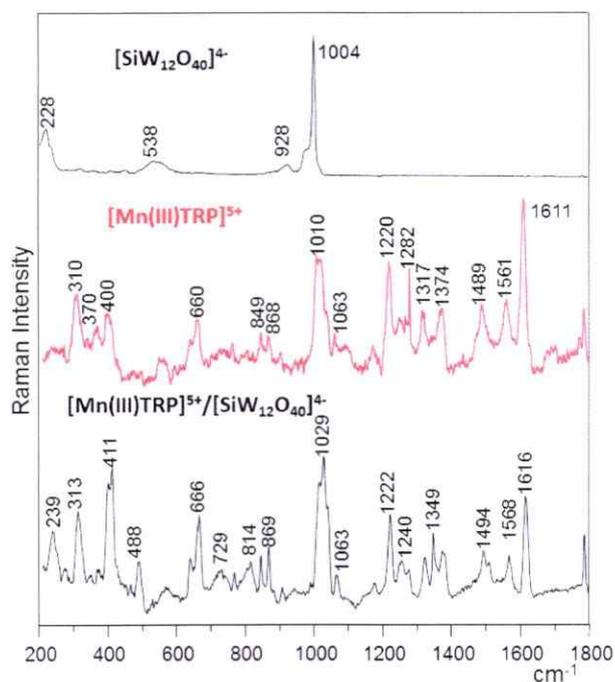


Figura N°26. Espectro Raman de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (sólido), $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ (sólido) y ensamble $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

b) $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

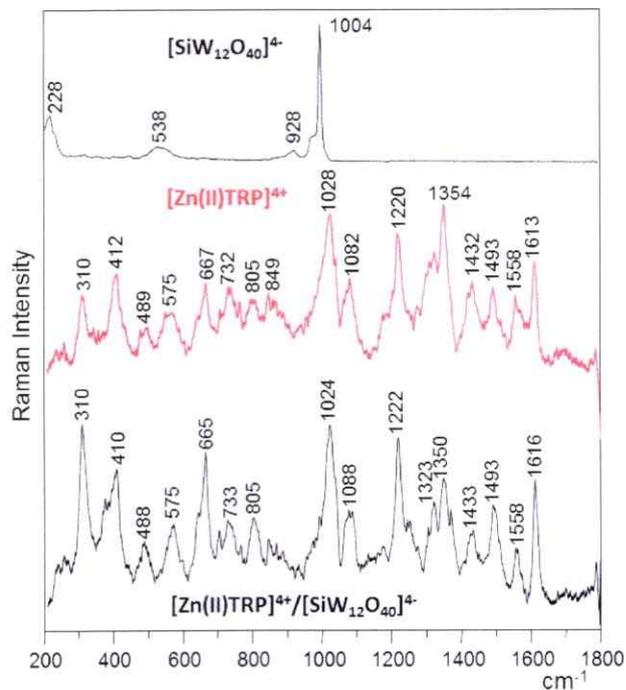


Figura N° 27. Espectro Raman de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (sólido), $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ (sólido) y ensamble $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

El espectro Raman de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ sólido presente en las Figuras 20 y 21, exhibe bandas características en 1004 cm^{-1} y en 928 cm^{-2} correspondientes a modos vibracionales W-O¹⁰⁶. Por otro lado, en 538 cm^{-1} se observa una banda asociada a modos vibracionales O-W-O (*bending*)¹⁰⁶.

Es posible notar, que el espectro Raman de $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ son bastante similares. Las bandas se detallan a continuación y fueron asignadas acorde a datos bibliográficos^{7,18,107-109}

Tabla N° 9. Asignación de los espectros Raman de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ y $[Zn(II)TRP]^{4+}$.

Banda /Energía (cm ⁻¹)		Asignación
$[Mn(III)TRP]^{5+}$	$[Zn(II)TRP]^{4+}$	
1611, 1561, 1489, 660	1613, 1558, 1493, 667	Modos vibracionales correspondientes a los ligandos de bipyridina.
1374, 1317, 400	1354, 1320, 412	Modos vibracionales del esqueleto de la porfirina.
1063, 1220	1063, 1220	Modos vibracionales de la piridina o porfirina acoplados con el anillo.
849, 540	849, 575	Modos vibracionales del contraión PF_6^- .

Al comparar los espectros Raman de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ y el ensamble $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, es posible notar que se mantienen bandas correspondientes a $[Mn(III)TRP]^{5+}$, pero además, existe la aparición de nuevas bandas (detalladas en la Tabla 10). Este resultado da cuenta de la fuerte interacción que existe entre $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, generando cambios conformacionales que involucran otras propiedades del sistema.

Al comparar los espectros Raman de $[Zn(II)TRP]^{4+}$ y del ensamble $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ podemos notar que no existe diferencia, por lo que es posible suponer que para este caso $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ actúa sólo como contraión sin generar cambios conformacionales en la estructura de la porfirina.

Tabla N°10. Nuevas bandas Raman del ensamble $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

Banda /Energía (cm ⁻¹)	Asignación
729	Vibración Mn-O ^{110,111}
814	v C-C o C-N aromático ¹⁰⁸
1240	δ C-H aromático ¹⁰⁸
1349	v C-N pirrol ¹¹²
1382	v C-C aromático ¹¹²

La aparición de nuevas bandas y sobretodo de una señal correspondiente a un enlace tipo Mn-O evidencian la fuerte interacción que existe entre $[Mn(III)TRP]^{5+}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, resultado que concuerda además con los expuestos previamente en donde los valores de absorbancia y carga obtenidos en el espectro UV-Visible y voltamogramas cíclicos respectivamente mostraban, que la cantidad de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ adsorbida en la superficie del electrodo era mayor que la cantidad de $[Zn(II)TRP]^{4+}$ adsorbido bajo las mismas condiciones experimentales. De esta forma, en la formación de los ensambles $[Mn(III)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ hay que considerar no sólo las interacciones electrostáticas entre ambas moléculas sino además las interacciones $\pi-\pi$ que existen entre las porfirinas y la posible coordinación de un átomo de oxígeno de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ como ligando axial de la porfirina. Esto último permitiría generar un ensamble un poco más ordenado, en donde la adsorción de moléculas sucesivas se realizaría de forma más organizada, dando origen a un *película* más rígido, compacto y homogéneo, teoría que se ajusta

completamente con las micrografías SEM obtenidas para este tipo de electrodos modificados.

La formación de los ensambles puede llevarse a cabo según el esquema presentado a continuación:

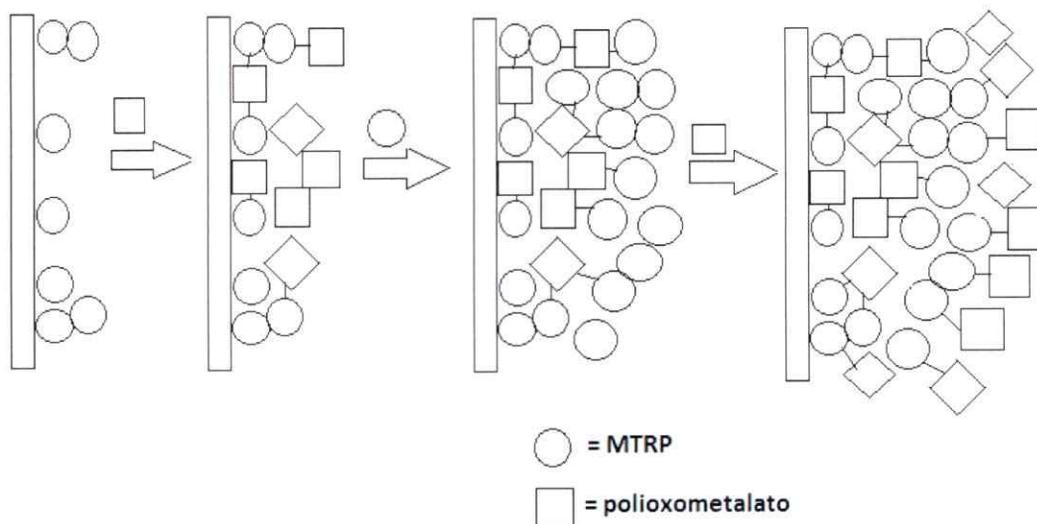
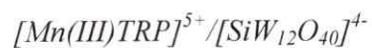


Figura N° 28. Esquema de la posible formación del ensambles



3.5.4 Estudio de velocidad de barrido

Se estudió el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y 10 ensambles electrostáticos $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Las condiciones experimentales fueron señaladas en el punto 2.8.2.

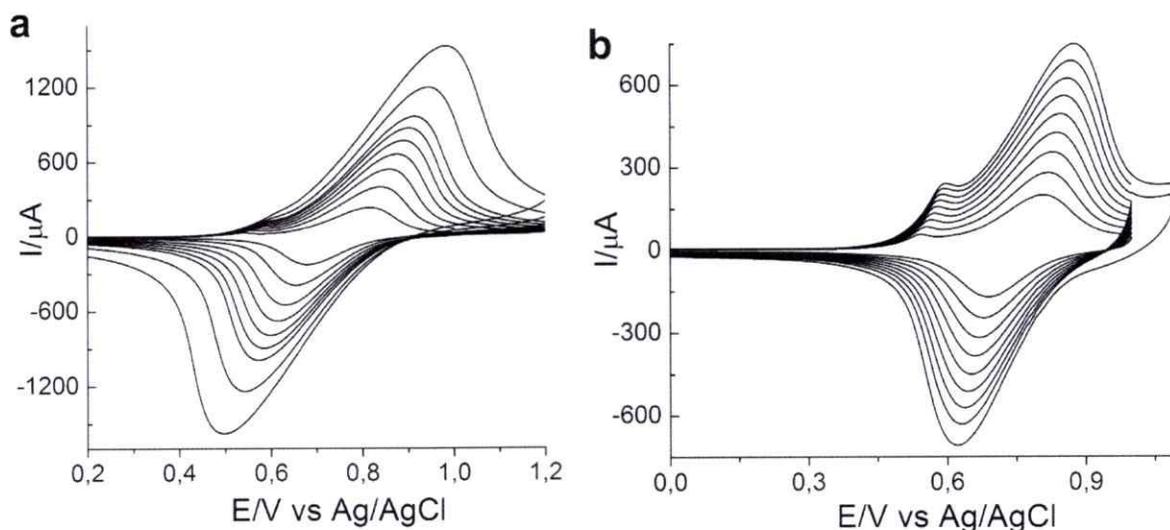


Figura N° 29. Estudio de velocidad de barrido.

Solución de NaClO_4 0.1M. Velocidades de barrido: 20-100 mV/s.

Electrodo modificado con 10 ensambles electrostáticos a) $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

b) $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

A altas velocidades de barrido (entre 150-500 mV/s) se observa que para ambos electrodos modificados, I_{pa} e I_{pc} vs \sqrt{v} presenta un comportamiento lineal, lo que indica que en este rango de velocidades el proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ depende de la difusión de carga a través de los ensambles formados^{113,114}. Por otro lado, en el rango de

velocidades comprendido entre 20-100 mV/s el comportamiento de los electrodos cambia, en donde I_{pa} e I_{pc} vs v exhibe un comportamiento lineal (ver Figura 30), este resultado indica que en este rango de velocidades el proceso $Ru^{III/II}$ depende de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo¹¹³⁻¹¹⁵.

Usando esta información, es posible obtener parámetros cinéticos que permitan caracterizar el sistema.

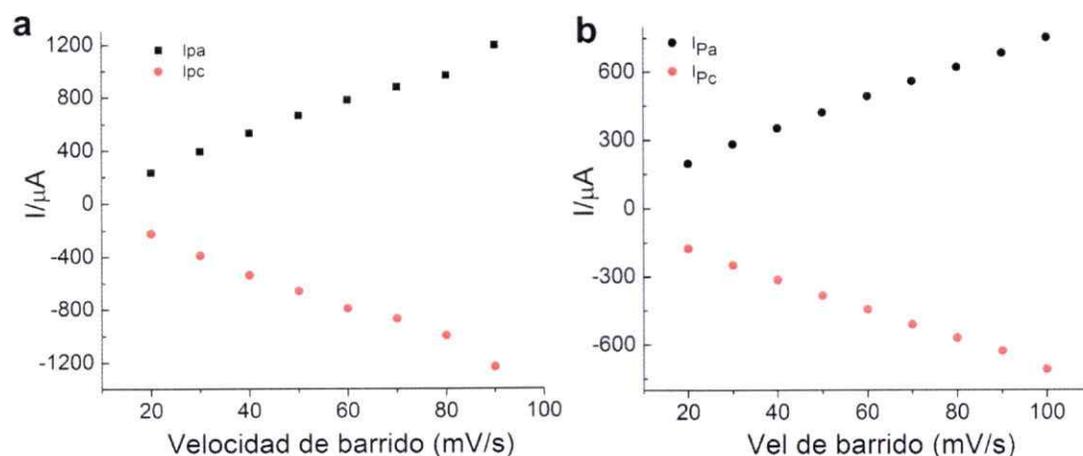


Figura N° 30. I_p v/s Velocidad de barrido.

Electrodo modificado con 10 ensambles electrostáticos a) $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

b) $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

Tomando en cuenta la teoría de Laviron^{114,115}, en el caso de sistemas no difusionales, el coeficiente de transferencia de carga (α) y la constante de velocidad heterogénea del proceso estudiado (k_s) pueden ser calculadas utilizando la siguiente ecuación¹¹⁵:

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \alpha(1 - \alpha) nF \frac{\Delta E_p}{2,3RT}$$

(Ecuación 10)

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones involucrados en el proceso, F es la constante de Faraday, v es velocidad de barrido y ΔE_p es la diferencia entre E_{pa} y E_{pc} .

De esta forma, la gráfica de E_{pa} y E_{pc} versus $\log v$ dará origen a dos gráficos cuya pendiente será igual a $\frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$ y $\frac{-2,3RT}{\alpha nF}$ respectivamente^{114,115}.

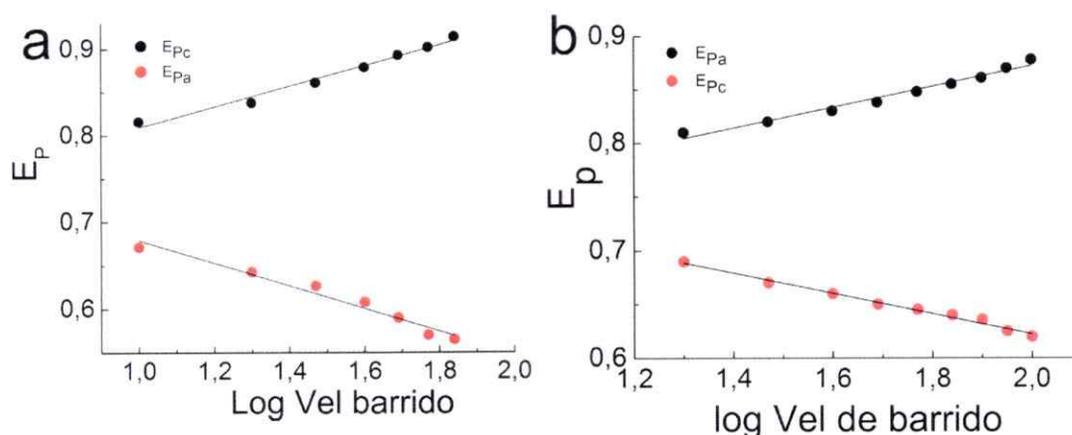


Figura N°31. Gráfica de E_p v/s $\log v$.

Electrodo modificado con 10 ensambles electrostáticos a) $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

b) $[Zn(II)TRP]^{4+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

Analizando las gráficas presentadas en la Figura 31 y utilizando las expresiones señaladas anteriormente, se determinaron los valores de α y k_s , los que se presentan a continuación:

Tabla N°11: Valores de α y k_s obtenidos para los electrodos modificados

Ensamble	α	k_s (s ⁻¹)
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	0.49 ± 0.04	2,4 x 10 ⁻²
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	0.54 ± 0.02	7,2 x 10 ⁻²

Como puede observarse, el valor de la constante de velocidad heterogénea del proceso Ru^{III/II} (k_s) obtenido para el electrodo modificado con 10 ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ es 3 veces mayor que el valor obtenido para el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Como ha sido señalado en el punto 3.4.2, el electrodo modificado con 10 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ tiene un grosor estimado de 2.18 μm mientras que el análogo con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ es menos grueso alcanzando sólo 0.603 μm . Así, en función de los resultados obtenidos para k_s es posible establecer que la diferencia en los valores alcanzados tiene directa relación con el grosor y morfología de los ensambles electrostáticos, encontrándose que la transferencia de carga a través de estas películas es más lenta, cuando más grueso y compacto son los ensambles.

3.5.5 Obtención de algunos parámetros energéticos

Utilizando datos obtenidos por voltametría cíclica y espectroscopía UV-Visible, fue posible estimar la energía de los orbitales frontera para los electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Considerando que los electrodos presentan una alta estabilidad en solución acuosa, es posible inferir que no existen procesos de degradación de la película y en consecuencia,

es posible relacionar el potencial de oxidación (E_{ox}) del proceso $Ru^{III/II}$ con el potencial de ionización del (PI) de la película. Para esto, es necesario relacionar E_{ox} con el potencial de pie de onda (E'_{ox}) (“*onset potential*”) definido como el potencial en donde se observa un cambio en la pendiente de la respuesta voltamétrica, el nivel de vacío (E_{vac}) y con la referencia Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl}$). Estos parámetros se relacionan según la expresión ¹¹⁶⁻¹¹⁸ que se muestra a continuación:

$$E_{ox} = E'_{ox} + E_{Ag/AgCl} \approx (E'_{ox} + E_{vac} + 4,4)eV \quad (\text{Ecuación 11})$$

Considerando $E_{vac} = 0$, el valor de PI puede obtenerse según la siguiente expresión ¹¹⁸:

$$PI(HOMO) = -(E'_{ox} + 4,4)eV \quad (\text{Ecuación 12})$$

La energía de transición electrónica (E_g) puede obtenerse en forma geométrica desde el espectro de absorción, viendo la intersección (λ') de la recta dibujada para el máximo de absorción y la recta trazada para la línea base de esta, según se muestra en el siguiente ejemplo:

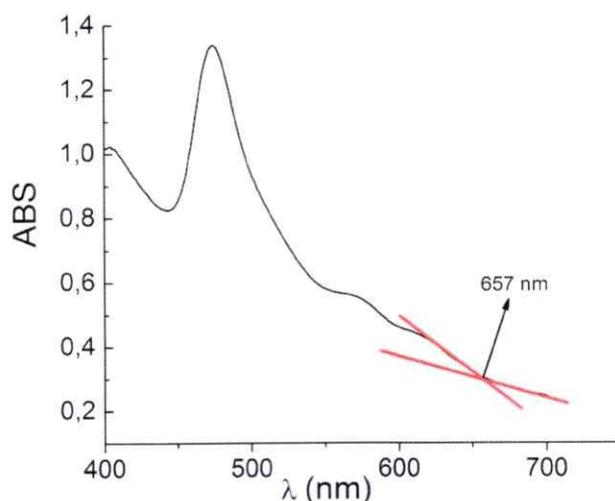


Figura N° 32. Esquema de la obtención geométrica de E_g . En este caso $\lambda' = 657 \text{ nm}$.

Una vez obtenidos los valores de IP (HOMO) y de E_g , la energía del LUMO, que se asocia con la electroafinidad (E_a), puede ser calculada según la siguiente expresión ¹¹⁸:

$$E_a = PI - E_g \text{ (Ecuación 13)}$$

Los valores obtenidos para todos los parámetros se detallan a continuación:

Tabla N°12. Parámetros energéticos obtenidos para los electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos.

Parámetros	Ensamble	
	[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻
E'_{ox} v/s Ag/AgCl	0.44	0.44
PI (eV)	4.84	4.84
λ' (nm)	655	637
E_g (eV)	1.89	1.94
E_a (eV)	2.95	2.9

Con los parámetros obtenidos, es posible establecer un diagrama de energía para los electrodos modificados. La Figura 33 presenta el diagrama de energía obtenido para un electrodo modificado con 10 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y 10 ensambles electrostáticos [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

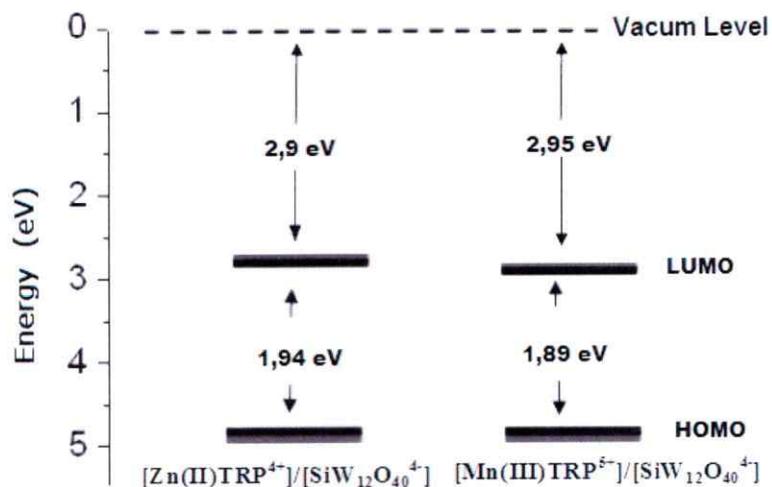


Figura N° 33. Diagrama de bandas de los electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos.

En comparación con sistemas similares, los valores de E_g obtenidos están en el mismo rango de valores de electrodos modificados por “*layer-by-layer*” tipo Quitosano/NiTsPc y Quitosano/FeTsPc¹¹⁸, presentan un menor valor que en comparación con electrodos modificados con películas delgadas de CoPc¹¹⁹, CdS, CuPc y películas híbridas CdS/CuPc¹²⁰. Estos electrodos modificados presentan además, valores de E_g menores que electrodos modificados con una variedad de polímeros^{121–123}. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de valores de películas semiconductoras.

3.6 Formación de ensambles electrostáticos $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

La formación de ensambles $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ se llevó a cabo siguiendo el mismo protocolo planteado en el punto 3.6.2. En este caso, sólo se estudió la formación de 3 ensambles electrostáticos $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. A continuación se presentan los espectros UV-visible y los perfiles voltamétricos obtenidos durante el proceso de modificación

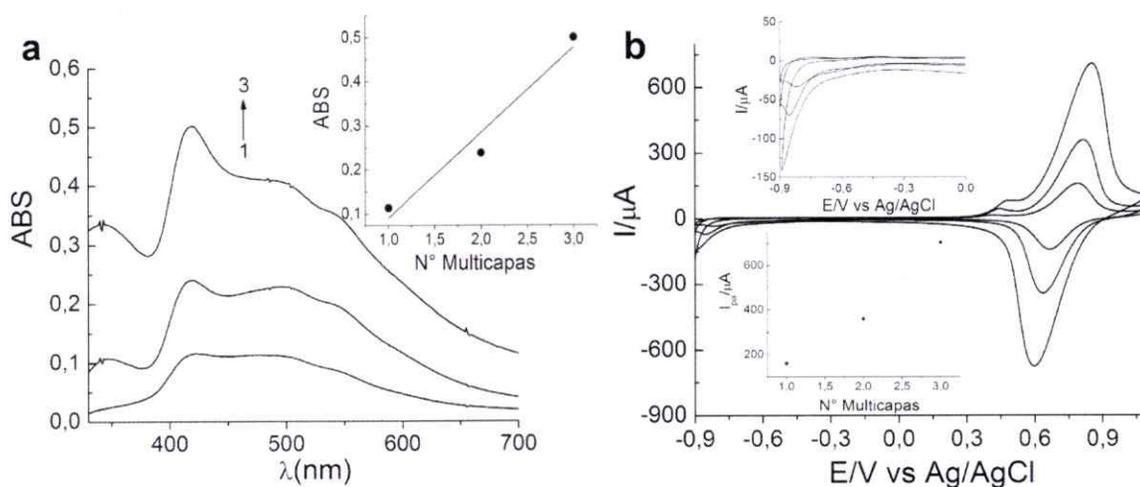
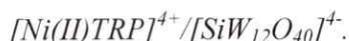


Figura N° 34. Modificación de un electrodo ITO con ensambles



a) Espectro UV-Visible de un electrodo ITO modificado con 1, 2 y 3 ensambles electrostáticos. b) Perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con 1, 2 y 3 ensambles electrostáticos $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. **Inserto:** arriba → zoom desde 0 a -0.9V, abajo → relación entre I_{pa} del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ y el número de ensambles electrostáticos. Solución NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 100mV/s.

La Figura 34 presenta el espectro UV-Visible del electrodo ITO modificado durante el proceso de formación de los ensambles electrostáticos. Como se puede observar, el

espectro UV-Visible difiere del espectro UV-Visible de $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}$ en solución (ver Figura 4). El máximo de absorción de la banda Soret se encuentra en 418 nm lo que implica que se encuentra desplazada 8 nm hacia el rojo. Se distinguen además la banda Q en 542 nm, la banda MLCT2 en 342 nm y la banda MLCT1 en 500 nm. Por otro lado, es posible notar que el espectro UV-Visible se va definiendo a medida que se va aumentando el número de ensambles electrostáticos en la superficie. Por otro lado, es posible notar que las bandas se encuentran ensanchadas, efecto que ha sido atribuido a la formación de agregados $[\text{MTRP}]-[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y/o a la formación de agregados de porfirinas ya sea por interacciones $\pi-\pi$ entre porfirinas⁸⁸⁻⁹⁰ o por interacciones con el sustrato y/o $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ⁸³⁻⁸⁵. El incremento en la absorbancia de la banda Soret, corrobora la formación de los ensambles electrostáticos en la superficie, como fue explicado para los otros ensambles (ver punto 4.4.2).

El perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con 1, 2 y 3 ensambles electrostáticos $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta a potenciales positivos el proceso reversible correspondiente a la cupla $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ de los complejos de Ru presentes en la porfirina. Hacia potenciales negativos muestra un proceso de reducción de carácter irreversible, que ha sido asociado a la reducción de la película, seguido por un proceso de reoxidación de la película a potenciales positivos, como puede observarse en la Figura 35 a.

La estabilidad del electrodo modificado en solución acuosa se estudió evaluando la carga de la cupla $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ durante 25 ciclos potenciodinámicos. La Figura 35 b presenta el perfil voltamétrico del electrodo modificado. A potenciales positivos se observa la cupla

del par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. A potenciales negativos, se presenta el mismo proceso que se observó durante el proceso de modificación.

Es importante destacar, que no se observa pérdida en la carga del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, lo que indica que no existe pérdida de material electroactivo desde el electrodo hacia la solución, demostrando que el electrodo es estable en solución acuosa.

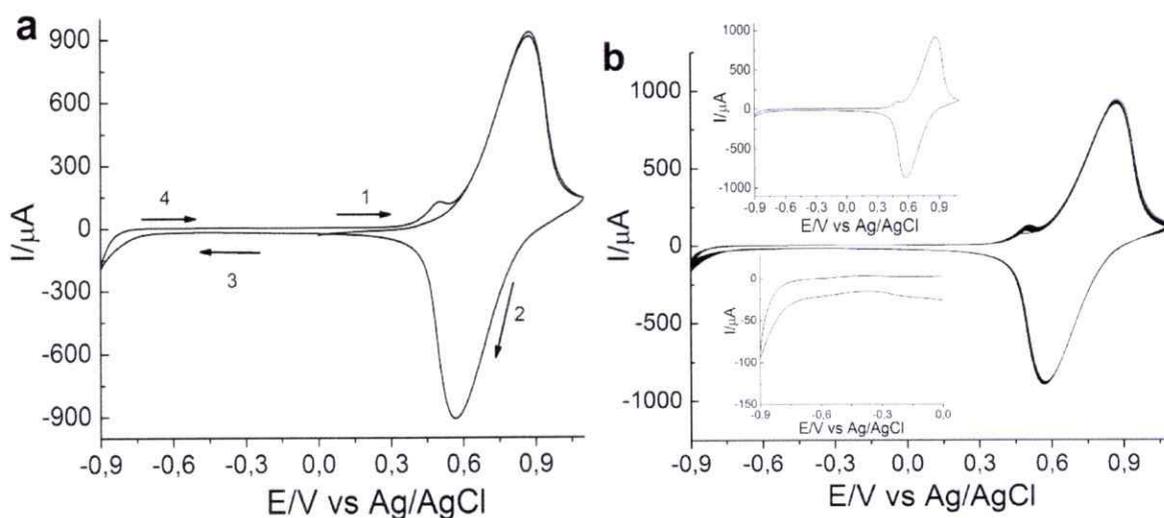
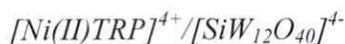


Figura N° 35. Electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos



a) Perfil voltamétrico de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos

$[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ entre -0.9 y 1.1 V, se indica el sentido del barrido. b) 25

ciclos continuos de potencial. **Inserto arriba** → perfil voltamétrico del electrodo

modificado. **Abajo** → zoom desde 0 a -0.9V. Solución de NaClO_4 0.1M, velocidad de

barrido 100 mV/s

3.7 Estudios preliminares de electrocatálisis

Luego de obtener los electrodos modificados, es necesario considerar un segundo parámetro que hasta el momento no se ha mencionado. Una ventaja del método *layer-by-layer* es que puede ser usado como una forma simple de formación de películas de multicapas debido a que el procedimiento puede ser repetido varias veces. Es por esto, que se pueden generar un gran número de capas, sin embargo, a medida que se incrementan, en algunos casos la “estructuración” de la película va cambiando llevando incluso a pérdida de material desde la superficie^{98,100,101}. Debido a esto y con la finalidad de optimizar los estudios, se realizó un estudio del número de bicapas.

El estudio se llevó a cabo, evaluando el comportamiento electrocatalítico de electrodos ITO modificados con 3, 5, 7 y 9 ensambles electrostáticos frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ por separado y en conjunto.

