

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Catálisis para el almacenamiento y generación de hidrógeno.



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
072018-065017
072017-062021
2020-2023



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Alberto Garcia Baldovi

Dirigida por:
Prof. Hermenegildo Garcia Gómez.

Valencia, Julio 2024



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2025

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

D. HERMENEGILDO GARCÍA GÓMEZ, Profesor catedrático de la Universitat Politècnica de València.

CERTIFICA, que la presente tesis doctoral, titulada “Catálisis para la generación y almacenamiento de hidrógeno”, ha sido desarrollada por ALBERTO GARCIA BALDOVI, en el marco del programa de doctorado en Química de la Universitat Politècnica de València, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Fdo: Prof. Hermenegildo García Gómez

Los cosas bonitas en la vida, aunque tarde, siempre vale la pena hacerlas.

Agradecimientos.

La tesis va dedicada a todos los que creyeron y vieron en mi algo especial y también para los que no lo hicieron, ya que no importa como favorable o desfavorable sea la situación por la que haya pasado lo importante es vivir y luchar por lo que a uno le gusta, sin ello la vida no tiene sentido.

En este punto puedo decir que mi etapa académica termina aquí, Con esta tesis doy por finalizada mi época de estudiante, aunque nunca deje de aprender.

Agradecer a tanta gente que he tenido la suerte de conocer a lo largo de mi tesis, una larga lista de grandes científicos y personas que me han ayudado a aprender y mejorar en el transcurso de estos años, la cual es interminable e imposible de realizar sin olvidar a nadie

Compañeros de otros grupos, técnicos, una larga lista de gente que hace el ITQ un lugar único y muy especial, donde la ciencia pasa a un primer plano haciéndote crecer como persona y científico.

Los agradecimientos más especiales van dirigidos a mi grupo de Investigación, un gran equipo que me ha ayudado a andar este largo camino y sin ellos mi tesis no podía haber sido posible.

Las jefas de laboratorio Esther y Amparo, que con su dedicación y esfuerzo ayudan y nos empujan en nuestro día a día. Unas madrinas para mí que a día de hoy todavía me cuidan como el primer día.

Agradecer a Abde quien desde que entré aquí me guio y me enseñó a trabajar en el laboratorio, a quien le debo gran parte de la tesis y a quien todavía le debo una paella y un café, Un ejemplo para todos tanto como científico destacado como a nivel humano, un buen amigo que agradezco haber conocido.

A todos los ya doctores que han pasado por el equipo, recibiendo sus conocimientos y su experiencia. Recordando con especial cariño al Dr Yong Peng, la Dra Lu Peng grandes científicos y que han sido un apoyo incondicional dentro y fuera de los laboratorios. Todos las cabezas pensantes que nos dirigen, Ana Sergio, Mercedes, Pedro, Moorty, Josep sin quienes iríamos perdidos.

Dentro del laboratorio, en concreto del laboratorio de Fotoquímica de Materiales se encuentran las personas con las que más vivencias y historias comparto, personas que casi se pueden considerar herman@s o herman@s de laboratorio más bien. Vivencias que recordaremos con mucho cariño todos juntos dentro de muchos años cuando echemos la vista atrás.

Jiajun Hu, un entrañable compañero con el que me llevo una gran amistad y un sinfín de conversaciones tanto científicas como personales. Horatiu, una gran persona y científico brillante, con el quien empecé la tesis y he compartido gran parte de mi tiempo en la dentro y fuera del ITQ, vivencias que forman parte ya de las historia de mi tesis. Aisha, un amiga y científica ejemplar, trabajadora y amable, una persona que siempre está ahí cuando la necesitas. Elena una amiga y compañera donde las haya, con quien me he reído y divertido.

Por último y no menos importante Rubén, María y Andrés, quienes los nombro juntos porque es difícil pensar en ellos por separado porque siempre suelen ir juntos, como tres hermanos. Cada uno con su toque especial que los hace únicos. Probablemente con quienes más momentos he compartido, risas, enfados, pero sobre todo momentos bonitos, han demostrados estar ahí cuando verdaderamente los he necesitado.

No me gustaría olvidarme de otras apariciones estelares por el laboratorio como Xinagze, Huriu, Juanan, Elena, Maikel, Antón, Xemi, Zaher, Pablo, Andrea, Celia, Juanjo, Joana Lopes, Jonas, Dawid, Manuel, Alejandra, Ana, Sebas gente con las que he

compartido mucho tiempo y que probablemente su ayuda ha sido clave, con las que me llevo mucho cariño, sintiendo no dedicaros muchas palabras, pero sino esta sección se me haría más larga que algún capítulo de la tesis.

Ya solo me queda mi familia, desde mis amigos más cercanos, con las que tengo la suerte de haber coincidido en el tiempo y con quienes, aunque no entiendan muy bien lo que hago, me han apoyado a su manera incondicionalmente.

María, mi compañera de vida con la que tengo la suerte de compartir la mayor parte de mi tiempo y con la que espero seguir haciendo durante mucho tiempo.

Mi tíos y primos, los que siento su cariño allá donde esté y que se que me apoyan porque siempre me lo han demostrados.

Mis Hermanos Herme, María y Nicolás referentes para mí en todos los sentidos a los que admiro y quiero y quienes no paran de mostrarme que me apoyan y me quieren. Son probablemente junto a mis padres lo más valioso que he tenido la suerte de tener.

Mi Padre, Herme, la figura más importante en mi vida, con quien me fijo cada día para poder llegar a ser la persona y el científico que me gustaría llegar a ser, a quine le proceso admiración y cariño profundo y quien me ha demostrado su apoyo y cariño siempre.

Mi madre, Vicenta, probablemente la persona más importante de mi vida, quien mayor tiempo ha estado conmigo y quien me ha sostenido en los mejores y en los peores momentos, una persona por la que siento una gran admiración por luchadora, resiliente y buena madre. Una persona a la que me gustaría aspirar a ser pero me parece imposible.

Por último, quiero agradecer a mis abuelos que aunque ya no estén aquí y los hecho de menos, todavía noto su apoyo y su cariño que me han hecho ser la persona que soy a día de hoy.

A todos vosotros os agradezco y os dedico este pedazo de mi trabajo y de mi vida.

Lista de abreviaturas

Lista de abreviaturas.

@(N)G	Carbón grafitico dopado con Nitrógeno.
°C	Grados Celsius
λ	Longitud de onda
Å	Amstrongs
BET.	Valores de área específica.
CL	Agregados, Clusters.
COP28-	Congreso por el clima
CPN-	Carbono, fósforo y nitrógeno.
DBT	-Bencil Tolueno
ΔH-	Entalpía
DFT	Cálculos teóricos de densidades funcionales.
DRX-	Difracción de rayos X.
E-	Electrones.
EC	Etil Carbazol
EC-H12	Perhidro etil carbazol
ED	Análisis por dispersión de energía.
Eq-	Ecuaciones
etc-	Etcétera
FA	Ácido fórmico
FTIR-	Espectros de Infrarrojo por transformada de Fourier
g-	Gramos
g-	Gas
GTon	Giga Tonelada

HAADF-STEM Transmisión por barrido en campo oscuro con alto ángulo anular (HAADF-STEM, de sus siglas en inglés)

HR-TEM Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

HOMO Orbital molecular ocupado de alta energía

h Hora

ICP-OES Espectroscopía de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo

IBUs Unidades inorgánicas de construcción, inorganic bulding units

J Julio

K -Kelvin

Kcal- Kilocalorías

Kg -Kilogramos

Kj- Kilojulios

L- Litros

LOHC- Líquidos orgánicos portadores de hidrógeno

LUMO Orbital no ocupado de baja energía.

mA Milimolar

mL Mililitro

mg Miligramo

m³- Metro cúbico

mdip Metileno diisofalato

M Molar

MIP-177-AT MIP-177- TRATAMIENTO ÁCIDO

MIP-177-LT- MIP-177 BAJA TEMPERATURA

MPA- M correspondiendo a melanina, PA a ácido fosfórico

MWh Mega watio hora

MOF-	Estructura metal orgánica.
MPa-	Mega Pascales
MP	Mili Pascal
Nm	Nanómetro
NMR	Resonancia magnética nuclear.
NP	Nanopartícula
ns	Nanosegundo
ppm	Partes por millón.
RMN-H1	Resonancia magnética de protón.
rpm	Revoluciones por minuto
RWGS	Reverse water gas shift, reacción de desplazamiento del gas de agua
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TCD	Detector de conductividad térmica
TGA	Termogravimetría.
TOF	Valor de frecuencia por centro catalítico.
TON	Turnover number
TS	Energía de las barreras de los estados de transición
TPR.	Reducción con temperatura programada.
TW	Teravatios
u.a.	Unidades arbitrarias
UPS	Espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta
UV	Ultravioleta
UV-	Vis Ultravioleta-Visible
V	Voltio

W

Vatio

W/m²

Vatios por metro cuadrado

XPS Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

INDICE

CAPITULO 1	1
1.1 Cambio en el modelo de energía.....	3
1.3 El hidrógeno como vector de energía.	12
1.4 Almacenamiento de hidrógeno en compuestos químicos...20	
1.5. Consideraciones generales.	32
1.6 Referencias	34
CAPITULO 2	41
2.1 Objetivos.....	43
CAPÍTULO 3	47
3.1. Introducción.....	49
3.2 Resultados y discusión.....	52
3.2.1. Caracterización de los precursores supramoleculares formados en las mezclas de melamina-ácido fosfórico. (MPA).	52
3.2.2. Caracterización de los materiales carbono fosforo nitrógeno (CPN _x , donde x es la relación molar inicial M:PA)..55	
3.2.3 Medidas de adsorción.....	58
3.2.4 Estabilidad térmica de las muestras CPN.	60
3.2.5. Otras propiedades estructurales y morfológicas del material CPN ₁	61
3.2.6 Uso de los materiales CPN _x como soportes en catálisis heterogénea.....	65
3.2.7. Actividad catalítica de la muestra CuFe/CPN ₁	68
3.3 Conclusiones.....	72
3.4 Referencias.	74

CAPITULO 4	79
4.1 Introducción.....	81
4.2 Resultados y discusión.....	86
4.2.1 Preparación de muestras.....	86
4.2.2 Actividad catalítica.....	97
4.2.3 Cálculos teóricos.....	107
4.2.3.1 Mecanismo a través de formiato.....	116
4.2.3.2. Ruta RWGS + CO + Hidro.....	118
4.3 Conclusiones.....	121
4.4. Referencias.....	123
CAPITULO 5	129
5.1 Introducción.....	131
5.2 Resultados y discusión.....	135
5.2.1 Actividad Catalítica.....	153
5.4 Conclusiones.....	166
5.5 Referencias	169
CAPITULO 6	175
6.1 Introducción.....	177
6.2 Resultados y discusión.....	180
6.2.1 Actividad catalítica.....	195
6.3 Conclusiones.....	204
6.4 Referencias.....	205
CAPITULO 7	209
7.1 Introducción.....	211
7.2 Resultados y discusión.....	218
7.2.1 Estabilidad fotocatalítica.....	222

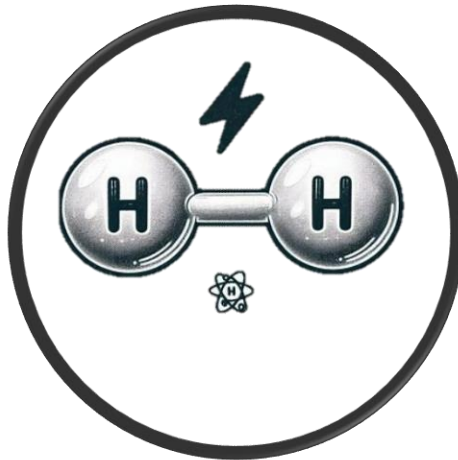
7.2.2 Liberación de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de FA.	226
7.2.3 Comparación de la actividad fotocatalítica en la liberación de H ₂ del MIP-77-lt con otros materiales.....	235
7.2.4 Influencia de la concentración de FA.....	239
7.2.5 Mecanismo de reacción.....	242
7.2.6 Cálculos sobre mecanismo de reacción.....	246
7.2.6. Fotorespuesta del MIP-177-LT.....	251
7.2.8 Sustratos.....	253
7.3 Conclusiones.....	256
7.4 Referencias	258
CAPÍTULO 8	263
8.1. Síntesis de materiales	265
8.1.1 Síntesis de los agregados de carbono, nitrógeno y fósforo.....	265
8.1.2 Deposición de Fe y Cu en el CNP.....	266
8.1.3 Síntesis de las muestras Cu@(N)C y Cu-ZnO@C.....	266
8.1.4 Síntesis de muestras Pt/Ni@(N)G.....	267
8.1.5 Síntesis de las muestras de Fe/Cu@(N)C.....	268
8.1.5. Síntesis de MIP-177-LT y MIP-177-AT.....	270
8.2. Procedimientos de reacción.....	271
8.2.1. Reacción de hidrogenación de CO ₂ mediante reactor de lecho fijo con flujo en continuo empleando Cu/Fe CNP ₁ como catalizador.....	271
8.2.2. Reacción de hidrogenación de CO ₂ mediante reactor de lecho fijo con flujo en continuo Cu@(N)C y Cu-ZnO@C.....	272

8.2.3 Reacciones de hidrogenación-deshidrogenación del N-etilcarbazol.....	273
8.2.4 Reformado del metanol en fase acuosa.	274
8.2.5 Descarboxilación fotocatalítica del ácido fórmico con MIP-177-LT y MIP-177-AT.	274
8.3 Técnicas de caracterización	277
8.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	277
8.3.2 Microscopia electrónica de barrido (FESEM).....	277
8.3.3. Análisis elemental por combustión.	278
8.3.4 Análisis termogravimétrico.....	278
8.3.5 Análisis por reducción programada por temperatura (TPR).....	279
8.3.6 Difracción de rayos X.	279
8.3.7 Espectroscopia de plasma ICP-OES.....	279
8.3.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.	280
8.3.9 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en disolución.	281
8.3.10 Espectroscopia de resonancia magnética y nuclear en estado sólido por ángulo mágico.	281
8.3.11 Resonancia paramagnética electrónica.	281
8.3.12 Espectroscopia óptica de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis).	281
8.3.13 Espectroscopía Raman.....	282
8.3.14 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier medida por el método de reflexión de atenuación total (FTIR-ATR).	282
8.3.15 Isotermas de adsorción de CO ₂ y N ₂	283

8.3.16 Medidas de fisisorción y quimisorción de H ₂	283
8.4 Técnicas de análisis.	283
8.4.1 Cromatografía de gases.	283
8.4.2 Cromatógrafo de gases acoplado a un reactor de flujo en continuo.	284
8.4.3 Sistema de cromatografía de gases con equipo de inyección automática.	285
8.4.4 Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).	285
8.4.5 Cromatógrafo de gases para detección de gases permanentes (microGC).....	286
8.5. Modelos computacionales y métodos de cálculo teórico basados en la teoría de la densidad del funcional (DFT) para las reacciones objeto de estudio.	287
8.5.1. Modelos computacionales y métodos empleados para el Cu@(N)C y Cu/ZnO@C.	287
8.5.2 Estimación de coeficientes de difusión en las condiciones de reacción. Prueba de la ausencia de control de velocidad por difusión.....	288
8.5.3 Medida de las energías de activación aparente.	292
8.5.3 Métodos de simulación DFT para el MIP-177.....	293
8.6 Referencias	295
CAPITULO 9	296
9.1 Conclusiones	298
9.2 Conclusions	302
Lista de publicaciones	320

CAPÍTULO 1

Introducción.



1.1 Cambio en el modelo de energía.

Las sociedades desarrolladas requieren para sus actividades un alto consumo de energía, tanto en el sector del transporte y la movilidad, como para su uso en la industria y el confort en los domicilios particulares [1]. Los datos más recientes de 2020 sobre fuentes de energía muestran que en torno al 80 % del combustible usado globalmente se basa en el uso de combustibles fósiles, tales como el gas natural el petróleo y el carbón [2].

Estos combustibles liberan una gran cantidad de energía por reacción con oxígeno ambiente dando lugar a la formación de cantidades ingentes de CO_2 . Se estima que la combustión del gas natural, petróleo y carbón emite anualmente a la atmósfera 40 GTon de CO_2 [3]. Puesto que el contenido total de CO_2 en la atmósfera se encuentra en torno a 2.000 GTon, la cantidad de CO_2 emitida anualmente constituye un porcentaje no despreciable del valor total. Ello ha motivado desde la revolución industrial un aumento constante del porcentaje de CO_2 emitido a la atmósfera. Tal como indica la Figura 1.1 este porcentaje de CO_2 ha subido de 150 ppm a principios de siglo XIX a más de 450 ppm medidos actualmente [4-6].

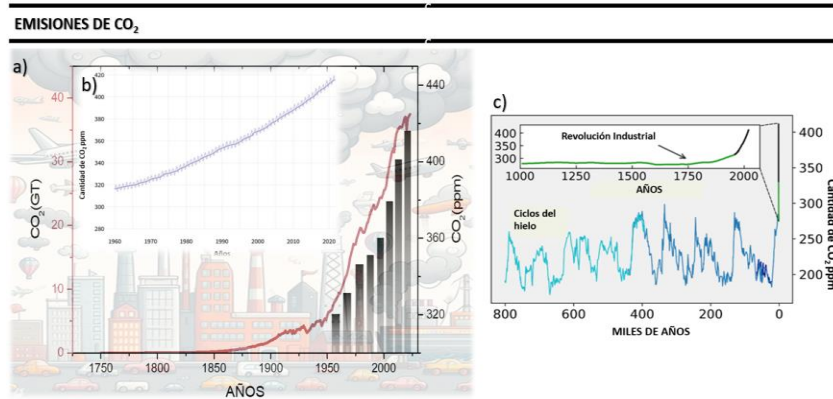


Fig. 1.1 a) Evolución de las emisiones atmosféricas de CO_2 y porcentaje de ese gas en la atmósfera medido en la biosfera. b) Evolución de los últimos 60 años. c) Cantidades de CO_2 estimadas de hace miles de años hasta la época actual.