Se evaluó la corriente alcanzada a un mismo potencial para los distintos números de ensambles electrostáticos. Los electrodos utilizados fueron electrodos ITO modificados con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺.

3.7.1 Reducción de CO₂

Las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron estos estudios se encuentran detalladas en la sección 3.9. La Figura 36 presenta el comportamiento electrocatalítico de electrodos modificados con 3, 5, 7 y 9 ensambles electrostáticos en presencia de CO₂.

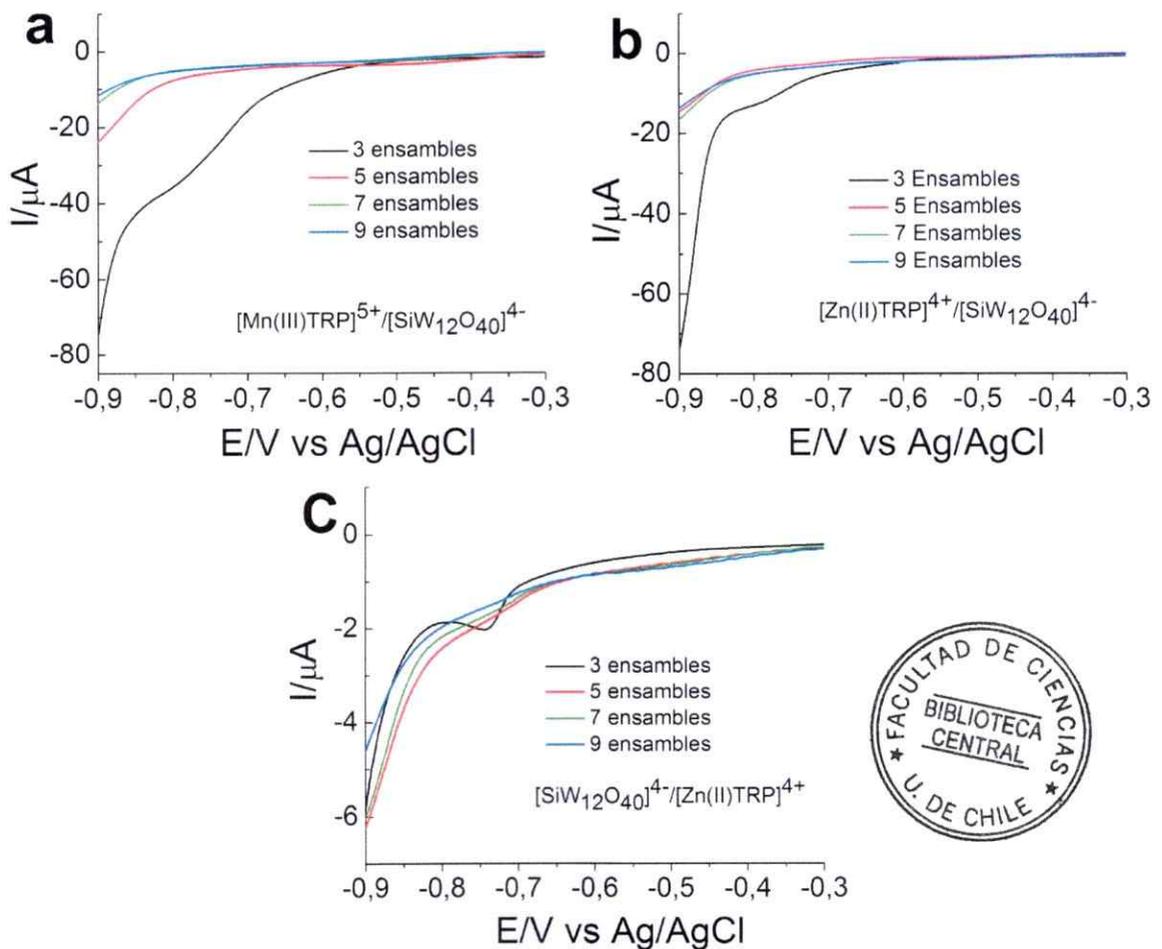


Figura N° 36. Perfil voltamétrico entre -0.3 y -0.9V de un electrodo modificado con 3, 5, 7 y 9 ensambles en presencia de CO_2 32.9 mM^{124} , solución de NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s .

Como se puede observar, los ensambles electrostáticos mostraron propiedades electrocatalíticas frente a la reducción de CO_2 .

En la figura 36 es posible observar que para todos los electrodos modificados, el perfil voltamétrico con 3 ensambles electrostáticos se destaca por sobre los perfiles con 5, 7 y 9 ensambles. En el caso de los electrodos modificados con ensambles

$[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (Figura 36 a y b), el electrodo modificado con 3 ensambles electrostáticos muestra un claro proceso de reducción que comienza en -0.60 V. A un mismo potencial (-0.80 V) los valores de corriente alcanzados disminuyen a medida que aumenta el número de ensambles en la superficie, según el orden:

$$3 \text{ ensambles} > 5 \text{ ensambles} > 7 \text{ ensambles} \cong 9 \text{ ensambles}$$

36 c), los perfiles voltamétricos con distinto número de ensambles no presentan una diferencia notoria en corriente, sin embargo, el perfil del electrodo modificado con 3 ensambles, presenta una señal de carácter irreversible en -0.75 V atribuible a la reducción de CO_2 .

3.7.2 Reducción de NO_2^-

Las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron estos estudios se encuentran detalladas en la sección 3.10. La Figura 37 presenta el comportamiento electrocatalítico de electrodos modificados con 3, 5, 7 y 9 ensambles electrostáticos en presencia de NO_2^- .

Los electrodos modificados utilizados en este estudio presentaron actividad electrocatalítica frente a la reducción de NO_2^- .

Los perfiles voltamétricos obtenidos para los electrodos modificados con ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ muestran un proceso de reducción ($E_{pc} = -0.50$ V), sin embargo, la corriente alcanzada por cada electrodo decrece a medida que se aumenta el número de ensambles electrostáticos siguiendo el orden:

$$3 \text{ ensambles} > 9 \text{ ensambles} > 7 \text{ ensambles} \cong 5 \text{ ensambles.}$$

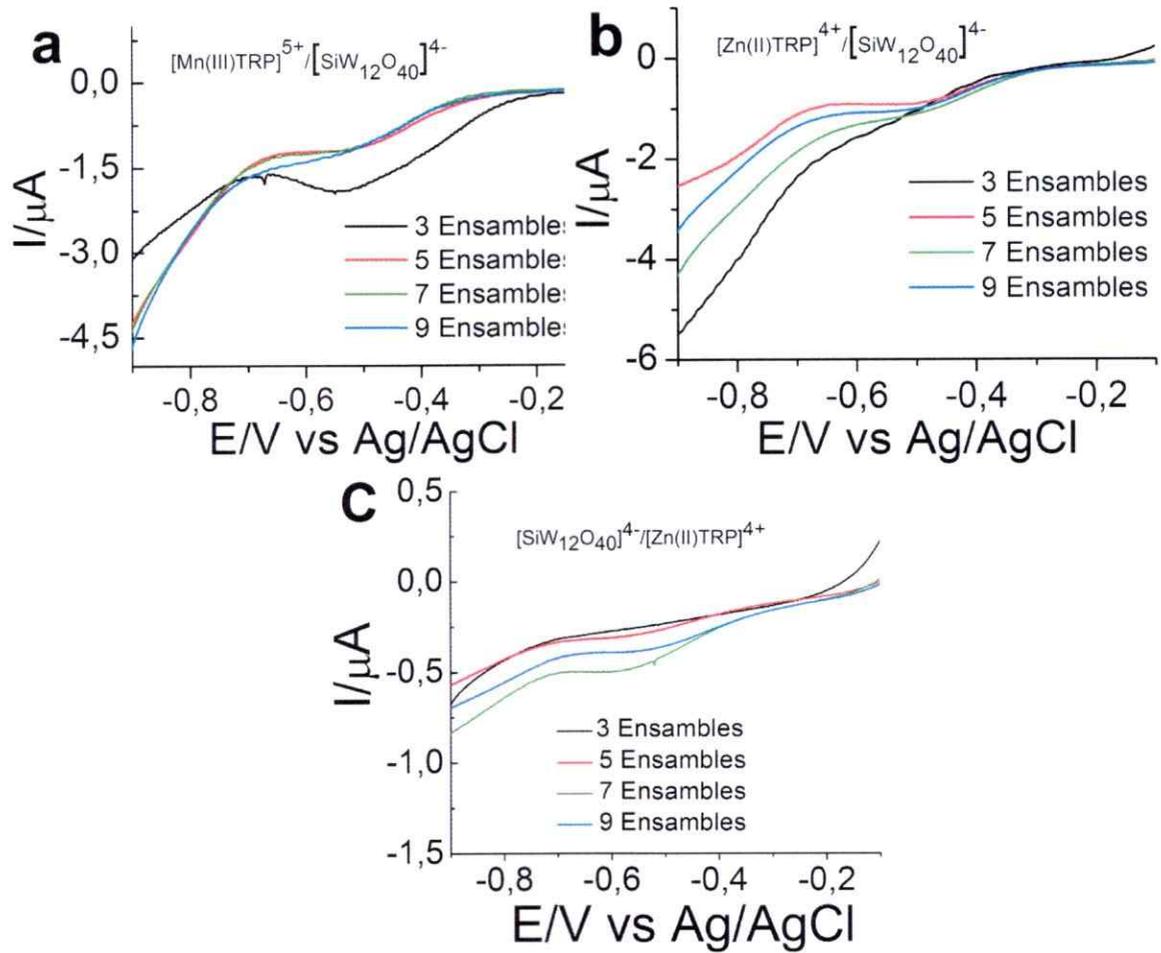


Figura N° 37. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9V de un electrodo modificado con 3, 5, 7 y 9 ensambles en presencia de NaNO_2 1 mM, solución de NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s.

En el caso de los electrodos modificados con ensambles $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ (Figura 37 b) los electrodos también exhiben el mismo proceso de reducción en -0.50V, los valores de corriente alcanzados por cada electrodo para este proceso no difieren

considerablemente, sin embargo, a -0.80 V los valores de corriente alcanzada decrecen siguiendo el orden:

$$3 \text{ ensambles} > 7 \text{ ensambles} > 9 \text{ ensambles} > 5 \text{ ensambles}$$

Finalmente, los perfiles voltamétricos de los electrodos modificados con ensambles $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ (Figura 37 c) muestran un proceso de reducción ($E_{pc} = -0.60$ V). Los valores de corriente alcanzados en para ese proceso, siguen el siguiente orden:

$$7 \text{ ensambles} > 9 \text{ ensambles} > 5 \text{ ensambles} \cong 3 \text{ ensambles.}$$

3.7.3 Reducción simultánea de CO_2 y NO_2^-

Las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron estos estudios están detalladas en la sección 3.11. La Figura 38 presenta los perfiles voltamétricos de electrodos modificados con 3, 5, 7 y 9 ensambles electrostáticos en presencia de CO_2 y NO_2^- .

Los tres tipos de electrodos modificados, presentan actividad electrocatalítica frente a la reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- . Comparando los valores de corriente obtenidos en las reducciones por separado, todos los electrodos modificados presentan un aumento en la corriente, efecto que será abordado más adelante.

Por otro lado, en la Figura 38 se puede observar, que para los tres tipos de electrodos modificados, a un mismo potencial (-0.80 V), el electrodo modificado con 3 ensambles electrostáticos presenta una mayor corriente.

Como una forma de estandarizar los posteriores estudios de electrocatálisis, se decidió realizar los estudios de reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto, utilizando electrodos modificados con el mismo número de ensambles electrostáticos.

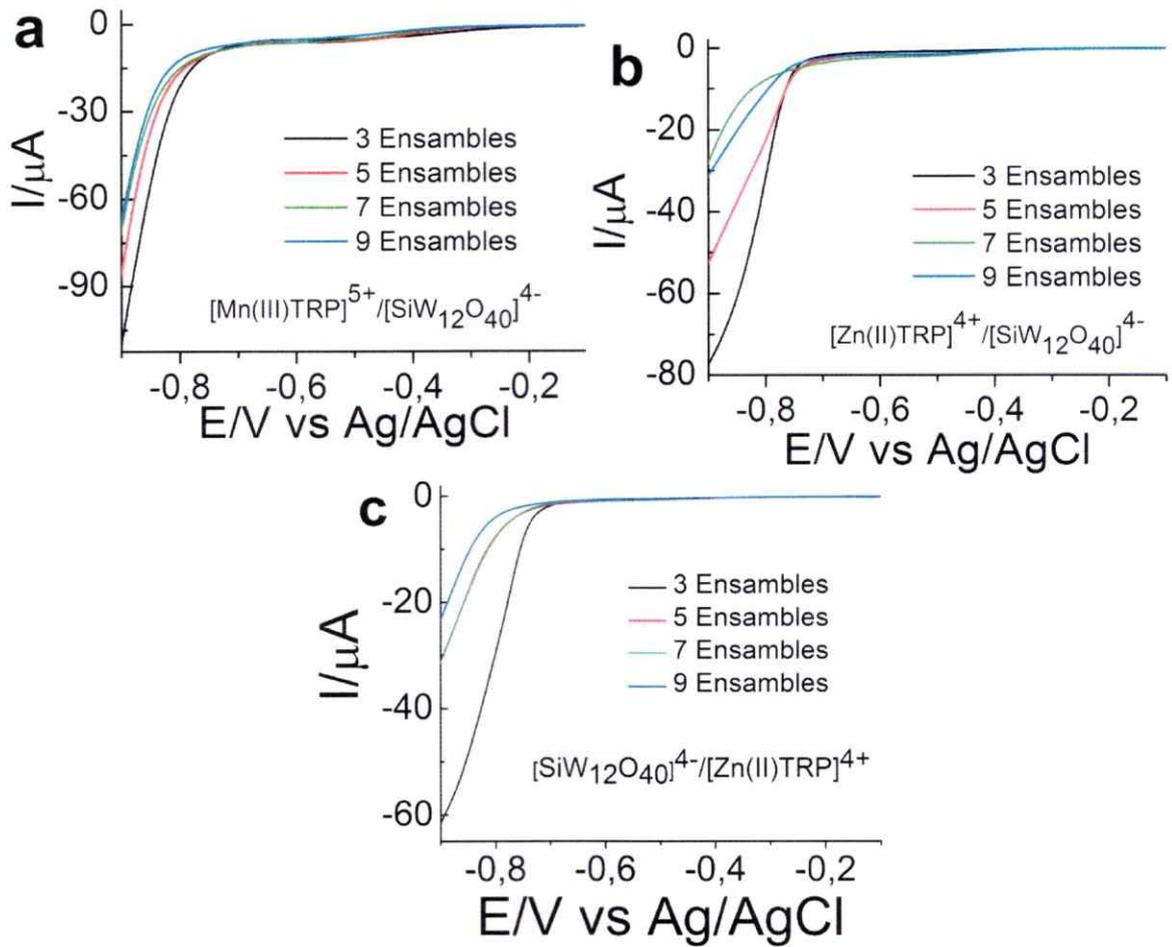


Figura N° 38. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9V de un electrodo modificado con 3, 5,

7 y 9 ensambles en presencia de CO_2 32.9 mM y NaNO_2 1 mM, solución de NaClO_4

0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s.

Considerando lo anterior, los electrodos modificados con 3 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presentaron un mejor comportamiento en la reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto. Así mismo, el electrodo modificado con 3 ensambles electrostáticos $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ presentó mejor comportamiento en la reducción simultánea. Es por esto, que desde este punto en adelante, los resultados informados fueron obtenidos utilizando electrodos modificados con 3 ensambles electrostáticos

3.8 Conclusiones preliminares

- 1) Fue posible fabricar 5 tipos de electrodos modificados con ensambles electrostáticos: $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.
- 2) Todos los electrodos modificados obtenidos no mostraron decaimiento en la carga del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ asociado a los ligandos de rutenio de la porfirina al realizar 50 ciclos potenciodinámicos continuos. Este resultado corroboró la estabilidad de los electrodos en solución de NaClO_4 0.1M,
- 3) Mediante microscopía de barrido electrónico, fue posible estudiar la morfología y determinar el grosor de electrodos modificados con 10 ensambles electrostáticos tipo $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Los resultados evidencian que la morfología de las películas depende directamente del metal central que se encuentre inserto en la cavidad central de la porfirina. Por otro lado, el grosor estimado para 10 ensambles electrostáticos tipo $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ fue de $2.18 \mu\text{m}$ y de $0.603 \mu\text{m}$ para 10 ensambles electrostáticos tipo $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.
- 4) La diferencia en los grosores estimados tiene directa relación con la interacción que se establece entre $[\text{MTRP}]$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Estudios de espectroscopía Raman revelaron, que existe una fuerte interacción entre $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, reflejado además, en la aparición de una banda vibracional en 729 cm^{-1} asociada a vibraciones Mn-O puente. De esta forma, en el caso de los

ensambles que contienen esta porfirina, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ no actúa como simple contracción, permitiendo la adsorción de una mayor cantidad de porfirina dando origen a ensambles más gruesos.

- 5) Estudios de velocidad de barrido permitieron determinar valores de α y k_s obteniéndose valores de α similares (0.5 aproximadamente) para los electrodos modificados con ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, sin embargo, los valores de k_s obtenidos fueron 0.024 y 0.072 s^{-1} para $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ respectivamente, valores que reflejan que a medida que posiblemente la velocidad de transferencia electrónica se hace más lenta a medida que los ensambles electrostáticos son más gruesos.
- 6) Utilizando técnicas espectroscópicas y electroquímicas se estimó un diagrama de energía para los electrodos modificados con ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Los valores de E_g obtenidos están en el rango de valores de películas semiconductoras.
- 7) Se realizaron estudios de electrocatálisis preliminares para la reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto. Los resultados mostraron que utilizando electrodos modificados con 3 ensambles se obtienen los mejores resultados, por lo que se continuará el desarrollo de esta tesis utilizando este tipo de electrodos modificados.

CAPÍTULO IV

“REDUCCIÓN DE CO₂”

CAPÍTULO IV

 REDUCCIÓN DE CO₂

 4.1 Estudio de las propiedades electrocatalíticas de electrodos ITO modificados con [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

Como se mencionó en el capítulo 4 no fue posible generar electrodos ITO modificados estables con películas de [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ [Ni(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Es por esto que para investigar sobre las propiedades electrocatalíticas de estos compuestos, se estudió la adsorción de estos sobre un electrodo de carbón vítreo. La modificación de la superficie electródica se llevó a cabo siguiendo el protocolo señalado en la sección 3.3.1. Los resultados se muestran a continuación.

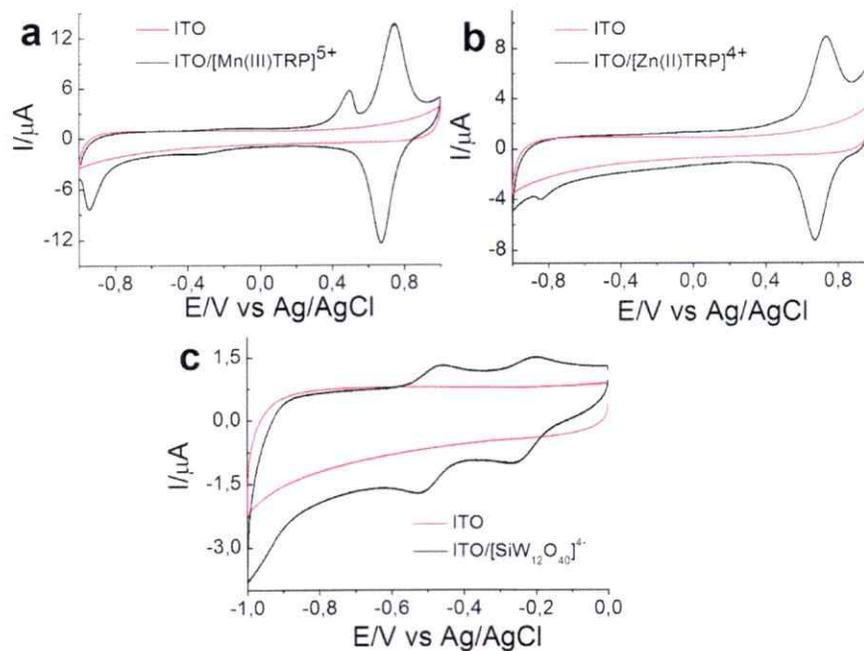


Figura N° 39. Perfil voltamétrico de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating.

a) [Mn(III)TRP]⁵⁺, b) [Zn(II)TRP]⁴⁺ y c) [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s.

El perfil voltamétrico del electrodo modificado con [Mn(III)TRP]⁵⁺ presenta hacia potenciales positivos, la cupla reversible correspondiente al proceso Ru^{III/II} de los complejos de Ru. El voltamograma muestra además una señal intensa en aprox. 0.40 V el que depende del proceso observado a potenciales negativos. Estos procesos han sido determinados como picos de adsorción ⁹¹. En el caso del electrodo modificado con [Zn(II)TRP]⁴⁺, el voltamograma también presenta el proceso Ru^{III/II} hacia potenciales positivos. A potenciales negativos (-0.80 V) es posible observar una señal de carácter irreversible, correspondiente a un pico de adsorción ⁹¹.

En el caso del electrodo modificado con [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 39 c) el perfil voltamétrico exhibe 2 procesos de carácter reversible correspondientes a procesos de reducción de [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

La Figura 40 muestra la respuesta electrocatalítica de los electrodos modificados frente a la reducción de CO₂. El electrodo modificado con [Mn(III)TRP]⁵⁺ (Figura 40 a) presenta un aumento en la corriente en aproximadamente -0.50V cuando se encuentra en presencia de CO₂, con respecto al blanco en N₂. En el caso del electrodo modificado con [Zn(II)TRP]⁴⁺ (Figura 40 b) también presenta un aumento en la corriente en aproximadamente -0.5V en presencia de CO₂.

El electrodo modificado con [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 40 c) en atmósfera de N₂ exhibe dos procesos redox en -0.25 V y -0.50 V. En presencia de CO₂ la corriente de estos procesos aumenta y es posible observar un tercer proceso en -0.90 V.

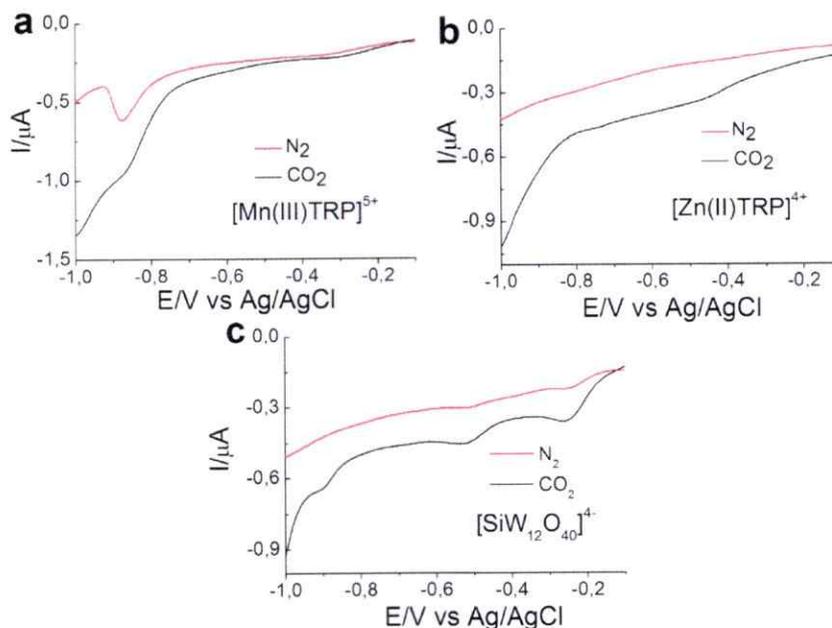


Figura N° 40. Perfil voltamétrico entre -0.2 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating frente a la reducción de CO₂.

En NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s. Línea roja: ausencia de CO₂, línea negra: presencia de CO₂, 32.9 mM.

Los resultados obtenidos, dan cuenta de las propiedades electrocatalíticas de los electrodos modificados con [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ sentando un excelente precedente para el estudio de reducción de CO₂ con electrodos modificados con ensambles electrostáticos.

Para poder extrapolar estos resultados a los resultados obtenidos utilizando electrodos ITOs, se realizó un estudio de formación de ensambles electrostáticos sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo, siguiendo el protocolo señalado en la sección 2.6.2. Los resultados obtenidos muestran que es posible generar hasta 8 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ en la

superficie del electrodo. Los electrodos modificados obtenidos, presentan una respuesta voltamétrica estable, sin pérdida de carga al realizar ciclados continuos de potencial.

El comportamiento electrocatalítico de estos electrodos modificados frente a la reducción de CO₂ fue evaluado bajo las mismas condiciones experimentales señaladas en la sección 2.9.1. Los resultados obtenidos evidenciaron que los ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ tienen propiedades electrocatalíticas frente a la reducción de CO₂ (ver anexo sección 9.2)

4.2 Reducción de CO₂ utilizando electrodos ITO modificados

Se realizó el estudio de reducción de CO₂ utilizando electrodos ITO modificados con 3 ensambles electrostáticos en las condiciones experimentales señaladas en la sección 2.9.1.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para un electrodo ITO sin modificar y para los electrodos modificados con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, 3 ensambles electrostáticos [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Mn(III)TRP]⁵⁺, 3 ensambles electrostáticos [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, 3 ensambles electrostáticos [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ y 3 ensambles electrostáticos [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

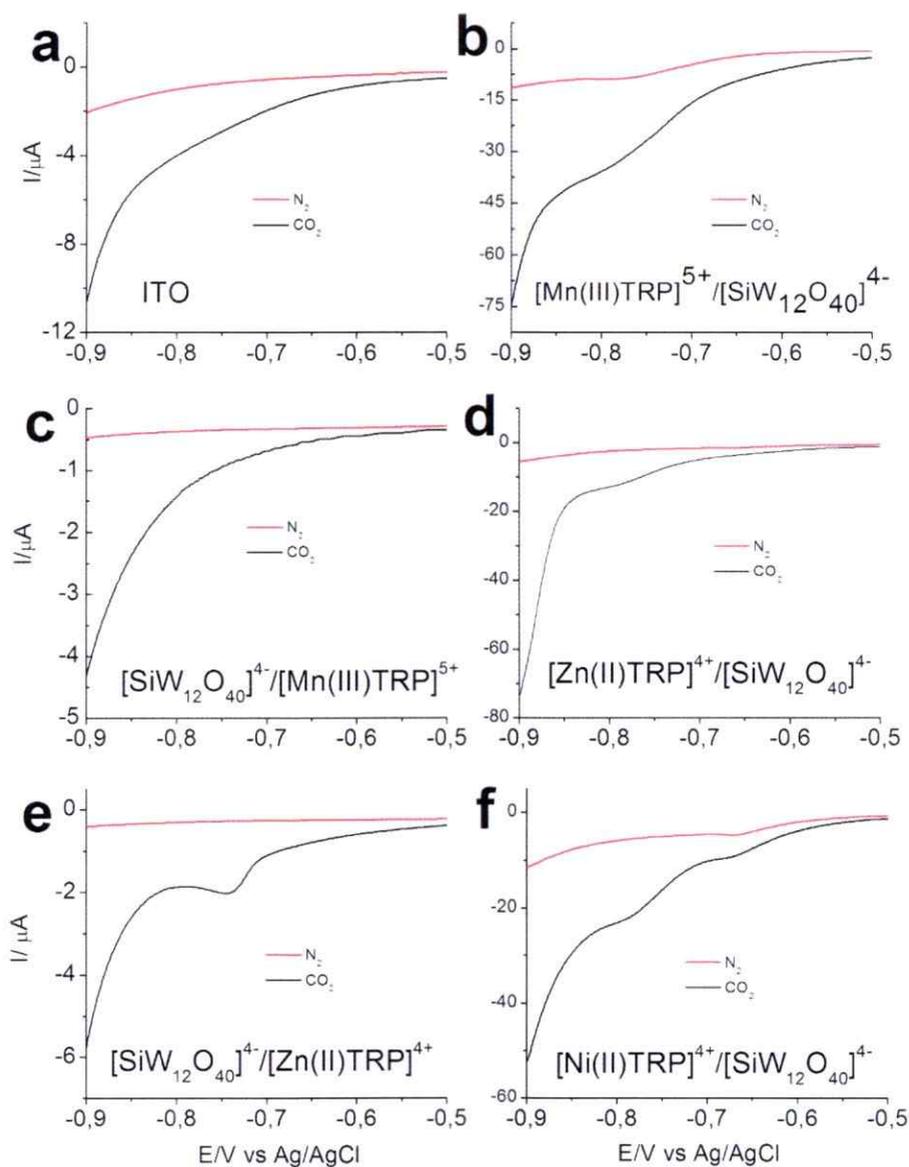


Figura N° 41. Perfil voltamétrico entre -0.5 y -0.9 V de un electrodo ITO sin modificar y modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia y ausencia de CO₂. NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s. Línea roja: ausencia de CO₂, línea negra: presencia de CO₂, 32.9 mM.

Como se puede observar, en ausencia de CO₂ el ITO no exhibe ninguna señal voltamétrica, sin embargo, cuando hay CO₂ en el medio, se puede observar un aumento

en la corriente con un “*onset potential*” OP = -0.60V, relacionado con la reducción de CO₂.

Desde este punto, se discutirán los resultados en función del “*onset potential*”(OP) que se define como el potencial de pie de onda de un proceso ¹²⁵ en donde se observa un cambio de pendiente en la respuesta voltamétrica ¹²⁵.

Los perfiles voltamétricos de los electrodos modificados en atmósfera inerte exhiben distintos comportamientos. El electrodo modificado con 3 ensamblajes [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 41 b) presenta un único proceso en -0.80V, el electrodo modificado con 3 ensamblajes electrostáticos [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 41 d) presenta un proceso en -0.67 V, el electrodo modificado con ensamblajes [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ (Figura 41 e) presenta un proceso en -0.75 V y el electrodo modificado con 3 ensamblajes [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 30 f) presenta un proceso en -0.67 V; estos procesos están relacionados con la reducción las películas.

Por otro lado, los electrodos modificados con ensamblajes [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Mn(III)TRP]⁵⁺ (Figura 41 c) no exhiben señales voltamétricas.

En presencia de CO₂ se observa un aumento en la corriente para los 5 electrodos modificados, relacionado con la reducción electrocatalítica de CO₂. En forma específica, la reducción de CO₂ presenta un OP= -0.60 V utilizando el electrodo modificado con ensamblajes [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ en donde además, el proceso de reducción del *película* se ve potenciado por la presencia de CO₂. En el caso del ensamblaje [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Mn(III)TRP]⁵⁺, la reducción de CO₂ presenta un OP = -0.60 V donde se observa sólo un aumento en corriente. Utilizando el electrodo modificado con ensamblajes [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ la reducción presenta un OP = -0.65 V, exhibiendo también

un aumento en la corriente del proceso de reducción de la película. Para en electrodo modificado con ensambles [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺, exhiben un OP = -0.60 V, observándose un aumento en corriente del proceso en -0.75 V. Finalmente, para el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ el proceso de reducción presenta un OP = -0.60 V y además es posible notar una nueva señal voltamétrica en -0.75 V que puede corresponder a la reducción de una especie electroactiva que no se detectó en atmósfera inerte y que es activa en presencia de CO₂.

La Tabla N° 13 muestra el aumento en la corriente de cada electrodo modificado con respecto a su blanco en N₂, a -0.80 V.

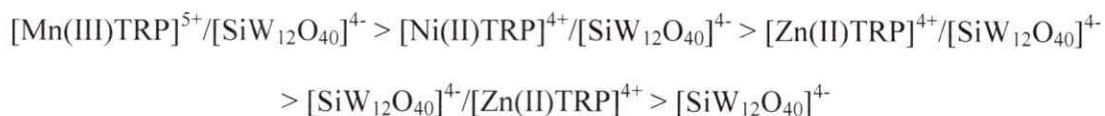
Tabla N° 13. Valores de aumento en corriente en presencia de CO₂.

Ensamble	Aumento en corriente con respecto al blanco en N ₂
ITO desnudo	≅ 3 veces
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	≅ .5 veces
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Mn(III)TRP] ⁵⁺	≅ 2 veces
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	≅ 6 veces
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	≅ 5 veces
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	≅ 4 veces

Es posible notar que a pesar que todos los electrodos muestran un aumento en corriente, los electrodos modificados con ensambles [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/ [Mn(III)TRP]⁵⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ presentan una magnitud de corriente menor que la del electrodo ITO

desnudo. De esta forma, se evidencia una clara diferencia en la actividad electrocatalítica de los electrodos modificados, relacionada con la estructuración que tienen los ensambles electrostáticos a medida que van adsorbiendo en la superficie del electrodo, mostrándose que cuando MTRP es la capa externa, es decir, la que se encuentra expuesta hacia la solución, la actividad electrocatalítica no sobrepasa a la del ITO desnudo.

Por otro lado, a un mismo potencial (-0.80 V) los electrodos modificados con ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presentan magnitudes de corrientes aproximadamente 9, 3 y 6 veces mayores en comparación con el ITO sin modificar, respectivamente. Este incremento en la corriente en comparación con el ITO desnudo, confirma las propiedades electrocatalíticas de los ensambles electrostáticos adsorbidos sobre la superficie de ITO. Se puede concluir que en función de los valores de corriente alcanzados, la actividad electrocatalítica sigue la siguiente tendencia:



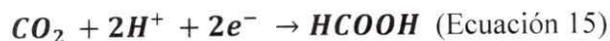
En relación a los valores de potencial obtenidos, la reducción de CO₂ ha sido estudiada con electrodos metálicos como Cu, Hg, Au, Ag, Ni, Pt¹²⁶⁻¹²⁹, con electrodos de difusión de gas (Pt, Pb, Pt, Cu, Ru-Pd)¹³⁰⁻¹³⁴ y utilizando distintos tipos de macrociclos (como porfirinas, tetrazamacrociclos, polipiridinas, etc)^{34,36,66,135-140}. En todos estos casos, los valores de sobrepotencial necesarios para que ocurra la reacción están entre -1.0 y -2.5 V vs Ag/AgCl según las condiciones experimentales (como solvente, electrolito soporte, presión, temperatura, etc). En ese sentido, la utilización de electrodos modificados con

ensambles electrostáticos tipo $[\text{MTRP}]^{n+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{MTRP}]^{n+}$ disminuye el sobrepotencial necesario para reducir CO₂ en medio acuoso, en condiciones ambientales de presión y temperatura. En todos los electrodos la descarga de corriente se inicia en aproximadamente -0.60 V, resultado que predice un comportamiento electrocatalítico notable.

4.3 Productos de reducción- Electrólisis a potencial controlado

Para evaluar la actividad catalítica de los electrodos modificados así como para determinar los productos de reducción, se realizaron electrólisis a potencial controlado, en las condiciones experimentales señaladas en el punto 2.9.2 utilizando electrodos modificados con 3 ensambles electrostáticos. Luego de cada electrólisis se evaluó el perfil voltamétrico del electrodo modificado, para determinar el recubrimiento superficial aparente una vez finalizado el experimento.

La determinación de los productos de reducción se llevó a cabo según metodologías ya reportadas y descritas en el punto 2.13. Bajo las condiciones y metodologías utilizadas los productos de reducción determinados fueron ácido fórmico, metanol y monóxido de carbono.



A continuación se detallan las curvas de calibración obtenidas para cada producto.

Tabla N° 14. Curvas de calibración obtenidas para los productos de reducción

Producto	Curva de calibración obtenida	Límite de detección*
HCOOH	$y = 0.274 (\pm 0.021)[HCOOH] + 0.026, R^2 = 0.9887$	0.034 μ M
HCOH	$y = 0.191 (\pm 0.007)[HCOH] + 0.01, R^2 = 0.9989$	0.023 μ M
CO	$y = 0.796 (\pm 0.040) [CO] - 0.073, R^2 = 0.9897$	1.39 μ M
CH ₃ OH	$y = 0.047 (\pm 0.001) \frac{[metanol]}{[propanol]} + 0.604, R^2 = 0.9989$	0.09 μ M

* Límite de detección calculado acorde a datos de literatura ¹⁴¹

Los resultados obtenidos luego de 6 horas de electrolisis a potencial controlado se resumen a continuación:

Tabla N° 15. Resultados luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.8 V

	HCOOH (mM)	TOF (s ⁻¹)	CH ₃ OH (mM)	TOF (s ⁻¹)
ITO	$9.3 \times 10^{-4} \pm 0.7 \times 10^{-4}$	/	$1.40 \times 10^{-2} \pm 0.03 \times 10^{-2}$	/
[MnTRP]/[POM]	$1.5 \times 10^{-1} \pm 0.1 \times 10^{-1}$	4.8×10^{-1}	$6.9 \times 10^{-3} \pm 0.2 \times 10^{-3}$	2.3×10^{-2}
[ZnTRP]/[POM]	$1.8 \times 10^{-3} \pm 0.1 \times 10^{-3}$	3.7×10^{-3}	$3.8 \times 10^0 \pm 0.1 \times 10^0$	8.2×10^0
[POM]/[ZnTRP]	$3.5 \times 10^{-3} \pm 0.3 \times 10^{-3}$	1.0×10^{-2}	$5.4 \times 10^{-2} \pm 0.1 \times 10^{-2}$	1.2×10^{-1}
[NiTRP]/[POM]	$2.6 \times 10^{-2} \pm 0.2 \times 10^{-2}$	8.3×10^{-2}	/	/
	CO (mM)	TOF (s⁻¹)	/	/
[NiTRP]/[POM]	$3.9 \times 10^{-2} \pm 0.2 \times 10^{-2}$	2.4×10^{-1}	/	/

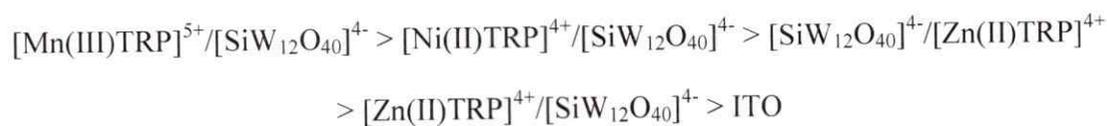
TOF = Turnover frequency.

Los valores de TOF fueron calculados según el siguiente procedimiento¹⁸ y dan cuenta de los moles de productos que un mol de catalizador puede producir antes de desactivarse, por unidad de tiempo, lo que finalmente representa la actividad de un determinado catalizador, frente a la producción de un determinado producto.

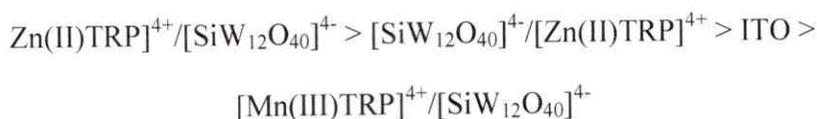
$$TOF = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de catalizador} / \text{cm}^2 \times \text{tiempo de electrólisis (s)} \times \text{área (cm}^2)}$$

(Ecuación 17)

Al potencial de trabajo (-0.80 V), la mayor concentración de ácido fórmico se alcanza con el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y luego sigue la siguiente tendencia:



Por otro lado, para la obtención de metanol, la mayor concentración se alcanza con el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y sigue el siguiente orden:



En el caso del electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ no se determinó producción de metanol, pero sí se observa la obtención de monóxido de carbono como producto de reducción.

La actividad electroquímica de los electrodos modificados luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado, fue estudiada evaluando la variación en la forma del voltamograma y la carga del proceso Ru^{III/II} en una solución de NaClO₄ 0.1M. La Figura 42 presenta el perfil voltamétrico del electrodo modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

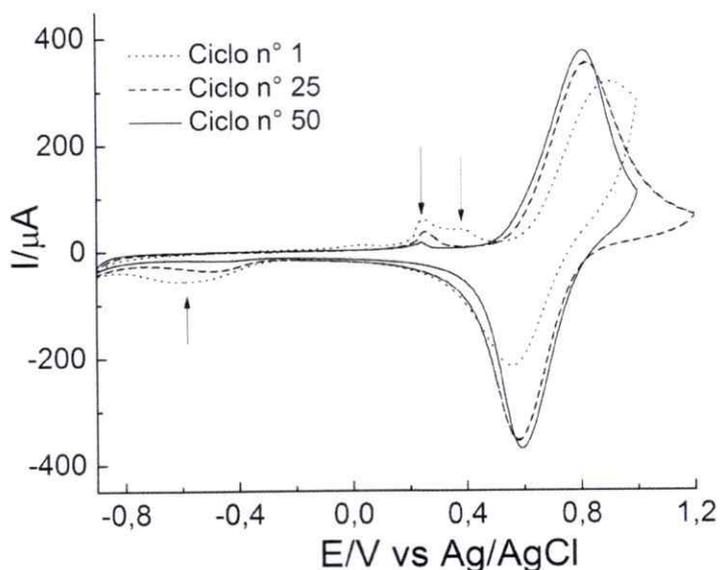


Figura N° 42. Perfil voltamétrico entre 1.2 y -0.9 V, de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.

Ciclo n° 1, 25 y 50. Solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s.

Como puede observarse, el primer ciclo exhibe un perfil voltamétrico diferente en comparación al perfil original (Figura 16 a). Hacia potenciales positivos se observa la cupla correspondiente al proceso Ru^{III/II} con un carácter más irreversible comparado al perfil original. Hacia potenciales negativos, se observa un único proceso de carácter

irreversible. También es posible observar dos procesos de oxidación consecutivos a 0.25 y 0.35 V. A medida que se realizan 50 ciclos continuos de potencial, la respuesta voltamétrica se vuelve estable y se recupera el perfil voltamétrico original. Este resultado, permite concluir que los procesos observados hacia potenciales negativos y positivos (demarcados con flechas) son debidos a especies adsorbidas provenientes de la reducción de CO₂. En cuanto a la carga del proceso Ru^{III/II}, este electrodo presenta un decaimiento en la carga de 2.3 % y de 31.5 % para el proceso anódico y catódico respectivamente. Estos valores están directamente relacionados con un cambio en el recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}).

El perfil voltamétrico de los electrodos modificados con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ y [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, no presentan diferencia con el perfil antes de la electrólisis, sin embargo, existe una pérdida en la carga del proceso Ru^{III/II}.

Tabla N° 16. % de pérdida en la carga del proceso Ru^{III/II} de los electrodos modificados, después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.

Ensamble	% pérdida Q _a (Ru ^{III/II})
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	2.3
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	21.5
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	34.3
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	27.8

A continuación se presentan los datos de recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis, para todos los electrodos modificados.

Tabla N° 17. Recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis a potencial controlado.

Ensamble	τ_{ap} inicial /mol cm ⁻²	τ_{ap} final /mol cm ⁻²	% pérdida de masa
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.74 x 10 ⁻¹⁰	1.45 x 10 ⁻¹⁰	16.6
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.15 x 10 ⁻¹⁰	8.5 x 10 ⁻¹¹	26.1
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	8.75 x 10 ⁻¹¹	5.7 x 10 ⁻¹¹	34.8
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	3.1 x 10 ⁻¹⁰	2.4 x 10 ⁻¹⁰	22.5

A pesar de la disminución de recubrimiento superficial para todos los electrodos, es posible corroborar que durante todo el experimento, el electrodo se encuentra modificado.

4.4 Electrocatalisis de CO₂ asistida por luz

Tomando en cuenta que estos electrodos modificados presentaron actividad electrocatalítica para la reducción de CO₂ y que además estas *películas* presentan múltiples transiciones electrónicas en la región visible, la combinación de potencial aplicado y luz, puede dar pie a una mejora en el comportamiento electrocatalítico de los electrodos modificados.

Los estudios se realizaron según la metodología indicada en la sección 2.12. En una primera instancia se seleccionaron 2 longitudes de onda de trabajo, 440 y 560 nm. Para estos estudios se utilizaron electrodos ITO modificados con 3 tipos de ensambles electrostáticos: $[\text{Mn(III)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. A continuación se muestran los resultados obtenidos para la voltametría lineal en presencia y ausencia de CO₂ para el electrodo ITO desnudo y los 3 electrodos ITO modificados.

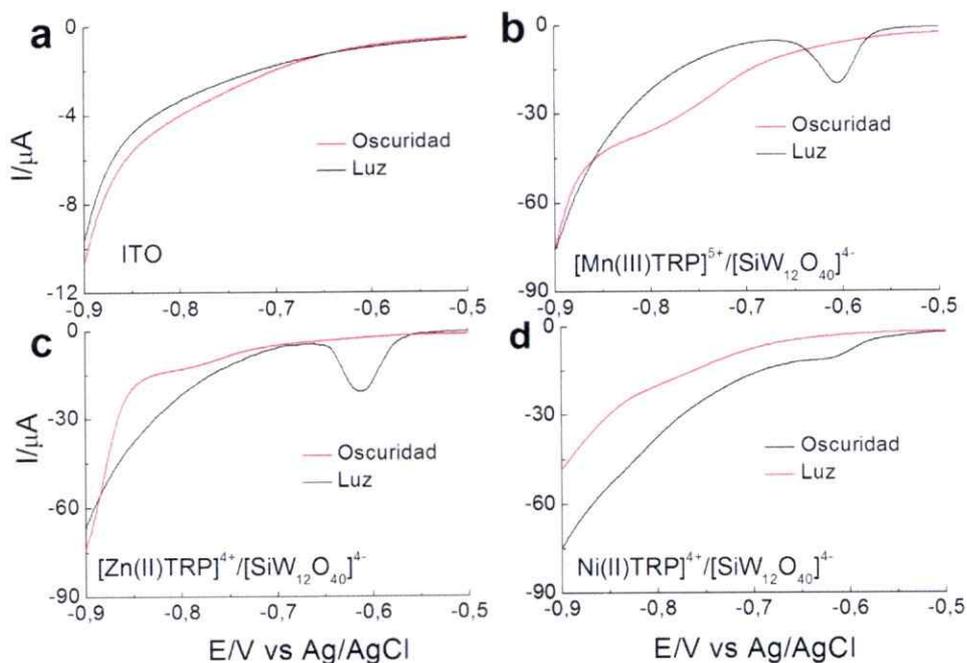


Figura N° 43. Voltametría lineal entre -0.5 y -0.9 V de un electrodo ITO e ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia de CO₂ y luz.

NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s, en presencia de CO₂ 32.9 mM. Línea roja: en oscuridad, línea negra: irradiando con una lámpara de Xe-Hg de 440 nm.

Es posible observar, que los perfiles en oscuridad y bajo irradiación son diferentes para los electrodos modificados. El electrodo ITO modificado no muestra diferencia. Una nueva señal de reducción aparece en aproximadamente -0.60 V para los tres electrodos modificados. A -0.65 V el electrodo modificado con ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ muestra un aumento de aproximadamente 3.2 veces con respecto a la respuesta en oscuridad. Para el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ el aumento fue de aproximadamente 8.2 veces. El electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presentó un aumento de 3.3 veces con respecto al comportamiento en oscuridad

La aparición de una nueva señal de reducción, da cuenta del efecto sinérgico que tienen la aplicación de luz y potencial en estos estudios.

Los resultados experimentales bajo irradiación con luz a 560 nm no mostraron mejora con respecto a la actividad en oscuridad para ningún electrodo, por lo que se continuó trabajando con luz a 440 nm.

Para evaluar el comportamiento de los electrodos modificados bajo estas condiciones, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado. El potencial escogido para este experimento es de -0.65 V y el tiempo de electrólisis fue disminuido de 6 a 3 horas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el electrodo ITO modificado y para los tres electrodos modificados.

Tabla N° 18. Resultados luego de 3 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.65V bajo irradiación de luz a 440 nm.

	HCOOH (mM)	TOF*(s ⁻¹)	HCOH (mM)	TOF*(s ⁻¹)
ITO desnudo	1.8 x 10 ⁻² ± 0.1x10 ⁻²	/	/	/
[MnTRP]/[POM]	/	/	1.8x10 ⁰ ± 0.1x10 ⁰	16.7
[ZnTRP]/[POM]	2.3 x 10 ⁻² ± 0.2x10 ⁻²	1.3 x 10 ⁻¹	/	/
[NiTRP]/[POM]	/	/	5.5 x 10 ⁻¹ ± 0.3x10 ⁻¹	1.78
	CH ₃ OH (mM)	TOF*(s ⁻¹)		
[ZnTRP]/[POM]	1.26 x 10 ⁻¹ ± 0.03x10 ⁻¹	7.3 x 10 ⁻¹		

Bajo irradiación de luz, existe un cambio en la distribución de producto, siendo formaldehído el principal producto de reducción. La formación de formaldehído involucra la transferencia de 4 electrones como se indica en la siguiente ecuación:



En el caso del electrodo modificado con ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ los resultados de la electrólisis muestran la formación de formaldehído como único producto de reducción en vez de ácido fórmico y metanol que son los productos de reducción en oscuridad. El electrodo modificado con ensambles electrostáticos [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presenta un comportamiento similar, siendo formaldehído el único producto de reducción detectado.

Por otro lado, el electrodo modificado con ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ muestra un incremento de aproximadamente 12 veces en la formación de ácido fórmico, sin embargo, la cantidad de metanol obtenido disminuye sobre 15 veces. La disminución en la cantidad de metanol producido por este electrodo y la no producción de metanol por parte de los otros dos electrodos modificados indican que posiblemente la formación de metanol depende el potencial aplicado, que en este caso es 150 mV más positivo que experimento en oscuridad.

En cuanto al electrodo ITO sin modificar, este aumenta en 20 veces la cantidad de ácido fórmico obtenido.

Es importante mencionar que en comparación con los resultados obtenidos en oscuridad, la cantidad de producto de reducción obtenido es mayor para el electrodo ITO y para los electrodos modificados con ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. En el caso del electrodo modificado con ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ a pesar de que la cantidad total de producto obtenido es menor en comparación con el obtenido en oscuridad, la cantidad de ácido fórmico obtenido aumenta.

La actividad electroquímica de los electrodos modificados, luego de realizar los experimentos de electrólisis a potencial controlado bajo irradiación durante 3 horas, fue evaluada de la misma forma que los experimentos en oscuridad, señalado en el punto 4.3. A continuación se presenta la comparación entre el perfil voltamétrico de un electrodo modificado con 3 ensambles $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ antes y después de realizar la electrólisis a potencial controlado.

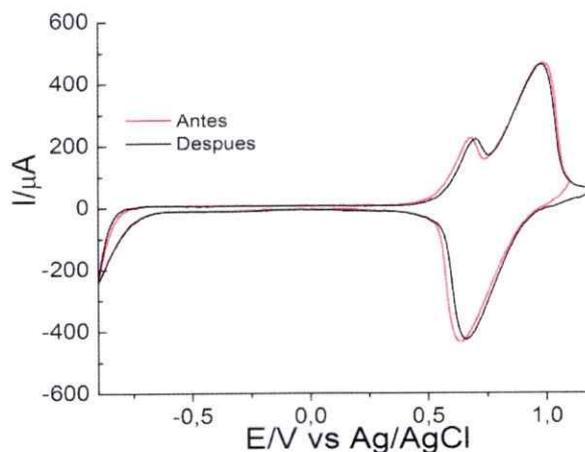


Figura 44. Perfil voltamétrico antes y después de electrólisis entre -0.9 y 1.2 V de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

Solución de $NaClO_4$ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s. Línea roja: antes de electrólisis. Línea negra: después de electrólisis.

En primer lugar se puede notar que el perfil voltamétrico antes y después de la electrólisis no presenta ninguna diferencia. Por otro lado, no se observa un decaimiento considerable la carga del proceso $Ru^{III/II}$, mostrando la alta estabilidad del electrodo bajo las condiciones experimentales señaladas. A continuación se resumen los valores de recubrimiento superficial aparentes para los tres electrodos modificados, antes y después de los experimentos de electrólisis.

Tabla N° 19. Valores de recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados antes y después de electrólisis a potencial controlado con luz a 440 nm.

Ensamble	τ_{ap} inicial /mol cm ⁻²	τ_{ap} final /mol cm ⁻²	% pérdida de masa
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.67 x 10 ⁻¹⁰	1.6 x 10 ⁻¹⁰	4.2
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.14 x 10 ⁻¹⁰	9.2 x 10 ⁻¹¹	19.7
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	2.9 x 10 ⁻¹⁰	2.7 x 10 ⁻¹⁰	6.9

Como se puede observar, para todos los electrodos modificados existe una disminución del recubrimiento superficial aparente. Sin embargo, ninguno de estos sobrepasa el 50 % indicante que durante todo el experimento el electrodo estaba modificado.

La diferencia en la actividad electrocatalítica de los electrodos modificados puede deberse a la diferencia en el ión metálico central de la porfirina, el cual puede influenciar las propiedades electroquímica y morfológicas. Resultados anteriormente expuestos, muestran que los ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ son más gruesos (aprox. 218 nm x multicapa)¹ que los ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (aprox. 60.3 nm x multicapa)¹, debido a la fuerte interacción que existe entre el ión Mn(III) y el anión [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ dando origen a una película más ordenado y por ende, un electrodo con mayor recubrimiento y mayor número de sitios activos. De esta forma, se puede explicar el orden obtenido para la producción de ácido fórmico.

¹ Valor estimado del grosor de 10 ensambles electrostáticos calculado por SEM.

Por otro lado, se ha reportado porfirinas generan películas poco homogéneas, lo que puede dar pie para la formación de distintos microambientes dentro del arreglo de multicapas en donde los sitios activos pueden estar distribuidos al azar, lo que daría origen a sitios con diferentes propiedades electrocatalíticas y por ende distintos productos de reducción^{3,98-101}.

La selectividad de los electrodos por un producto en particular puede estar dada por la reacción preferencial que tengan las especies intermediarias reducidas del catalizador con CO₂ en lugar de los H⁺ del medio. Por ejemplo, el catalizador en su forma reducida puede reaccionar con CO₂ para formar un complejo M-CO₂^{124,142-145}. De esta forma, la reacción puede transcurrir de la siguiente forma:

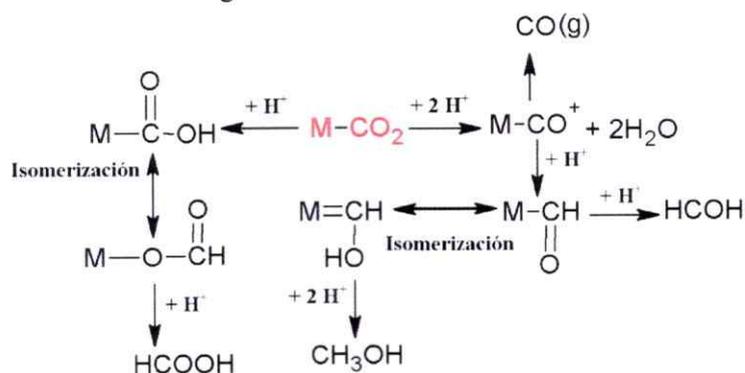


Figura N° 45. Esquema de un posible mecanismo de reacción, vía formación de un intermediario M-CO₂.

Por otro lado, es también un factor a considerar la reacción del catalizador en su forma reducida con un H⁺ del medio. De esta forma, la reacción para la formación de ácido fórmico puede proceder como se muestra a continuación:

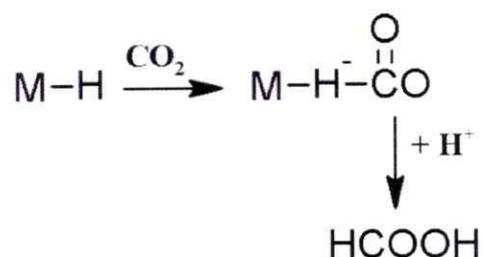


Figura N° 46. Esquema de un posible mecanismo de reacción vía formación de un intermediario M-H.

De esta forma, el mecanismo vía la formación de un intermediario M-H lleva a la formación de ácido fórmico como producto principal ^{124,145,146}.

Ahora bien, se ha propuesto que en sistemas que producen grandes cantidades de ácido fórmico utilizando catalizadores (principalmente catalizadores metálicos con orbitales d) que tienen la capacidad de estabilizar el enlace tipo M-CO₂ o M-CO₂⁻, la formación del intermediario M-H-COO puede ocurrir mediante la interacción con unidades M-H cercanas, bajo condiciones ácidas ¹²⁷.

Sin duda alguna, la distribución de productos obtenida da cuenta de la presencia de más de un mecanismo de reacción, lo que puede deberse a la presencia de distintos tipo de sitios activos con distinta actividad electrocatalítica dentro de la película.

Es importante señalar, que la presencia de productos de reducción con el electrodo ITO desnudo puede deberse a la composición del mismo. Como es sabido, ITO es el nombre que recibe un electrodo de vidrio recubierto con una película de óxido de estaño dopado con indio ^{147,148}. Se ha reportado, la reducción de CO₂ utilizando catalizadores que contienen Sn e In, si bien los autores reportan que este tipo de catalizadores no son selectivos, uno de los principales productos de reducción fue ácido fórmico ^{133,149-151}.

Un efecto interesante, es que el electrodo modificado con ensambles [Zn(III)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ produce la mayor cantidad de metanol. Esto puede deberse a que en ambiente inerte, este electrodo presenta 2 procesos de reducción correspondientes a reducciones de la película, como puede observarse a continuación.

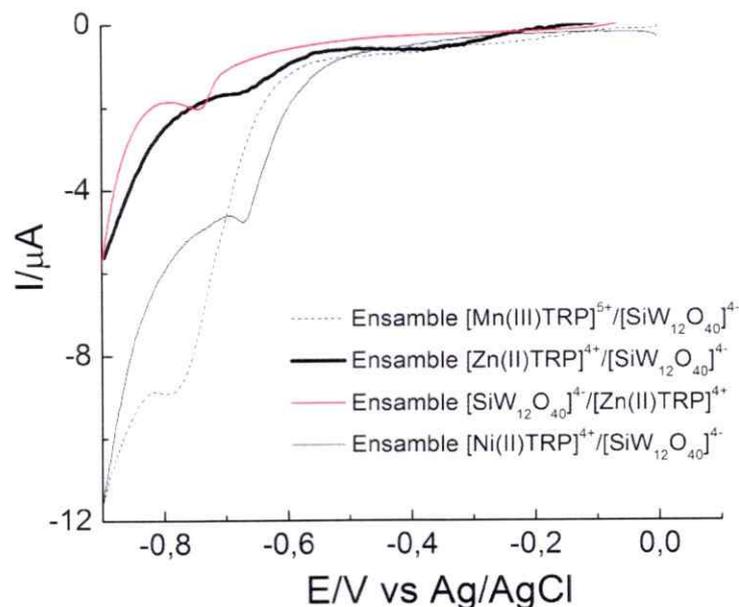


Figura N° 47. Voltametría lineal entre 0 y -0.9 V de electrodos modificados con ensambles electrostáticos. Solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5mV/s.