Estudios sobre el contenido de CO₂ durante cientos de miles de años han permitido establecer una relación entre el contenido de CO₂ atmosférico y periodos climáticos caracterizados por temperaturas elevadas y viceversa [7]. Así los períodos de glaciación coinciden con periodos normalmente bajos en el contenido de CO₂ atmosférico. Estos estudios científicos se basan en correlacionar la cantidad de CO₂ atrapado en estratos o fósiles con el periodo geológico en el que esos estratos se formaron. Quizás las evidencias más convincentes provienen de los estudios llevados a cabo en las perforaciones realizadas en la Antártica. En este continente virgen de hielos perennes, la perforación de cientos de metros de profundidad ha permitido correlacionar la concentración de CO₂ atrapado en el hielo con el espesor del sustrato el cual se relaciona directamente con periodos cálidos y fríos [8].

Además de la correlación empírica entre la concentración de CO₂ y la temperatura del planeta [9], existen modelos del comportamiento de la atmósfera terrestre que indican que la presencia de CO₂ influye notablemente sobre los fenómenos de disipación de energía infrarroja desde los océanos y la tierra firme [10]. Se ha acuñado el término *efecto invernadero* para describir la influencia sobre el clima del planeta de la presencia de CO₂ y otros gases en la atmósfera [11].

La Figura 1.2 ilustra el fundamento científico del efecto invernadero[12, 13]. Como puede verse en ella durante los periodos diurnos la radiación solar de longitudes de onda en la región del UV y el visible llegan a la superficie terrestre y producen su calentamiento. Durante las horas nocturnas esta superficie disipa el calor recibido en forma de radiación infrarroja de longitud de onda más larga. Puesto que la atmosfera está constituida principalmente por N₂ y O₂ esta radiación infrarroja atraviesa la atmósfera y alcanza el espacio exterior, produciéndose un proceso

estacionario de insolación/calentamiento y disipación de calor/enfriamiento [11].

Sin embargo, la presencia en la atmósfera de otros gases o vapores, principalmente el agua presente en las nubes es capaz de absorber esta radiación infrarroja evitando que atraviese la atmósfera y disminuyendo de esta forma el enfriamiento de la superficie terrestre y la disipación del calor a la exosfera [12]. A parte del agua, el principal gas presente en la atmósfera que absorbe radiación infrarroja es el CO_2 y puesto que no condensa al estado líquido su efecto es permanente, disminuyendo el porcentaje de rayos infrarrojos que son capaces de atravesar la atmósfera.

Se han desarrollado modelos de comportamiento más o menos complejos que coinciden todos ellos en predecir que la temperatura de la superficie terrestre debe subir a medida que aumenta la concentración de CO_2 atmosférico [14]. Por consiguiente, a parte de la evidencia empírica de que altas concentraciones de CO_2 corresponden a períodos cálidos, todos los modelos atmosféricos indican un elevamiento de la temperatura promedio del planeta con la concentración en la atmósfera de CO_2 y otros gases que absorban radiación infrarroja como son el CH_4 y los óxidos de nitrógeno [15, 16].

Por tanto, parece razonable asumir que las emisiones de CO₂ pueden provocar dentro de unas décadas aumentos en la temperatura del planeta. Ello llevaría asociado otros cambios climáticos, tales como la fusión de hielo perenne en glaciales y Polos, cambios en las corrientes oceánicas y en el régimen de vientos que aumentarían en violencia debido a la mayor insolación del Ecuador y los Trópicos [17-20]. Estas alteraciones provocarían también un cambio en el régimen de lluvias y periodos de sequía, que serán más similares, pero aumentados, a los que se observan anualmente en los Trópicos y en el Ecuador.

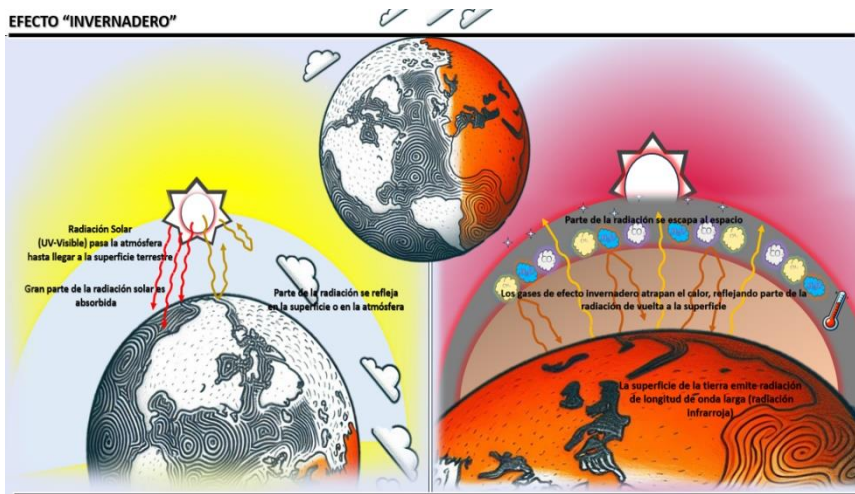


Figura 1.2. Ilustración del efecto invernadero causado por la presencia en la atmósfera de concentraciones elevadas de gases que absorben la radiación infrarroja.

Además de su presencia en la atmósfera, en torno al 30 % del CO₂ emitido en la combustión de hidrocarburos fósiles y carbón se disolvería en océanos y mares, lo que está produciendo la acidificación de estos, variando el pH hacia valores ácidos, con los cambios subsiguientes que puede ocasionar en los ecosistemas marinos y que aún quedan por estudiar y evaluar [21, 22].

El clima se encuentra afectado, además, por gran número de parámetros no antropogénicos entre los que se encuentran como los más importantes los ciclos solares y las emisiones volcánicas [23]. Aun aceptando la influencia de estos factores naturales, los datos científicos conseguidos hasta ahora indican que las emisiones masivas de CO₂, conmensurables con la cantidad total de CO₂ en la atmósfera, son altamente desaconsejables por sus efectos negativos sobre el clima.

Esta conclusión ha llevado a organismos internacionales liderados por la Organización de Naciones Unidas a establecer un comité de expertos en el cambio climático [24]. Los informes y recomendaciones de este comité siempre han coincidido en alertar sobre el efecto alarmante y las consecuencias desastrosas que las emisiones de CO₂ a los niveles que la Humanidad está llevando a cabo. Según estos informes estas consecuencias pueden ser nefastas para la vida sobre el planeta, para las infraestructuras y para la humanidad en general [25].

La situación anteriormente comentada llevó finalmente al acuerdo alcanzado en la cumbre del clima de Paris en diciembre del 2015 para reducir las emisiones de CO₂ a lo largo del siglo XXI, consiguiendo la descarbonización total (emisión 0 de CO₂) de la energía a finales del siglo XXI [26, 27]. Según algunos modelos teóricos más avanzados, este acuerdo determinaría que la temperatura promedio del Planeta subiera 2 °C a lo largo del siglo XXI. Estos mismos modelos sugieren que el punto de no retorno sería de 1.5 °C, puesto que a partir de este valor se produciría el deshielo masivo en el Planeta y la subida de niveles del mar serían notables [28, 29].

La Unión Europea considera los objetivos alcanzados en la cumbre de Paris aún insuficientes y propone para el conjunto de países de la Unión objetivos todavía más ambiciosos. En particular, pretende alcanzar para el 2030 valores de emisiones de CO₂ en los

países de la Unión iguales a los 1970 y conseguir la descarbonización completa de la energía en la Unión para el año 2050 [30]. Estos objetivos generales anunciados en el “*Green Deal*” son considerados por la Unión Europea como un reto y como una oportunidad. Reto por la ausencia de conocimiento científico y de tecnología para llevarlo a cabo en tan corto plazo. Oportunidad porque la implementación de nuevas fuentes de energía supone una actividad económica que se estima en torno al 30 % de todo el producto interior bruto de la Unión, recursos que actualmente van a otros países, fundamentalmente exportadores de petróleo y países productores de gas natural y que tras el cambio de modelo de energía podrían constituir una fuente de ingresos para los países de la Unión [31].

La reciente cumbre del clima COP28 celebrada en Dubái a finales del 2023 confirmó estos objetivos de la Unión a nivel mundial, promoviendo la prohibición del uso del petróleo para su combustión a partir del 2050 [32].

1.2 Energías Renovables.

De esta manera, tanto en la Unión Europea en otros países industrializados, nos encontramos en un periodo de transición desde el empleo de combustibles fósiles como fuentes de energía primaria hacia otros tipos de energías cuya huella de CO₂ sea 0 o incluso negativa (descarbonización). Estas nuevas fuentes de energía deben ser, en teoría, abundantes, renovables, distribuidas uniformemente, baratas y poseer un ciclo de vida neutro para el medio ambiente [33].

De entre todas las posibles tecnologías con suficiente grado de madurez y proximidad del mercado que puedan ser implementadas masivamente, la que actualmente prevalece es la

energía eléctrica renovable, obtenida bien por generación hidráulica, eólica o solar [34]. Francia ha conseguido que la energía eléctrica de origen de fisión nuclear pueda ser considerada como una energía descarbonizada, aunque ciertamente plantea problemas, relacionadas con los desechos radioactivos que genera y que deben ser almacenados por cientos de años en lugares seguros [35]. La Figura 1.3 resume la generación de energía eléctrica de forma verde y renovable.

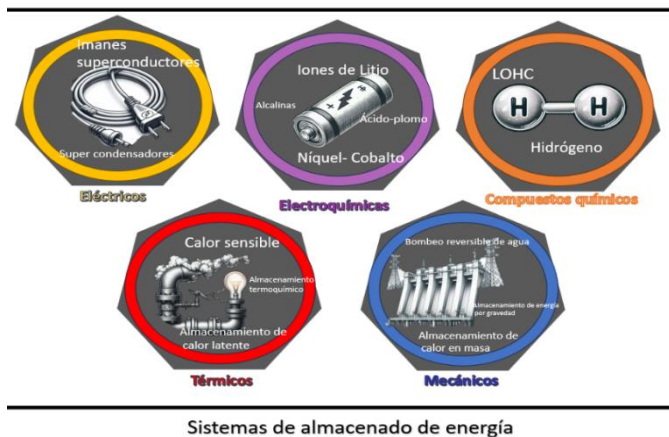
La instalación de energía eléctrica renovable en España ha alcanzado potencias equivalentes al consumo total del propio país en determinadas condiciones [36]. Puesto que la energía eléctrica puede llegar a ser, en un periodo relativamente corto, verde y completamente renovable se está produciendo un esfuerzo por transformar procesos industriales actualmente basados en combustión de combustibles fósiles en otros equivalentes que empleen energía eléctrica. También se ha promovido en domicilios la instalación de dispositivos eléctricos para autoconsumo y su incorporación a la red eléctrica del excedente producido [37, 38].



Figura 1.3. Formas de producir energía eléctrica sin huella de emisiones de CO₂.

Aunque ciertamente la energía eléctrica renovable presenta ventajas respecto a la descarbonización y puede llegar a satisfacer completamente la demanda de energía, la energía eléctrica renovable plantea nuevos problemas relacionados con su producción aleatoria y fuera de control lo que determina que sea necesario duplicar las plantas de producción de energía eléctrica complementándolas con plantas convencionales que puedan producir energía eléctrica a voluntad para compensar períodos de déficit de esta energía. Así aunque la potencia de energía eólica instalada en España equivale al consumo del todo el país [39], la cantidad de energía que produce no se corresponde con la potencia máxima posible, sino que generalmente es muy inferior a la misma, planteando problemas de encarecimiento de infraestructuras y baja rentabilidad de inversiones.

Esquema 1.1. Sistemas para almacenamiento de energía eléctrica renovable.



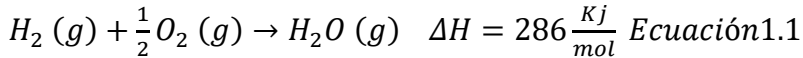
La falta de ajuste entre oferta y demanda cuando la producción de electricidad es renovable, con picos de producción

cuando el consumo es bajo e insuficiencia de producción en momentos de mayores consumos hace necesario desarrollar sistemas de almacenamiento alternativos y complementarios a la implementación de la energía eléctrica [40]. Puesto que la energía eléctrica no se puede almacenar, los sistemas de producción de energía eléctrica renovable tienen que ser complementados con otro tipo de sistemas que almacenen esta energía cuando hay un exceso de producción y que la liberen en momentos de déficit de producción [41, 42]. El Esquema 1.1 ilustra formas de almacenamiento de energía eléctrica.

Básicamente existen dos estrategias, una más desarrollada tecnológicamente que consiste en el almacenamiento de la energía eléctrica en baterías[43, 44]. Sin embargo, la implementación de baterías con capacidad de almacenar MWh plantea retos enormes en cuanto al dimensionamiento de las baterías y a los elementos químicos que conforman ánodo y cátodo. Junto a baterías se está explorando otros dispositivos eléctricos de almacenamiento en base a condensadores de gran capacidad [40].

Una manera diferente de almacenamiento de la energía eléctrica que va a constituir el tema de la presente Tesis Doctoral es el almacenamiento de electricidad como energía química[44], bajo la forma de algún compuesto químico reducido que posteriormente a voluntad pueda ser empleado para la liberación de esa energía en su reacción inversa de oxidación[41, 45]. Las ventajas del almacenamiento de energía eléctrica en compuestos químicos son numerosas, incluyendo un fácil transporte y la posibilidad de almacenar ingentes valores de energía en compuestos químicos. A modo de ejemplo la Ecuación 1.1 muestra la energía almacenada en la molécula de hidrógeno [46-48]. En este caso solo dos gramos de H_2 que corresponde a una mol, puede llegar a liberar en torno a 440.000 julios. El almacenamiento de una cantidad de energía similar en baterías requeriría el empleo de dispositivos de

muchísimo mayor peso, mayor cantidad de material y una mayor complejidad.



1.3 El hidrógeno como vector de energía.

En el contexto de almacenamiento de energía eléctrica en un compuesto químico, se han propuesto un gran número de procesos, muchos de ellos basados en la producción de algún producto por reducción química vía electrólisis. Entre todos los compuestos químicos considerados el más prometedor es la generación electrolítica de hidrógeno a partir del agua [49, 50]

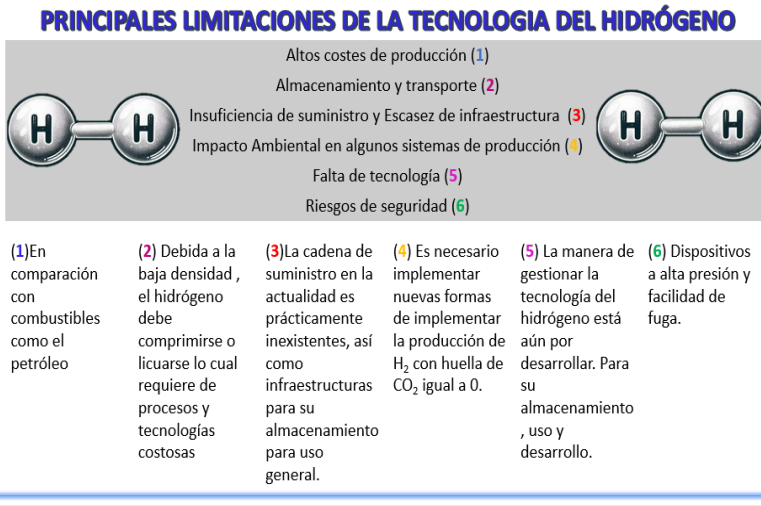
La electrolisis del agua se llevó a cabo masivamente en Alemania durante la segunda Guerra Mundial para conseguir gasolina e hidrocarburos a partir del carbón mediante los procesos de gasificación y licuefacción del carbón. En este proceso el precursor del hidrógeno es el agua que, aunque el principio es el compuesto más abundante en la Tierra, requiere en cualquier caso de un pretratamiento exhaustivo de purificación para alcanzar la calidad necesaria para llevar a cabo la electrólisis [51].

Ya en 1970 el Departamento de Energía del gobierno norteamericano determinó que el hidrógeno era un vector de energía limpio alternativo a los hidrocarburos fósiles, determinando en aquellos años cuáles eran los cuellos de botella que limitan el empleo de hidrógeno como energía [52]. Este Departamento de Energía estableció una serie de hitos que de haber sido conseguidos hubieran gradualmente implementado una tecnología a base de producción y consumo de hidrógeno como

vector de energía que habría servido para reemplazar en la mayoría de usos el empleo de combustibles fósiles para generación de energía [53].

Como se ha indicado al comentar Ecuación 1.1 la cantidad de energía almacenada de la molécula de hidrógeno y por tanto la densidad de energía másica del hidrógeno es extraordinaria. A modo de ejemplo y comparación cabe indicar que un automóvil actual podría tener la misma autonomía y las mismas prestaciones si en lugar de cargar el depósito con 50 litros de gasolina se pudieran incorporar 10 kg de hidrógeno. La densidad de energía por unidad de masa del hidrógeno es aproximadamente entre 5 y 6 veces superior a la de la gasolina[54].

Más aún, si en lugar de un motor de combustión cuya eficiencia está limitada por el ciclo de Carnot a un 30 %, se utilizará una pila de combustible de hidrógeno, cuya eficiencia puede llegar a ser 90 %, la autonomía del vehículo sería aún mayor [54, 55]. En otras palabras, a la vista de la Ecuación 1.1 queda claro que la capacidad de almacenamiento de energía del hidrógeno por unidad de masa es muy superior a la de cualquier otro compuesto alternativo, además de que su uso sería un proceso limpio que generaría agua como único subproducto.



Esquema 1.2. Limitaciones que deben ser superadas para implementar el hidrógeno como vector de energía.

Sin embargo, la implementación de la tecnología del hidrógeno está limitada por varios problemas que la ciencia aún no ha sido capaz de solucionar de forma satisfactoria y que constituye un reto científico de gran magnitud [56]. El Esquema 1.2 indica cuales son esos retos relacionados con la tecnología del hidrógeno y que afectan tanto a la forma y eficiencia de su generación, como a la forma de almacenamiento y a su uso. Tal como indica el Esquema 1.2, además de la electrolisis como forma de producción de hidrógeno y que estaría acoplada a la electrificación de la energía, sería conveniente el desarrollo de otros procedimientos alternativos de producción de hidrógeno, tales como la fotocatalisis, que pudieran ser aplicadas en lugares remotos que no se encuentren conectados a la red eléctrica de alta tensión. De esta manera, se deslocalizaría la producción de hidrógeno que no estaría limitada a grandes factorías que harían necesario el transporte del hidrógeno, sino que podría generarse próximo al lugar de consumo [57, 58]. La descentralización es muy conveniente cuando se emplean energías renovables basadas en la luz solar, dada la baja

potencia de ésta que hace necesario el empleo de grandes extensiones de territorio para su recolección. Además, procesos como la fotocatalisis podría emplear agua de menor pureza que la que se requiere en la electrocatalisis e incluso eventualmente se podría pensar en el uso de agua marina sin purificación adicional.