De esta forma, al potencial de trabajo (-0.80 V) habrá una mayor densidad de carga en la superficie del electrodo. Por otro lado, se sabe que el ión Zn²⁺ no posee orbitales d disponibles (ión de capa cerrada) por lo que no contribuiría a estabilizar las cargas que se producen cuando se reduce el anillo y por otro lado, es posible que no exista coordinación con el CO₂. Sin embargo, existen reportes de reducción de CO₂ catalizada por derivados de imidazolios y piridinios, en donde la reducción ocurre mediante la

coordinación a través de un átomo de N^{152,153}. El mecanismo ha sido descrito de la siguiente forma^{152,154}:

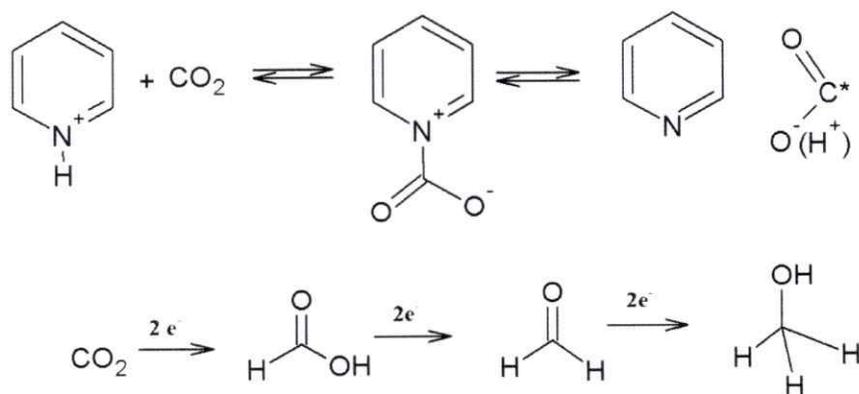


Figura N^o 48. Mecanismo de activación y posterior reducción de CO₂ mediante piridina.

Costamagna et al. realizaron un estudio de reducción de CO₂ utilizando catalizadores del tipo hexa-azamacrociclos de Cu(II), Ni(II) y Co(II)^{35,155,156}, encontrando una interacción del tipo ácido-base entre átomos de N puentes presentes en la estructura y el CO₂ generando especies intermediarias descritas como [M(II)L-CO₂]⁻. De esta forma, es posible que la reducción de CO₂ mediada por [Zn(II)TRP]⁴⁺ ocurra por una interacciones con átomos de N presentes en la estructura o via radical. Cualquiera sea el mecanismo de reducción, es importante mencionar, que el ensamble [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presenta un mayor decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II}, evidenciando que existe una pérdida de especie electroactiva en la superficie del electrodo.

En cuanto a los resultados obtenidos bajo irradiación de luz, estos soportan la idea de que existe un incremento en la actividad electrocatalítica del electrodo ITO y de los electrodos ITO modificados cuando se realizan los experimentos bajo irradiación de luz,

debido a que la actividad electrocatalítica muestra un notable incremento, con un potencial aplicado más bajo y menor tiempo de reacción.

Toma y Araki estudiaron la actividad fotofísica de [ZnTRP]⁴⁺ con el fin de elucidar la interacción existente entre la porfirina (ZnTPyP) y los complejos de rutenio (Ru(bipy)₂Cl)⁺ ⁶³. A temperatura ambiente, la información entregada por los espectros de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 422 \text{ nm}$) sólo mostró emisiones correspondientes a unidades tipo ZnTPyP, (606 y 655 nm) sin evidenciar emisión de los grupos (Ru(bipy)₂Cl)⁺. En conjunto a esto, el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 655 \text{ nm}$) mostró un perfil similar al de ZnTPyP. Ambos resultados demostraron que en solución y a temperatura ambiente, no existían procesos de transferencia de carga desde los grupos (Ru(bipy)₂Cl)⁺ hacia (ZnTPyP) debido a que la desactivación de los grupos (Ru(bipy)₂Cl)⁺ ocurría de forma rápida y por mecanismos no radiativos. Cuando la temperatura se disminuyó hasta 77 K, el espectro de emisión mostró 3 bandas de emisión a 597, 652 y 770 nm. Cuando se estudió el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 778 \text{ nm}$) se encontró que el espectro mostraba bandas correspondientes a ZnTPyP y también bandas de transferencias de carga asociadas a los complejos (Ru(bipy)₂Cl)⁺. De esta forma, quedó en evidencia que bajo esas condiciones experimentales, existiría un proceso de transferencia de carga desde un estado excitado [Ru(bipy)₂Cl(PyP)]⁺ a un estado excitado de la porfirina de menor energía ⁶³.

Los autores generaron una película en la superficie de un electrodo ITO. A temperatura ambiente, el espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 422 \text{ nm}$) muestra una sola banda en 730 nm. Sin embargo, el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 725 \text{ nm}$) mostró un perfil similar al obtenido a 77K. Este experimento corroboró que, cuando [Zn(II)TRP]⁴⁺ se encuentra fuertemente

adsorbida en la superficie de un electrodo, existe un acoplamiento electrónico entre los grupos periféricos $(\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl})^+$ y el grupo central ZnTPyP. Esta fuerte interacción electrónica promueve una transferencia de energía desde $(\text{Ru}^*(\text{bipy})_2\text{Cl})^+$ hacia ZnTPyP, que compite con una desactivación no radiativa ⁶³. De esta forma se corrobora que los grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ actúan como antenas, absorbiendo luz y transfiriendo energía a la película.

Otra evidencia del fuerte acoplamiento que existe entre los complejos de rutenio y la porfirina se obtuvo de un estudio de resonancia Raman realizado a $[\text{Zn}(\text{II})\text{TRP}]^{4+}$ ¹⁰⁹, en donde se determinó la existencia de una banda de transferencia de carga $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{py}$ (ZnTPyP) que se encuentra solapada con la banda Soret y con $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{bipy}$ MLCT ¹⁰⁹. Este resultado es una evidencia de la directa interacción que existe entre los complejos de rutenio y la porfirina.

Las propiedades foto-físicas que estas porfirinas han exhibido, se han visto también reflejadas en las propiedades fotoelectrocatalíticas. Un electrodo modificado con una película de $[\text{Zn}(\text{II})\text{TRP}]^{4+}$ muestra actividad fotoelectrocatalítica frente a la reducción de O₂, así mismo, cuando se generaron ensambles layer-by-layer entre $[\text{Zn}(\text{II})\text{TRP}]^{4+}$ y $[\text{H}_2\text{TTPS}]^{4+}$, también se observó un comportamiento fotoelectrocatalítico frente a la reducción de O₂ ⁶. Finalmente un polímero conductor de $[\text{H}_2\text{TRP}]^{4+}$ generado sobre ITO o TiO₂ ha resultado tener excelentes propiedades como tinturas en celdas solares ¹⁹.

En función de lo anteriormente expuesto, se podría inferir que el uso de luz generaría un estado excitado que promueva transferencias de energía desde los complejos de rutenio hacia el centro del macrociclo generando un estado de alta densidad de carga en el centro metálico promoviendo la formación de un intermediario M-CO₂, para luego

generar un segundo intermediario tipo $M-CO^+$ que mediante reacciones sucesivas, puede producir HCOH.

Se puede entonces concluir que en los ensambles electrostáticos utilizados, la absorción de luz da pie para una mejora en la transferencia de carga dentro de la película lo que promueve:

- 1) La reducción de dióxido de carbono vía 4 electrones para dar formaldehído.
- 2) Un incremento en el número de sitios electrocatalíticos para la reducción de dióxido de carbono, lo que conlleva un aumento en la cantidad de producto obtenido versus los resultados en oscuridad.

4.5 Estudios de reducción de CO₂ mediante electroquímica IR (EEQ-IR)

Como una forma para poder comprender la reducción de dióxido de carbono en los electrodos modificados, se realizaron experimentos de EEQ-IR utilizando los macrociclos en solución, según lo señalado en la sección 2.16. En una primera etapa, se realizaron estudios de voltametría cíclica para evaluar las propiedades electrocatalíticas de los macrociclos en solución. A continuación se presentan los resultados para [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺, [Ni(II)TRP]⁴⁺ y [Co(II)TRP]⁴⁺.

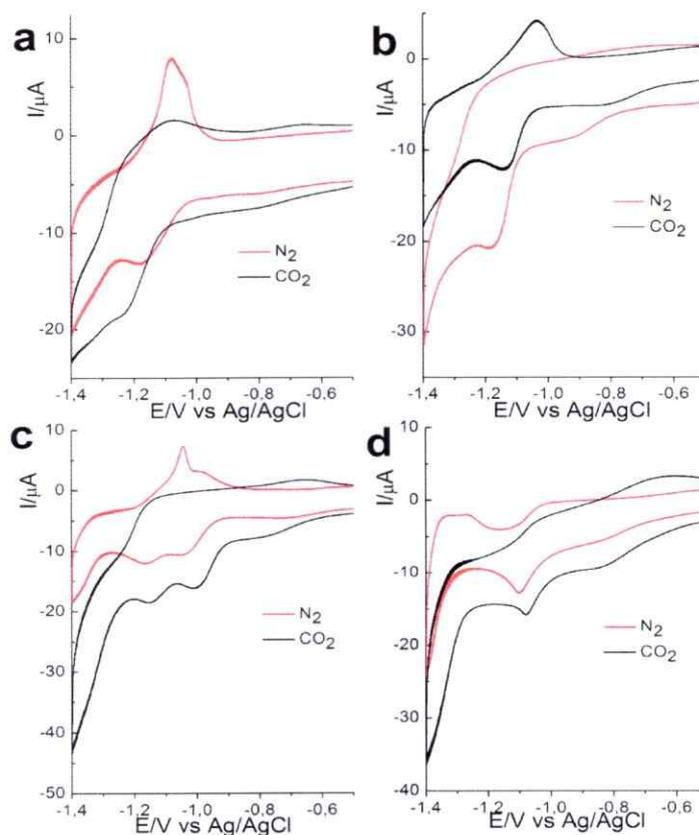


Figura N° 49. Perfil voltamétrico entre -0.5 y -1.3 V de MTRPs en presencia de CO₂. a) [Mn(III)TRP]⁵⁺, b) [Zn(II)TRP]⁴⁺, c) [Ni(II)TRP]⁴⁺ y d) [Co(II)TRP]⁴⁺. Solución de CH₃CN + HTBA 0.1 M como electrolito soporte, velocidad de barrido 100 mV/s. Línea roja: ausencia de CO₂. Línea negra: presencia de CO₂.

Todos los perfiles voltamétricos en ausencia de CO₂, presentan hacia potenciales negativos los procesos de reducción asociados al anillo del porfirina ^{9,11,13,17}. En presencia de CO₂ todos los perfiles muestran un aumento en corriente asociada a la reducción de CO₂, evidenciándose además que existe un aumento en la corriente de los procesos de reducción del anillo de porfirina indicando que el macrociclo reducido es la especie activa en la reducción de CO₂. Por otro lado, para todos los perfiles voltamétricos la descarga de corriente comienza en aproximadamente -0.7 V, potencial que está por debajo de valores reportados ^{34,36,66,135-137,139,140}. Los resultados anteriormente expuestos corroboran el carácter electrocatalítico de MTRP.

Los experimentos de EEQ realizados tienen como finalidad poder identificar algún intermediario o producto de reacción al estudiar la reducción de CO₂. Los estudios se realizaron utilizando una celda especial, como se puede ver en el punto 2.16.2. La concentración de las MTRP en estos experimentos fue de 3mM. El solvente escogido fue CD₃CN. El electrolito soporte utilizado fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HTBA) concentración 0.3M. Los potenciales aplicados fueron desde -0.2 a -1.4 V.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las diferentes MTRP en ausencia y presencia de CO₂.

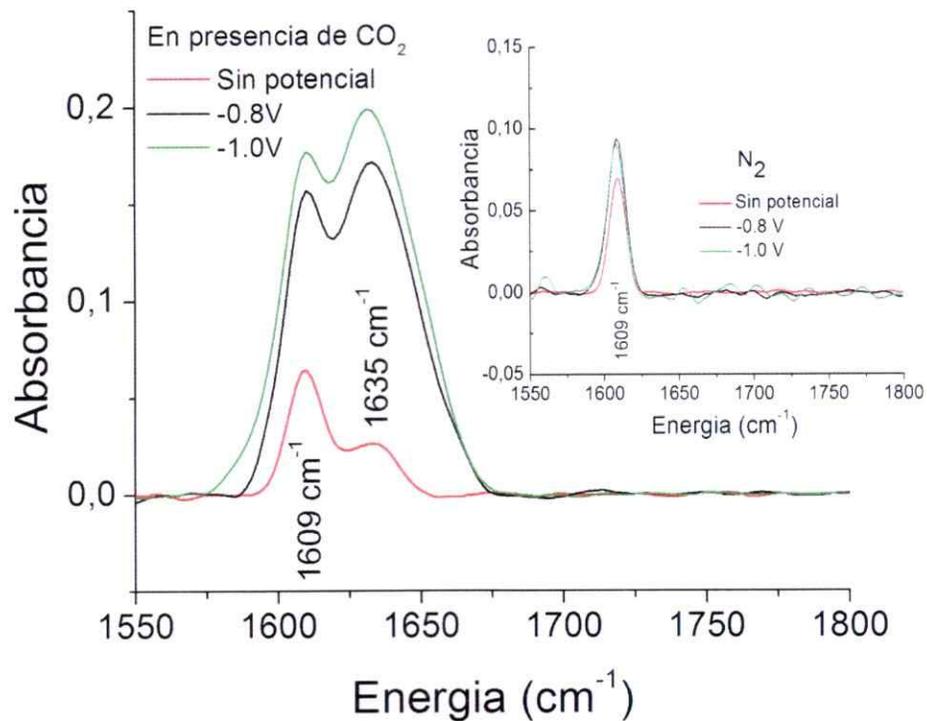
4.5.1 [Mn(III)TRP]⁵⁺

Figura N° 50. Espectro IR de una solución 3 mM de [Mn(III)TRP]⁵⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.

En ausencia de CO₂ (inserto de la figura) es posible observar una señal en 1609 cm⁻¹ y puede ser atribuida a vibraciones de tipo ν C-C o ν C=N- del anillo de porfirina¹⁵⁷. Esta señal aparece en el espectro obtenido sin aplicar potencial y los espectros donde se aplica potencial.

En presencia de CO₂, existe la aparición de una nueva señal vibracional en 1635 cm⁻¹. Esta señal aparece en el espectro sin potencial, en el espectro a -0.80 V y a -1.0 V. A medida que se aplica potencial, la intensidad de la señal aumenta. El hecho de que esta señal aparezca en el espectro sin potencial soporta la tesis de que existe la formación de

un intermediario entre el CO₂ y el macrociclo, lo que según estos datos podría ocurrir de forma espontánea. Sin embargo, a medida que se aplica potencial negativo la intensidad de la señal aumenta. Como es bien sabido, la intensidad de la señal en espectroscopía IR está directamente relacionado con la concentración de la especie. De esta forma, a medida que se reduce el macrociclo, la concentración de especies intermediarias aumenta. Sin embargo, es importante recordar que los experimentos se realizaron en CD₃CN. En solventes orgánicos convencionales, la reducción de CO₂ genera una distribución de producto distinta a la presentada en los resultados anteriormente mostrados, siendo los principales productos de reducción CO₃²⁻, C₂O₄²⁻ y CO ¹⁵⁸⁻¹⁶¹.

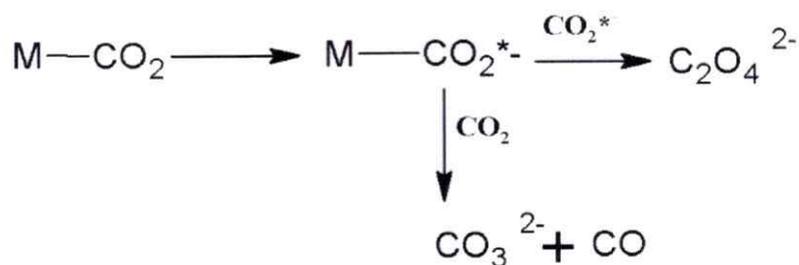


Figura N° 51. Mecanismo de reducción de CO₂ en solventes orgánicos.

En función de lo anteriormente planteado y por datos reportados en literatura, la señal que se observa en 1635 cm⁻¹ puede corresponder a vibraciones asociadas a CO₃²⁻ u C₂O₄²⁻ ¹⁵⁸⁻¹⁶¹

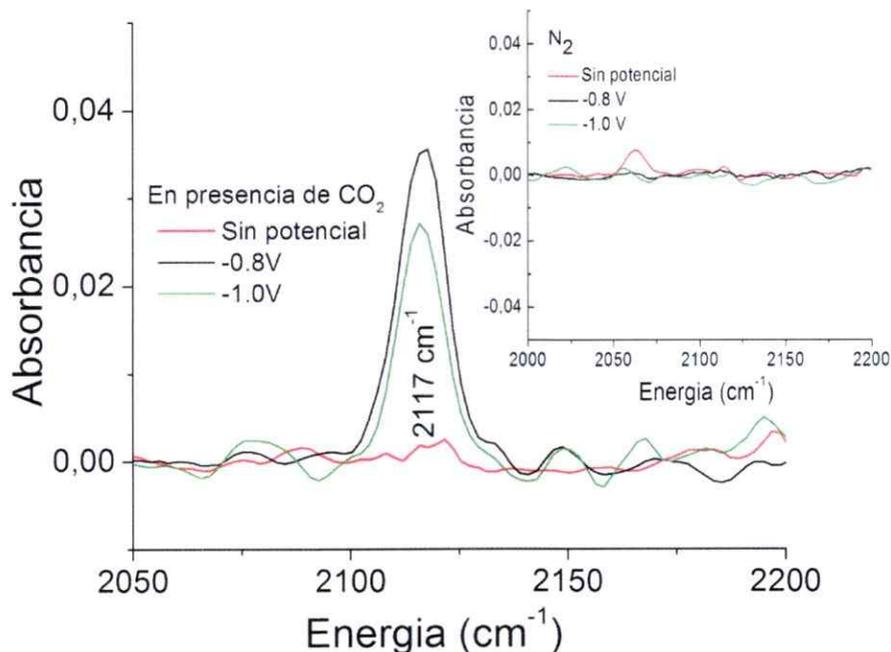


Figura N° 52. Espectro IR de una solución 3 mM de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.

Otra región del espectro IR no muestra ninguna señal en ausencia de CO₂ (inserto). Sin embargo, en presencia de CO₂ se muestra la aparición de una señal en 2117 cm⁻¹, la cual corresponde a ν CO (monóxido de carbono libre en el medio¹⁵⁸⁻¹⁶⁰). Esta señal no aparece en el espectro sin potencial, sino que aparece cuando el sistema se encuentra reducido. De esta forma, es posible inferir que el monóxido de carbono detectado corresponde a un producto de reducción mediada por $[Mn(III)TRP]^{5+}$. Este resultado además soporta la tesis de que la señal en 1935 cm⁻¹ puede corresponder a una vibración de CO₃²⁻ pues el mecanismo exhibido plantea la formación de CO y CO₃²⁻ en conjunto. Para corroborar los resultados obtenidos, se realizó un experimento de electrólisis a potencial controlado. Para esto se utilizó una solución 0.1 mM de $[Mn(III)TRP]^{5+}$ + 0.01

M HTBA como electrolito soporte en CH₃CN. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. El potencial fue fijado en -1.0 V y se mantuvo durante 1.5 horas.

Mediante cromatografía gaseosa, utilizando el mismo protocolo establecido en el punto 2.13.3, se determinó la presencia de trazas de CO como producto de reducción. Probablemente, al realizar el experimento por más tiempo, la cantidad de CO hubiese sido cuantificable. A pesar de esto, la presencia de CO está acorde con los resultados obtenidos en donde, mediante EEQ-IR, se determinó la presencia de una señal en 2117 cm⁻¹ correspondiente a CO.

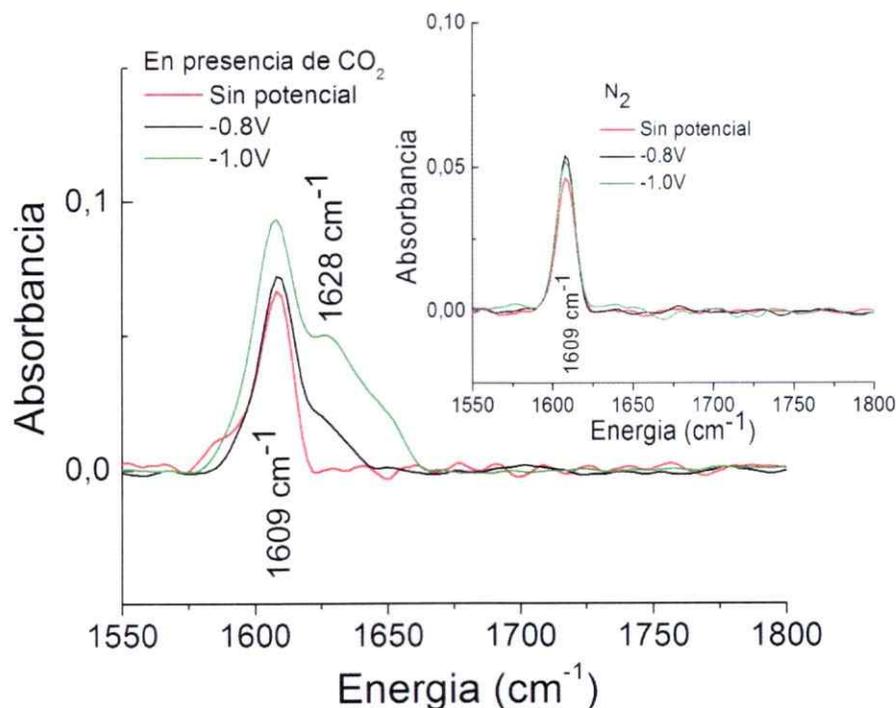
4.5.2 [Zn(II)TRP]⁴⁺

Figura N° 53. Espectro IR de una solución 3 mM de [Zn(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.

En el caso de [Zn(II)TRP]⁴⁺ el espectro IR en ausencia de CO₂ muestra la misma señal en 1609 cm⁻¹ correspondiente a ν C-C o ν C=N- de la porfirina¹⁵⁷. En presencia de CO₂ sin aplicar potencial, el espectro presenta la misma señal. A medida que se aplica potencial existe la aparición de una nueva señal en 1628 cm⁻¹. Esta señal, puede corresponder también a un producto de reducción de tipo CO₃²⁻ u C₂O₄²⁻¹⁵⁸⁻¹⁶¹. Como fue señalado anteriormente (ver Figura 48), existen reportes de reducción de CO₂ mediada por grupos piridinios, de esta forma, la reducción podría tener lugar en uno de estos grupos en el anillo. Si bien el espectro en presencia de CO₂ difiere del espectro en ausencia de CO₂, los resultados no son concluyentes.

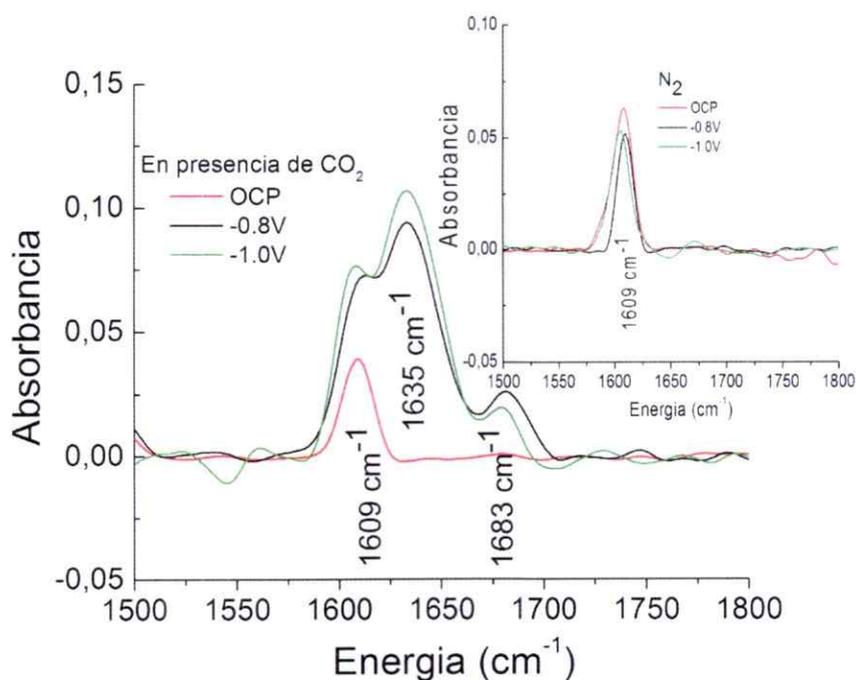
4.5.3 [Ni(II)TRP]⁴⁺

Figura N° 54. Espectro IR de una solución 3 mM de [Ni(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.

En el caso de [Ni(II)TRP]⁴⁺, en ausencia de CO₂ (inserto), el espectro IR presenta la señal en 1609 cm⁻¹ descrita anteriormente. En presencia de CO₂, sin aplicar potencial, se mantiene sólo la señal en 1609 cm⁻¹, sin embargo a medida que se aplica potencial, aparece una señal en 1635 cm⁻¹ y en 1683 cm⁻¹. Que estas señales aparezcan cuando se aplica un potencial de reducción da cuenta que estas señales están directamente relacionadas con la reducción de CO₂ mediada por [Ni(II)TRP]⁴⁺. La energía a la cual aparecen estas señales puede estar asociada a vibraciones de CO₃²⁻ u C₂O₄²⁻ o ambos, los cuales, bajo las condiciones experimentales utilizadas y según datos de literatura serían los productos de reducción más probables¹⁵⁸⁻¹⁶¹.

De esta forma, los cambios en el espectro permiten corroborar el carácter electrocatalítico de [Ni(II)TRP]⁴⁺ para la reducción de CO₂.

4.5.4 [Co(II)TRP]⁴⁺

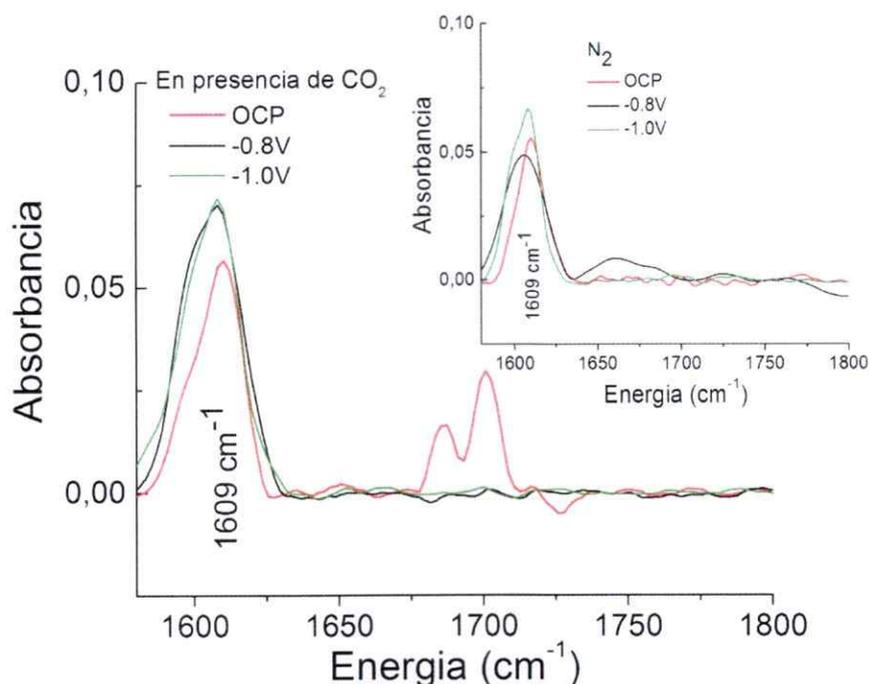


Figura N° 55. Espectro IR de una solución 3 mM de [Co(II)TRP]⁴⁺ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.

El espectro IR de [Co(II)TRP]⁴⁺ en ausencia de CO₂ (inserto), exhibe la señal en 1609 cm⁻¹ descrita anteriormente. En presencia de CO₂, los espectros no presentan ninguna diferencia. Sin embargo, otra región del espectro IR muestra que a medida que se aplica potencial, aparecen 2 señales en 1885 cm⁻¹ y en 1939 cm⁻¹. Estas señales han sido asignadas a vibraciones del tipo ν Co-CO¹⁵⁹ correspondientes a posibles intermediarios de reducción.

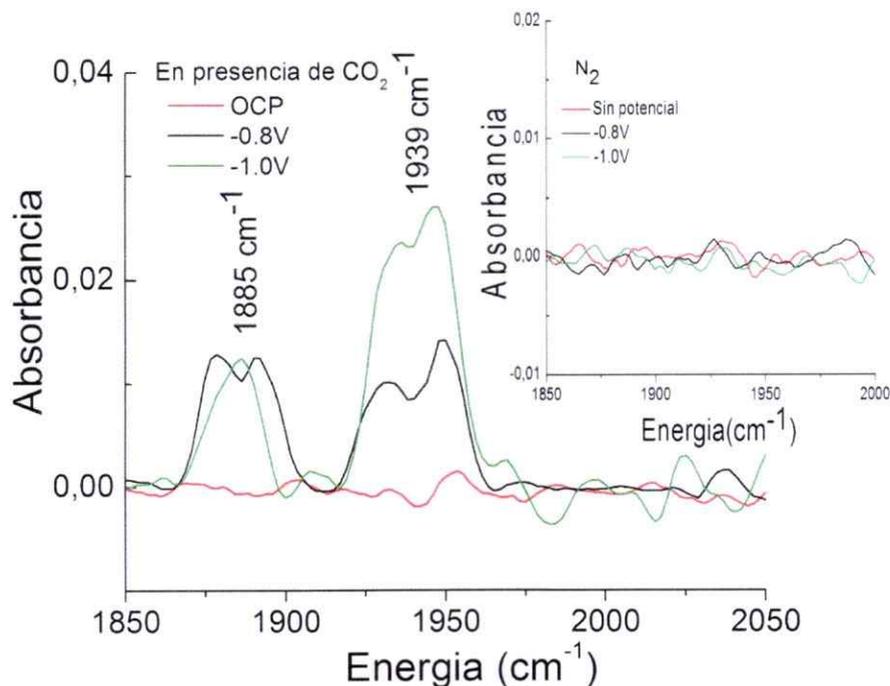


Figura N° 56. Espectro IR de una solución 3 mM de $[Co(II)TRP]^{4+}$ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂.

Es posible inferir que para la formación de estos intermediarios es necesaria la formación de un estado reducido en el centro metálico del macrociclo. Según el voltamograma cíclico (Figura 49 d) a los potenciales de trabajo ocurren la primera y segunda reducción del anillo de porfirina, por lo que el macrociclo se encuentra en su estado reducido.

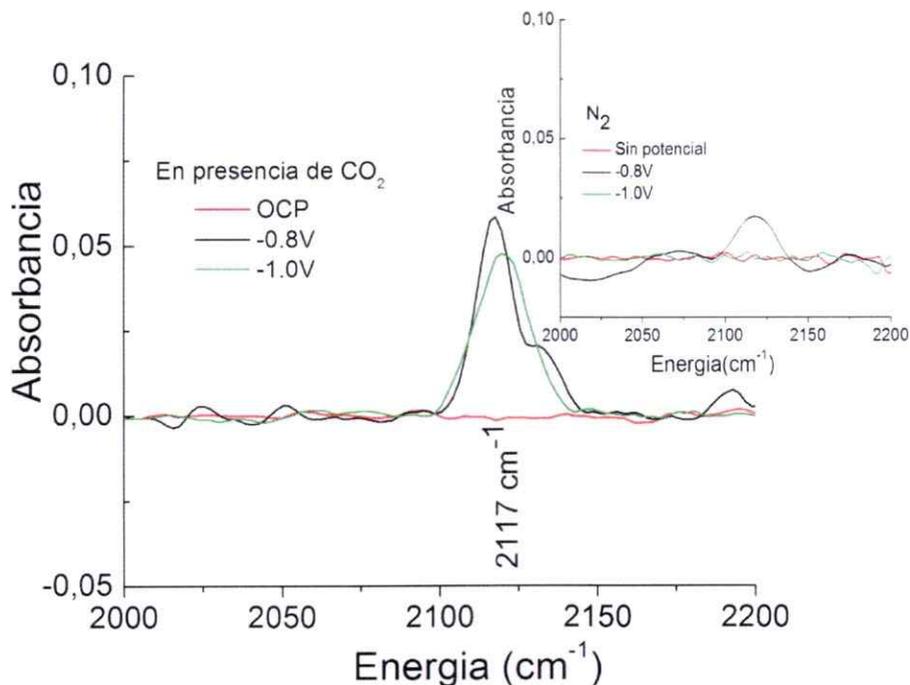


Figura N° 57. Espectro IR de una solución 3 mM de $[Co(II)TRP]^{4+}$ + 0.3M HTBA a distintos potenciales, en presencia y ausencia (inserto) de CO₂

Una porción distinta del espectro, muestra en presencia de CO₂ la aparición de una nueva señal en 2117 cm⁻¹ a medida que se aplica potencial. Esta señal ha sido asignada a ν CO (presencia de CO libre en el medio)¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. De esta forma, para $[Co(II)TRP]^{4+}$ ha sido posible determinar la formación de intermediarios del tipo ν Co-CO y la presencia de CO como producto de reducción.

4.6 Conclusiones preliminares

- 1) Todos los electrodos modificados presentaron actividad electrocatalítica frente a la reducción de CO₂.
- 2) Los experimentos de electrólisis a potencial controlado demostraron que los principales productos de reducción obtenidos son HCOOH Y CH₃OH. Por otro lado, las concentraciones de producto obtenido superan a las obtenidas con el electrodo ITO desnudo, demostrando las valiosas propiedades electrocatalíticas de los ensambles electrostáticos formados.
- 3) La combinación de luz y potencial promueve un cambio en el mecanismo de reducción de CO₂ lo que queda en evidencia primero por la obtención de HCOH como principal producto de reducción y segundo, porque aplicando un menor potencial durante menor tiempo se obtuvieron mayores concentraciones de productos en comparación con los resultados en oscuridad.
- 4) Los estudios de EEQ-IR demostraron que mediante esta técnica es posible determinar productos de reducción e incluso intermediarios de reacción, como se vio para los estudios realizados con [Co(II)TRP]⁴⁺, demostrando que esta técnica es además una valiosa herramienta para elucidar posibles mecanismos de reducción/oxidación.

CAPÍTULO V

“REDUCCIÓN DE NO₂⁻”

CAPÍTULO V

 REDUCCIÓN DE NO_2^-

 5.1 Estudios de las propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados con
 $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Como se señaló en el punto 4.1, se modificaron electrodos de carbón vítreo con $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ mediante la adsorción de estos compuestos en la superficie del electrodo. Las propiedades electrocatalíticas de estos, frente a la reducción de NO_2^- fueron estudiadas bajo las condiciones experimentales señaladas en la sección 2.10.

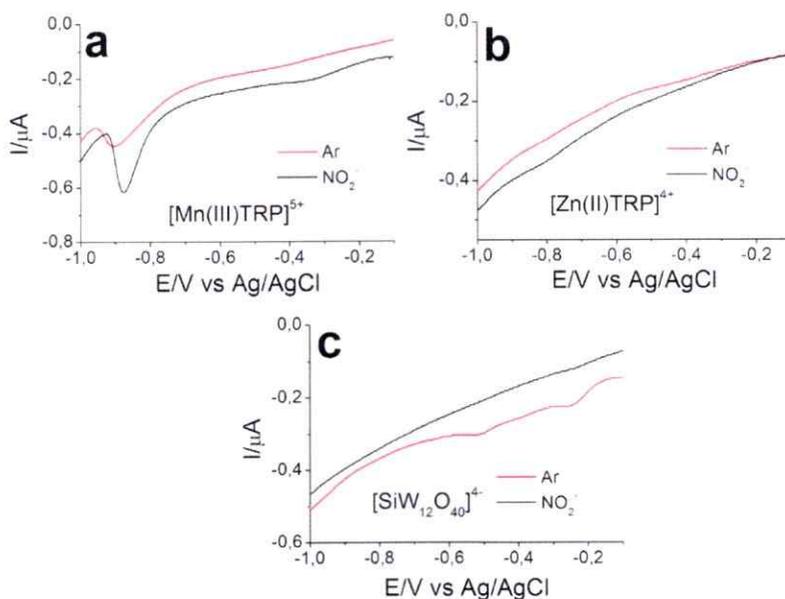


Figura N° 58. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating frente a la reducción de NO_2^- .

- a) $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, b) $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y c) $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, en NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s. Línea roja: ausencia de NO_2^- . Línea negra: presencia de NO_2^- , 1.0 mM.

En ambiente de Ar, el perfil voltamétrico del electrodo modificado con $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ (Figura 58 a) muestra a potenciales negativos una señal de reducción, que anteriormente fue descrita como un pico de adsorción⁹¹. En presencia de NO_2^- 1mM, se observa un aumento en la corriente y la aparición de una señal de reducción en aproximadamente -0.4 V atribuible a la reducción de NO_2^- . En el caso del electrodo modificado con $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ (Figura 58 b) en presencia de NO_2^- 1mM, se muestra un leve aumento en la corriente con respecto al blanco en Ar. Finalmente, para el electrodo modificado con $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ se observa que en presencia de NO_2^- existe una disminución en la corriente con respecto al comportamiento en Ar, este comportamiento puede estar dando indicios de que en presencia de NO_2^- la superficie se pasiva o el electrodo de carbón vítreo modificado con $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ no presenta actividad electrocatalítica. A pesar de este resultado, los resultados obtenidos para los electrodos modificados con [MTRP]s dan cuenta de que estos macrociclos poseen propiedades electrocatalíticas en la reducción de NO_2^- , sentando buenos antecedentes para los estudios utilizando electrodos modificados con ensamblajes electrostáticos. Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizaron estudios de formación de ensamblajes electrostáticos en la superficie de un electrodo de carbón vítreo (ver sección 4.1). Estos electrodos mostraron actividad electrocatalítica frente a la reducción de NO_2^- (ver anexo 1 punto 9.3)

5.2 Reducción de NO_2^- utilizando electrodos ITO modificados

El estudio de reducción de NO_2^- utilizando electrodos modificados con 3 ensamblajes electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$,

$[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Las condiciones experimentales de estos estudios fueron señaladas en el punto 2.10.1.

La figura 59 presenta los resultados obtenidos en la voltametría lineal para un electrodo ITO sin modificar y para los electrodos modificados.

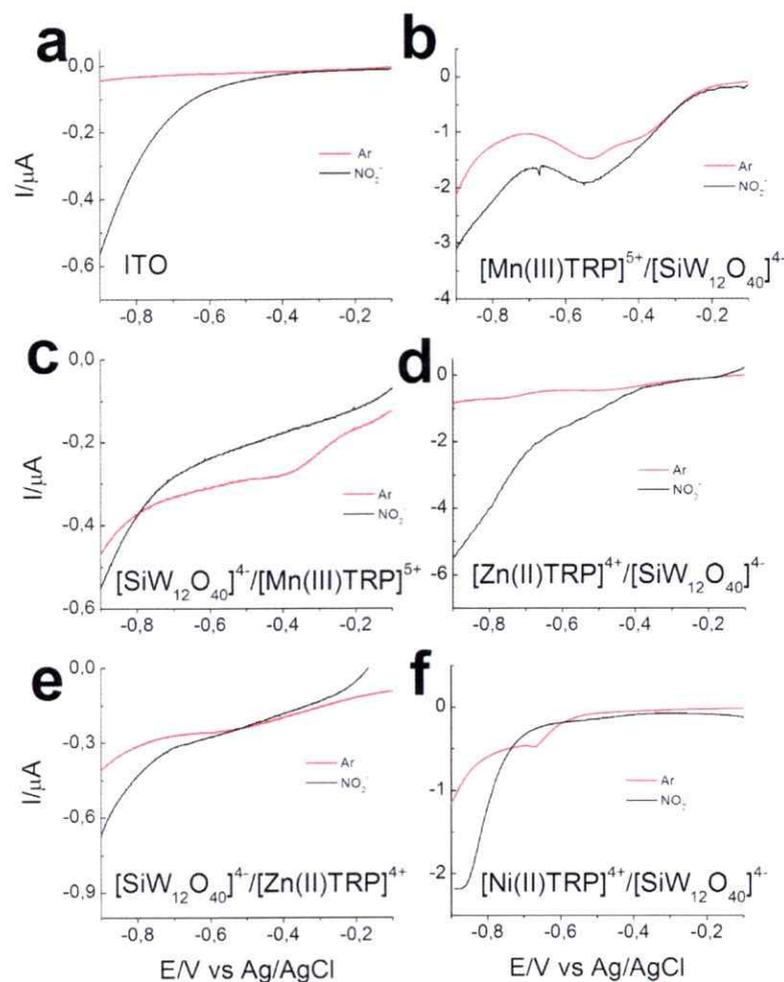


Figura N° 59. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9 V de un electrodo ITO sin modificar y modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia y ausencia de NO_2^- NaClO_4 0.1M , velocidad de barrido 5 mV/s . Línea roja: ausencia de NO_2^- , línea negra: presencia de NO_2^- , 1.0 mM

Como se puede observar, el electrodo ITO desnudo en ambiente de Ar no presenta ningún proceso, sin embargo, en presencia de NO_2^- 1mM, se observa un aumento en corriente que puede asociarse a la reducción de NO_2^- .

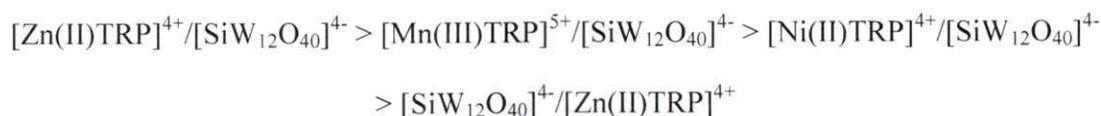
Los perfiles voltamétricos de los electrodos modificados en atmósfera inerte presentan diferentes perfiles, los que son acordes a los anteriormente descritos (ver sección 4.2).

En presencia de NO_2^- 1mM los electrodos presentan cambios en el perfil voltamétrico.

En el caso del electrodo ITO modificado con 3 ensamblajes electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (Figura 59 b), el perfil voltamétrico muestra un aumento en corriente asociado a la reducción de NO_2^- . El electrodo modificado con 3 ensamblajes electrostáticos $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$ (Figura 59 c) presenta una menor corriente en comparación a su blanco en atmósfera inerte. Por otro lado, el electrodo ITO modificado con 3 ensamblajes electrostáticos $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (Figura 59 d) presenta un aumento en corriente en aproximadamente -0.40 V atribuible a la reducción de NO_2^- . El electrodo modificado con 3 ensamblajes $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ muestra un leve aumento en corriente, en aproximadamente -0.60 V. Finalmente, el electrodo modificado con 3 ensamblajes $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ presenta en atmósfera de Ar un proceso de reducción en -0.70 V asociado a la reducción de la película, como se ha mencionado anteriormente). En presencia de NO_2^- 1mM, esta señal no se observa, sin embargo, si se puede apreciar un aumento en corriente en aproximadamente -0.80 V asociado a la reducción de NO_2^- .

A un mismo potencial (-0.80 V) el electrodo modificado con ensamblajes $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, alcanza un valor de corriente 7.5 veces mayor en comparación al electrodo ITO sin modificar. Así mismo, el electrodo modificado con

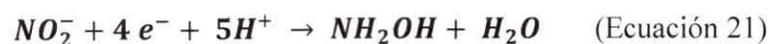
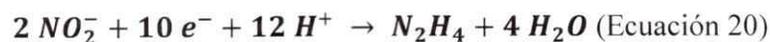
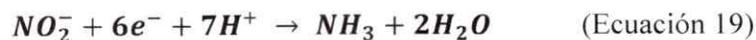
ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presenta un aumento de 13.5 veces. El electrodo modificado con ensambles [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ muestra un valor de corriente 1.6 veces mayor y el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presenta un valor de corriente 4.3 veces mayor. Se puede establecer que en función de los valores de corriente alcanzados, la actividad catalítica sigue la siguiente tendencia:



5.3 Productos de reducción – Electrólisis a potencial controlado

Para evaluar la actividad catalítica de los electrodos modificados, así como para determinar los productos de reducción, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado en las condiciones señaladas en la sección 2.10.2, utilizando electrodos modificados con 3 ensambles electrostáticos. Luego de cada electrólisis se evaluó el perfil voltamétrico del electrodo modificado para determinar el recubrimiento superficial una vez finalizado el experimento.

La determinación de los productos de reducción se llevó a cabo según metodologías ya reportadas y descritas en la sección 2.14. Bajo las condiciones y metodologías utilizadas, los productos de reducción determinados fueron hidroxilamina, hidracina y amoníaco.



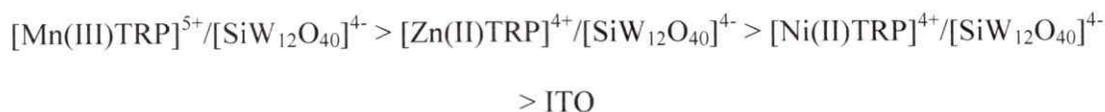
A continuación se detallan las curvas de calibración obtenidas para cada producto:

Tabla N° 20. Curvas de calibración obtenidas para los productos de reducción de NO₂⁻

Producto	Curva de calibración obtenida	Límite de detección*
NH ₂ OH	$y = -0.244 (\pm 0.0227) [NH_2OH] + 1.483,$ $R^2 = 0.9828$	0.54 μM
N ₂ H ₄	$y = 0.0289 (\pm 0.0117)[N_2H_4] - 0.00198,$ $R^2 = 0.9885$	0.58 μM
NH ₃	$y = 0.287 (\pm 0.00957)[NH_3] - 0.00957,$ $R^2 = 0.9899$	0.38 μM

Los resultados obtenidos luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado se resumen en la tabla 21.

Al potencial de trabajo (-0.80 V), la mayor concentración de hidroxilamina se obtiene con el electrodo modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y luego sigue la tendencia:



Es importante mencionar además que bajo las condiciones de trabajo anteriormente señaladas, el electrodo modificado con 3 ensambles electrostáticos [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺.

En el caso de la hidracina, la mayor concentración se obtiene con el electrodo modificado con 3 ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y sigue la tendencia:

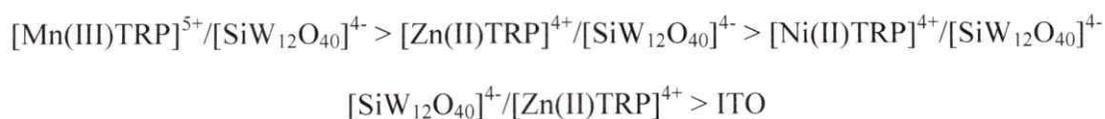
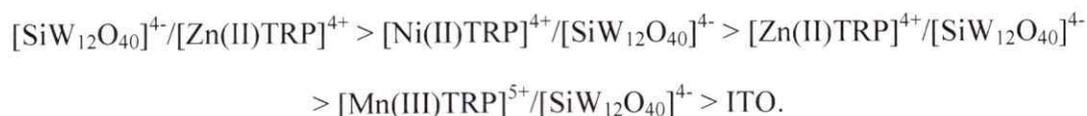


Tabla N° 21. Resultados luego de 6 horas a potencial controlado a -0.80 V.

	[NH ₂ OH]	TOF	[N ₂ H ₄]	TOF	[NH ₃]	TOF
	(mM)	(s ⁻¹)	(mM)	(s ⁻¹)	(mM)	(s ⁻¹)
ITO	2.3 x 10 ⁻¹	/	1.0 x 10 ⁻²	/	1.5 x 10 ⁻¹	/
	± 0.21x10 ⁻¹		± 0.040x10 ⁻⁴		± 0.051x10 ⁻¹	
[MnTRP]/[POM]	9.0 x 10 ⁻¹	3.1	2.2x10 ⁰	7.4	6.6 x 10 ⁻¹	2.2
	± 0.84x10 ⁻¹		± 0.088x10 ⁻²		± 0.22x10 ⁻²	
[ZnTRP]/[POM]	6.8 x 10 ⁻¹	1.5	1.6x10 ⁰	3.4	7.1 x 10 ⁻¹	1.5
	± 0.6.3x10 ⁻¹		± 0.064x10 ⁻²		± 2.4 x10 ⁻²	
[POM]/[ZnTRP]	/	/	3.8 x 10 ⁻¹	0.8	9.6 x 10 ⁻¹	2.1
			± 0.15x10 ⁻¹		± 3.3x10 ⁻²	
[NiTRP]/[POM]	5.9 x 10 ⁻¹	1.4	1.2x10 ⁰	2.8	8.4 x 10 ⁻¹	2.0
	± 0.55x10 ⁻¹		± 4.8x10 ⁻²		± 0.29x10 ⁻¹	

Finalmente, en el caso del amoníaco, la mayor concentración se obtiene con el electrodo modificado con 3 ensambles [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ siguiendo la tendencia:



Según los resultados obtenidos, los electrodos modificados con ensambles [MTRP]ⁿ⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presentan mayor actividad hacia la producción de hidracina. En cuanto a los otros productos, la tendencia general entre estos electrodos es [N₂H₄] > [NH₃] > [NH₂OH] a excepción del electrodo modificado con ensambles

$[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ que presenta un pequeño aumento en la concentración de hidroxilamina por sobre la de amoníaco. Además de esto, el electrodo modificado con ensambles $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$ no muestra producción de hidracina, mostrando la tendencia $[\text{NH}_3] > [\text{N}_2\text{H}_4]$. Finalmente el electrodo ITO sin modificar, muestra el siguiente orden: $[\text{NH}_2\text{OH}] > [\text{NH}_3] > [\text{N}_2\text{H}_4]$.

La actividad electroquímica de los electrodos modificados luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado, fue evaluada siguiendo la variación en la forma del voltamograma y la carga del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ en una solución de NaClO_4 0.1M. Salvo el electrodo modificado con 3 ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, todos los electrodos modificados presentaron el mismo perfil voltamétrico, en cuanto a forma. A continuación se muestra el perfil voltamétrico del electrodo ITO modificado con ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

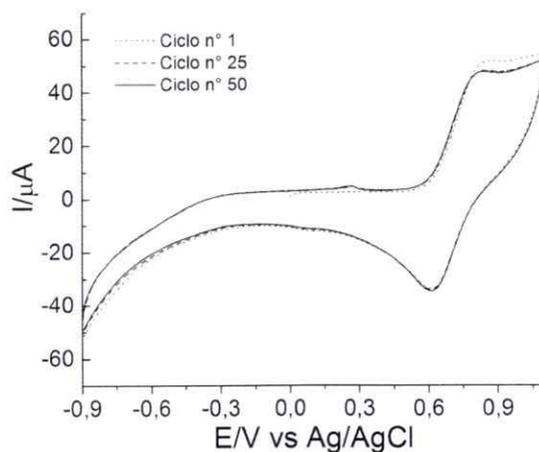


Figura N° 60. Perfil voltamétrico entre 1.1 y -0.9 V, de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.

Ciclo n° 1, 25 y 50. Solución de NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s.

A potenciales positivos, el perfil voltamétrico muestra la cupla correspondiente al proceso Ru^{III/II} con un carácter más irreversible en comparación al perfil original del electrodo modificado (ver Figura 16 c). Hacia potenciales negativos, es posible observar una “descarga” de corriente que comienza en aproximadamente -0.40 V. Esto puede estar relacionado con especies intermediarias de reacción o productos de reducción que quedan fuertemente adsorbidos en la película. A medida que se realizan 50 ciclos continuos de potencial, la respuesta voltamétrica no cambia, lo que evidencia un cambio ya sea en la estructuración de la película o en su composición debido a la adsorción de especies provenientes de la reducción de NO₂⁻. Al evaluar la carga del proceso Ru^{III/II}, este electrodo presenta un decaimiento en la carga de 71.55 % y 80. 24 % para el proceso anódico y catódico respectivamente. Estos valores evidencian una pérdida de masa desde el electrodo hacia la solución. Como se señaló anteriormente, los otros 3 electrodos modificados no mostraron un cambio en la forma del voltamograma, sin embargo, si presentan un porcentaje de decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II}. Los valores se muestran en la tabla a continuación:

Tabla N° 22. % de decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II} de los electrodos modificados después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.

Ensamblés	% decaimiento Q _a (Ru ^{III/II})
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	48.2
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	71.55
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	46.4
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	54.9

A partir de los valores de carga obtenidos y siguiendo el procedimiento mostrado en el punto 3.4.3 y utilizando la ecuación 7, se calcularon los valores de recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) luego de los experimentos de electrólisis. Los valores se resumen en la siguiente tabla:

Tabla N° 23. Recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis a potencial controlado.

Ensamblajes	τ_{ap} inicial / mol cm ⁻²	τ_{ap} final / mol cm ⁻²	% de pérdida de masa
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.33 x 10 ⁻¹⁰	6.90 x 10 ⁻¹¹	48.1
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.22 x 10 ⁻¹⁰	3.40 x 10 ⁻¹¹	72.1
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	1.17 x 10 ⁻¹⁰	6.23 x 10 ⁻¹¹	46.7
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.29 x 10 ⁻¹⁰	5.82 x 10 ⁻¹¹	54.8

Como se puede apreciar, existe una disminución en el recubrimiento superficial aparente luego de realizar los experimentos de electrólisis a potencial controlado. A pesar de esto, es posible corroborar que durante las 6 horas que dura el experimento, el electrodo se encuentra modificado.



5.4 Electrocatalisis de NO_2^- asistida por luz

Al igual que en los estudios de electrocatalisis en la reducción de CO_2 , se realizaron estudios de reducción de NO_2^- combinando luz y potencial. Los experimentos se realizaron según los procedimientos descritos en el punto 2.12, utilizando electrodos ITO modificados con 3 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. La Figura 63 presenta los resultados obtenidos para el electrodo ITO e ITOs modificados.

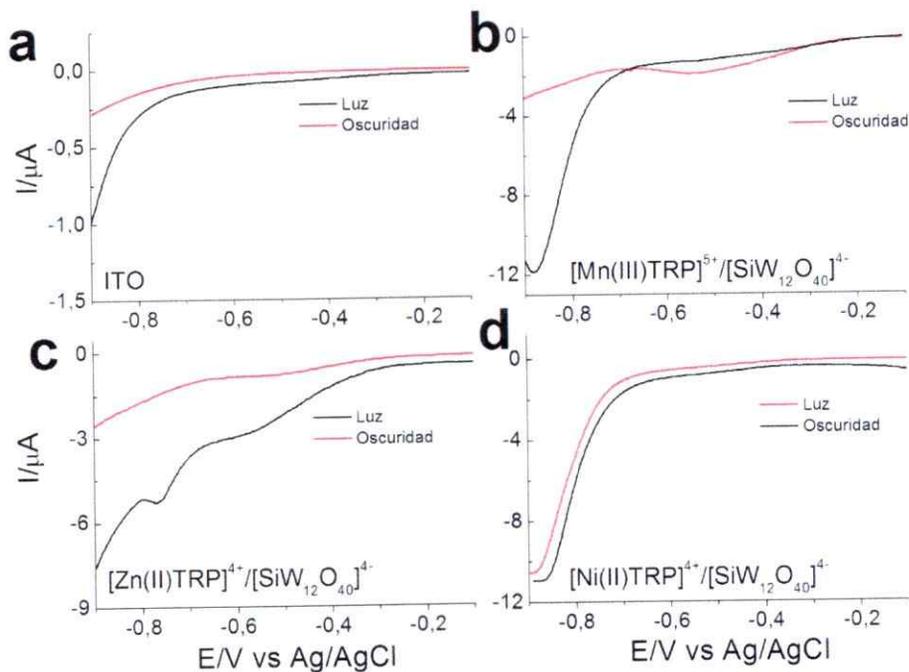


Figura N° 61. Voltametría lineal entre -0.5 y -0.9 V de un electrodo ITO e ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia de CO_2 y luz.

NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s, en presencia de NO_2^- 1 mM. Línea roja: en oscuridad. Línea negra: irradiado con una lámpara de Xe-Hg de 440 nm.

En el caso del electrodo ITO sin modificar (Figura 61 a) los perfiles voltamétricos en oscuridad y bajo irradiación de luz son distintos; mostrando que bajo irradiación de luz existe un aumento en la corriente alcanzada.

En el caso de los electrodos ITO modificados con 3 ensamblajes electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y 3 ensamblajes electrostáticos [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, los perfiles voltamétricos son distintos en oscuridad y bajo irradiación de luz. En el caso del primero (Figura 63 b), bajo irradiación de luz muestra un aumento en corriente en aproximadamente -0.75 V con respecto al comportamiento en oscuridad exhibiendo una señal de reducción de carácter irreversible. Por otro lado, el electrodo modificado con ensamblajes [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 63 c) en oscuridad, el perfil voltamétrico exhibe una señal de carácter irreversible asociada con la reducción de NO₂⁻. Bajo irradiación de luz, esta señal aumenta su corriente y se puede ver un nuevo proceso de reducción con E° = -0.70 V.

Finalmente, en el caso del electrodo modificado con ensamblajes [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, los perfiles voltamétricos en oscuridad y bajo irradiación de luz no exhiben una notoria diferencia, pero si es posible apreciar una leve pérdida en la corriente cuando el experimento se realiza bajo irradiación de luz.

Como una forma de poder evaluar el verdadero efecto que tiene la combinación de luz y potencial en los estudios se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado. Al igual que para los experimentos de reducción de CO₂, las condiciones experimentales escogidas fueron extremas, aplicando un potencial de -0.65 V durante 3 horas.

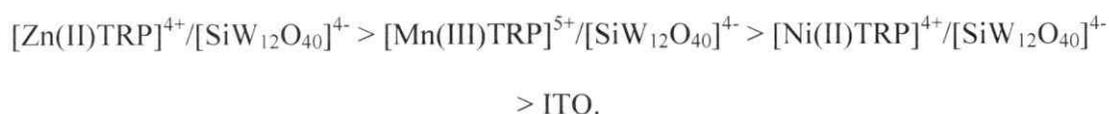
A continuación se resumen los resultados obtenidos:

Tabla N° 24. Resultados luego de 3 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.65V bajo irradiación de luz a 440 nm.

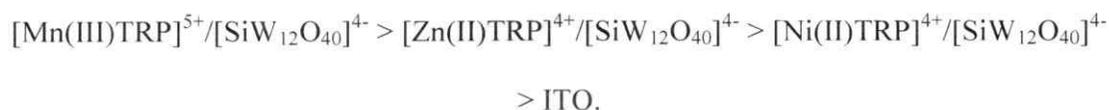
	[N ₂ H ₄] (mM)	TOF (s ⁻¹)	[NH ₃] (mM)	TOF (s ⁻¹)
ITO	1.30 x 10 ⁻¹ ± 0.05x10 ⁻¹	/	2.20 x 10 ⁻¹ ± 0.08x10 ⁻¹	/
[MnTRP]/[POM]	7.1 x 10 ⁰ ± 0.3x10 ⁰	65	1.40 x 10 ⁰ ± 0.05x10 ⁰	13
[ZnTRP]/[POM]	1.00 x 10 ¹ ± 0.04x10 ¹	69	1.00 x 10 ⁰ ± 0.03x10 ⁰	5.9
[NiTRP]/[POM]	5.7 x 10 ⁰ ± 0.2x10 ⁰	36.8	9.3 x 10 ⁻¹ ± 0.3x10 ⁻¹	6

Como se puede observar, no se obtuvo hidroxilamina con ningún electrodo.