Junto con formas alternativas de preparación, el uso de hidrógeno plantea problemas adicionales [59]. Así, aunque la compañía automovilística Ford ya desarrolló un motor de combustión de automoción basado en hidrógeno, tal como se ha indicado anteriormente sería mucho más adecuado el empleo de la energía que posee el hidrógeno en forma de una batería (pilas de combustible) donde la reacción de hidrógeno y oxígeno no produzca las temperaturas tan elevadas que se alcanzan en la explosión, sino el llevar a cabo la reacción redox de hidrógeno y oxígeno de forma que genere energía eléctrica capaz de mover un motor eléctrico [60]. De esta manera los vehículos en el futuro serían todos de motor eléctrico, siendo híbridos en cuanto al combustible que mueve ese motor que podría ser una batería previamente cargada con energía eléctrica renovable o una batería a base de hidrógeno verde que mediante reacción redox con oxígeno ambiente proporcione una diferencia de potencial y una corriente [60]. La Figura 1.4 presenta una pila de combustible y el fundamento con el que opera.

PILAS DE COMBUSTIBLE

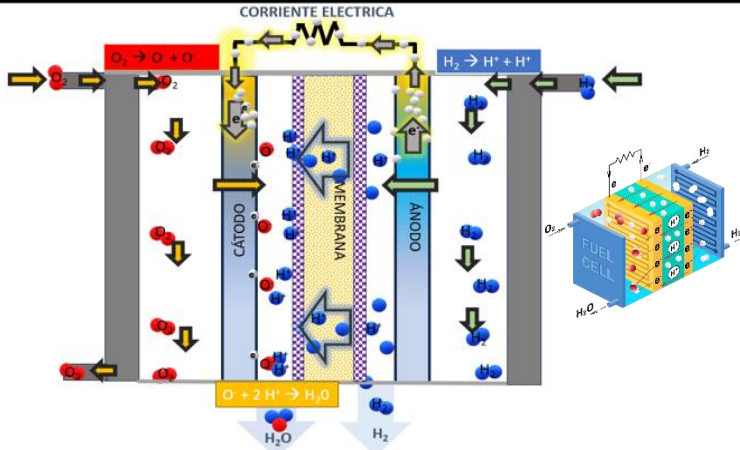


Figura 1.4. Esquema de una pila de combustible donde la reacción del hidrógeno y el oxígeno se produce sin contacto a través de una membrana permeable a iones y los electrones se mueven a través de un circuito externo.

Pero junto con la producción del hidrógeno y su modo de consumo, uno de los factores más importantes que limita la tecnología del hidrógeno es el almacenamiento de este gas [56]. El hidrógeno es un gas permanente, con un punto de ebullición cercano a los 20 K que corresponde a $-253\text{ }^\circ\text{C}$. En otras palabras, el hidrógeno siempre se encuentra en estado gas a no ser que la temperatura esté por debajo de su temperatura crítica. Esto significa que a presión atmosférica y $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 g de hidrógeno ocupan un volumen de 22,4 L y un kg de hidrógeno requerir de un depósito de más de 11 m^3 .

Al aumentar la presión disminuye el volumen, pero 1 kg de H_2 requerirá de 500 bar para ocupar un volumen de 22,4 L. Para establecer un contexto más común de lo que significan estas

presiones conviene recordar que la presión máxima a que se puede trabajar en el Instituto de Tecnología Química por motivos de seguridad es de 40 bar, que es una presión mucho menor que los 500 bar necesarios para reducir el volumen de 1 Kg H₂ a valores que puedan cargarse en un vehículo. Otro ejemplo ilustrativo es que un vehículo posee neumáticos que se mantienen a una presión en torno a 2 bar y que esos neumáticos soportan más de 1 000 Kg [61].

De esta manera, los problemas de seguridad para trabajar a altas presiones y la naturaleza de los materiales que son capaces de soportarlos, junto con las conexiones que requieren las presiones tan elevadas que se necesitarían para manejar H₂ gas comprimido, son enormes. Se plantea trabajar con H₂ a 500 bar de presión lo que equivale una profundidad de torno a 5000 m de agua. A modo de comparación los submarinos actualmente poseen un límite de profundidad en torno de 100 m puesto que los cascos de acero podrían no soportar presiones superiores[62]. El hundimiento del submarino ruso Kursk en el año 2000 se produjo porque el casco no soportó la presión de 100 m. El uso de la tecnología del H₂ gas comprimido va a requerir materiales que soporten los 500 bar. Debido a las altas presiones requeridas, el uso de H₂ como gas comprimido está descartado en muchas aplicaciones debido a su alto riesgo durante su manipulación. Por otra parte, el empleo de H₂ licuado consumiría en torno a la mitad de su valor energético para mantener el sistema a la temperatura tan baja requerida con el riesgo también de que la evaporación llevara a un aumento brusco e insoportable de la presión [63].

Una alternativa al empleo del hidrógeno comprimido o licuado consiste en el desarrollo de materiales adsorbentes capaces de adsorber porcentajes en torno al 10 % de su peso en hidrógeno. El Departamento de Energía americano invirtió cantidades de dinero ingentes en desarrollar materiales adsorbentes de hidrógeno que fueran capaces de alcanzar el 1 % de su peso a presión y temperatura ambientes. Cincuenta años después este

hito aún está por conseguir. Sin embargo, el fenómeno de adsorción sería ciertamente una solución definitiva puesto que 100 kg de un material adsorbente con una capacidad del 10 % permitiría incorporar en un vehículo 10 kg de hidrógeno a presión y temperatura ambiente, con lo que el vehículo tendría una autonomía igual o superior a la de los vehículos actuales [64-67].

La dificultad que plantea la adsorción de hidrógeno deriva que la molécula de hidrógeno junto con la de helio son las que menor interacción establecen con la superficie de cualquier material o compuesto. Ello se debe a que no posee interacciones dipolares y las fuerzas de Van de Waals de estas moléculas son las mínimas posibles puesto que estas moléculas solo poseen dos electrones [68].

Así mientras que adsorber agua con una capacidad de adsorción del 20 % en diferentes materiales es muy común, no ha sido posible encontrar ningún material que adsorba hidrógeno ni siquiera el 1 %. La Figura 1.5 muestra una serie de adsorbentes comúnmente empleados en numerosas aplicaciones tales como purificación de agua, máscaras de gas, etc y que han resultado todos ellos ineficaces en la adsorción de hidrógeno [69].

El fenómeno de adsorción es un fenómeno predominantemente físico en el que una molécula prefiere interactuar con una superficie con la que establece un mínimo de energía frente a la situación donde no hay ninguna interacción. El fenómeno de adsorción deriva de que las superficies de los sólidos constituyen la parte más especial de cualquier material. En la superficie finaliza la estructura del material y en ella existen interacciones coulómbicas, puentes de hidrógeno, interacciones bipolares y fuerzas de van de Waals que se encuentran sin compensar y que permiten la interacción fuerte con otros compuestos en contacto con ella [70, 71].

De esta manera todos los adsorbentes tienen en común una alta superficie accesible y naturaleza química, a veces con iones, y otra con puentes de hidrógeno que hacen posible interacciones con otras especies. La Figura 1.6 presenta el fenómeno de la adsorción y las interacciones que se pueden establecer entre superficie y adsorbato. Debido a las interacciones débiles que se establecen la adsorción es generalmente reversible y la especie adsorbida puede con un coste de energía bajo desorberse. Se denomina fisisorción cuando el coste de energía en al desorción es inferior a los $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En este caso, la energía requerida para la desorción puede alcanzarse por calentamiento con el ambiente, siendo la desorción más favorable al calentar y siendo la adsorción más favorable al enfriar [71].

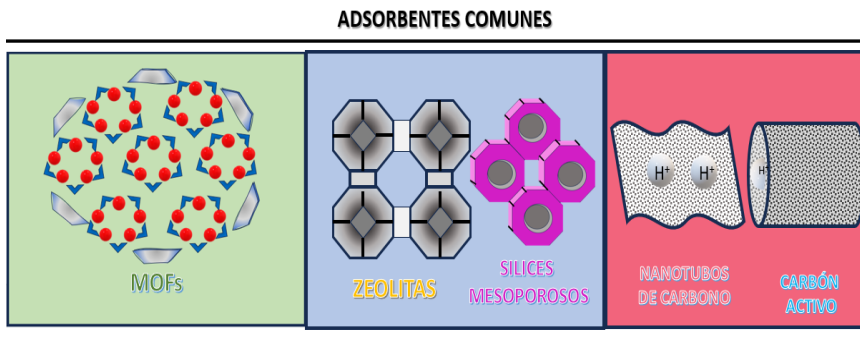


Figura 1.5. Algunos de los adsorbentes más comunes, ninguno de los cuales es eficiente en la adsorción de hidrógeno.

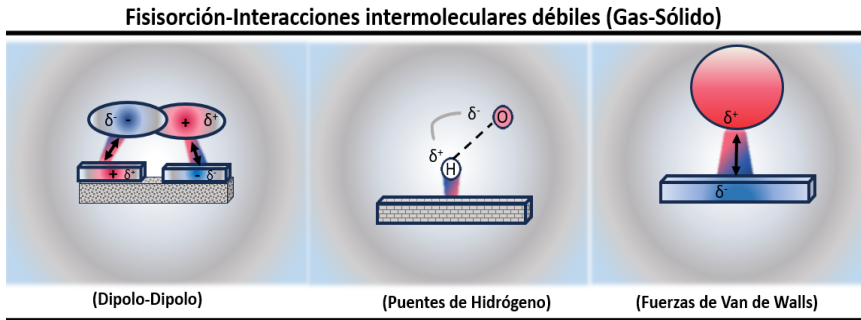


Figura 1.6. Tipos de fuerzas que pueden establecerse entre la superficie de un sólido (adsorbente) y las moléculas en su proximidad (adsorbatos).

La interacción entre adsorbente y adsorbato puede ser a veces más fuerte de $20 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, entonces el proceso de adsorción se denomina quimisorción porque la energía de adsorción se aproxima y empieza a ser comparable a la de un enlace químico. En estos casos, la desorción requiere calentamiento, a veces a temperatura superiores a los 100°C , y las interacciones llegan a modificar los enlaces químicos del adsorbato. El fenómeno de quimisorción nos lleva a pensar que otra forma de almacenamiento del hidrógeno sería en un compuesto químico [72].

1.4 Almacenamiento de hidrógeno en compuestos químicos.

Dada la imposibilidad de conseguir adsorbentes de hidrógeno con la capacidad suficiente en condiciones de presión y temperatura razonables, la alternativa de emplear compuestos químicos que sean capaces de liberar hidrógeno bajo demanda en

el interior de un vehículo ha ido ganando importancia gradualmente. En esta estrategia existirían dos etapas que conforman un ciclo que implica dos compuestos uno rico y otro pobre en hidrógeno [73]. Una de las etapas tendría lugar en el lugar donde se genera hidrógeno y consistiría en la preparación a partir del pobre del compuesto rico en hidrógeno que posteriormente en la segunda etapa debe liberar hidrógeno en el vehículo, dando lugar al compuesto pobre en hidrógeno [74]. La Figura 1.7 ilustra las dos etapas del ciclo que consisten en incorporar hidrógeno en una planta química para luego ser liberado a voluntad en el vehículo a motor. Estos dos procesos requerirían en la mayoría de los casos de catalizadores para llevarse a cabo adecuadamente, especialmente en el vehículo donde las condiciones de presión, temperatura y velocidad del proceso son más exigentes.

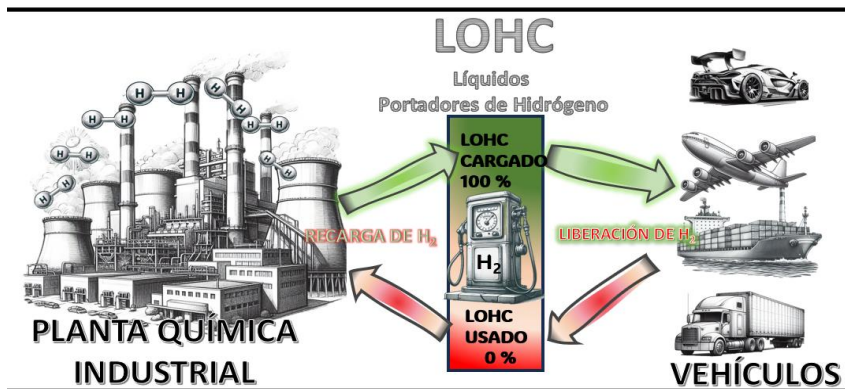


Figura 1.7. Esquema del concepto de almacenamiento de hidrógeno en un compuesto LOHC que se formaría en una fábrica, se dispensaría en hidrogenaras y se usaría como energía en vehículos de transporte.

La Tabla 1.1 resume los compuestos o materiales que han sido considerados como portadores de hidrógeno, indicando cuales

son las ventajas y las limitaciones de cada uno de ellos [75, 76]. Entre los compuestos para almacenar hidrógeno unos de los primeros materiales que se consideraron fueron los metales de transición capaces de reaccionar con agua para liberar hidrógeno. Entre ellos, metales como el Zn que se produciría por reducción electroquímica en una planta química y posteriormente por contacto con el agua liberaría hidrógeno es uno de los que ha sido considerado más seriamente debido a su abundancia y facilidad de almacenamiento y uso [68, 76]. Las reacciones implicadas en este proceso se muestran en las Ecuaciones 1.2 y 1.3. Sin embargo, el proceso presenta problemas en cuanto a la formación de superficies pasivadas a pH neutro por acción de la humedad y formación del óxido correspondiente y el reciclado difícil de las sales metálicas que serían contaminantes en caso de su vertido. Otro problema importante es el bajo contenido en hidrógeno de los metales por unidad de masa, si por ejemplo en el caso del Zn serían necesarios 65 g para liberar solo dos gramos de hidrogeno por lo que el contenido de hidrógeno en el Zn está por debajo del 4 %.

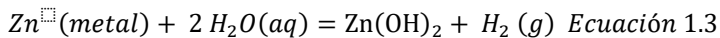
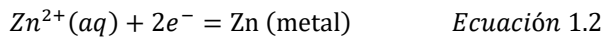
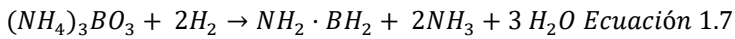
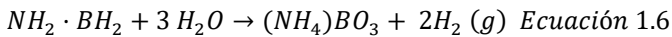
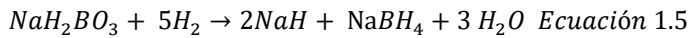
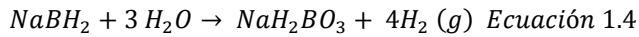


Tabla 1.1. Comparación de las ventajas e inconvenientes de varios sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

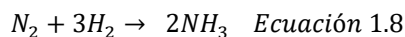
PORTADOR DE HIDRÓGENO	ADSORBENTES	HIDRUROS QUÍMICOS	LIQUIDOS INORGÁNICOS	LOHC
VENTAJAS	*Fácil manipulación, transporte. *Estabilidad. *Económico.	*Almacenamiento reversible. *Condiciones de trabajo más seguras. Alto contenido en hidrógeno. Facilidad en liberación de hidrógeno	*Alta densidad energética. *Económicos. *Obtención ampliamente estudiada. *No emisión de CO ₂	*Alta capacidad de almacenamiento. *Uso y manipulación sencilla. *Reversibilidad.
LIMITACIONES	*Densidades de almacenamiento bajas. *Capacidad de absorción muy insuficiente	*Difícil recuperación Posibles vertido contaminantes. *Sensibles al aire. *Altos costes *Complejidad de trabajo	*Corrosivos. *Dificultad para su almacenamiento, y uso, manipulación peligrosa. *Su almacenamiento a temperaturas inferiores al ambiente	*Se requieren dos depósitos. Coste elevado.
EJEMPLOS	MOFs, Zeolitas	NaBH ₄	Amoníaco	Metanol, Etil carbazol

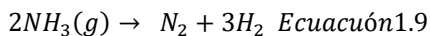
Además de metales, otros compuestos metálicos que han sido considerados son los hidruros metálicos y de entre ellos los más ampliamente estudiados han sido los hidruros de boro y derivados, tales como el amino borano, NH₂-BH₂ [68, 77]. En este caso las reacciones de liberación de hidrógeno son reacciones de hidrólisis que dan lugar a boratos de difícil regeneración. Las Ecuaciones 1.4-1.7 resumen los procesos de generación de hidrógeno para el caso del borohidruro sódico. La difícil

regeneración de los boratos junto con la alta toxicidad de los boratos en agua y la dificultad de su tratamiento son desventajas importantes que limitan las posibilidades de aplicación de los boranos en general.



La mayoría de los estudios actuales en el desarrollo de compuestos liberadores de hidrógeno se centran en el amoníaco. De acuerdo con las ecuaciones 1.8 y 1.9 la capacidad de almacenar hidrogeno del amoníaco como compuesto portador es muy elevada en torno el 16 % [78, 79]. Además, el amoníaco presenta la ventaja que se produce actualmente en cantidades ingentes mediante procesos industriales altamente desarrollados. Así la síntesis de Haber-Bosch que consiste en la fijación de nitrógeno atmosférico en amoníaco se lleva a cabo en las escala de miles de millones de toneladas siendo una tecnología sumamente madura que se lleva aplicando desde hace más de un siglo [80]. Aunque el amoníaco se produce principalmente para su uso como fertilizante y la producción del ácido nítrico, se ha descrito que existen planes para desarrollar nuevas plantas de producción de amoníaco para el uso de este compuesto como combustible sobre todo en el sector del transporte marítimo y como transportador de hidrógeno en fase líquida [81].