En el caso de la obtención de hidracina, la mayor cantidad se obtiene con el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y sigue la tendencia:



Con respecto al amoníaco, la mayor cantidad se alcanza con el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y siguiendo la tendencia:



Es importante destacar que en comparación con los resultados obtenidos en oscuridad, tanto el electrodo ITO sin modificar como los electrodos modificados, mostraron un aumento en la cantidad de hidracina y amoníaco obtenida, como se puede ver a continuación:

Tabla N° 25. Comparación entre los resultados de electrólisis en oscuridad y bajo irradiación de luz 440 nm.

Ensamblés	[N ₂ H ₄]	[N ₂ H ₄]	Aumento	[NH ₃]	[NH ₃]	Aumento
	oscuridad	luz		oscuridad	Luz	
	(mM)	(mM)		(mM)	(mM)	
ITO	0.01	0.13	13 veces	0.15	0.22	1.5 veces
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	2.20	7.10	3 veces	0.66	1.40	2 veces
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.60	10.00	6 veces	0.71	1.00	1.4 veces
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.20	5.70	5 veces	0.84	0.93	1.2 veces

Al igual que para los experimentos realizados en oscuridad, se evaluó la actividad electroquímica de los electrodos modificados después de realizar los experimentos de electrólisis a potencial controlado por 3 horas. La Figura 62 muestra el perfil voltamétrico de un electrodo modificado con 3 ensamblés [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Es posible notar que el perfil voltamétrico antes y después de la electrólisis no presenta una notoria diferencia. Por otro lado, no se observa un decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II}, lo que corrobora la alta estabilidad del electrodo bajo las condiciones experimentales señaladas

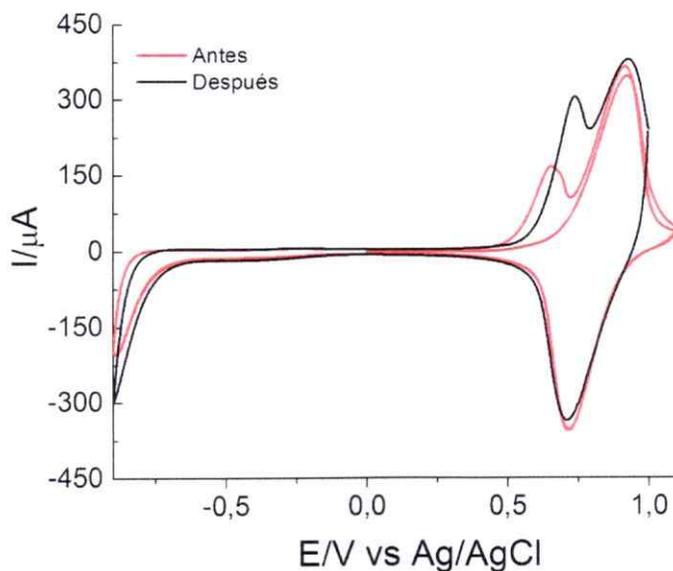


Figura N° 62. Perfil voltamétrico entre -0.9 y 1.1 V de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Solución de NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s. Línea roja: antes de electrólisis. Línea negra: después de electrólisis.

Así mismo, se evaluó la actividad de los electrodos modificados con ensambles $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. A continuación, se resumen los valores de recubrimiento superficial aparente antes y después de la electrólisis para cada electrodo.

Tabla N° 26. Valores de recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados antes y después de electrólisis a potencial controlado con luz.

Ensamblajes	τ_{ap} inicial /mol cm ⁻²	τ_{ap} final /mol cm ⁻²	% pérdida de masa
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	3.3 x 10 ⁻¹⁰	2.9 x 10 ⁻¹⁰	12.1
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.3 x 10 ⁻¹⁰	8.5 x 10 ⁻¹¹	33.6
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	2.1 x 10 ⁻¹⁰	1.6 x 10 ⁻¹⁰	23.8

Para todos los electrodos modificados, la disminución del recubrimiento superficial aparente no sobrepasa el 50 %, de esta forma, es posible corroborar que durante todo el experimento el electrodo se encuentra modificado. En comparación con los experimentos realizados en oscuridad, los valores de pérdida de masa son menores, lo que puede estar directamente relacionado con el tiempo de electrólisis a potencial controlado; a mayor tiempo, mayor pérdida de masa desde el electrodo.

Como ha sido reportado, el ión nitrito puede dismutar acorde a la siguiente ecuación:

$2 \text{NO}_2^- (ac) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} (ac) + \text{NO}_2 (ac) + \text{H}_2\text{O}$ (Ecuación 22). Sin embargo, al pH de trabajo, el ión NO₂⁻ es lo suficientemente estable para ser considerado como la única especie en solución, como se puede observar a continuación ¹⁶²

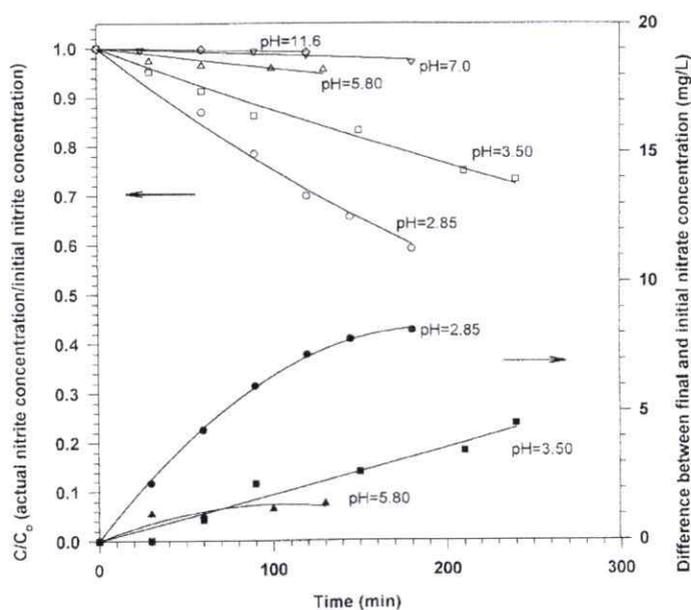


Figura N° 63. Cambio en la concentración de nitrato y nitrato con el pH, a una velocidad de aeración de 1.5 L/min. Figuras blancas: NO_2^- . Figuras negras: NO_3^- ¹⁶².

De acuerdo a datos reportados, la reducción de NO_2^- mediada por macrociclos metálicos tiene lugar mediante la formación de un intermediario de tipo nitrosilo, el cual, tras una serie de reacciones de transferencia de carga da lugar a la formación de hidroxilamina, amoníaco o compuestos del tipo N-N^{8,55,57,163-169}.

Por otro lado, la coordinación de un ión NO_2^- con el metal central de la porfirina ha sido motivo de estudio, debido a la necesidad de dilucidar el comportamiento de enzimas que catalizan la reducción de NO_2^- . Estudios realizados utilizando porfirinas de Fe^{II} , Mn^{III} y Co^{II} han corroborado la formación de estos intermediarios^{57,168,170,171}.

De esta forma, la reducción de NO_2^- puede entenderse en función de reacciones en cadena como se muestra a continuación:

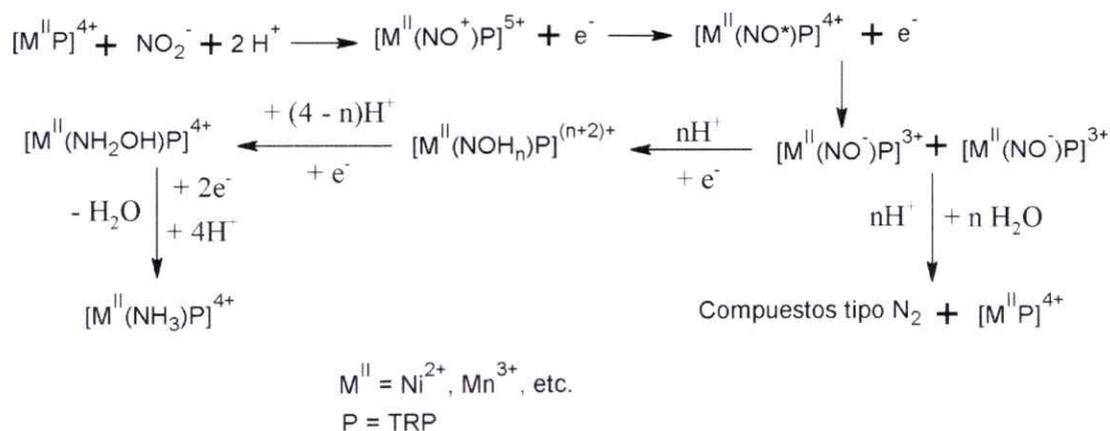


Figura N° 64. Posible mecanismo de reducción de NO₂⁻ mediada por macrociclos metálicos.

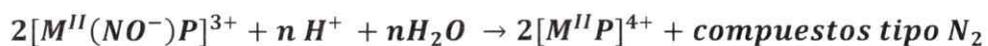
De acuerdo al mecanismo planteado, y considerando que existe una alta dependencia con el pH de la solución, es necesario señalar que pueden existir otros productos de reducción como son N₂, NO y N₂O, los que bajo las condiciones experimentales utilizadas, no fue posible detectar.

Es importante destacar, los resultados obtenidos con los electrodos modificados con ensambles que contienen Zn(II). La obtención de producto en concentraciones apreciables, da cuenta de que es posible la existencia de un mecanismo distinto al planteado anteriormente, en donde la reducción de NO₂⁻ sea activada por transferencias electrónicas desde el anillo de porfirina^{16,172-176}.

En el año 1989 Anson *et al*¹⁷⁷ realizó un estudio de reducción de NO₂⁻ utilizando [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ y [Fe^{III}SiW₁₂O₃₉]⁵⁻, encontrando que el polioxotungstato sustituido con Fe^{III} mostraba actividad catalítica frente a la reducción de NO₂⁻ buffer

CH₃COONa/CH₃COOH, mientras que [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ no mostraba ninguna actividad en las mismas condiciones. De esta forma, se atribuyó el comportamiento electrocatalítico a la presencia de Fe^{III}. Sin embargo, estudios realizados por Dong *et al* demostraron que el anión [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ tiene propiedades electrocatalíticas frente a la reducción de NO₂⁻ en solución de H₂SO₄ ¹⁷⁸. De esta forma, se evidencia que el comportamiento electrocatalítico de [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ depende fuertemente del medio de reacción y pH de la solución. De esta forma, se puede sentar un precedente en cuanto a las propiedades que este polioxometalato pueda tener frente a la reducción de NO₂⁻; sin embargo, antecedentes expuestos, han demostrado que este anión presenta distintas propiedades cuando está en solución y cuando está adsorbido sobre electrodos ²¹, por lo que para poder hacer alguna afirmación con respecto a esto se requieren estudios que escapen de los estudios abarcados en esta tesis doctoral.

Como se mencionó anteriormente, al combinar luz y potencial no se obtuvo hidroxilamina como producto de reducción. Este resultado sugiere, que la utilización de luz en los estudios promueve la reducción de NO₂⁻ a 5 y 6 electrones (ver ecuaciones 17 y 18). Como se planteó en el punto 4.4, es posible que el uso de luz genere un estado excitado que promueva una transferencia de energía desde los complejos de rutenio hacia el centro del macrociclo lo que generaría un estado de alta densidad de carga en el centro metálico, promoviendo la formación del intermediario nitrosilo, acorde al mecanismo planteado en la Figura 63. La estabilización del intermediario tipo [M^{II}(NO⁻)P]³⁺ o la formación de un mayor número de estos puede dar pie a interacciones entre sitios reactivos vecinos generando reacciones de tipo



(Ecuación 23)

Esto explicaría el gran aumento en la producción de hidracina por sobre amoníaco.

Por otro lado, si bien es conocida la actividad fotoquímica que tiene el ión NO₂⁻, a la longitud de onda de trabajo, no se alcanza a excitar la especie debido a que sus bandas de absorción se encuentran en la región comprendida entre 200 y 400 nm^{171,179}.

Se puede entonces concluir que en los ensambles electrostáticos utilizados, la absorción de luz da pie para una mejora en la transferencia de carga dentro de la película lo que promueve:

- 1) La reducción de NO₂⁻ vía 5 electrones para dar hidracina.
- 2) Un incremento en el número de sitios electrocatalíticos para la reducción de NO₂⁻, lo que conlleva un aumento en la cantidad de producto obtenido versus los resultados en oscuridad.

5.5 Conclusiones preliminares

- 1) Todos los electrodos modificados presentaron actividad electrocatalítica frente a la reducción de NO_2^- .
- 2) Los experimentos de electrólisis a potencial controlado demostraron que los principales productos de reducción obtenidos son N_2H_4 , NH_3 y NH_2OH . Por otro lado, las concentraciones de productos obtenidos superan a las obtenidas con el electrodo ITO desnudo, demostrando las valiosas propiedades electrocatalíticas de los ensambles electrostáticos formados.
- 3) La combinación de luz y potencial promueve la obtención sólo de N_2H_4 y NH_3 como productos de reducción. Por otro lado, es importante mencionar que además la acción de la luz produce (a un menor potencial y durante menor tiempo) la obtención de mayores concentraciones de producto en comparación a los resultados obtenidos en oscuridad.

CAPÍTULO VI

“REDUCCIÓN SIMULTÁNEA DE CO₂ Y NO₂⁻”

CAPÍTULO VI

REDUCCIÓN SIMULTÁNEA DE CO₂ Y NO₂⁻6.1 Estudio de las propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados con[Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻

Como se presentó en los capítulos anteriores, se modificaron electrodos de carbón vítreo con [Mn(III)TRP]⁵⁺, [Zn(II)TRP]⁴⁺ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. El perfil de estos electrodos en NaClO₄ 0.1M se presentó la sección 4.1. El comportamiento de estos electrodos modificados frente a la reducción conjunta de CO₂ y NO₂⁻ se estudió bajo las condiciones experimentales señaladas en la sección 2.11.

La Figura 65 muestra el comportamiento electrocatalítico de los electrodos frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto, comparado además con el comportamiento de estos electrodos frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ por separado.

Para los electrodos modificados con [Mn(III)TRP]⁵⁺ y [Zn(II)TRP]⁴⁺ (Figuras 65 a y b) se observa un aumento en la corriente cuando se reducen en conjunto CO₂ y NO₂⁻, en comparación con el comportamiento en Ar y frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ por separado, lo que corrobora el comportamiento electrocatalítico de [Mn(III)TRP]⁵⁺ y [Zn(II)TRP]⁴⁺.

Por otro lado, en el caso del electrodo modificado con [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 65 c), se observa que en presencia de la mezcla existe un aumento en la corriente con respecto al blanco en Ar, sin embargo, esta no exhibe un aumento en comparación al comportamiento en presencia de CO₂. Tomando en consideración que este tipo de electrodo modificado no presentó comportamiento electrocatalítico frente a la reducción

de NO₂⁻, es un buen indicio que presente una corriente comparable a la obtenida en presencia de CO₂ por separado, cuando en el medio hay NO₂⁻ y CO₂.

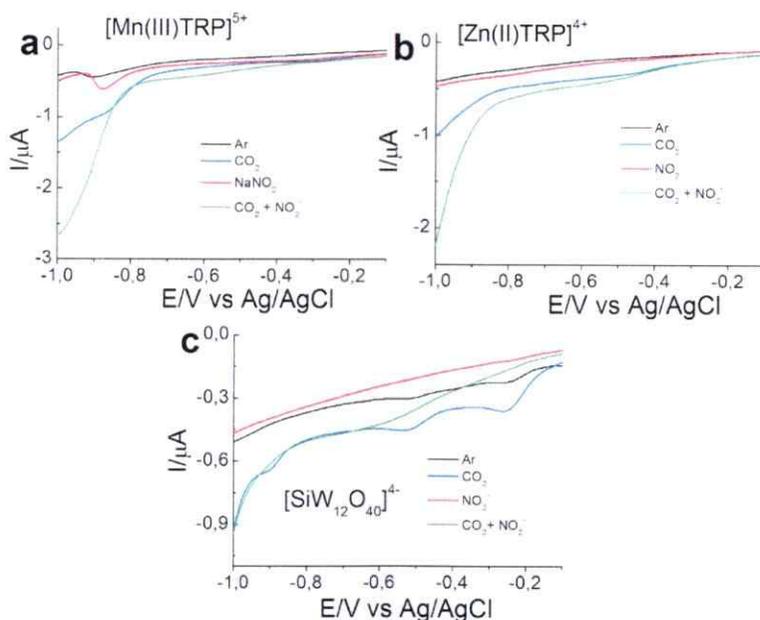


Figura N° 65. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado por dip-coating frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto.

a) [Mn(III)TRP]⁵⁺, b) [Zn(II)TRP]⁴⁺ y c) [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, en NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s. Línea negra: N₂, línea azul: CO₂ 32.9 Mm, línea roja: NO₂⁻ 1mM, línea verde: CO₂ 32.9 mM + NO₂⁻ 1.0 mM.

Como ya ha sido mencionado, se modificaron electrodo de carbón vítreo con ensambles electrostáticos [MTRP]ⁿ⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. El comportamiento de estos electrodos modificados frente a la reducción de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto fue evaluado bajo las condiciones experimentales señaladas en la sección 2.11. El resultado se muestra en el anexo I (sección 9.4).

6.2 Reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- utilizando electrodos ITO modificados

Se llevó a cabo el estudio de la reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- utilizando un electrodo ITO sin modificar y electrodos ITO modificados con 3 ensambles electrostáticos. Los estudios se realizaron bajo las condiciones experimentales señaladas en la sección 2.1.1. La Figura 66 muestra los resultados obtenidos:

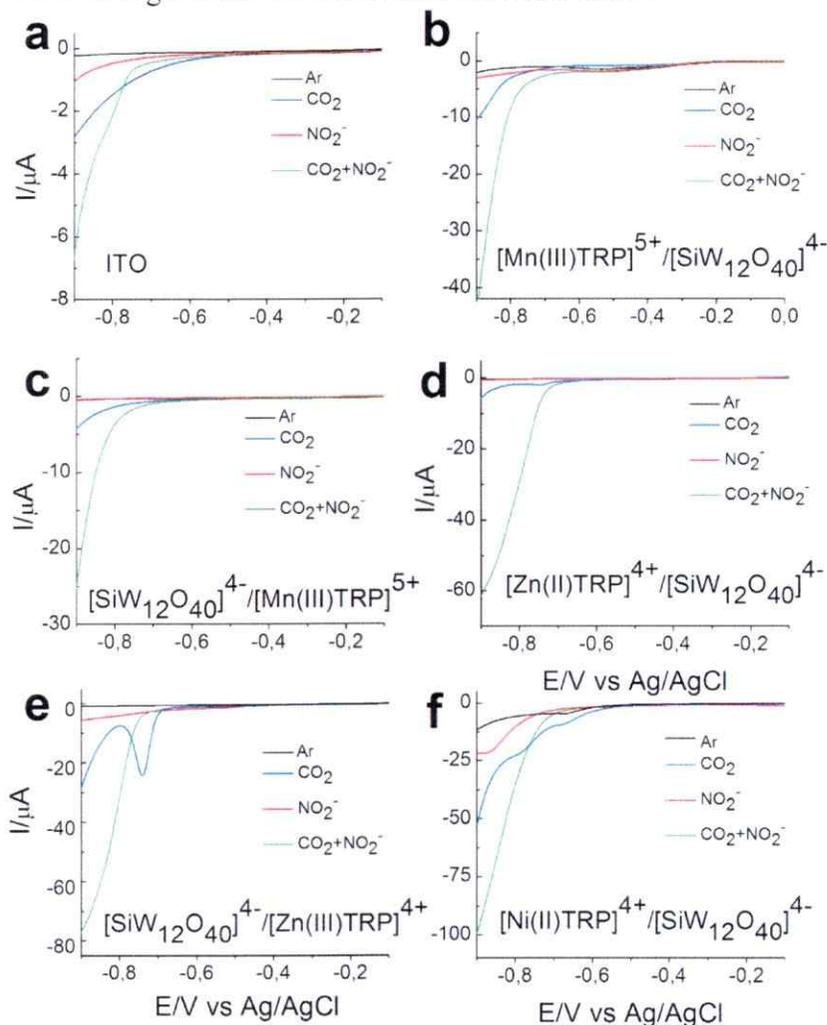


Figura N° 66. Perfil voltamétrico entre -0.1 y -0.9 V de un electrodo ITO sin modificar y modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia y ausencia de CO_2 y NO_2^- . NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s. Línea negra: Ar, línea azul: CO_2 32.9 mM, línea roja: NO_2^- 1 mM, línea verde: CO_2 32.9 mM + NO_2^- 1.0 mM.

Al comparar el comportamiento obtenido para la mezcla con los resultados obtenidos en ambiente de Ar, en presencia de CO₂ y de NO₂⁻ por separado, se puede ver que para todos los electrodos se exhibe una mayor corriente en presencia de la mezcla. Así mismo, para todos los electrodos no se observa un proceso redox definido, sin embargo exhiben una “descarga” de corriente con E° = -0.70 V aproximadamente.

En cuanto a los valores de corriente alcanzados, el electrodo ITO sin modificar (Figura 66 a) a un mismo potencial (-0.85 V) muestra un aumento de aproximadamente 2 veces con respecto al obtenido en presencia de CO₂ y de aproximadamente 5 veces al obtenido en presencia de NO₂⁻.

El aumento en los valores de corriente alcanzados para la mezcla con respecto a los valores de corriente obtenidos para los sustratos por separado se presenta a continuación:

Tabla N° 27. Aumento en los valores de corriente con respecto a CO₂ y NO₂⁻ por separado. Valores medidos a -0.85 V.

Ensamblajes	CO ₂	NO ₂ ⁻
ITO	2 veces	5 veces
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	64 veces	9 veces
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Mn(III)TRP] ⁵⁺	4 veces	23 veces
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	4 veces	14 veces
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	18 veces	100 veces
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	3 veces	4 veces

Como se puede observar, para todos los electrodos modificados, los valores de corriente alcanzados son mayores que los obtenidos para CO₂ y NO₂⁻ por separado. Esto permite inferir que se lleva a cabo algún tipo de sinergia o cooperación entre los sustratos que favorece su reducción.

6.3 Productos de reducción- Electrólisis a potencial controlado

Al igual que para la reducción de CO₂ y NO₂⁻ por separado, se realizaron estudios de electrólisis a potencial controlado utilizando electrodos ITO modificados con 3 ensambles [Mn(III)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻/[Zn(II)TRP]⁴⁺ y [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, de manera de poder determinar los productos de reducción obtenidos. La determinación de estos se llevó a cabo acorde a metodologías reportadas que se detallan las secciones 2.13, 2.14 y 2.15.

Las curvas de calibración utilizadas son las mismas que han sido informadas en las tablas 14 y 20. Como nuevo producto de reducción se determinó urea. La curva de calibración obtenida se detalla a continuación:

Tabla N° 28. Curva de calibración obtenida para la urea.

Producto	Curva de calibración obtenida	Límite de detección
CO(NH ₂) ₂	$y = 0.442 (\pm 0.0120)[CO(NH_2)_2] + 0.004,$ $R^2 = 0.99034$	0.11 μM

A continuación se presentan un gráfico comparativo de los resultados obtenidos luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado y de los valores de TOF calculados. Las condiciones experimentales se detallan en el punto 2.11.2. En estos gráficos no se señalan los resultados obtenidos para el electrodo ITO no modificado.

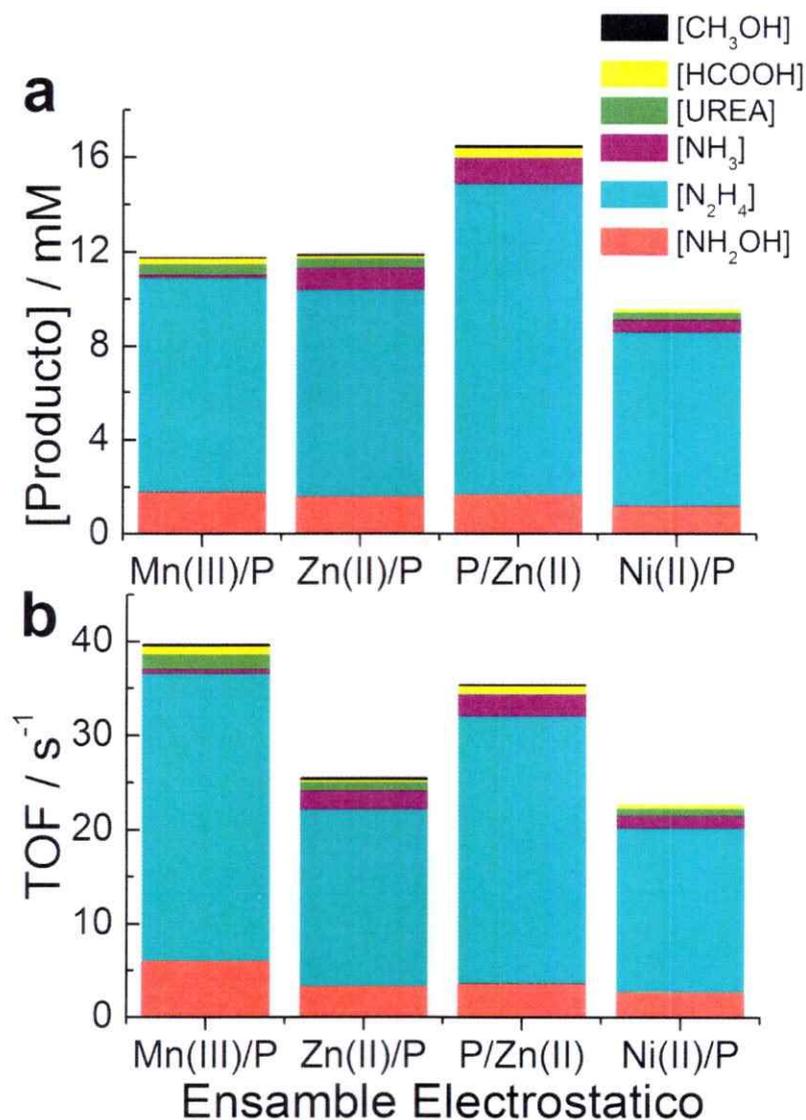


Figura N° 67. Comparación de la concentración de producto obtenido y los valores de TOF para cada electrodo modificado, electrólisis de CO₂ y NO₂⁻ en conjunto.

Como se puede observar, en los gráficos expuestos no se presentan los resultados obtenidos para el electrodo ITO sin modificar. Sobre esto se puede señalar, que las cantidades de producto obtenidas por los electrodos modificados superan a las obtenidas por el ITO. Para un mayor detalle de los valores de concentración obtenidos y los valores de TOF se puede ver el anexo, la sección 9.4.

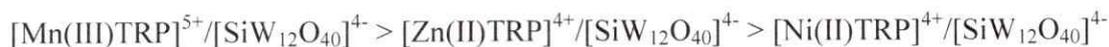
Los tres electrodos modificados con ensambles [MTRP]ⁿ⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ exhiben la misma tendencia en cuanto a la distribución de productos obtenidos a partir de la reducción de NO₂⁻: [N₂H₄] > [NH₂OH] > [NH₃].

En comparación con los resultados obtenidos de la reducción de NO₂⁻ por separado, las concentraciones obtenidas para hidracina y amoníaco aumentan considerablemente. En el caso del amoníaco, para los electrodos modificados con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ la cantidad de producto obtenido disminuye notoriamente.

En cuanto a los productos obtenidos de la reducción del CO₂ presente en el medio, la cantidad de ácido fórmico obtenida aumenta considerablemente en comparación con la obtenida de la reducción de CO₂ por separado. La cantidad de metanol obtenida para los electrodos modificados con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ disminuye y además con el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ no se obtuvo monóxido de carbono.

Uno de los objetivos de la presente tesis es la generación de compuestos con enlaces C-N tales como la urea a partir de la reducción simultánea de CO₂ y NO₂⁻. Como se puede observar, fue posible la obtención de urea utilizando electrodos modificados con ensambles electrostáticos. Las mayores concentraciones de urea se obtuvieron con el

electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y luego sigue la tendencia:



Al igual que en la reducción de CO₂ y NO₂⁻ por separado, se estudió el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados después del experimento de electrólisis a potencial controlado, evaluando la forma del perfil voltamétrico y la carga del proceso Ru^{III/II}. La Figura 68 muestra el perfil obtenido para el electrodo modificado con 3 ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

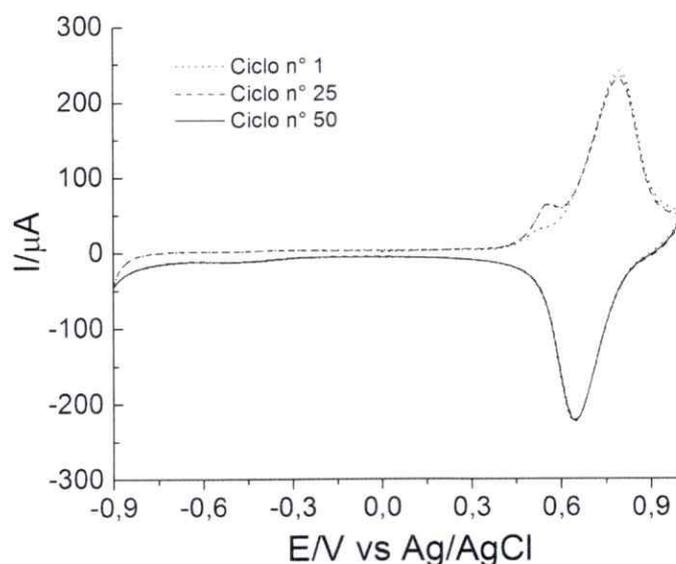


Figura 68. Perfil voltamétrico entre 1.0 y -0.9 V, de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.

Ciclo n° 1, 25 y 50. Solución de NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s.

El perfil voltamétrico luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado, no muestra un cambio con respecto al perfil original. A potenciales positivos se muestra la cupla correspondiente al proceso Ru^{III/II}, además del pre-peak denotado como un peak de adsorción⁹¹. A potenciales negativos se observa el proceso que ha sido descrito como reducción de la película. En el caso de los electrodos modificados con 3 ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ el perfil voltamétrico no presenta cambios.

En cuanto a la carga del proceso Ru^{III/II} todos los electrodos modificados presentaron una disminución en la carga. Estos datos se resumen a continuación:

Tabla N° 29. % de decaimiento en la carga del proceso Ru^{III/II} de los electrodos modificados después de 6 horas de electrólisis a potencial controlado.

Ensamblés	% decaimiento Q _a (Ru ^{III/II})
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	39.4
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	45.3
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	46.5
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	47.4

Como se ha descrito anteriormente, utilizando los valores de carga obtenidos se calcularon los valores de recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) luego de los experimentos de electrólisis. Los valores se resumen en la siguiente tabla:

Tabla N° 30. Recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) antes y después de la electrólisis a potencial controlado.

Ensamblajes	τ_{ap} inicial / mol cm ⁻²	τ_{ap} final / mol cm ⁻²	% de pérdida de masa
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.70 x 10 ⁻¹⁰	1.03 x 10 ⁻¹⁰	39.5
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.22 x 10 ⁻¹⁰	6.7 x 10 ⁻¹¹	45.1
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ /[Zn(II)TRP] ⁴⁺	9.5 x 10 ⁻¹¹	5.09 x 10 ⁻¹¹	46.4
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	1.45 x 10 ⁻¹⁰	7.6 x 10 ⁻¹¹	47.6

Al igual que en los experimentos de reducción de CO₂ y NO₂⁻ por separado existe una disminución del recubrimiento superficial aparente durante el proceso de electrólisis. Sin embargo, este no supera el 50 %, lo que corrobora que durante todo el experimento el electrodo se encuentra modificado.

Como ha sido reportado por Furuya *et al*, la selectividad en la obtención de urea está directamente relacionada con la capacidad del catalizador de formar CO *in situ* y simultáneamente en la interface electrodo ^{58,59,61}. En base a esto, se realizaron estudios de reducción de CO₂ adicionando concentraciones crecientes de [NH₃]; en los cuales sólo se obtuvo HCOOH y CO como productos de reducción. Los autores además realizaron el experimento inverso, es decir, estudiaron la reducción de NO₂⁻ en presencia de distintas concentraciones de CO; en este caso tampoco se pudo determinar urea como

producto de reducción, demostrando que era necesaria la generación de CO y NH₃ *in situ*⁶⁰.

En el caso de esta tesis doctoral, ya se ha mostrado que los electrodos modificados con ensambles electrostáticos producen NH₃ como uno de los productos de reducción, sin embargo la formación de CO no pudo ser determinada. A pesar de esto, existen dos hechos que evidencian la formación de CO al menos como intermediario de reacción debido a que como se señaló en el capítulo VI, el CO es un producto de reducción de CO₂ que se puede seguir reduciendo generando otros productos

- La obtención de urea permite inferir de forma indirecta la formación de CO.
- La detección de CO *in situ* utilizando [Mn(III)TRP]⁵⁺ fue demostrada mediante los experimentos de EEQ-IR.

Como ya se mencionó en el capítulo IV, la producción de CO está directamente relacionada con la capacidad de la porfirina metálica de coordinar un quinto ligando axial, lo que involucra la energía de los orbitales d del metal y los orbitales frontera de los ligandos coordinados^{17,66}. En el caso del [Zn(II)TRP]⁴⁺ es muy probable que la reducción de CO₂ y NO₂⁻ sea activada por una transferencia electrónica desde el anillo de porfirina sin la intervención del ión metálico central^{16,17,152,154,174-176}.

Como ya fue mencionado, la cantidad de productos de reducción obtenidos para esta reacción aumenta con respecto a las obtenidas en el estudio de reducción por separado, lo que demuestra que existe un efecto cooperativo entre CO₂ y NO₂⁻ que favorece la reducción de ambos.

6.4 Electrocatalisis simultánea de CO₂ y NO₂⁻ asistida por luz

Se realizaron estudios de reducción simultánea de CO₂ y NO₂⁻ combinando luz y potencial. Los estudios fueron realizados según el procedimiento experimental señalado en la sección 2.12. A continuación se muestran los resultados obtenidos para los experimentos de voltametría lineal.

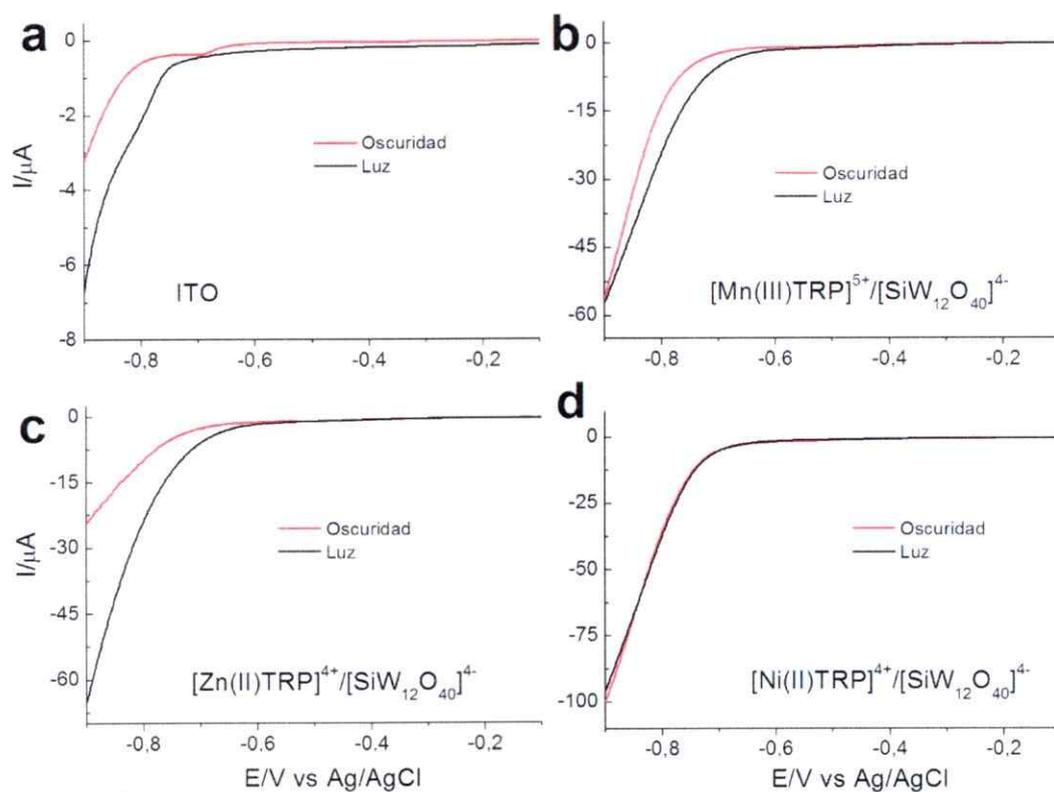


Figura N° 69. Voltametría lineal entre -0.1 y -0.9 V de un electrodo ITO e ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos en presencia de CO₂, NO₂⁻ y luz.

NaClO₄ 0.1M, velocidad de barrido 5 mV/s, en presencia de CO₂ 32.9 mM y NO₂⁻ 1 mM.

Línea roja: en oscuridad. Línea negra: irradiando con una lámpara de Xe-Hg de 440

nm.

El perfil del electrodo ITO (Figura 69 a) presenta un aumento en la corriente de aproximadamente 4 veces con respecto al comportamiento en oscuridad.

Por otro lado, en el caso del electrodo ITO modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 69 b) se observa un aumento en la corriente con respecto al perfil obtenido en oscuridad de aproximadamente 2 veces (a un mismo potencial -0.80 V). Además de esto, se observa que el proceso de reducción se reporta 50 mV más positivo (-0.65 V) en comparación al proceso en oscuridad (-0.70 V).

El electrodo modificado con ensambles electrostáticos [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ (Figura 69 c) presenta un aumento en corriente de aproximadamente 2.3 veces (a -0.80 V) en comparación con el perfil en oscuridad. Al igual que con el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, el proceso de reducción comienza a un menor potencial (50 mV más positivo) en comparación con el proceso observado para el mismo electrodo en oscuridad.

Finalmente, para el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ no se observa diferencia entre el proceso observado en oscuridad y el proceso observado bajo irradiación de luz.

Al igual que en los estudios realizados para CO₂ y NO₂⁻ por separado, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado, por 3 horas a un potencial de -0.65 V bajo irradiación de luz a 440 nm.

A continuación se presenta una gráfica que detalla los productos obtenidos y los valores de TOF calculados para cada electrodo modificado. Una tabla más detallada, se presenta en el anexo 1 sección 9.4.

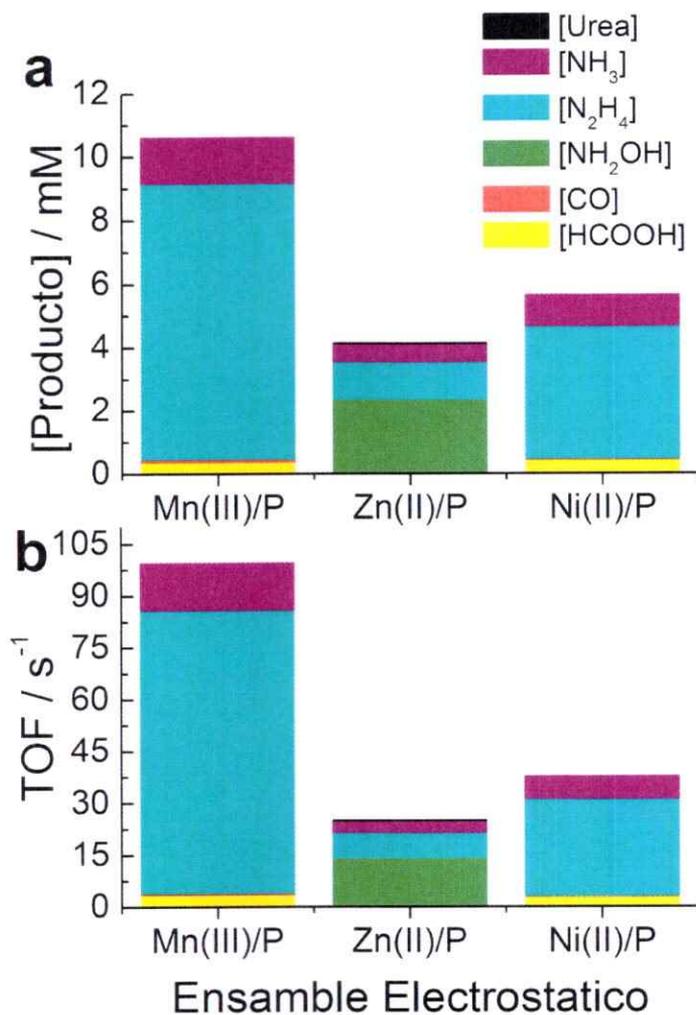


Figura N° 70. Comparación de la concentración de producto obtenido y los valores de TOF para cada electrodo modificado, electrólisis de CO_2 y NO_2^- en conjunto bajo irradiación de luz.

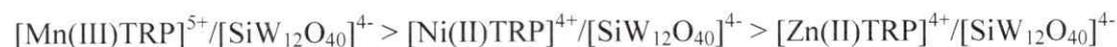
La distribución de productos obtenidos es diferente a la obtenida en los experimentos en oscuridad. Por otro lado, hay que recordar, que estos experimentos se llevaron a menor potencial (-0.65 V) que los experimentos de electrólisis a potencial controlado en oscuridad (-0.80 V). Por otro lado, el tiempo de electrólisis fue disminuido a la mitad.

En el caso de los productos que se obtiene de la reducción de CO₂; bajo irradiación de luz, la concentración de ácido fórmico aumenta casi al doble para el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y en aproximadamente 5 veces para el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Es importante destacar que en el caso del electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ no se determinó presencia de ácido fórmico.

Otro resultado interesante, es que bajo irradiación de luz, los tres electrodos modificados mostraron la presencia de CO como producto de reducción de CO₂. Este resultado es destacable, debido a que bajo las mismas condiciones experimentales, en la electrólisis realizada sólo con CO₂ en el medio, no se obtuvo CO.

Es necesario destacar que para este experimento no se determinó presencia de metanol como producto de reducción para ningún electrodo modificado.

Los productos determinados de la directa reducción de NO₂⁻, también mostraron una distribución diferente a la obtenida en oscuridad. En cuanto a la formación de NH₂OH sólo el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ mostró hidroxilamina como producto de reducción. Por otro lado, en el caso de la hidracina, los tres electrodos modificados presentaron una disminución en la concentración obtenida que sigue la siguiente tendencia:



Esta tendencia, difiere de la obtenida en oscuridad en donde, la menor concentración de hidracina se obtiene con el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y la mayor se obtiene con el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

En el caso del amoníaco, la concentración obtenida aumenta en aproximadamente 10 veces para el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y casi al doble para el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. En el caso del electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ la concentración de amoníaco obtenida disminuye a la mitad.

Finalmente es importante mencionar que para los electrodo modificados con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ no se determinó urea como producto de reducción simultánea. El único electrodo con el que se detectó urea fue con el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

En vista de los resultados expuestos anteriormente y considerando los antecedentes expuestos de reducción de CO₂ y NO₂⁻ asistida con luz, se puede concluir que la combinación de luz y potencial en los estudios, genera un estado excitado que es capaz de generar transferencia de carga intramoleculares, favoreciendo las reacciones planteadas.

- En primer lugar, el cambio en la distribución de productos en comparación a los resultados obtenidos en la reducción por separado de CO₂ y NO₂⁻, bajo las mismas condiciones experimentales, evidencia un efecto sinérgico que existe entre ambas especies en solución, que ayuda a favorecer las reacciones de reducción en un sentido determinado.

- La irradiación de luz en el experimento genera un comportamiento distinto para cada electrodo. En forma particular, para el electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, la utilización de luz favorece la reducción de CO₂ para formar HCOOH y CO y la reducción de NO₂⁻ para formar N₂H₄ y NH₃ mostrando un

aumento en la concentración de NH₃ y una disminución en la concentración de N₂H₄ respecto a los resultados obtenidos en oscuridad. Así mismo, el electrodo modificado con ensambles [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presenta una tendencia similar. Al contrario de esto, el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ presenta CO como único producto de reducción de CO₂, y NH₂OH, NH₃ y N₂H₄ como producto de reducción de NO₂⁻. Este resultado es interesante debido a que en los estudios realizados para la reducción individual de NO₂ bajo irradiación de luz no presenta NH₂OH como producto de reducción, evidenciándose el efecto sinérgico entre CO₂ y NO₂⁻ que ya ha sido evidenciado. Como principal producto de reducción simultánea para este electrodo, fue posible determinar urea. Sin embargo, la concentración de urea obtenida fue menor que la obtenida en oscuridad.

La Figura 71 presenta el perfil voltamétrico de un electrodo modificado con ensambles [Mn(III)TRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ después de realizar los experimentos de electrólisis a potencial controlado bajo irradiación de luz.

Como se observa, el perfil voltamétrico después de la electrólisis a potencial controlado, no presenta un cambio en comparación al perfil del electrodo antes del experimento. Este resultado se repite tanto para el electrodo modificado con ensambles [Zn(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ y [Ni(II)TRP]⁴⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

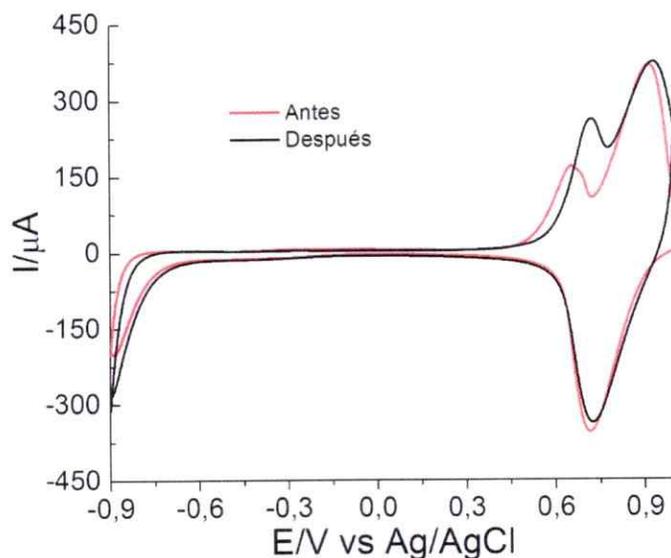


Figura 71. Perfil voltamétrico entre -0.9 y 1.0 V de un electrodo ITO modificado con 3 ensambles electrostáticos $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

Solución de $NaClO_4$ 0.1M, velocidad de barrido 100 mV/s. Línea roja: antes de electrólisis. Línea negra: después de electrólisis.

En cuanto a la carga del proceso $Ru^{III/II}$ no existe un decaimiento en la carga para el electrodo modificado con ensambles $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (Figura 71). En cuanto a los otros electrodos modificados, a continuación se detallan los valores de recubrimiento superficial aparente (τ_{ap}) calculado a partir de los valores de carga del proceso $Ru^{III/II}$ determinados para los electrodos modificados luego de los experimentos de electrólisis.

Tabla N° 31. Valores de recubrimiento superficial aparente de los electrodos modificados antes y después de electrólisis a potencial controlado con luz.

Ensamblajes	τ_{ap} inicial /mol cm ⁻²	τ_{ap} final /mol cm ⁻²	% pérdida de masa
[Mn(III)TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	3.4 x 10 ⁻¹⁰	3.35 x 10 ⁻¹⁰	1.47
[Zn(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	2.1 x 10 ⁻¹⁰	1.85 x 10 ⁻¹¹	11.9
[Ni(II)TRP] ⁴⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	2.4 x 10 ⁻¹⁰	2.1 x 10 ⁻¹⁰	12.5

Como se ha visto para todos los electrodos modificados, existe una disminución en los valores de recubrimiento superficial aparente luego de realizar los experimentos de electrólisis a potencial controlado. Sin embargo, es posible corroborar que durante todo el experimento, el electrodo se encuentra modificado.

6.5 Conclusiones preliminares

- 1) Todos los electrodos modificados presentaron actividad electrocatalítica en la reducción conjunta de CO₂ y NO₂⁻, además, para todos los electrodos modificados se alcanzaron mayores valores de corriente que en presencia de CO₂ y NO₂⁻ por separado.
- 2) Experimentos de electrólisis a potencial controlado mostraron que los principales productos obtenidos fueron: HCOOH y CH₃OH como productos de reducción de CO₂. N₂H₄, NH₃ y NH₂OH como productos de reducción de NO₂⁻ y UREA como producto de reducción simultáneo. Las cantidades de productos obtenidos superan a las obtenidas en los estudios de reducción de cada compuesto por separado.
- 3) La combinación de luz y potencial promueve un aumento en la concentración de productos obtenidos. Sin embargo, se promueve la reducción de ambos compuestos por separado y no se observa la producción de Urea. A pesar de esto, las concentraciones de los productos obtenidos, superan a los obtenidos en todos los estudios realizados en esta tesis doctoral.
- 4) Los resultados expuestos revelan la existencia de un efecto cooperativo entre CO₂ y NO₂⁻ que favorece la reducción de ambos.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Esta tesis doctoral planteó la obtención de ensamblajes electrostáticos tipo $[\text{MTRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ para formar recubrimientos electródicos estables, los cuales serían electrocatalíticos frente a la reducción de CO_2 y NO_2^- . Por otro lado, se propuso que la combinación de luz y potencial mejoraría la actividad electrocatalítica de estos electrodos. En función a esto, se puede afirmar, que fue posible generar electrodos modificados con ensamblajes electrostáticos $[\text{MTRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, los cuales presentan alta estabilidad en solución acuosa. Todos los sistemas generados, presentaron actividad electrocatalítica frente a la reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto, mostrando además que las condiciones más favorables para reducir estos contaminantes es cuando se realiza el estudio simultáneamente, en donde se pueden obtener productos de reducción conjunta con alto valor agregado, como urea. La combinación de luz y potencial mejora los resultados obtenidos, evidenciando posibles transferencias de carga dentro de la película, que pueden favorecer mecanismos de reducción e incluso producir cambios en estos, generando nuevos productos.

En función de lo anteriormente expuesto, se presentan los siguientes resultados:

- 1) Se obtuvieron 5 electrodos modificados con hasta 10 ensamblajes electrostáticos: $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}$, $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}$, y $[\text{Ni(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. El proceso de formación de los ensamblajes puede ser monitoreado por espectroscopía UV-Visible y voltametría cíclica.

- 2) Los electrodos modificados obtenidos son estables en solución acuosa, demostrando que no existe decaimiento en la carga del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ a medida que se realizan ciclos continuos de potencial.
- 3) La morfología de los ensambles electrostáticos, tiene directa relación con el metal central que se encuentra coordinado en la cavidad central de la porfirina. Esto además está relacionado con las interacciones que se establecen entre MTRP y $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Mediante espectroscopía Raman se determinó que existe una fuerte interacción entre Mn(III) y un oxígeno de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ lo que da pie para la formación de ensambles más gruesos y compactos.
- 4) Todos los electrodos modificados exhibieron propiedades electrocatalíticas para la reducción de CO_2 y NO_2^- por separado y en conjunto. Estudios de optimización de la respuesta electrocatalítica mostraron que utilizando electrodos modificados con 3 ensambles electrostáticos se obtiene la mejor respuesta electrocatalítica.
- 5) Para la reducción de CO_2 , estudios de electrólisis a potencial controlado muestran que los principales productos de reducción son HCOOH y CH_3OH .
- 6) Estudios de espectroelectroquímica IR en solución realizados en solvente orgánico, mostraron la formación de CO_3^{2-} u $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como producto de reducción de CO_2 utilizando MTRP. Además de esto, los espectros IR de $[\text{Mn}(\text{III})\text{TRP}]^{5+}$ y $[\text{Co}(\text{II})\text{TRP}]^{4+}$

presentan una banda asociada a la formación de CO libre como producto de reducción, $[\text{Co(II)TRP}]^{4+}$ muestra además 2 señales vibracionales asociadas a carbonilos metálicos.

7) Para la reducción de NO_2^- los estudios de electrólisis mostraron como productos de reducción NH_2OH , N_2H_4 y NH_3 .

8) Para la reducción de la mezcla se observó que para todos los electrodos modificados, la cantidad de productos obtenidos supera a las concentraciones obtenidas en las reducciones individuales. Este hecho evidencia un efecto sinérgico entre el CO_2 y el NO_2^- lo que favorece la reducción de ambos.

9) Todos los electrodos modificados mostraron estabilidad durante los experimentos de electrólisis a potencial controlado, en donde fue posible corroborar que los electrodos estuvieron modificados durante todo el experimento.

10) Los estudios de reducción de CO_2 asistida por luz, evidencian que realizando electrólisis a potencial controlado a un menor potencial y durante menor tiempo, existe un cambio en el mecanismo de reducción, siendo HCOH el principal producto de reducción.

11) Los estudios de reducción de NO_2^- asistida por luz, realizando electrólisis a potencial controlado a un menor potencial y durante menor tiempo, muestran los mismos

productos de reducción, sin embargo, la cantidad de productos obtenidos aumenta a más del doble.

12) Los estudios de reducción simultánea de CO_2 y NO_2^- asistida por luz, presenta una distribución de productos diferente a la obtenida en oscuridad. Sólo se determinó urea para el electrodo $[\text{Zn(II)TRP}]^{4+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, sin embargo, se determinó la presencia de CO y NH_3 para todos los electrodos modificados, sentando un precedente para futuros estudios de obtención de urea.

CAPÍTULO VIII

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- (1) Pingarrón, J. M.; Sánchez, P. *Química Electroanalítica*; Síntesis: Madrid, 1999; p. 382.
- (2) Crespilho, F.; Zucolotto, V. *Int. J. Electrochem. ...* **2006**, *1*, 194–214.
- (3) Bazzan, G.; Smith, W.; Francesconi, L. C.; Drain, C. M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 3244–9.
- (4) Izquierdo, a; Ono, S. S.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P.; Decher, G. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, *21*, 7558–67.
- (5) Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 592–598.
- (6) Araki, K.; Wagner, M.; Wrighton, M. *Langmuir* **1996**, *7463*, 5393–5398.
- (7) Calfumán, K.; Aguirre, M. J.; Villagra, D.; Yañez, C.; Arévalo, C.; Matsuhira, B.; Mendoza, L.; Isaacs, M. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, *14*, 1065–1072.
- (8) Calfumán, K.; Aguirre, M. J.; Cañete-Rosales, P.; Bollo, S.; Llusar, R.; Isaacs, M. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 8484–8491.
- (9) Toma, H. E.; Araki, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *196*, 307–329.
- (10) Anson, F. C.; Shi, C.; Amos, A.; Laboratories, N.; Chemistry, D. **1997**, *30*.
- (11) Araki, K.; Toma, H. E. *journal of coordination chemistry* **1993**, *30*, 9–17.
- (12) Mayer, I.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 263–271.
- (13) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. ; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *562*, 145–152.
- (14) Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Electroanalysis* **1998**, *10*, 467–471.
- (15) Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *397*, 205–210.

- (16) Winnischofer, H.; de Souza Lima, S.; Araki, K.; Toma, H. E. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *480*, 97–107.
- (17) Araki, K.; Toma, H. . *N4-Macrocyclic Metal Complexes: supramolecular porphyrins as electrocatalysts*; Bedioui, F.; Dodelet, J. P.; Zagal, J. H., Eds.; New York, 2006.
- (18) Dreyse, P.; Isaacs, M.; Calfumán, K.; Cáceres, C.; Aliaga, A.; Aguirre, M. J.; Villagra, D. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 5230–5237.
- (19) Winnischofer, H.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; Nogueira, A. F. *Photochemical & photobiological sciences* **2005**, *4*, 359–66.
- (20) Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. *Chemical Society reviews* **2007**, *36*, 105–21.
- (21) Shen, Y.; Liu, J.; Jiang, J.; Liu, B.; Dong, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 9744–9748.
- (22) Ingersoll, D.; Kulesza, P. J.; Faulkner, L. R. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141*, 140–147.
- (23) Xin, J.; Lindenmuth, T.; Shannon, C. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 8884–8890.
- (24) Ma, H.; Zhang, Z.; Pang, H.; Li, S.; Chen, Y.; Zhang, W. *Electrochimica Acta* **2012**, *69*, 379–383.
- (25) Qu, J.; Zou, X.; Liu, B.; Dong, S. *Analytica chimica acta* **2007**, *599*, 51–7.
- (26) Debiemme-Chouvy, C.; Cachet, H.; Deslouis, C. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 3622–3631.
- (27) Fernandes, D. M.; Ghica, M. E.; Cavaleiro, A. M. V.; Brett, C. M. a. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 7940–7945.
- (28) Wang, B.; Vyas, R.; Shaik, S. *Langmuir* **2007**, 11120–11126.
- (29) Martel, D.; Gross, M. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2006**, *11*, 421–429.
- (30) Shen, Y.; Liu, J.; Jiang, J.; Liu, B.; Dong, S. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1557–1563.
- (31) United Nations, Framework Convention on Climate Change www.Unfccc.int (accessed Jun 5, 2013).

- (32) *Unidos por el clima: guía de la convención sobre el cambio climático y el protocolo de Kyoto*; 2010.
- (33) Keen, F. R. *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon dioxide*; Sullivan, H. E.; Krist, K.; Guard, B. P., Eds.; Elsevier Ltd, 1993.
- (34) Furuya, N.; Koide, S. *Electrochimica acta* **1991**, *36*, 1309–1313.
- (35) Isaacs, M.; Canales, J. C.; Aguirre, M. J.; Estiu, G. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *339*, 224–232.
- (36) Riquelme, M. A.; Isaacs, M.; Lucero, M.; Trollund, E.; Aguirre, M. J. *journal of the chilean chemical society* **2003**, *48*, 89.
- (37) Ishida, H.; Tanaka, K. *Organometallics* **1987**, *6*, 181–186.
- (38) Ishida, H.; Terada, T.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Inorganic chemistry* **1990**, *29*, 905–911.
- (39) Tinnemans, A. *Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **1984**, *103*, 288–295.
- (40) Mochizuki, K.; Manaka, S.; Takeda, I.; Kondo, T. *Inorganic chemistry* **1996**, *35*, 5132–5136.
- (41) Grant, J.; Goswami, K.; Spreer, L. *Journal of the chemical Dalton transaction* **1987**, 2105–2109.
- (42) Flaisher, H.; Tenne, R.; Halmann, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *402*, 97–105.
- (43) Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. *Chemical Engineering Journal* **2006**, *116*, 227–231.
- (44) Kaneco, S.; Ueno, Y.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *148*, 57–62.
- (45) Wang, C.; Ma, X.-X.; Li, J.; Xu, L.; Zhang, F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *363-364*, 108–114.
- (46) Kumar, B.; Smieja, J.; Kubiak, C. *The Journal of Physical chemistry C* **2010**, *114*, 14220–14223.
- (47) Baird, C. *Química Ambiental*; REVERTÉ, 2001.