Sin embargo, el uso de amoníaco plantea problemas en cuanto a la necesidad de licuar el gas a temperaturas inferiores a los -25°C . Además, el amoníaco es un gas altamente irritante para la piel y mucosas, así como tóxico y corrosivo. En contacto con humedad, el amoníaco genera soluciones básicas debida a su reacción de hidrólisis (ecuación 1.10), siendo responsable de una gran capacidad de corrosión de metales. Todos esos problemas complican el empleo de amoníaco como combustible o molécula portadora de hidrógeno [82].

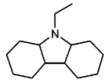
En vista a lo anterior y a la dificultad de almacenar hidrógeno en compuestos inorgánicos tanto metálicos como no metálicos, se ha considerado seriamente la posibilidad de almacenar el hidrogeno en compuestos orgánicos líquidos (liquid organic hydrogen carrier, LOHCs) [74]. La lista de los compuestos LOHC, más importantes se incluyen en la Tabla 1.2 [73].

De entre ellos destacan los que al liberar hidrógeno producen CO_2 que se liberaría a la atmósfera. De acuerdo con esto, la planta química requeriría como materiales de partida CO_2 e hidrógeno los cuales se liberarían como gases en el vehículo, siendo el CO_2 emitido a la atmósfera y el H_2 empleado como combustible [73, 83, 84].

Esta estrategia tenía la ventaja de que no se haría necesario el disponer de dos depósitos en el vehículo, uno con el combustible que va a liberar hidrógeno y otro con el deshecho de este combustible empobrecido con hidrógeno. Se considera ventajoso que solo posea un depósito, lo que simplifica el repostaje del vehículo [85, 86]. El tiempo de repostaje y su simplicidad es uno de los factores a considerar junto a otros tales como la disponibilidad

de los productos de partida, la facilidad de liberación del hidrógeno en el vehículo, así como la toxicidad de los compuestos implicados en todas las etapas. Además, el que no haya un segundo depósito libera al vehículo de la necesidad de disponer un volumen adicional.

Tabla 1.2. Lista de los LOHC más relevantes con sus formas reducidas, principales inconvenientes y el % de H₂ que portan.

Compuestos	Forma reducida	Inconvenientes	% de H ₂
Hidrocarburos	CO ₂	Alta huella de CO ₂ .	Hasta 50
Ácido Fórmico	CO ₂	Corrosivo.	4.3
Metanol	CO ₂	Punto de ebullición bajo	18
Etanol	CO ₂	Soluble en agua.	8.6
N- Etil carbazol		Mezclas de reacción.	5.7
Otros compuestos aromáticos	Compuestos per-hidrogenados	Mezclas de reacción.	Hasta el 6.

Entre los LOHCs derivados del hidrógeno el primero que fue estudiado fue el ácido fórmico [86-88], debido a la facilidad de preparación a partir del CO₂ y su fácil descomposición en CO₂ y H₂. Entre los inconvenientes del ácido fórmico como LOHC se encuentra el bajo contenido en hidrógeno que almacena (inferior al 5 %) y su corrosión debido a acidez. Las Ecuaciones 1.11 y 1.12 describen el proceso de síntesis y descomposición del ácido fórmico.



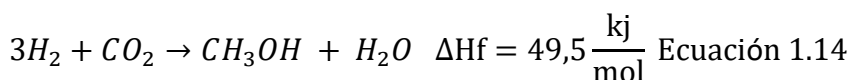
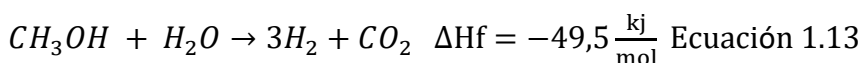
Otro punto que considerar es la pureza del hidrógeno formado, que cuando deriva del ácido fórmico puede contener algo de monóxido de carbono. El CO incluso a concentraciones en torno a 100 ppm es altamente indeseable para su uso en pilas de combustible, puesto que produce el envenenamiento del catalizador presente en estos dispositivos.

Uno de los Capítulos de la presente Tesis Doctoral (Capítulo 7) irá encaminado a describir un procedimiento fotocatalítico para la liberación de hidrógeno a partir de fotocatalizadores con impresión de formiato [89]. Debe indicarse a este respecto que gran número de estudios que describen la generación de hidrógeno con catalizadores metálicos estudian la descomposición de formiatos en lugar del ácido fórmico. En estos casos sería necesario una etapa intermedia de neutralización del ácido fórmico a formiato y además se generarían en el proceso sales de metales alcalinos o, peor aún amoníaco, que se habrían que procesar adecuadamente. Por ello la descomposición directa del ácido fórmico sería el único proceso viable que considerar para el uso de ácido fórmico como LOHC.

Junto con el ácido fórmico otro compuesto orgánico que también libera hidrógeno y CO₂ es el metanol [90, 91]. En este caso de acuerdo con las Ecuaciones 1.13 y 1.14 se considera que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del metanol mediante el proceso de reformado se encuentra en torno al 18 %, muy superior al del ácido fórmico y comparable al del amoníaco.

Frente al amoníaco el empleo del metanol presenta la ventaja de no requerir licuefacción puesto que el punto de ebullición del metanol a presión atmosférica es de 58 °C. Sin embargo, el metanol presenta el inconveniente de que su

formación requiere de CO_2 , el cual se encuentra presente en la atmosfera a concentraciones mucho más bajas que el nitrógeno, por lo que se requiere de fuentes abundantes de CO_2 próximas a la fábrica de metanol [92].



Conviene indicar que el reformado del metanol, una de las moléculas de hidrógeno proviene del agua, por lo que el hidrógeno que se libera no proviene exclusivamente del metanol. Otras de las ventajas que el metanol tiene respecto al amoníaco y al ácido fórmico es que no se trata de un compuesto corrosivo.

En la presente Tesis Doctoral, los capítulos 3 y 4 irán dirigidos a describir catalizadores selectivos para hidrogenación del CO_2 a metanol [93, 94], sin contener metales en el caso del Capítulo 3 y a base de metales Cu y Zn en el Capítulo 4. De hecho, el catalizador comercial para la reacción de hidrogenación del CO_2 a metanol es un catalizador a base de nano partículas de Cu y ZnO depositadas sobre alúmina u otro óxido tal como el óxido de circonio. Aunque, la naturaleza del centro activo no ha sido confirmada, cálculos teóricos proponen que en las condiciones de reacción las nanopartículas de Cu forman una aleación con Zn metálico generado en el proceso, y que es esta la forma activa del catalizador que promueve la reacción. La Figura 1.8 describe la naturaleza del centro activo propuesta por Norskov y colaboradores y un mecanismo probable para el proceso [95].

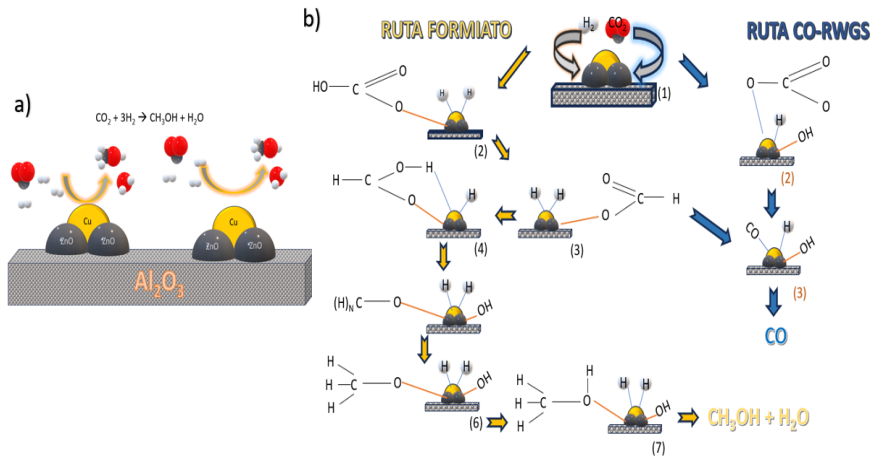


Figura 1.8.(a) Centro activo y (b) mecanismo de hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol con un catalizador de Cu-ZnO soportado sobre alúmina.

Además de la formación de metanol a partir del CO₂, su descomposición en fase acuosa será objeto de estudio en el Capítulo 6 [96]. La descomposición del metanol en fase acuosa tiene la ventaja de que esta tendría lugar simplemente por calentamiento, a la presión y a la temperatura necesaria, de una disolución acuosa de metanol por lo que en el repostaje del vehículo simplemente habría que añadir un único componente. Además, puesto que en la síntesis del metanol también se forma agua como subproducto, no sería necesario ni siquiera la separación de ambos componentes. En este Capítulo 6 se describirá un catalizador novedoso a base de Cu y Fe, siendo el Fe uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre, ya que se corresponde con el elemento que posee el núcleo atómico de mayor estabilidad.

Dejando aparte compuestos orgánicos que liberan CO₂ y que por tanto únicamente requieren un único depósito, también se ha considerado el empleo de otros compuestos orgánicos. De entre ellos, los hidrocarburos aromáticos capaces de sufrir reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, tales como el caso de benciltolueno (DBT) y otros, son los que han sido objeto de mayor estudio [75, 97, 98]. Sin embargo, puesto que la hidrogenación de compuestos aromáticos es un proceso químico muy desfavorable que requiere el empleo de metales nobles, se ha propuesto como más razonable el empleo de hidrocarburos aromáticos heterociclos. De entre ellos el más estudiado ha sido los revisados del carbazol [73, 99, 100].

En el caso del N-etilcarbazol, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno está en torno al 7,8 % que es del orden del límite mínimo aceptado por el Departamento de Energía Norteamericano para poder suministrar 8 kg de hidrógeno a un vehículo con 100 kg de combustible. La hidrogenación del carbazol tendría lugar en una planta química para dar lugar compuestos perhidrogenados, los cuales liberarían el hidrogeno para el movimiento del vehículo. Esta liberación de hidrógeno sería favorable desde el punto de vista termodinámico, pero su velocidad extremadamente lenta haría necesario el empleo de catalizadores [99, 101].

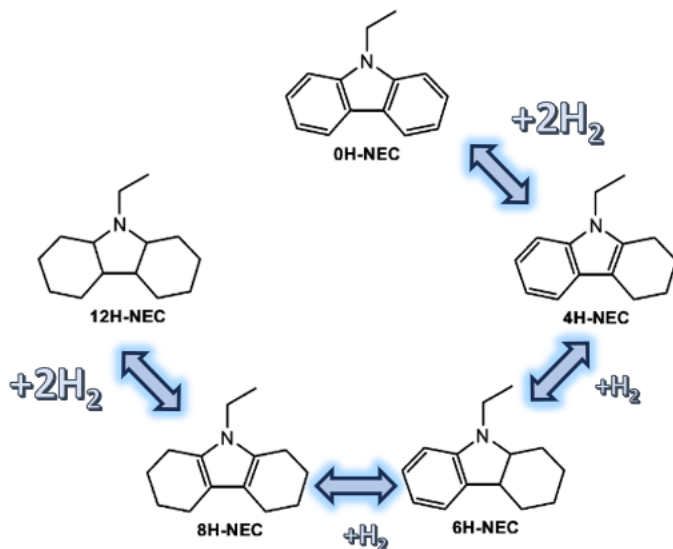
El desarrollo de catalizadores para la hidrogenación del N-etilcarbazol y deshidrogenación de sus derivados perhidrogenados será objeto de estudio en el Capítulo 5 donde se pretende desarrollar una estrategia innovadora en la que cantidades ínfimas de un metal noble promuevan de forma altamente eficiente la actividad catalítica de un metal de transición base tal como el Ni [102]. En el caso de los compuestos aromáticos como LOHC y dado que existen varios compuestos intermedios, los procesos químicos de hidrogenación/deshidrogenación darían lugar a mezclas

complejas entre dos extremos que correspondería a los productos puros totalmente hidrogenados y aromáticos [103, 104].

Así, en el caso del N-etilcarbazol donde es posible incorporar hasta 12 átomos de hidrógeno, aparecen cuatro tipos de intermedios principales, varios de ellos con gran número de estereoisómeros (hasta 16) por lo que, si la hidrogenación y la deshidrogenación no son procesos completos, las muestras pueden contener más de 50 compuestos diferentes. El Esquema 1.3 ilustra la posibilidad de que se formen multitud de compuestos cuando se emplea N-etilcarbazol como LOHC. La presencia de estos compuestos con una capacidad de almacenar hidrógeno intermedia irá disminuyendo progresivamente la capacidad real de almacenamiento de hidrógeno que será inferior al valor teórico de 7,8 %. Además, esta mezcla se irá enriqueciendo en los compuestos de mayor dificultad de reaccionar, principalmente por motivos estéricos, por los que las condiciones de liberación de hidrógeno requerirán valores más extremos.

La presencia en la mezcla de esta multitud de compuestos hace necesario determinar la toxicidad de cada uno de ellos y de sus mezclas [105, 106]. La posibilidad de vertido de estas mezclas debido a accidentes puede ocasionar daños al medio ambiente, así como intoxicación al personal implicado, por lo que es necesario que todos los compuestos exhiban una baja toxicidad. Todos estos factores han ido retrasando el empleo de los mismos para su uso en automoción.

Hidrogenación de N-Etil Carbazol



Esquema 1.3. Posibles compuestos intermedios que se formarían en los ciclos de hidrogenación/deshidrogenación del N-etilcarbazol.

1.5. Consideraciones generales.

A la vista de lo anteriormente expuestos, queda claro que la implantación de la tecnología del hidrógeno presenta barreras que es necesario superar para que el hidrógeno obtenido a partir de fuentes de energía renovables pueda ser usado como vector de energía. Dado que la reciente cumbre del clima COP 28 celebrada en Dubái en diciembre del 2023 ha acordado la eliminación completa a nivel global de combustibles fósiles para el año 2050, urge más que nunca una implementación satisfactoria y adecuada del hidrógeno como vector de almacenamiento y liberación de energía.

En este contexto la presente Tesis doctoral pretende abordar uno de los aspectos fundamentales que está limitando severamente la aplicación del hidrógeno verde. En particular como se acaba de describir la presente Tesis Doctoral se va a centrar en el desarrollo de nuevos catalizadores que hagan posible la liberación y el almacenamiento del hidrógeno en LOHCs. Por tanto, el potencial de la presente Tesis Doctoral, respecto a su aplicación y el impacto social de la investigación es especialmente alto teniendo en cuenta las nuevas necesidades que se van a plantear.

Los objetivos específicos de la investigación llevada a cabo se describen en el siguiente Capítulo.

1.6 Referencias

- [1] O. Akizu-Gardoki, G. Bueno, T. Wiedmann, J.M. Lopez-Guede, I. Arto, P. Hernandez, D. Moran, Decoupling between human development and energy consumption within footprint accounts, *Journal of Cleaner Production*, 202 (2018) 1145-1157.
- [2] S.K. Ghosh, B.K. Ghosh, Fossil fuel consumption trend and global warming scenario: Energy overview, *Glob J Eng Sci*, 5 (2020) 2641-2039.
- [3] D. Ülker, İ. Bayırhan, K. Mersin, C. Gazioglu, A comparative CO₂ emissions analysis and mitigation strategies of short-sea shipping and road transport in the Marmara Region, *Carbon Management*, 12 (2021) 1-12.
- [4] M. Ramonet, A. Chatterjee, P. Ciais, I. Levin, M.K. Sha, M. Steinbacher, C. Sweeney, CO₂ in the Atmosphere: Growth and Trends Since 1850, *Oxford Research Encyclopedia of Climate Science* 2023.
- [5] R. Bacastow, C.D. Keeling, Atmospheric carbon dioxide and radiocarbon in the natural carbon cycle: II. Changes from AD 1700 to 2070 as deduced from a geochemical model, *Brookhaven Symposia in Biology*, 1973, pp. 86-135.
- [6] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, CO₂ and greenhouse gas emissions, *Our world in data*, (2020).
- [7] D.M. Sigman, M.P. Hain, G.H. Haug, The polar ocean and glacial cycles in atmospheric CO₂ concentration, *Nature*, 466 (2010) 47-55.
- [8] J. Ahn, E.J. Brook, Atmospheric CO₂ and climate on millennial time scales during the last glacial period, *Science*, 322 (2008) 83-85.
- [9] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S.C. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D.J. Frame, M.R. Allen, Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 C, *Nature*, 458 (2009) 1158-1162.
- [10] B. Kimball, Theory and performance of an infrared heater for ecosystem warming, *Global Change Biology*, 11 (2005) 2041-2056.
- [11] T.R. Anderson, E. Hawkins, P.D. Jones, CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models, *Endeavour*, 40 (2016) 178-187.
- [12] J.F. Mitchell, The "greenhouse" effect and climate change, *Reviews of Geophysics*, 27 (1989) 115-139.
- [13] B. Bolin, B.R. Doos, Greenhouse effect, (1989).
- [14] R. James, R. Washington, C.F. Schleussner, J. Rogelj, D. Conway, Characterizing half-a-degree difference: a review of methods for identifying regional climate responses to global warming targets, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 8 (2017) e457.
- [15] H. Rodhe, A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect, *Science*, 248 (1990) 1217-1219.
- [16] A. Mikhaylov, N. Moiseev, K. Aleshin, T. Burkhardt, Global climate change and greenhouse effect, *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7 (2020) 2897.