- (48) Lilia, A. *Curso básico de toxicología ambiental*; Limuza-Wiley, 2002.
- (49) Greenway, G. .; Haswell, S. .; Petsul, P. . *Analytica chimica acta* **1999**, *387*, 1–10.
- (50) Helaleh, M. I. H.; Korenaga, T. *Journal of chromatography b* **2000**, *744*, 433–437.
- (51) Mimica, D.; Zagal, J. H.; Bedioui, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *497*, 106–113.
- (52) Caro, C. A.; Bedioui, F.; Páez, M. A.; Cárdenas-Jiron, G. I.; Zagal, J. H. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, 332–339.
- (53) San Martín, C.; Dreyse, P.; García, C.; Calfumán, K.; Villagra, D.; Isaacs, M. *journal of the chilean chemical society* **2007**, *52*, 1305–1308.
- (54) Kozub, B. R.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *143*, 539–546.
- (55) Chen, S.-M.; Su, Y. O. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *280*, 189–194.
- (56) Cheng, S.-H.; Su, Y. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5847–5854.
- (57) Rosca, V.; Duca, M.; de Groot, M. T.; Koper, M. T. M. *Chemical reviews* **2009**, *109*, 2209–44.
- (58) Shibata, M.; Furuya, N. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3953–3958.
- (59) Shibata, M.; Furuya, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *507*, 177–184.
- (60) Shibata, M.; Yoshida, K.; Furuya, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *67–72*.
- (61) Shibata, M.; Yoshida, K.; Furuya, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *8*, 6–8.
- (62) Sullivan, S. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. . *Inorganic chemistry* **1978**, *17*, 3334–3341.
- (63) Araki, K.; Toma, H. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, *83*, 245–250.

- (64) Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *590*, 111–119.
- (65) Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 554–559.
- (66) Sende, J. R.; Arana, C.; Hernández, L.; Potts, K. T.; Kesevarz-K, M.; Abruña, H. D. *Inorganic chemistry* **1995**, *34*, 3339–3348.
- (67) Paul, P.; Tyagi, B.; Bilakhiya, A. K.; Bhadbhade, M. M. *Inorganic chemistry* **1998**, *37*, 5733–5742.
- (68) Afkhami, A.; Madrakian, T.; Maleki, A. *Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry* **2006**, *22*, 329–31.
- (69) Caldiz, D. O.; Lanfranconi, L.; Fernández, L. V.; Nasetta, M. *Revista Latinoamericana de la Papa* **1999**, *11*, 164.
- (70) Eaton, A. D.; Chesceri, L. S.; Rice, E. W.; Greenberg, A. E. *Standar methods for the examination of water and wastewater*; 21st ed.; American Public Health Association, 2005.
- (71) Treadwell, F. P.; Hall, W. T. *Química Analítica Tomo I: Análisis Cualitativo*; Marín, M., Ed.; Barcelona, 1948; p. 336.
- (72) Lin, Y.; Chen, C.; Lin, S.; Lee, C.; Kuo, H. *Biotechnology Letters* **2000**, 1077–1079.
- (73) FRANZ, R.; APPLGATH, F. *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, 3–4.
- (74) Fawcett, J.; Scott, J. *Journal of Clinical Pathology* **1960**, 156–159.
- (75) Salsman, J. C.; Kubiak, C. P. In *Spectroelectrochemistry*; Kaim, W.; Klein, A., Eds.; RSC Publishing: Cambridge, 2008; pp. 123–143.
- (76) Araki, K.; Dovidauskas, S.; Winnischofer, H.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *498*, 152–160.
- (77) Dinelli, L. R.; Von Poelhsitz, G.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Galembeck, S. E.; Batista, A. a *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 4692–700.
- (78) Kon, H.; Tsuge, K.; Imamura, T.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 25–30.

- (79) Liu, X.; Liu, J.; Jin, K.; Yang, X.; Peng, Q.; Sun, L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5655–5662.
- (80) Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, *48*, 885–888.
- (81) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chemical reviews* **1998**, *98*, 219–238.
- (82) Zuo, G.; Liu, X.; Yang, J.; Li, X.; Lu, X. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *605*, 81–88.
- (83) Drain, C.; Nifiatis, F. *Angewandte Chemie Int. Ed.* **1998**, 2344–2347.
- (84) Drain, C.; Lehn, J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 2313–2315.
- (85) Milic, T.; Garno, J. C.; Batteas, J. D.; Smeureanu, G.; Drain, C. M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, *20*, 3974–83.
- (86) Jiang, L.; Lu, F.; Li, H.; Chang, Q.; Li, Y.; Liu, H.; Wang, S.; Song, Y.; Cui, G.; Wang, N.; He, X.; Zhu, D. *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 6311–5.
- (87) Splan, K. E.; Hupp, J. T. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, *20*, 10560–6.
- (88) Eisfeld, a.; Briggs, J. S. *Chemical Physics* **2006**, *324*, 376–384.
- (89) Maiti, N. *The Journal of Physical chemistry B* **1998**, *5647*, 1528–1538.
- (90) Verma, S.; Ghosh, A.; Das, A.; Ghosh, H. N. *The journal of physical chemistry. B* **2010**, *114*, 8327–34.
- (91) Bard, A. J.; Faulkner, L. L. *ELECTROCHEMICAL METHODS. Fundamentals and Applications*; Harris, D.; Aiello, E., Eds.; Second.; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001.
- (92) Morris, L. K.; Abu, E. a.; Bowman, C.; Estridge, C. E.; Andria, S. E.; Seliskar, C. J.; Heineman, W. R. *Electroanalysis* **2011**, *23*, 939–946.
- (93) JU, H.; GONG, Y.; ZHU, H. *Analytical sciences* **2001**, *17*, 59–63.
- (94) Ivanov, V.; Alieva, A. *Russian journal of electrochemistry* **2000**, *36*, 852–860.

- (95) Kano, K.; Fukuda, K.; Wakami, H.; Nishiyabu, R.; Pasternack, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7494–7502.
- (96) Dutta, P.; Rai, R.; Pandey, S. *The journal of physical chemistry. B* **2011**, *115*, 3578–87.
- (97) Rocha, J. da; Demets, G.; Bertotti, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *526*, 69–76.
- (98) Drain, C.; Goldberg, I.; Sylvain, I.; Falber, A. *Top Curr Chem. Functional Molecular ...* **2005**, 55–88.
- (99) You, C.; Dobrawa, R. *Top Curr Chem. Supramolecular Dye* **2005**, 39–82.
- (100) Drain, C.; Bazzan, G.; Milic, T. *Israel journal of Chemistry* **2005**, *45*, 255–269.
- (101) Drain, C. M.; Varotto, A.; Radivojevic, I. *Chemical reviews* **2009**, *109*, 1630–58.
- (102) Ball, V.; Bernsmann, F.; Werner, S.; Voegel, J.-C.; Piedra-Garza, L. F.; Kortz, U. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 5115–5124.
- (103) Jiang, K.; Zhang, H.; Shannon, C.; Zhan, W. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 3584–9.
- (104) Ma, H.; Dong, T.; Wang, G.; Zhang, W.; Wang, F.; Wang, X. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 2475–2480.
- (105) Jiang, L.; Chang, Q.; Ouyang, Q.; Liu, H.; Wang, Y.; Zhang, X.; Song, Y.; Li, Y. *Chemical Physics* **2006**, *324*, 556–562.
- (106) Seery, M. K.; Guerin, L.; Forster, R. J.; Gicquel, E.; Hultgren, V.; Bond, A. M.; Wedd, A. G.; Keyes, T. E. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 7399–7405.
- (107) Stergiopoulos, T.; Bernard, M.-C.; Hugot-Le Goff, A.; Falaras, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1407–1420.
- (108) Rywkin, S.; Hosten, C.; Lombardi, J.; Birke, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 5869–5880.
- (109) Araki, K.; Santos, P. *Spectroscopy Letters* **1995**, *28*, 119–126.
- (110) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Ed.; New York, 1997; p. 400.

- (111) Julien, C. *Solid State Ionics* **2003**, *159*, 345–356.
- (112) Li, Z.; Lu, T.; He, T.; Liu, F.; Chen, D. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2009**, *22*, 346–352.
- (113) Kumar, S. S.; Narayanan, S. S. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 1427–1433.
- (114) Pakapongpan, S.; Palangsuntikul, R.; Surareungchai, W. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6831–6836.
- (115) Laviron, E. *J. Electroanal chem and interfacial electrochem* **1979**, *101*, 19–28.
- (116) Yang, M.; Zhang, Q.; Wu, P.; Ye, H.; Liu, X. *Polymer* **2005**, *46*, 6266–6273.
- (117) Garcia, J. R.; Peres, L. O.; Fernandes, M. R.; Gruber, J.; Nart, F. C. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2004**, *8*, 122–126.
- (118) Crespilho, F.; Zucolotto, V. *international Journal of Electrochemical Science* **2006**, *1*, 151–159.
- (119) Ambily, S.; Menon, C. *Materials Letters* **1998**, *34*, 124–127.
- (120) Varghese, S.; Iype, M.; Mathew, E.; Menon, C. *Materials Letters* **2002**, *56*, 1078–1083.
- (121) Heibig, M.; Horhoid, H. *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 1607–1618.
- (122) Alvarado, S.; Seidler, P.; Lidzey, D.; Bradley, D. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 1082–1085.
- (123) Sun, Q.; Wang, H.; Yang, C.; Li, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 800–806.
- (124) Chaplin, R.; Wragg, A. *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, 1107–1123.
- (125) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 2423–36.
- (126) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, a. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *594*, 1–19.
- (127) Jitaru, M.; Lowy, D.; Toma, M. *Journal of applied electrochemistry* **1997**, *27*, 875–889.

- (128) Hinogami, R.; Nakamura, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *5647*, 974–980.
- (129) Trese, K. W. ; Sullivan, B. P.; Krist, K.; Guard, H. E., Eds.; Elsevier B.V.: Amsterdam, 1996.
- (130) Cook, R.; MacDuff, R.; Sammells, A. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *37*, 3309–3310.
- (131) Furuya, N.; Yamazaki, T.; Shibata, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *431*, 39–41.
- (132) Hara, K.; Sakata, T. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 539–545.
- (133) Mahmood, M.; Mashed, D.; Harty, C. *Journal of applied electrochemistry* **1987**, *17*, 1159–1170.
- (134) Sánchez-Sánchez, C. M.; Montiel, V.; Tryk, D. a.; Aldaz, a.; Fujishima, a. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1917–1927.
- (135) Costamagna, J.; Ferraudi, G. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *148*, 221–248.
- (136) Portenkirchner, E.; Oppelt, K.; Ulbricht, C.; Egbe, D. a. M.; Neugebauer, H.; Knör, G.; Sariciftci, N. S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *716*, 19–25.
- (137) Schrebler, R.; Cury, P.; Sua, C.; Mun, E.; Co, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *533*, 167–175.
- (138) Chardon-Noblat, S.; Costa, P. Da *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *529*, 135–144.
- (139) Cecchet, F.; Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Paolucci, F. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 3871–3874.
- (140) Isaacs, M.; Armijo, F.; Ramírez, G.; Trollund, E.; Biaggio, S. R.; Costamagna, J.; Aguirre, M. J.; Inglis, J. L.; MacLean, B. J.; Pryce, M. T.; Vos, J. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *229*, 249–257.
- (141) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. *Fundamentos de Química Analítica*; octava edi.; Thomson, 2005.

- (142) Summers, D.; Frese, K. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135*, 264–265.
- (143) Moral, C.; Cabrera, C. R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *513*, 45–51.
- (144) Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R.; Suzuki, S. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5022–5023.
- (145) *Electrochemical and Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide*; Sullivan, B. P.; Krist, S. K.; Ward, H. E., Eds.; Elsevier Ltd: Amsterdam, 1993.
- (146) Podlovchenko, B. I.; Kolyadko, E. a.; Lu, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *373*, 185–187.
- (147) Nüesch, F.; Rothberg, L. J.; Forsythe, E. W.; Le, Q. T.; Gao, Y. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 880.
- (148) Xu, G.; Iwasaki, Y.; Niwa, O. *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 1120–1121.
- (149) Ikeue, K.; Nozaki, S.; Ogawa, M.; Anpo, M. *Catalysis letters* **2002**, *80*, 111–114.
- (150) Hara, K.; Kudo, A.; Sakata, T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *391*, 141–147.
- (151) Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, *60*, 2517–2522.
- (152) Cole, E. B.; Lakkaraju, P. S.; Rampulla, D. M.; Morris, A.; Abelev, E.; Bocarsly, A. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 11539–11551.
- (153) Bocarsly, A.; Gibson, Q. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1684–1692.
- (154) Windle, C. D.; Perutz, R. N. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 2562–2570.
- (155) Vargas, J.; Ferraudi, G.; Canale, J.; Costamagna, J. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *226*, 151–157.
- (156) Costamagna, J.; Canales, J. *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 1045–1052.
- (157) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley-Interscience, Ed.; New York, 1997.

- (158) Smieja, J. M.; Kubiak, C. P. *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 9283–9.
- (159) Simón-Manso, E.; Kubiak, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 96–102.
- (160) Cheng, S.; Blaine, C.; Hill, M.; Mann, K. *Inorganic Chemistry* **1996**, *2*, 7704–7708.
- (161) Tanaka, K.; Kushi, Y.; Tsuge, K. *Inorganic chemistry* **1998**, *2*, 120–126.
- (162) Braida, W.; Ong, S. *Water, air, and soil pollution* **2000**, *118*, 13–26.
- (163) Hayon, J.; Raveh, a.; Bettelheim, a. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *359*, 209–221.
- (164) Barley, M. H.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 5876–85.
- (165) Barley, M.; Rhodes, M.; Meyer, T. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 1746–1750.
- (166) Rhodes, M.; Meyer, T. *Inorganic Chemistry* **1988**, *02*, 4112–4114.
- (167) Younathan, J.; Wood, K.; Meyer, T. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3280–3285.
- (168) Heinecke, J. L.; Yi, J.; Pereira, J. C. M.; Richter-Addo, G. B.; Ford, P. C. *Journal of inorganic biochemistry* **2012**, *107*, 47–53.
- (169) Franke, A.; Roncaroli, F.; van Eldik, R. *European journal of inorganic chemistry* **2007**, 773–798.
- (170) Martirosyan, G. G.; Azizyan, A. S.; Kurtikyan, T. S.; Ford, P. C. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, 1488–9.
- (171) Suslick, K. S.; Watson, R. a. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 912–919.
- (172) Kashevskii, A.; Safronov, A.; Ikeda, O. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *510*, 86–95.
- (173) Kurtikyan, T. S.; Ford, P. C. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 1486–1496.
- (174) Pang, D.; Wang, Z. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *358*, 235–246.
- (175) Zhang, J.; Zhao, F.; Kaneko, M. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (JPP)* **2000**, *80*, 65–80.

- (176) Zhang, J.; Abe, T.; Kaneko, M. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (JPP)* **1998**, *02*, 93–99.
- (177) Toth, J.; Anson, F. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 2444–2451.
- (178) Dong, S.; Xi, X.; Tian, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *385*, 227–233.
- (179) Mack, J.; Bolton, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *128*, 26–38.

CAPÍTULO IX

ANEXOS

ANEXO 1

9.1 CAPÍTULO III- OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ENSAMBLES ELECTROSTÁTICOS

Tabla N° 32. Resultados del análisis elemental realizado para $[Zn(II)TRP]^{4+}$ y



$[Zn(II)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4] (PF_6)_4 \times 11 H_2O / [Zn(II)TRP]^{4+}$											
% Teórico				% Experimental				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
44.3	10.3	3.4	4.3	43.3	10.3	4.1	4.2	2.3	0	20.5	2.3
$[Ni(II)TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4] (PF_6)_4 \times 11 H_2O / [Ni(II)TRP]^{4+}$											
% Teórico				% Experimental				% de error			
C	N	H	C/N	C	N	H	C/N	C	N	H	C/N
44.6	10.4	3.34	4.3	43.3	10.3	3.9	4.2	2.2	1.0	16	2.3

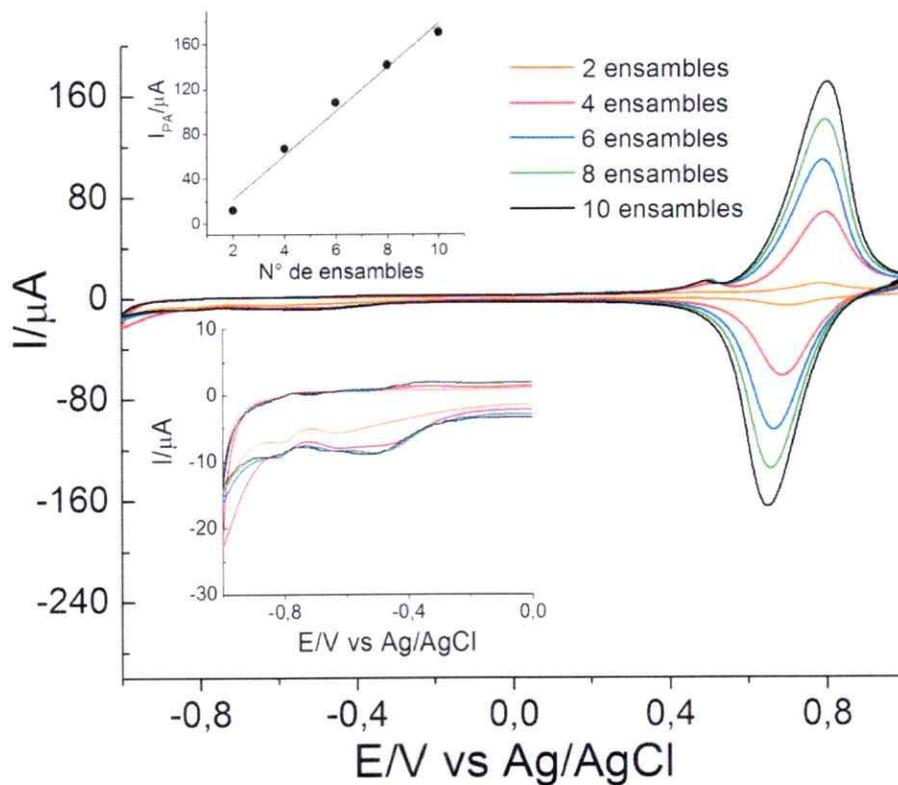
9.2 CAPÍTULO IV- REDUCCIÓN DE CO₂


Figura N° 72. Perfil voltamétrico de un electrodo de carbón vítreo modificado con 2, 4,

6, 8 y 10 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Inserto: arriba \rightarrow relación entre I_{pa} del proceso $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ y el número de ensambles electrostáticos., abajo \rightarrow zoom desde 0 a -1.0V. Solución NaClO_4 0.1M, velocidad de barrido 100mV/s.

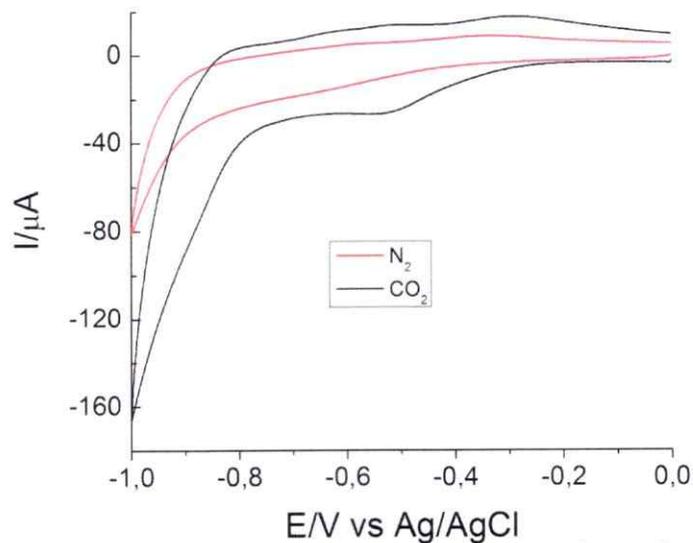


Figura N° 73. Perfil voltamétrico entre 0 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado con 3 ensamblajes electrostáticos $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ en presencia y ausencia de CO_2 .

9.3 CAPÍTULO VII- REDUCCIÓN DE NO_2^-

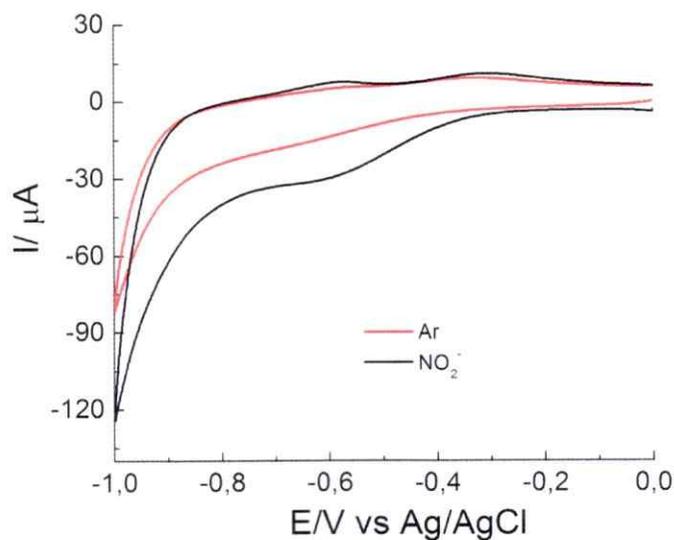


Figura N° 74. Perfil voltamétrico entre 0 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado con 3 ensamblajes electrostáticos $[Mn(III)TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ en presencia y ausencia de NO_2^- .

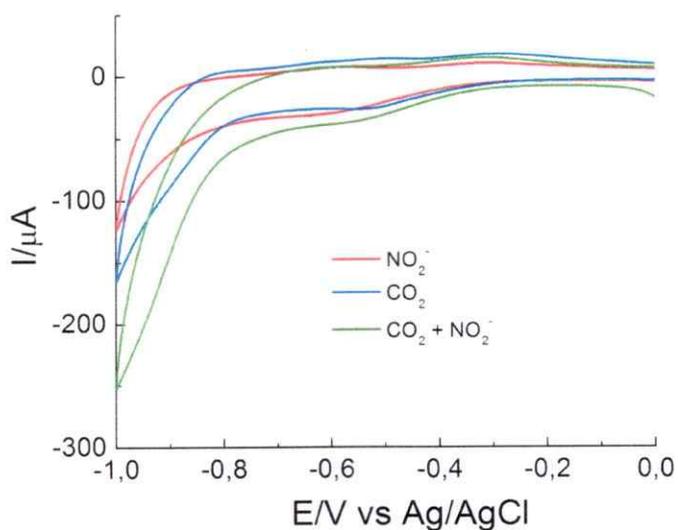
9.4 CAPÍTULO VIII- REDUCCIÓN SIMULTÁNEA DE CO_2 Y NO_2^- 

Figura N° 75. Perfil voltamétrico entre 0 y -1.0 V de un electrodo de carbón vítreo modificado con 3 ensambles electrostáticos $[\text{Mn(III)TRP}]^{5+}/[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en presencia de CO_2 y NO_2^- .

Solución de NaClO_4 0.1M velocidad de barrido 100 mV/s. Línea roja: NO_2^- 1mM, línea azul: CO_2 32.9 mM, línea verde: CO_2 32.9 mM + NO_2^- 1 mM.

Tabla N° 33. Resultados luego de 6 horas de electrólisis a potencial controlado a -0.8 V.

Ensamble	[HCOOH] /mM	TOF /s ⁻¹	[HCOH] /mM	TOF /s ⁻¹	[CO] /mM	TOF /s ⁻¹	[CH ₃ OH] /mM	TOF /s ⁻¹
ITO	0.23 ± 0.02	/	/	/	/	/	/	/
[MnTRP]/[POM]	0.25 ± 0.02	0.82	/	/	/	/	0.050 ± 0.001	0.170
[ZnTRP]/[POM]	0.100 ± 0.008	0.21	/	/	/	/	0.070 ± 0.002	0.150
[POM]/[ZnTRP]	0.39 ± 0.03	0.85	/	/	/	/	0.022 ± 0.005	0.048
[NiTRP]/[POM]	0.090 ± 0.007	0.21	/	/	/	/	/	/
Ensamble	[NH ₂ OH] /Mm	TOF /s ⁻¹	[N ₂ H ₄] /mM	TOF /s ⁻¹	[NH ₃] /mM	TOF /s ⁻¹	[CO(NH ₂) ₂] /mM	TOF /s ⁻¹
ITO	1.80 ± 0.17	/	1.10 ± 0.04	/	0.40 ± 0.01	/	/	/
[MnTRP]/[POM]	1.80 ± 0.17	6.1	9.10 ± 0.36	30.5	0.140 ± 0.005	0.5	0.46 ± 0.01	1.6
[ZnTRP]/[POM]	1.60 ± 0.15	3.4	8.80 ± 0.35	18.8	0.930 ± 0.003	2.0	0.43 ± 0.01	0.9
[POM]/[ZnTRP]	1.70 ± 0.16	3.7	13.00 ± 0.52	28.4	1.10 ± 0.04	2.3	0.0260 ± 0.0007	0.06
[NiTRP]/[POM]	1.20 ± 0.11	2.8	7.40 ± 0.29	17.5	0.54 ± 0.02	1.3	0.320 ± 0.009	0.75

Tabla N° 34. Resultados luego de 3 horas de electrólisis a potencial controlado a $-0.65V$ bajo irradiación de luz a 440 nm .

Ensamble	[HCOOH] /mM	TOF /s ⁻¹	[HCOH] /mM	TOF /s ⁻¹	[CO] /mM	TOF /s ⁻¹	[CH ₃ OH] /mM	TOF /s ⁻¹
ITO	0.31 ± 0.023	/	/	/	/	/	/	/
[MnTRP]/[POM]	0.37 ± 0.028	3.5	/	/	0.082 ± 0.0041	0.45	/	/
[ZnTRP]/[POM]	/	/	/	/	0.058 ± 0.0029	0.20	/	/
[NiTRP]/[POM]	0.43 ± 0.033	2.9	/	/	0.023 ± 0.0012	0.089	/	/
Ensamble	[NH ₂ OH] /mM	TOF /s ⁻¹	[N ₂ H ₄] /mM	TOF /s ⁻¹	[NH ₃] /mM	TOF /s ⁻¹	[CO(NH ₂) ₂] /mM	TOF /s ⁻¹
ITO	/	/	0.57 ± 0.028	/	0.61 ± 0.021	/	/	/
[MnTRP]/[POM]	/	/	8.7 ± 0.35	82	1.4 ± 0.047	13.5	/	/
[ZnTRP]/[POM]	2.3 ± 0.21	14	1.2 ± 0.048	7.3	0.57 ± 0.019	3.4	0.012 ± 0.00032	0.072
[NiTRP]/[POM]	/	/	4.2 ± 0.17	28	0.98 ± 0.033	6.5	/	/

ANEXO 2

TRABAJOS A CONGRESOS NACIONALES

1) M. García, C. García, M. Isaacs. “Estudios Fotoelectroquímico de reducción de CO₂ utilizando electrodos modificados layer-by-layer [M-TRP]ⁿ⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻”.

IV Simposio Chileno de Electroquímica, Noviembre, 2012.

<http://www.schq.cl/index.php/component/content/article/26-noticias-home/67-iv-simposio-chileno-deelectroquimica.html>

2) M. García, C. García, M. Isaacs. “Reducción de CO₂ utilizando [M-TRP]ⁿ⁺: Estudio de los intermediarios de reacción mediante espectroelectroquímica IR”.

XIV Encuentro de química inorgánica, Noviembre, 2012.

<http://www.dqi.cl/encuentro.html>

3) **M. García**, C. Díaz, M. Isaacs “Electrodos modificados por ensambles electrostáticos y su utilización en la Electroreducción de CO₂ y NO₂”.

XXIX Jornadas Chilenas de Química. Noviembre, 2011.

<http://www.schq.cl/index.php/component/content/article/6-noticias/19-xxix-jornadas-de-quimica.html>

4) M. García, C. García, K. Calfumán, C. Cáceres, P. Dreyse, C. Díaz, M. Isaacs. “Estudio Fotoelectroquímicos de reducción de CO₂ utilizando electrodos modificados con ensambles electrostáticos [MnTRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻”

V Coloquio de macromoléculas, Diciembre, 2010.

TRABAJOS A CONGRESOS INTERNACIONALES

1) M. Isaacs, M. García, M. Ohlbaum, P. Dreyse. "Influence of the Counter Anion in "Layer-by-Layer" Tetraruthenated Porphyrins Modified-Electrodes on the Electro and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide".

64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Septiembre, 2013.

<http://annual64.ise-online.org/>

2) M. Isaacs, **M. García**, C. García, P. Dreyse, K. Calfumán y M. J. Aguirre. "Electrochemical reduction of CO₂ onto modified electrodes with tetrapyrrolyl porphyrins covalently bonded to [Ru(bipy)₂Cl]⁺".

40 International Conference of Coordination Chemistry, Septiembre, 2012.

<http://iccc40.com/>

3) K. Calfumán, C. García, **M. García**, P. Dreyse, M. J. Aguirre, M. Isaacs, "Reducción electroquímica de CO₂ sobre electrodos modificados con tetra-piridil porfirinas enlazadas covalentemente a grupos [Ru(bipy)₂Cl]⁺".

XX Congreso de la sociedad iberoamericana de electroquímica, marzo, 2012.

<http://sibae2012.epublico.com.br/inscricaoInt.asp>

4) **M. García**, C. García, K. Calfumán, C. Cáceres, P. Dreyse y M. Isaacs. "Modified electrodes with layer by layer assembly of [MnTRP]⁵⁺/[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻: Studies of their electrocatalytic effects"

13th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes. Noviembre,

2009, <http://mmc13chile.awardspace.com/Welcome.htm>

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

- 1) M. García, K. Carfumán, C. Díaz, C. Garrido, I. Osorio-Román, M. J. Aguirre, M. Isaacs. "Multimetallic porphyrins/polyoxotungstate modified electrodes by layer-by-layer method: Electrochemical, spectroscopic and morphological characterization", *Electrochimica Acta*, 2012, 80, 390-398.
- 2) M. García, M. J. Aguirre, G. Canzi, C. P. Kubiak M. Ohlbaum, Mauricio Isaacs "Electro and Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on multimetallic Porphyrins/ Polyoxotungstate modified electrodes" *Electrochimica Acta*, manuscrito aceptado.