- [17] J. Hansen, M. Sato, P. Hearty, R. Ruedy, M. Kelley, V. Masson-Delmotte, G. Russell, G. Tselioudis, J. Cao, E. Rignot, Ice melt, sea level rise and superstorms: evidence from paleoclimate data, climate modeling, and modern observations that 2 C global warming could be dangerous, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (2016) 3761-3812.
- [18] J.D. Neelin, M. Münnich, H. Su, J.E. Meyerson, C.E. Holloway, Tropical drying trends in global warming models and observations, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 6110-6115.
- [19] W. Cai, G. Shi, T. Cowan, D. Bi, J. Ribbe, The response of the Southern Annular Mode, the East Australian Current, and the southern mid-latitude ocean circulation to global warming, *Geophysical Research Letters*, 32 (2005).
- [20] M. Collins, S.-I. An, W. Cai, A. Ganachaud, E. Guilyardi, F.-F. Jin, M. Jochum, M. Lengaigne, S. Power, A. Timmermann, The impact of global warming on the tropical Pacific Ocean and El Niño, *Nature Geoscience*, 3 (2010) 391-397.
- [21] J.M. Pandolfi, S.R. Connolly, D.J. Marshall, A.L. Cohen, Projecting coral reef futures under global warming and ocean acidification, *science*, 333 (2011) 418-422.
- [22] R.E. Zeebe, J.C. Zachos, K. Caldeira, T. Tyrrell, Carbon emissions and acidification, *Science*, 321 (2008) 51-52.
- [23] S.A. Montzka, E.J. Dlugokencky, J.H. Butler, Non-CO₂ greenhouse gases and climate change, *Nature*, 476 (2011) 43-50.
- [24] D.G. Kessel, Global warming—facts, assessment, countermeasures, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26 (2000) 157-168.
- [25] P.T. Latake, P. Pawar, A.C. Ranveer, The greenhouse effect and its impacts on environment, *Int. J. Innov. Res. Creat. Technol*, 1 (2015) 333-337.
- [26] S. Fujimori, X. Su, J.-Y. Liu, T. Hasegawa, K. Takahashi, T. Masui, M. Takimi, Implications of the Paris Agreement in the context of long-term climate mitigation goals, *Post-2020 climate action: Global and Asian perspectives*, (2017) 11-29.
- [27] R. Falkner, The Paris Agreement and the new logic of international climate politics, *International Affairs*, 92 (2016) 1107-1125.
- [28] R.S. Dimitrov, The Paris agreement on climate change: Behind closed doors, *Global environmental politics*, 16 (2016) 1-11.
- [29] J. Rogelj, M. Den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi, M. Meinshausen, Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 C, *Nature*, 534 (2016) 631-639.
- [30] Y. Saheb, H. Ossenbrink, S. Szabo, K. Bódis, S. Panev, Energy transition of Europe's building stock. Implications for EU 2030. Sustainable Development Goals, *Annales des Mines-Responsabilité et environnement*, Cairn/Softwin, 2018, pp. 62-67.
- [31] V. Duscha, A. Fougeyrollas, C. Nathani, M. Pfaff, M. Ragwitz, G. Resch, W. Schade, B. Breitschopf, R. Walz, Renewable energy deployment in Europe up to 2030 and the aim of a triple dividend, *Energy Policy*, 95 (2016) 314-323.

- [32] J. Locke, J. Dsilva, S. Zarmukhambetova, Decarbonization strategies in the UAE built environment: An evidence-based analysis using COP26 and COP27 recommendations, *Sustainability*, 15 (2023) 11603.
- [33] E. Papadis, G. Tsatsaronis, Challenges in the decarbonization of the energy sector, *Energy*, 205 (2020) 118025.
- [34] F. Pazheri, M. Othman, N. Malik, A review on global renewable electricity scenario, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014) 835-845.
- [35] C. Karakosta, C. Pappas, V. Marinakis, J. Psarras, Renewable energy and nuclear power towards sustainable development: Characteristics and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013) 187-197.
- [36] M. Šúri, T.A. Huld, E.D. Dunlop, H.A. Ossenbrink, Potential of solar electricity generation in the European Union member states and candidate countries, *Solar energy*, 81 (2007) 1295-1305.
- [37] R. Gómez-Calvet, J.M. Martínez-Duart, S. Serrano-Calle, Current state and optimal development of the renewable electricity generation mix in Spain, *Renewable energy*, 135 (2019) 1108-1120.
- [38] F.G. Montoya, M.J. Aguilera, F. Manzano-Agugliaro, Renewable energy production in Spain: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33 (2014) 509-531.
- [39] J. Bonilla, J. Blanco, E. Zarza, D.C. Alarcón-Padilla, Feasibility and practical limits of full decarbonization of the electricity market with renewable energy: Application to the Spanish power sector, *Energy*, 239 (2022) 122437.
- [40] M. Beaudin, H. Zareipour, A. Schellenberglabe, W. Rosehart, Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review, *Energy for sustainable development*, 14 (2010) 302-314.
- [41] S.O. Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua, S. Bacha, Overview of energy storage in renewable energy systems, *International journal of hydrogen energy*, 41 (2016) 20914-20927.
- [42] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, Energy storage systems—Characteristics and comparisons, *Renewable and sustainable energy reviews*, 12 (2008) 1221-1250.
- [43] Y. Yang, S. Bremner, C. Menictas, M. Kay, Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91 (2018) 109-125.
- [44] R.S. Weber, *Effective use of renewable electricity for making renewable fuels and chemicals*, ACS Publications, 2018, pp. 946-950.
- [45] T.M. Gür, Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 2696-2767.
- [46] P. Preuster, A. Alekseev, P. Wasserscheid, Hydrogen storage technologies for future energy systems, *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 8 (2017) 445-471.
- [47] A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91 (2004) 157-172.

- [48] I. Hassan, H.S. Ramadan, M.A. Saleh, D. Hissel, Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149 (2021) 111311.
- [49] Z. Yan, J.L. Hitt, J.A. Turner, T.E. Mallouk, Renewable electricity storage using electrolysis, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117 (2020) 12558-12563.
- [50] A. Ursua, L.M. Gandia, P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends, *Proceedings of the IEEE*, 100 (2011) 410-426.
- [51] G.A. Olah, Á. Molnár, *Hydrocarbon chemistry*, John Wiley & Sons 2003.
- [52] B. JO'M, The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment, *International journal of hydrogen energy*, 27 (2002) 731-740.
- [53] J.O.M. Bockris, The hydrogen economy: Its history, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2579-2588.
- [54] S.E. Hosseini, B. Butler, An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles, *International Journal of Green Energy*, 17 (2020) 13-37.
- [55] M.A. DeLuchi, Hydrogen vehicles: an evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts, and cost, *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 (1989) 81-130.
- [56] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel, Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146 (2021) 111180.
- [57] M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, F. Rehman, An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges, *Fuel*, 316 (2022) 123317.
- [58] J. Corredor, M.J. Rivero, C.M. Rangel, F. Gloaguen, I. Ortiz, Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (2019) 3049-3063.
- [59] E.B. Agyekum, C. Nutakor, A.M. Agwa, S. Kamel, A critical review of renewable hydrogen production methods: factors affecting their scale-up and its role in future energy generation, *Membranes*, 12 (2022) 173.
- [60] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, *Energy policy*, 36 (2008) 4356-4362.
- [61] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 3024-3033.
- [62] R. Burcher, L.J. Rydill, *Concepts in submarine design*, Cambridge university press 1995.
- [63] D.A. Crowl, Y.-D. Jo, The hazards and risks of hydrogen, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20 (2007) 158-164.
- [64] M. Hirscher, L. Zhang, H. Oh, Nanoporous adsorbents for hydrogen storage, *Applied Physics A*, 129 (2023) 112.

- [65] K.M. Thomas, Hydrogen adsorption and storage on porous materials, *Catalysis today*, 120 (2007) 389-398.
- [66] Y. Xia, Z. Yang, Y. Zhu, Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 9365-9381.
- [67] M.D. Allendorf, Z. Hulvey, T. Gennett, A. Ahmed, T. Autrey, J. Camp, E.S. Cho, H. Furukawa, M. Haranczyk, M. Head-Gordon, An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 2784-2812.
- [68] T. He, P. Pachfule, H. Wu, Q. Xu, P. Chen, Hydrogen carriers, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 1-17.
- [69] N.Z. Logar, V. Kaucic, Nanoporous materials: from catalysis and hydrogen storage to wastewater treatment, *Acta chimica slovenica*, 53 (2006) 117.
- [70] K.V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, C.A. Howard, D.J. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials, *Journal of materials chemistry A*, 7 (2019) 10104-10137.
- [71] Z. Wu, D. Zhao, Ordered mesoporous materials as adsorbents, *Chemical Communications*, 47 (2011) 3332-3338.
- [72] D. News, Self-consistent model of hydrogen chemisorption, *Physical Review*, 178 (1969) 1123.
- [73] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy, *Accounts of chemical research*, 50 (2017) 74-85.
- [74] P.T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, T. Repo, Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy—Review and discussion, *Journal of Power Sources*, 396 (2018) 803-823.
- [75] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff, Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)—Assessment based on chemical and economic properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 6631-6654.
- [76] Q.-L. Zhu, Q. Xu, Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 478-512.
- [77] A. Schneemann, J.L. White, S. Kang, S. Jeong, L.F. Wan, E.S. Cho, T.W. Heo, D. Prendergast, J.J. Urban, B.C. Wood, Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage, *Chemical reviews*, 118 (2018) 10775-10839.
- [78] A. Klerke, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, T. Vegge, Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 2304-2310.
- [79] K.E. Lamb, M.D. Dolan, D.F. Kennedy, Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 3580-3593.
- [80] C. Smith, A.K. Hill, L. Torrente-Murciano, Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape, *Energy & Environmental Science*, 13 (2020) 331-344.

- [81] K. Machaj, J. Kupecki, Z. Malecha, A. Morawski, M. Skrzypkiewicz, M. Stanclik, M. Chorowski, Ammonia as a potential marine fuel: A review, *Energy Strategy Reviews*, 44 (2022) 100926.
- [82] V. Negro, M. Noussan, D. Chiaramonti, The potential role of ammonia for hydrogen storage and transport: A critical review of challenges and opportunities, *Energies*, 16 (2023) 6192.
- [83] H. Jorschick, A. Bösmann, P. Preuster, P. Wasserscheid, Charging a liquid organic hydrogen carrier system with H₂/CO₂ gas mixtures, *ChemCatChem*, 10 (2018) 4329-4337.
- [84] P.C. Rao, M. Yoon, Potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: A review on recent progress, *Energies*, 13 (2020) 6040.
- [85] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2767-2773.
- [86] M. Gräsemann, G. Laurenczy, Formic acid as a hydrogen source—recent developments and future trends, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8171-8181.
- [87] J.r. Eppinger, K.-W. Huang, Formic acid as a hydrogen energy carrier, *ACS Energy Letters*, 2 (2017) 188-195.
- [88] A.K. Singh, S. Singh, A. Kumar, Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 12-40.
- [89] A. García-Baldoví, R. Del Angel, G. Mouchaham, S. Liu, D. Fan, G. Maurin, S. Navalón, C. Serre, H. García, Active site imprinting on Ti oxocluster metal–organic frameworks for photocatalytic hydrogen release from formic acid, *Energy & Environmental Science*, 16 (2023) 167-177.
- [90] D.R. Palo, R.A. Dagle, J.D. Holladay, Methanol steam reforming for hydrogen production, *Chemical reviews*, 107 (2007) 3992-4021.
- [91] P. De Wild, M. Verhaak, Catalytic production of hydrogen from methanol, *Catalysis today*, 60 (2000) 3-10.
- [92] C.N. Hamelinck, A.P. Faaij, Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power sources*, 111 (2002) 1-22.
- [93] A. Azoulay, A. Garcia Baldovi, J. Albero, N. Azaria, J. Tzadikov, A. Tashakory, N. Karjule, S. Hayun, H. García, M. Shalom, Carbon-phosphorus-nitrogen materials as highly thermally stable catalyst supports for CO₂ hydrogenation to methanol, *ACS Applied Energy Materials*, 6 (2022) 439-446.
- [94] L. Peng, B. Jurca, A. Garcia-Baldovi, L. Tian, G. Sastre, A. Primo, V.I. Parvulescu, H. García, Nanometric Cu-Zno Particles Supported on N-Doped Graphitic Carbon as Catalysts for the Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol, Available at SSRN 4428690.
- [95] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts, *Science*, 336 (2012) 893-897.

- [96] A. García-Baldoví, L. Peng, A. Santiago-Portillo, A.M. Asiri, A. Primo, H. García, Aqueous Phase Methanol Reforming Catalyzed by Fe–Cu Alloy Nanoparticles Wrapped on Nitrogen-Doped Graphene, *ACS Applied Energy Materials*, 5 (2022) 9173-9180.
- [97] P. Modisha, D. Bessarabov, Aromatic liquid organic hydrogen carriers for hydrogen storage and release, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, (2023) 100820.
- [98] H. Jorschick, M. Geißelbrecht, M. Eßl, P. Preuster, A. Bösmann, P. Wasserscheid, Benzyltoluene/dibenzyltoluene-based mixtures as suitable liquid organic hydrogen carrier systems for low temperature applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 14897-14906.
- [99] N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs, P. Wasserscheid, Evaluation of Industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems, *ChemSusChem*, 7 (2014) 229-235.
- [100] N. Tsogt, D.Q. Gbadago, S. Hwang, Exploring the potential of liquid organic hydrogen carrier (LOHC) system for efficient hydrogen storage and Transport: A Techno-Economic and energy analysis perspective, *Energy Conversion and Management*, 299 (2024) 117856.
- [101] Y. Yang, J. Yao, H. Wang, F. Yang, Z. Wu, Z. Zhang, Study on high hydrogen yield for large-scale hydrogen fuel storage and transportation based on liquid organic hydrogen carrier reactor, *Fuel*, 321 (2022) 124095.
- [102] A. Garcia-Baldoví, L. Peng, A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, A. Primo, H. García, Positive influence of minute Pt addition on the activity of Ni supported on defective graphene for hydrogenation/dehydrogenation of N-ethylcarbazole as liquid organic carrier, *Catalysis Communications*, 177 (2023) 106641.
- [103] N. Heublein, M. Stelzner, T. Sattelmayer, Hydrogen storage using liquid organic carriers: Equilibrium simulation and dehydrogenation reactor design, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 24902-24916.
- [104] M. Byun, A. Lee, S. Cheon, H. Kim, H. Lim, Preliminary feasibility study for hydrogen storage using several promising liquid organic hydrogen carriers: Technical, economic, and environmental perspectives, *Energy Conversion and Management*, 268 (2022) 116001.
- [105] M. Markiewicz, Y. Zhang, A. Bösmann, N. Brückner, J. Thöming, P. Wasserscheid, S. Stolte, Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems—challenges and preliminary results, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 1035-1045.
- [106] M. Markiewicz, Y.-Q. Zhang, M.T. Empl, M. Lykaki, J. Thöming, P. Steinberg, S. Stolte, Hazard assessment of quinaldine-, alkylcarbazole-, benzene-and toluene-based liquid organic hydrogen carrier (LOHCs) systems, *Energy & Environmental Science*, 12 (2019) 366-383.

CAPITULO 2

Objetivos

Como se ha venido comentado en el capítulo anterior el objetivo general de la presente tesis doctoral se enmarca en los procesos de almacenamiento y liberación de hidrógeno en compuestos orgánicos líquidos. La tecnología del hidrógeno como vector de energía en transporte requiere de una etapa donde el hidrógeno se incorpora de un compuesto orgánico, para dar una forma enriquecida de hidrógeno, que tendría lugar en una fábrica y de un segundo proceso a bordo del vehículo, donde se liberaría ese hidrógeno, para ser empleado en una pila de combustible o en un motor de combustión. Ambos procesos químicos de introducción y liberación de hidrógeno requieren de catalizadores adecuados que permitan llevarlos a cabo de forma eficiente y selectiva. Este es el objetivo general de la presente tesis doctoral, por lo que se abordarán estudios encaminados con la preparación de catalizadores de hidrogenación selectiva. De entre ellos, la hidrogenación del CO_2 (Capítulos 3 y 4) e hidrogenación de heterociclos aromáticos (Capítulo 5) son dos de los procesos de mayor potencial de aplicación. Por otra parte, la etapa de liberación también requiere de catalizadores efectivos que permitan llevar a cabo el proceso de una forma lo más suave posible sin el empleo de presiones o temperaturas elevadas. Los Capítulos 5, 6 y 7 de la presente Tesis Doctoral desarrollarán catalizadores para la liberación de hidrógeno tanto a partir de heterociclos nitrogenados, de metanol y de ácido fórmico.

2.1 Objetivos.

Específicamente los objetivos concretos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

- **Objetivo 1.**

Preparación y evaluación de actividad catalítica para la hidrogenación de CO_2 de una material a base de carbono, nitrógeno y fósforo y sin contener metales. Las ventajas de un material a base de estos tres elementos derivan de la abundancia de los mismos de su amplia disponibilidad, de la posibilidad de adaptar las propiedades catalíticas en función de los porcentajes de los tres elementos y el llevar a cabo la síntesis de este material siguiendo procedimientos térmicos ampliamente descritos en la literatura y que son fácilmente escalable a nivel de decenas de gramos. Estos materiales compuestos de carbono, nitrógeno y fósforo debido a su basicidad deben absorber CO_2 y poseer una alta estabilidad térmica que les debe permitir operar a las temperaturas requeridas en hidrogenación catalítica.
- **Objetivo 2.**

Obtención de un catalizador basado en Cu y Zn soportados sobre una matriz de carbono gráfico para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de CO_2 a metanol. Hasta ahora los soportes preferidos para el catalizador de Cu-Zn han sido los óxidos metálicos de alta área superficial, habiéndose alcanzado eficiencias aún insuficientes en esta reacción. El empleo de carbono gráfico como matriz permitiría una interacción fuerte metal soporte mediante la introducción de elementos dopantes de la matriz gráfica y mediante esta interacción poder controlar la densidad electrónica de los centros metálicos. Estos estudios se enmarcan en el conocimiento del grupo en la preparación en una sola etapa de nano partículas metálicas fuertemente ancladas sobre materiales carbonosos.

- Objetivo 3.

Mejora de la actividad catalítica de nanopartículas de Ni soportadas mediante su dopaje con platino en cantidades ínfimas del orden de ppm y su estudio en reacciones de hidrogenación y de deshidrogenación del N-etilcarbazol. Se pretende determinar si la presencia de Pt en partes por millón es capaz de promover la ruptura de hidrógeno de forma eficiente y su transferencia a átomos de Ni de manera que mediante esta estrategia se consiga mejorar sustancialmente la actividad de las nanopartículas de Ni en reacciones de hidro- y deshidrogenación, sin que el coste del catalizador aumente significativamente.

- Objetivo 4.

Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de Cu formando una aleación con hierro para el reformado en fase acuosa de metanol para liberación de hidrógeno. Al igual que en el objetivo 2, pero en este caso para la liberación de hidrógeno, se pretende aplicar los conocimientos del grupo sobre la preparación en una sola etapa de nanopartículas metálicas ancladas en soportes carbonosos para desarrollar un catalizador, también a base de cobre, que permita la liberación de hidrógeno por reacción con agua a temperaturas inferiores a los 250°C y presiones moderadas.

- Objetivo 5.

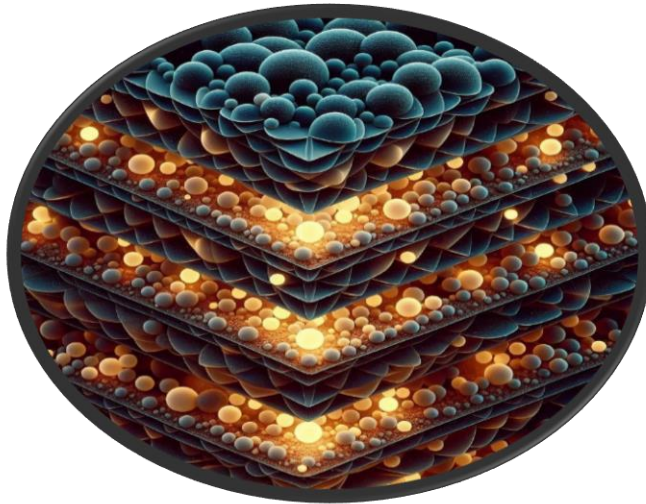
Preparación y estudio de la actividad fotocatalítica de un material reticular metal-orgánico con impresión de centros activos por formiato, para la liberación de hidrógeno a partir del ácido fórmico. Existen materiales reticulares metal-orgánico cuya preparación se lleva a cabo en ácido fórmico y que poseen en su estructura grupos

formiato ocupando posiciones de coordinación como un ligando bidentado. El presente objetivo consiste en el estudio de la actividad de estos MOFs para promover la fotodescarboxilación del ácido fórmico dando lugar a la liberación de H₂.

En caso de que los presentes objetivos fueran alcanzados, totalmente o en parte, se habría conseguido avanzar respecto a la situación actual en la preparación de compuestos con alto contenido en hidrógeno que puedan servir para su almacenaje en estado líquido y para su uso a bordo de vehículos. Uno de los problemas más importantes que limita la aplicación del hidrogeno a plazo corto es el que plantea el almacenaje del hidrógeno y su uso en transporte. En este contexto general se enmarcan los objetivos de la presente tesis doctoral que pretende proporcionar catalizadores y fotocatalizadores eficientes para llevar a cabo la incorporación de hidrógeno y su liberación a voluntad.

CAPÍTULO 3

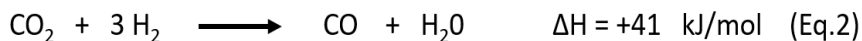
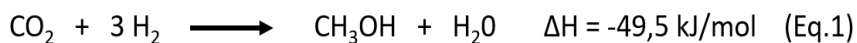
Materiales De Carbón-Fósforo-Nitrógeno Con Alta Estabilidad Térmica Como Soporte De Catalizadores De Hidrogenación A Metanol.



3.1. Introducción

Como se ha indicado en el Capítulo 1 la obtención de combustibles y compuestos químicos a partir del CO₂ puede contribuir a conseguir cero emisiones de CO₂ mediante la implantación de ciclos de captura de CO₂ y su conversión posterior [1]. Entre los varios procesos posibles, la conversión de CO₂ a metanol por hidrogenación selectiva usando H₂ verde es uno de los que ha atraído mayor atención. Se han construido plantas piloto para este proceso con una capacidad estimada actual de 45 000 Toneladas por año y se espera que finalmente se lleve a cabo la implantación masiva de este proceso [2].

Uno de los principales obstáculos que limitan la obtención de metanol a partir de CO₂ es la baja actividad y selectividad de los catalizadores actuales. La reacción competitiva más importante que ocurre a bajas temperaturas (200-300 °C) y altas presiones (5-10 MPa) es la reacción reversa de desplazamiento del gas de agua que conduce a la formación de CO [3-6]. Las ecuaciones 3.1 y 3.2 corresponden a la formación de metanol y CO a partir de CO₂. En vista de la situación actual existe una necesidad urgente de desarrollar catalizadores nuevos más activos y selectivos para la formación de metanol a partir de CO₂.



Como se ha indicado en el Capítulo 1 de introducción, el catalizador más ampliamente estudiado para la síntesis de metanol por hidrogenación de CO₂ es el desarrollado por la BASF para la formación de metanol por hidrogenación de CO que consiste en

nanopartículas de Cu y ZnO soportadas sobre Al_2O_3 (Cu-ZnO/ Al_2O_3) [7, 8]. Además, existe una gran variedad de catalizadores basados en Cu soportado en diferentes óxidos metálicos (e.g, Cu/ZnO/ ZrO_2 , Cu/ CeO_2 , Cu/ TiO_2 y Pd-Cu/ SiO_2), así como en el interior de materiales reticulares metal orgánico [9-11].

Aunque menos estudiados, también se han descrito catalizadores de Cu soportados en materiales carbonosos con estructura gráfica. Sin embargo, la actividad catalítica de los catalizadores de Cu desarrollados hasta ahora es todavía insatisfactoria, debido a la acción indeseada del agua formada en la reacción (Ecuación 3.1 y 3.2) que conduce a la oxidación y agregación de los centros activos de Cu, resultando en la desactivación del catalizador a medida que transcurre la reacción [12, 13]. Por otra parte, el empleo de catalizadores con una alta carga de Cu favorece el proceso de agregación y determina que se tenga que disminuir el contenido de Cu sobre el soporte, en detrimento de la productividad que se consigue por unidad de masa de catalizador [14]. Además, como se ha mencionado anteriormente (Eq. 3.2), la aparición CO en la mezcla de reacción es un proceso indeseable que limita la conversión de CO_2 que se puede alcanzar [15]. Por estas razones el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten una alta actividad, selectividad, tolerancia al agua y al coque, a la vez que sean estables en las condiciones de reacción se considera esencial para la implantación de procesos de hidrogenación de CO_2 a metanol a escala industrial [16].

El interés por desarrollar materiales libre de metales como soportes de centros activos ha crecido en los últimos años en catálisis heterogénea como respuesta a la necesidad de aumentar la sostenibilidad en esta área de la química. Entre ellos, los materiales a base de carbono presentan un gran número de propiedades favorables tales como elevada área superficial específica, una alta estabilidad mecánica y el establecimiento de

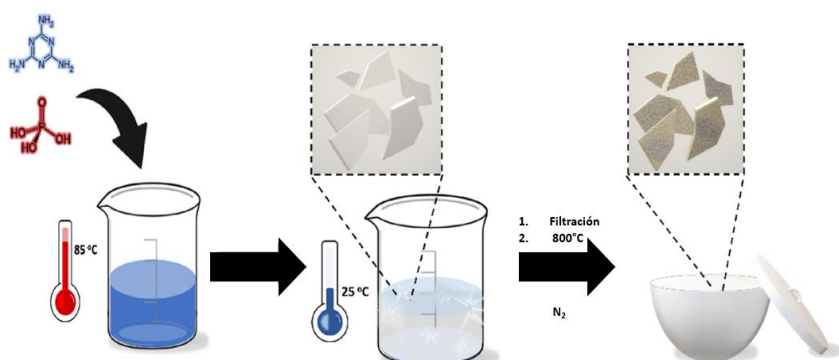
una interacción fuerte metal soporte [10, 17-19]. La combinación de estas propiedades resulta en una mayor dispersión del centro activo y en una mejor estabilidad catalítica. Recientemente se ha descrito a la preparación de materiales a base de carbono-nitrógeno-fósforo con una composición elemental controlable y estabilidad estructural, térmica y electrónica [20]. Estos materiales presentan una estabilidad térmica notable hasta los 970 °C en aire y podrían ser, por tanto, adecuados para su uso como soportes sostenibles y de bajo peso de centros activos metálicos.

El presente Capítulo va a describir que nanopartículas de Cu y Fe depositadas sobre materiales ligeros a base de carbono-fósforo-nitrógeno muestran una excelente actividad catalítica en la hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol. Los resultados que se presentarán aquí indican una alta velocidad de producción de metanol con un valor de 1,53 mol MeOH·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹ a 250 °C y a una presión moderada de 20 bar. Los catalizadores presentan una notable estabilidad, con una desactivación pequeña en el rendimiento de metanol durante el transcurso del proceso. Los análisis por microscopía electrónica de transmisión con alta resolución (HRTEM, de sus siglas en inglés) antes y después de la reacción revelan cambios menores en la morfología de las nanopartículas de Cu y Fe, así como en los estados de oxidación durante horas de operación del catalizador. Esta estabilidad, atribuida a una fuerte interacción metal-soporte, hace que este soporte sea adecuado para desarrollar un catalizador estable en las condiciones de temperatura y presión requeridas en la hidrogenación de CO₂ a metanol.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1. Caracterización de los precursores supramoleculares formados en las mezclas de melamina-ácido fosfórico. (MPA).

Las mezclas **MPA_x** (M correspondiendo a melamina, PA a ácido fosfórico y X pudiendo ser igual a 2,1 o 0,5 indicando la relación molar entre M y PA) se prepararon disolviendo simultáneamente M y PA en una disolución acuosa a 85°C durante 1 h y posteriormente dejando enfriar la mezcla a temperatura ambiente durante 1 h adicional para conseguir la cristalización completa del agregado supramolecular. Tras recuperación del sólido de la suspensión por filtración, los cristales de MPA_x se lavaron con agua y acetona. La proporción molar x de los monómeros M y PA en la síntesis afecta a la composición de MPA_x y a su estructura cristalina, lo que resulta en cambios significativos en los modelos de difracción por rayos X (XRD, de sus siglas en inglés) [12, 20]. Finalmente, los sólidos se someten a pirólisis en atmósfera inerte a 800 °C. El esquema 3.1 resume el proceso de preparación de los materiales **CPN_x** estudiados en el presente Capítulo.



Esquema 3.1. Preparación de los agregados supramoleculares MPA_x y su posterior calcinación a 800 °C para formar los materiales CPN_x empleados como soportes.

La Figura 1.a muestra los difractogramas registrados para cada una de las muestras MPA_x preparadas en el presente Capítulo. Los espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR, de sus siglas en inglés) adquiridos para los agregados MPA_x revelan la formación de una estructura supramolecular con puentes de hidrógeno (3.1b), como se evidencia en la desaparición de los dos picos agudos que deberían aparecer a 2320 y 3370 cm^{-1} correspondientes a los grupos NH_2 de amina primaria libres de M.

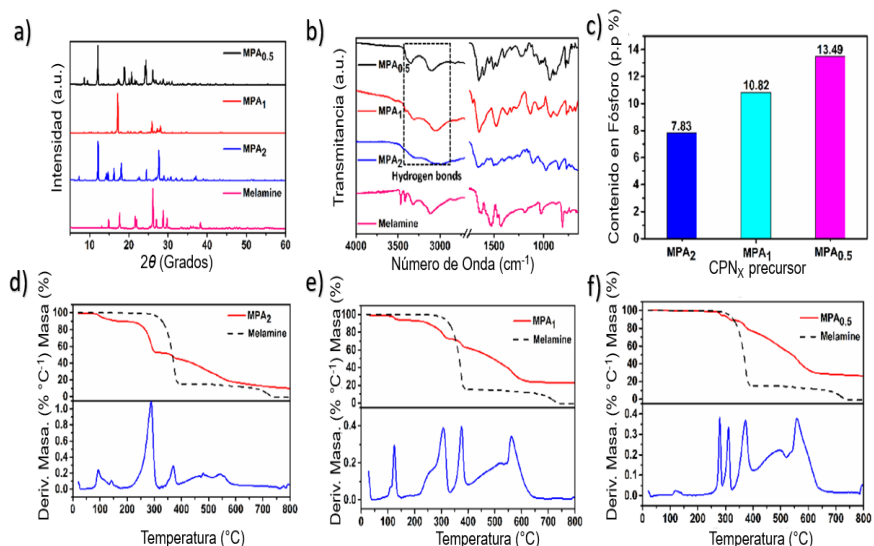


Figura 3.1. (a) Patrones de difracción de rayos X y (b) Espectros de Infrarrojo de MPA_x y de sus precursores; (c) Concentraciones en porcentaje en peso de MPA_x obtenidos por análisis elemental, así como sus perfiles termogravimétricos de los tres materiales MPA_x preparados medidos en atmósfera inerte (d, e y f).

Tabla 3.1. Porcentaje en peso de los precursores supramoleculares MPA_x por análisis elemental

Elemento	P	N	C	H	O
MPA_2	7.83	43.47	18.90	4.83	24.97
MPA_1	10.82	40.72	17.76	4.46	26.24
$MPA_{0.5}$	13.49	36.98	16.17	4.12	29.24

Los análisis elementales con plasma acoplado inductivamente y combinado con espectroscopía óptica de emisión (ICP-OES, de sus siglas en inglés) y de combustión (EA, de sus siglas en inglés), para los agregados supramoleculares MPA_x mostraron que la composición elemental en el sólido final está controlada por la relación molar “x” (Figura 3.1C y Tabla 3.1). De hecho, un contenido en fósforo mayor y porcentajes en carbono nitrógeno menores se determinaron para los precursores MPA_x con un mayor contenido en PA. El análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés) para la muestra MPA_2 implica que cuando M está en exceso, su autocondensación se ve favorecida frente a la condensación con PA, resultando una pérdida de masa significativa a 290 °C (Figura 3.1d) [21]. En comparación los perfiles de TGA para las muestras MPA_1 Y MPA_5 indican una mayor estabilidad térmica y una mayor masa final residual de 23 y 26 %, respectivamente. Esta menor pérdida de masa se debe probablemente a mayor número de interacciones entre M y PA que desfavorece la sublimación de M (Figura 3.1 e y f).

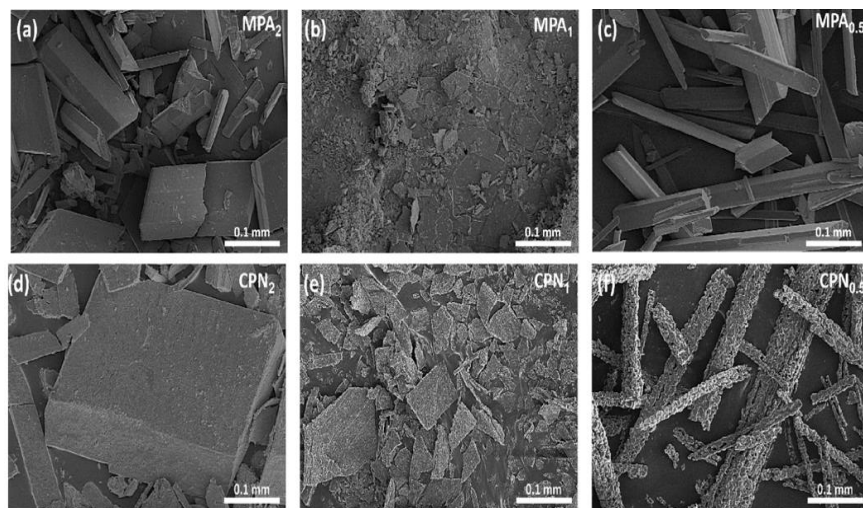


Figura 3.2. Imágenes de SEM (a-c) de los precursores de MPA_x y (d-f) y los productos después de la calcinación a 800 °C.

La microscopia electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés) muestra para los agregados supramoleculares MPA_x , materiales con estructuras ordenadas y poco rugosas donde la relación molar inicial M:PA determina la forma del cristal (Figura 3.2).

3.2.2. Caracterización de los materiales carbono fosforo nitrógeno (CPN_x , donde x es la relación molar inicial M:PA).

Los materiales CPN_x fueron preparados por tratamiento térmico de los precursores supramoleculares MPA_x a 800°C durante 4 h bajo atmósfera de Ar para asegurar la condensación completa y la formación de enlaces P-N en la estructura del sólidos (Esquema 3.1). Los enlaces PN se caracterizan por una alta estabilidad térmica.

La estructura bien definida de los precursores MPA_x como consecuencia del puente de hidrógeno que resultan en los cristales de forma y tamaño definidos se heredan en los materiales CPN_x tras el tratamiento térmico tal y como muestran las imágenes de SEM que se presentan en la Figura 3.2. Esta observación está de acuerdo con publicaciones anteriores que mostraron las ventajas de emplear materiales cristalinos construidos por agregados supramoleculares como precursores de materiales derivados de ellos por tratamiento térmico [20, 22, 23].

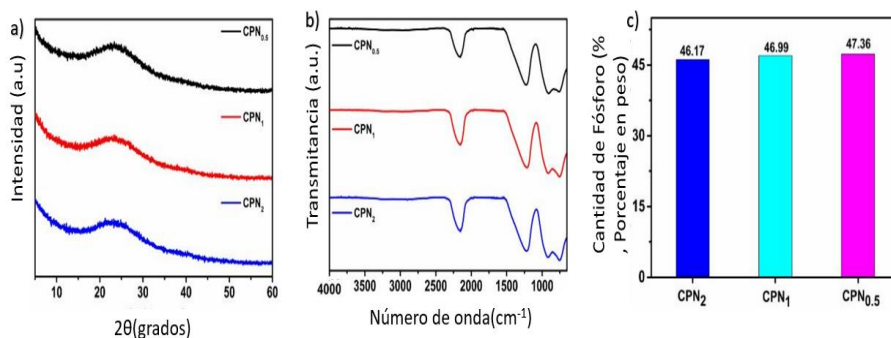


Figura 3.3. CPNx 800 (a) Patrones de rayos X (XRD), b) Espectros de infrarrojo (FTIR), y c) Contenidos de fósforo (% en peso) determinado por ICP-OES.

Los modelos de difracción XRD de los materiales CPN_x corresponden a un materia con estructura amorfa, con una banda ancha de difracción a 23,1 °C (Figura 3.3.a). Los espectros FTIR confirman la formación de una red de polifosfaceno, como se deduce de la observación a 750 cm⁻¹ de un pico de vibración de tensión del enlace C-O-P y de los modos de tensión de alargamiento de los grupos fosfato a 915, 1222 y 2162 cm⁻¹ correspondientes respectivamente a las vibraciones asimétricas de (P-O-P) [24][26] (P=O) [25] y las unidades de heptacina (Figura 3.3.b) [26].

Tabla 3.2. Análisis elemental en porcentaje en peso para el material CPNx 800.

Elemento	P	N	C	H	O
CNP ₂	46.17	39.99	4.67	0.27	8.90
CNP ₁	46.99	39.42	4.41	0.28	8.90
CNP _{0.5}	47.36	37.56	3.85	0.37	10.86

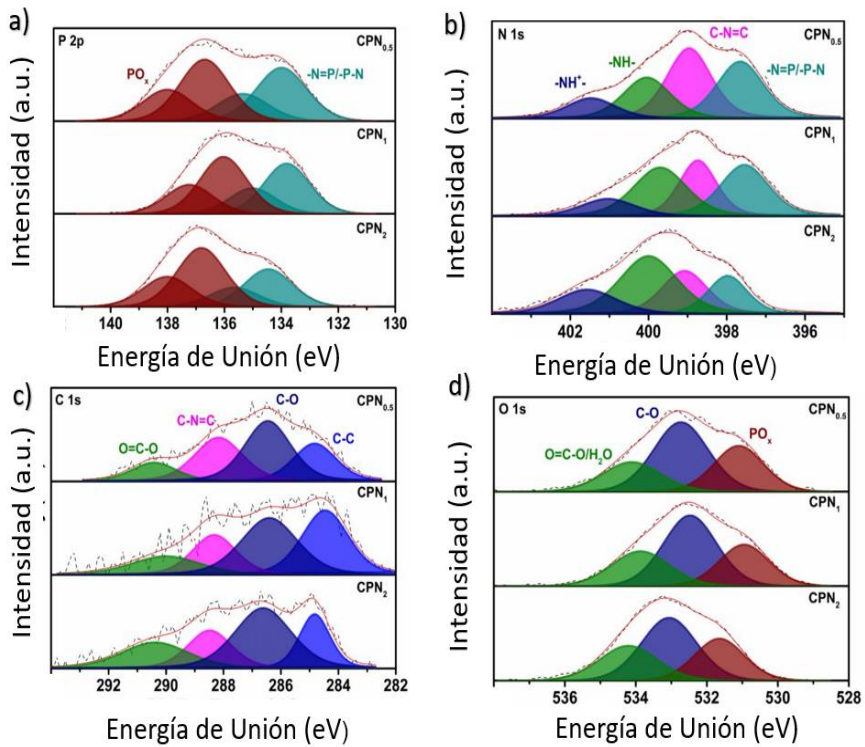


Figura 3.4. Espectros de XPS de alta resolución para los materiales CPN_x 800 (a) P 2p, (b) N 1s, (c) C 1s, y (d) O 1s.

La composición elemental de los materiales CPN_x depende de la distribución de los elementos P, N y C en los agregados moleculares que son precursores de estos materiales CPN_x. Sin embargo, los valores de contenido de fósforo en todos los materiales son similares, Figura 3.4 y Tabla 3.2. Los materiales CPN_x contienen principalmente fósforo y nitrógeno tras la calcinación a 800. °C. En comparación, el contenido de carbono es bajo debido a la formación preferente de enlaces P-N que están termodinámicamente favorecidos durante el proceso de calcinación. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés) para el elemento P de CPN (Figura 3.4.a)

muestra dos señales en 133,8-134,4 y 136,0-136,8 eV que pueden ser atribuidas a los átomos de fósforo en especies -N=P y -P-N y en grupos PO_x, respectivamente [27]. El espectro N 1s para la muestra CPN₁ presenta 4 componentes a 397,5, 398,7, 399,7 y 401,0 eV que son atribuibles a los átomos de nitrógeno en -N=P y -P-N, nitrógeno de tipo piridínico, (C-N=C), nitrógeno de amina (-NH-) y nitrógeno cargado positivamente (-NH⁺-), respectivamente (Figura 3.4.b) [28-30]. Estos picos indican la formación de una estructura de polifosfaceno en la superficie de CPN. El pico correspondiente 2.s CPN_x presenta 4 componentes a 284,8, 286,4-286,6, 288,2-288,5 y 290-290,4 eV atribuibles a C-C sp², C-O, C=N-C y carbono carboxílico respectivamente (figura.3.4.c). El espectro de O 1s confirmó la presencia de todos los grupos oxigenados indicados anteriormente, junto con componentes adicionales atribuibles a moléculas de H₂O absorbidas en las superficies de los materiales CPN_x (Figura 3.4.d) [31].

3.2.3 Medidas de adsorción.

Las medidas de adsorción a temperatura constante de nitrógeno y CO₂ para los materiales CPN mostraron que estos sólidos poseen una estructura mesoporosa con una considerable capacidad de adsorber CO₂ (Figura 3.5). La mayor capacidad de adsorción de CO₂ se determinó para **CPN₂** con un valor de 0.16 mmol g⁻¹. En comparación, las muestras **CPN₁** y **CPN_{0,5}** presentan unos valores de absorción de CO₂ algo inferiores, llegándose a medir adsorciones de 0,14 y 0,13 mmol/g⁻¹ para **CPN₁** **CPN_{0,5}** respectivamente. Estos valores son similares a los descritos para polímeros de líquidos iónicos (aproximadamente 0,13 mmoles g⁻¹) que son materiales ampliamente usados para captura y separación de CO₂ [32] En contraste con la afinidad por CO₂, los materiales CPN_x exhiben áreas superficiales específicas pequeñas,

correspondientes a valores de adsorción de nitrógeno bajos. Estos valores fueron $6,84 \pm 0,06$, $5,64 \pm 0,20$ y $3,77 \pm 0,08$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para **CPN₂**, **CPN₁** y **CPN_{0.5}** respectivamente, esta discrepancia entre la adsorción de N₂ y CO₂ indica el papel que la composición elemental con alto contenido en P y N, junto con la presencia de ultramicroporos en la estructura, pueden jugar, favoreciendo la capacidad de adsorción de CO₂. La Tabla 3.3 resume los valores de área específica BET (siglas de Brunauer-Emmett-Teller) y dimensiones de poro determinados de las medidas de adsorción isoterma de nitrógeno. Así se propone que la mayor adsorción de CO₂ en **CPN₂** estaría relacionada con el mayor contenido de carbono de esta muestra, el cual aumentaría la polaridad de la superficie del material basado en carbono, fósforo y nitrógeno, amplificando de esta manera la adsorción de CO₂ [33]. Más aún, la muestra **CPN₂** presenta una dimensión promedio de poro más pequeña que los materiales **CPN₁** y **CPN_{0.5}**, lo que también contribuiría a una capacidad de captura de CO₂ [34] mayor. Considerando la pequeña área superficial de las muestras CPN que debe desfavorecer la capacidad de adsorción de cualquier gas, estos valores medidos para la captura de CO₂ son notablemente elevados.

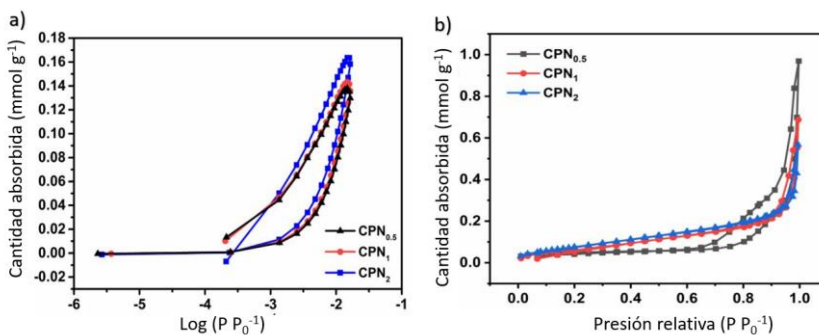


Figura 3.5. Isotherma de adsorción de (a) CO₂ (273 K) y de adsorción-desorción en N₂ (77 K) medida en los materiales CPNx objeto de estudio en el presente Capítulo.

Tabla 3.3. Área superficial y tamaño medio de poro que resulta de las medidas de adsorción de gases para los materiales CPN_x.

Materiales	BET área superficial (m² g⁻¹)	Tamaño medio de poro (Å)
CNP ₂	6,84±0,06	10,59
CNP ₁	4,64±0,20	14,09
CNP _{0.5}	3,77±0,08	39,79

3.2.4 Estabilidad térmica de las muestras CPN.

Los perfiles del análisis termogravimétrico para los materiales CPN en aire demostraron su alta estabilidad térmica, lo cual es una consecuencia de la elevada densidad de enlaces P-N en sus estructuras (Figura 3.6). Aunque la muestra **CPN₂** fue la que presentó la capacidad de adsorción más elevada, es la que presenta una menor estabilidad frente a la oxidación, con un aumento del 10 % en la masa del material cuando se calienta gradualmente hasta 250 °C. Este aumento de masa es probablemente debido a la oxidación de las especies de carbono presentes en el material. En comparación las muestras **CPN₁** **CPN_{0,5}** sufren un aumento de masa a la misma temperatura del 2 y 6 %, respectivamente. Estos análisis indican la elevada resistencia a la oxidación de la muestra **CPN₁** comparada con las otras dos muestras, lo que determina que **CPN₁** sea el sustrato más adecuado para su uso como soporte en la preparación de catalizadores que deben ser empleados a alta temperatura donde la descomposición y oxidación juegan un papel predominante en la desactivación del catalizador.

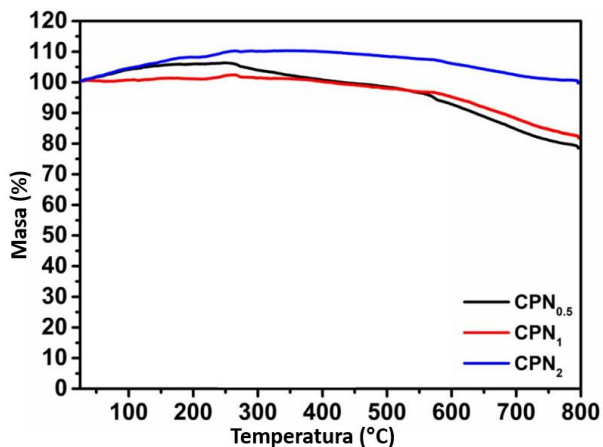


Figura 3.6 Curvas de TGA bajo aire de las muestras CPN_x (Inserto: Vista magnificada de 400°C).

3.2.5. Otras propiedades estructurales y morfológicas del material CPN₁.

Se registraron los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR, de sus siglas en inglés) en estado sólido con giro en ángulo mágico para los núcleos ³¹P y ¹³C, para el material CPN₁, a fin de elucidar el mecanismo de reacción y analizar los cambios ocurridos en CPN₁ cuando éste se somete a calcinación a 800 °C. Los resultados se muestran en las Figuras 3.7 y 3.8. A fin de comprender con mayor detalle los espectros de la muestra tras calcinación a 800 °C se prepararon igualmente otras tres muestras CPN₁ tratadas 350, 450 y 550 °C. El espectro ³¹P NMR para el precursor supramolecular MPA₁ presenta tres picos comprendidos entre -1 y 4 ppm. De acuerdo con el modelo teórico desarrollado en el presente Capítulo, estos picos corresponden probablemente a una molécula de ácido fosfórico interaccionando con una unidad de melanina desprotonada [20]. Las señales en el espectro NMR de ³¹P registradas en el material CPN₁ tratado a 350 °C aparecen a valores mucho más negativos entre -20 y -30 ppm indicando la formación de enlaces P-N durante la calcinación [35]. Tras el tratamiento

térmico a temperaturas más altas (450 y 550 °C) solo se observó una única señal ancha, con un valor de desplazamiento químico negativo, indicando la naturaleza amorfa de este sólido que probablemente consiste en una mezcla de diferentes especies $\text{PN}_x\text{O}_{4-x}$. El espectro de NMR ^{31}P para la muestra **CPN₁** calcinada a 800 °C presenta tres picos agudos alrededor 0, -10 y -23 ppm. Estos picos característicos de la muestra **CPN₁** calcinada a 800 °C se pueden atribuir a ortofosfato, pirofosfato y polifosfato, respectivamente. Corroboran la condensación del ácido fosfórico y moléculas de melanina presentes en los agregados supramoleculares **MPA₁** precursores que se transforma completamente en una estructura polimérica [36],[38].

Por otra parte, el espectro de NMR ^{13}C en estado sólido para el precursor **MPA₁** y los sólidos **CPN₁** tratados a varias temperaturas presenta dos señales en torno a 158 y 164 ppm atribuibles, respectivamente, al carbono de triazina (C-N₃) y al carbono unido a los grupos amino (C-NH_x). De acuerdo con los resultados de análisis elemental por combustión no se detectó ninguna señal en el espectro de NMR ^{13}C de la muestra **CPN₁** tratado a 800 °C debido a su bajo contenido en carbono.

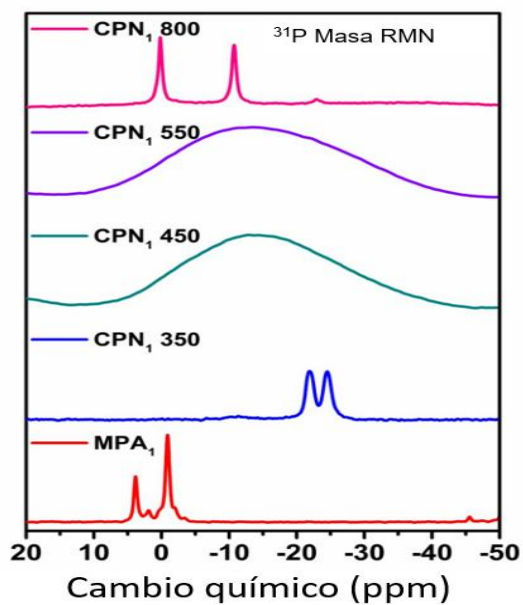


Figura 3.7. Espectros de NMR con ángulo mágico y polarización cruzada de ^{31}P para el precursor MPA_1 y los materiales que resultan de su calcinación a la temperatura indicada en el gráfico.

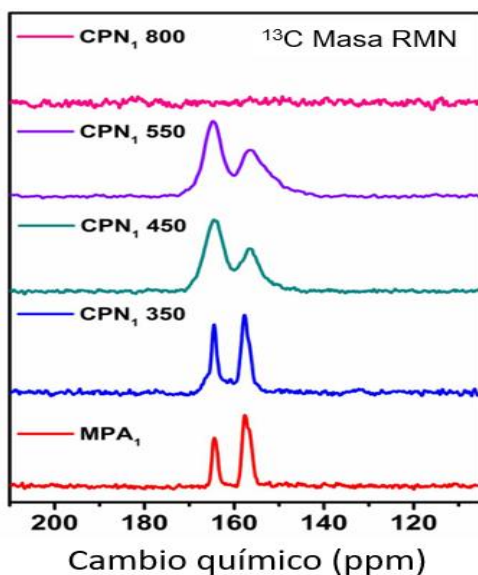


Figura 3.8. Espectros de NMR registrados con ángulo mágico y polarización cruzada de ^{13}C para el precursor MPA_1 y los materiales que resulta de su calcinación a la temperatura indicada en el gráfico.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para la muestra CPN₁ indican la formación de una estructura amorfa (Figura 3.9). El análisis de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión por barrido en campo oscuro con alto ángulo anular (HAADF-STEM, de sus siglas en inglés) revelan que este material consiste en una estructura macroporosa de diferentes tamaños con poros distribuidos en toda la muestra, lo cual está de acuerdo con las isoterma de adsorción de CO₂ comentadas previamente (figura 3.5). La Figura 3.9 también sugiere la formación de una estructura carbono-nitrógeno-fósforo en base a la distribución homogénea de todos estos elementos en las imágenes de alta resolución.

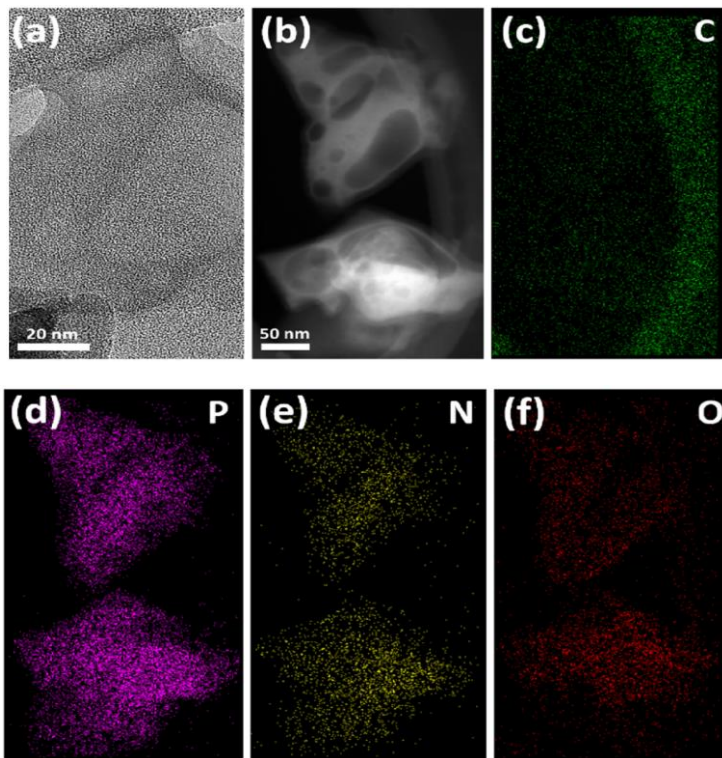


Figura 3.9 Imágenes de microscopía electrónica obtenidas para muestra CPN₁ (a) TEM, (b) HAADF-STEM). (c-f) Mapas de distribución de los elementos fósforo, nitrógeno, oxígeno en la imagen (b).

3.2.6 Uso de los materiales CPN_x como soportes en catálisis heterogénea.

A fin de evaluar la actividad y estabilidad de los materiales CPN_x como soportes de metales ligeros en reacciones catalíticas a altas temperaturas, se procedió a depositar nanopartículas de Cu y Fe sobre los materiales CPN_x. Mientras que la aleación más típica en la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol es la aleación Cu-Zn la combinación de Cu-Fe ha sido mucho menos explorada. Por ello, en el presente Capítulo se estudió la actividad catalítica de nanopartículas de Cu-Fe soportadas en CPN_x en la reacción de hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol.

El material preferido fue CPN₁ puesto que es el que posee una mayor estabilidad y resistencia a sufrir oxidación a altas temperaturas, además de presentar una buena capacidad de adsorción de CO₂ y un pequeño tamaño promedio de poro. Para ello se preparó un catalizador de CuFe/CPN₁ por impregnación sobre CPN₁ con una disolución acuosa de Cu(NO₃)₂ para obtener una concentración de Cu del 7,5 % en peso. Tras la impregnación la muestra CPN₁ conteniendo Cu, el sólido se redujo térmicamente bajo atmósfera de H₂ al 5 % en volumen diluida en N₂, obteniéndose de esta manera el catalizador Cu/CPN₁. Esta muestra de Cu/CPN₁ se impregnó a continuación con una disolución acuosa de Fe(NO₃)₃ afín de conseguir la deposición de un 5 % en peso de hierro. Esta muestra de CPN₁ conteniendo simultáneamente Cu y Fe se redujo químicamente por tratamiento con H₂ diluido en N₂ al 5 %. El catalizador CuFe/CPN₁ resultante fue lavado varias veces con agua y acetona afín de eliminar los iones metálicos que puedan continuar sobre el material.

Los estados químicos de los elementos presentes en la muestra CuFe/CPN₁ fueron analizados mediante medidas de XPS. La presencia de un doblete a 933,3 y 952,7 eV en el espectro de las capas electrónicas internas de Cu indicó la presencia de CuO, que

provendría de la oxidación espontánea de las nanopartículas de Cu por contacto con la atmósfera (Figura 3.10). Otro doblete a 936,1, 955.5 eV acompañados por picos satélites a 943,0 y 962,8 eV fueron asignados a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [37]. La configuración electrónica del nivel 2p para el hierro se deconvolucionó adecuadamente en tres dobletes correspondiente FeO y Fe_2O_3 . La señal de FeO se asocia con el doblete a 711,0 y 723,8 eV, mientras que Fe_2O_3 es responsable del doblete que aparece a 713,4 y 726,3 eV, así como de sus satélites a 717,0 y 728,8 eV [38]. No se registró ninguna señal que pueda ser atribuible a la presencia de hierro en estado metálico (Figura 3.10).

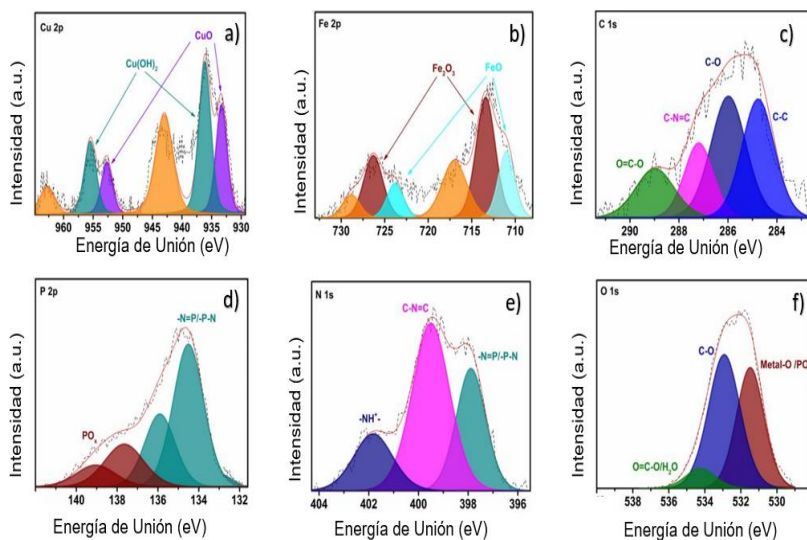


Figura 3.10 Espectros de XPS de alta resolución registrados para CuFe/CPN_1 . (a) Cu 2p, (b) Fe 2p, (c) C 1s, (d) P 2p, (e) N 1s y (f) O 1s. Los gráficos muestran también el mejor ajuste de los datos experimentales a componentes individuales para cada elemento.

Respecto a las señales C 1s, N 1s y P 2p en la muestra CuFe/CPN_1 , se observaron sólo cambios muy pequeños tras la deposición de los metales. Así, no se detectó el grupo -NH- en el

espectro de N 1s y los valores de energía de enlace se desplazaron hacia energías mayores, reflejando probablemente la transferencia de carga desde el soporte **CPN₁** al óxido metálico presente sobre la superficie de la muestra (ver Figura 3.10). El espectro de XPS para O 1s confirma la formación de los óxidos metálicos antes mencionados (Figura 3.10).

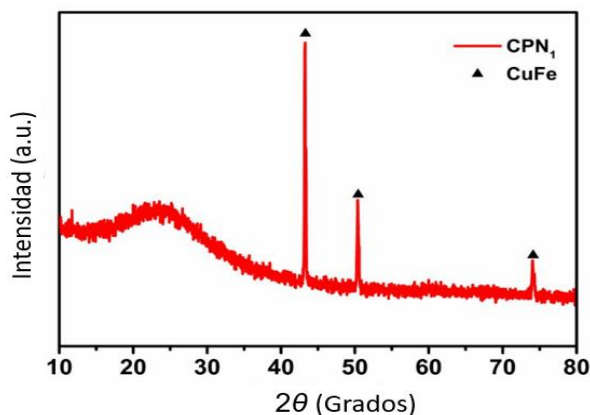


Figura 3.11 Modelos de difracción de rayos X registrado para el catalizador CuFe/CPN₁.

Al contrario que los espectros de XPS que indican la presencia de estados oxidados para los metales Cu y Fe, los espectros XRD de la muestra **CuFe/CNP₁** mostraron la formación de nanopartículas metálicas de Cu-Fe sobre el soporte **CPN₁**, como cabría esperar del tratamiento reductivo con H₂ llevado a cabo. La Figura 3.11 presenta el modelo de difracción de rayos X para el catalizador **CuFe/CPN₁**. Por otra parte, el análisis de ICP de esa muestra revela un contenido de 5,98 % y 3,02 % en peso para el Cu y Fe, respectivamente, sobre **CPN₁**. Se eligió esa proporción entre los dos metales a fin de determinar si la limitación actual del catalizador de referencia Cu/ZnO/Al₂O₃ en términos de una

actividad y selectividad insuficiente se pueden superar empleando otra aleación diferente de Cu sobre un soporte libre de metales. Existen precedentes en la literatura que describen el uso de una aleación CuFe como catalizador para la hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol [39, 40].

3.2.7. Actividad catalítica de la muestra CuFe/CPN₁.

Considerando la presencia de óxidos de Cu y Fe en la superficie de catalizador, tal como indica el análisis por XPS, la muestra de **CuFe/CPN₁** fue activada a 300 °C durante 1 h bajo un flujo de H₂ antes de llevar a cabo la hidrogenación de CO₂. Se espera que este tratamiento sea capaz de reducir los óxidos metálicos superficiales al estado metálico. Los catalizadores tras su activación se expusieron a un flujo de 15 mL·min⁻¹ de una mezcla en proporción de 1:3 en volumen de CO₂ y H₂ a varias temperaturas en el rango entre 200 y 300 °C con incrementos de 20 °C. Para cada una de las temperaturas se permitió que el reactor se equilibre durante 1 h antes de determinar la composición de la mezcla de reacción. El análisis de los gases de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa (GC, de sus siglas en inglés) promediando tres datos obtenidos a intervalos de 15 min. Las diferencias entre los 3 análisis fueron en todos los casos inferiores al 10 %, lo que sugiere la estabilidad del catalizador. Los productos de reacción principales CH₃OH, CH₃CH₂OH y CH₃CH₃ iban acompañados por cantidades inferiores de CH₄ y CO.

Los resultados de las medidas de actividad para la muestra CuFe/CPN₁ respecto a la conversión de CO₂ y la selectividad a MeOH se resumen en la Figura 3.12. Como era de esperar la conversión de CO₂ aumentó con la temperatura desde 8,9 % a 200 °C a 35,8 % a 300 °C. Por el contra la selectividad a CH₃OH presentó una tendencia inversa. Aun así, debido a la mayor conversión de CO₂ la

velocidad de producción de CH₃OH también aumentó para ciertas temperaturas, pasando de un 0,015 a un 9,82 mol CH₃OH·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹, respectivamente. A 200 °C cuando la conversión de CO₂ fue de 9,3 % el producto principal fue CH₃OH (selectividad del 65 %) acompañado de un porcentaje de CH₃CH₂OH (26 %), resultando en una selectividad global a alcoholes superior al 90 %. La máxima selectividad a CH₃OH se alcanzó a 225 °C (79 %) y una conversión de CO₂ del 12,6 %. Sin embargo, a 250 °C, el principal producto fue CH₄ (76 %) y la selectividad a CH₃OH disminuyó al 21 %. Aumentando aún más la temperatura de reacción se observa una selectividad a CH₃OH menor, siendo CH₄ el principal producto de reacción. Es interesante resaltar que la selectividad a CO fue constantemente inferior al 5 % en el rango de temperaturas estudiado. Experimentos de control usando como un catalizador CPN₁ sin contener nanopartículas de Cu-Fe indicaron que el soporte no posee actividad catalítica alguna. Por ello cabe concluir que los centros activos del catalizador son las nanopartículas metálicas de Cu-Fe.

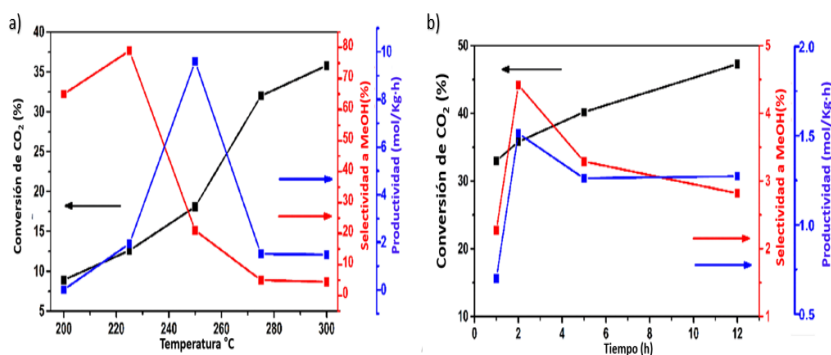


Figura 3.12 (a) Conversión de CO₂, selectividad a CH₃OH y productividad a CH₃OH en función de la temperatura de reacción medida para la hidrogenación de CO₂ catalizada por CuFe/CPN₁ a las 2 h tras alcanzar la temperatura indicada. (b) Evolución de la conversión de CO₂, selectividad a CH₃OH y productividad a CH₃OH en función del tiempo de reacción para el catalizador CuFe/CPN₁.

Los datos catalíticos conseguidos con la muestra CuFe/CPN₁ comparan favorablemente con algunos de los datos descritos en la literatura. La Tabla 3.4. proporciona un resumen de datos de actividad relevantes que han sido publicados para catalizadores análogos y que permiten comparar la eficiencia del catalizador CuFe/CPN₁ descrito en el presente Capítulo. Así, por ejemplo, nanopartículas de Cu-Fe depositadas sobre Al₂O₃ o sobre Al₂O₃/CeO₃ no exhiben actividad catalítica para la formación de CH₃OH [41, 42]. En el caso de Cu/Fe₂O₃ se ha descrito una selectividad a CH₃OH del 6,6 % para una conversión de CO₂ del 6,3 % que se alcanzó a 300 °C [43]. Los datos presentados en la Figura 3.12 son similares, pero aun algo mejores, que los que han sido descritos para aleaciones Cu-Zn así el catalizador de Cu-ZnO/ZrO₂ exhibe a 240 °C una conversión de CO₂ del 17,6 % y una selectividad a CH₃OH 49% [44].

Se propone que la actividad catalítica de CuFe/CPN₁ se debe a la aleación CuFe en forma de nanopartículas presentando una gran interacción en soporte tal como se evidencia por las energías de enlace en el análisis de XPS. Además, activación por H₂ resulta más fácil formando especies metal-hidruro, las cuales distribuyen hidrógeno sobre las superficies de las nanopartículas metálicas. La adsorción de CO₂ sobre centros básicos coincidiría a la formación de especies HCOO* absorbidas en la superficie que posteriormente formarían CO como intermedio adsorbido sobre el metal en el camino hacia la generación de especies CH₃O en las nanopartículas metálicas [45, 46].

Es importante hacer notar que la actividad de CuFe /CPN₁ se estudió durante periodos de tiempo largos, confirmando la estabilidad del catalizador a 300 °C durante al menos 12 h (Figura 3.12) La conversión de CO₂ aumentó con el tiempo del 33 al 47 %, mientras que la selectividad a CH₃OH presentó una disminución

incluso menor durante las 12 h del experimento. Las imágenes HR-TEM del catalizador **CuFe/CNP₁** tras 12 h de reacción no evidenciaron cambios significativos en la forma y la distribución de tamaños de las nanopartículas, lo que está de acuerdo con la estabilidad catalítica observada para **CuFe/CNP₁**. La Figura 3.13 presenta datos de caracterización por microscopía del catalizador tras su uso.

Tabla 3.4. Comparación de la actividad catalítica de CuFe/CNP₁ con otros catalizadores descritos en la literatura en condiciones análogas de reacción.

Catalizador	T (°C)	P (atm)	Ratio H ₂ : CO ₂	Conv (%)	Selectividad (%) CH ₃ OH CO		Ref.
Fe-Cu/Al ₂ O ₃	500	1	4	55	-	100	[1]
Cu-Fe/CeO ₂ Al ₂ O ₃	500	1	4	45	-	100	[2]
Cu/Mg-TiO ₂	230	30	3	0,6	30	70	[3]
Cu/Fe ₂ O ₃	230	30	3	6,3	6,6	25,4	[4]
Cu-Zn-Ga	240	45	2,8	27	50	-	[5]
Cu/ZnO/ZrO ₂	240	30	3	17,6	49	-	[6]
Cu-Zn-Al-Zr	250	50	3	25	48	-	[7]
Este estudio	225	20	3	12,6	79	<5	-

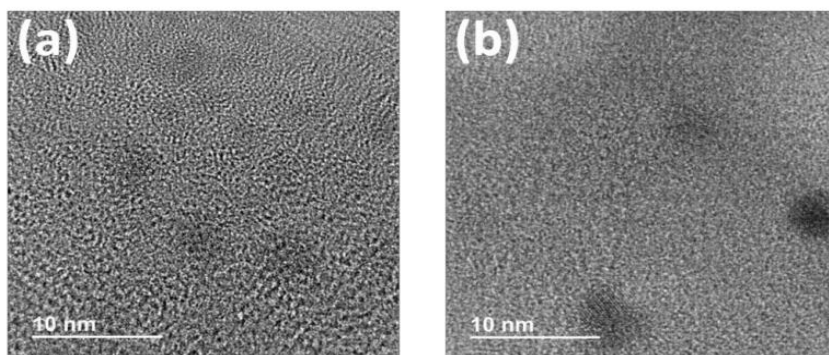


Figura 3.13. Imágenes de TEM para el catalizador CuFe/CPN₁ (a) antes y (b) después de 12 h de reacción.

3.3 Conclusiones.

El presente Capítulo ha descrito la preparación y datos de caracterización de un soporte libre de metales y térmicamente estable que presenta una resistencia a la oxidación muy notable y que puede sobrevivir a las condiciones requeridas en la hidrogenación selectiva de CO₂ a CH₃OH. El soporte se prepara a partir de un agregado supramolecular como precursor, el cual permite controlar la proporción entre sus componentes. La agregación supramolecular se manifiesta en una morfología y estructura del agregado que revelan una alta ordenación supramolecular. La transformación de melanina y ácido fosfórico por calcinación a temperaturas de 800 °C da lugar a unos materiales CPN_x que presentan alta capacidad de adsorción de CO₂ y que, por tanto, son adecuados para su uso como soporte en la hidrogenación de CO₂ a CH₃OH. La fuerte interacción entre el soporte y las nanopartículas de CuFe determinada por medidas de XPS evita la agregación de estas nanopartículas bajo las condiciones de reacción. De esta manera el catalizador CuFe/CPN₁ exhibe un rendimiento para la producción de CH₃OH notable, que en las condiciones óptimas 250 °C y 20 bares de presión alcanza 9,8 molCH₃OH kg_{cat}⁻¹ h⁻¹. Más aún, debido a la alta estabilidad térmica

y a la fuerte interacción metal-soporte, el catalizador exhibe una alta estabilidad en las condiciones de reacción en un experimento llevado a cabo bajo flujo continuo durante 12 h. Estos resultados comparan favorablemente con los descritos en la literatura hasta ahora y hace que el material aquí estudiado se encuentre entre los mejores catalizadores para la hidrogenación selectiva del CO_2 a CH_3OH .

3.4 Referencias.

- [1] S.-T. Bai, G. De Smet, Y. Liao, R. Sun, C. Zhou, M. Beller, B.U. Maes, B.F. Sels, Homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol under mild conditions, *Chemical Society Reviews*, 50 (2021) 4259-4298.
- [2] L. Zhang, N. Sun, M. Wang, T. Wu, W. Wei, C.H. Pang, The integration of hydrogenation and carbon capture utilisation and storage technology: A potential low-carbon approach to chemical synthesis in China, *International Journal of Energy Research*, 45 (2021) 19789-19818.
- [3] W.-H. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita, CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo-and electrochemical CO₂ reduction, *Chemical reviews*, 115 (2015) 12936-12973.
- [4] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C.F. Elkjær, J.S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol, *Nature chemistry*, 6 (2014) 320-324.
- [5] L. Kleinman, D. Bylander, Efficacious form for model pseudopotentials, *Physical Review Letters*, 48 (1982) 1425.
- [6] J. Li, T. Du, Y. Li, H. Jia, Y. Wang, Y. Song, X. Fang, Novel layered triple hydroxide sphere CO₂ adsorbent supported copper nanocluster catalyst for efficient methanol synthesis via CO₂ hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 409 (2022) 24-32.
- [7] K. Li, J.G. Chen, CO₂ hydrogenation to methanol over ZrO₂-containing catalysts: insights into ZrO₂ induced synergy, *ACS catalysis*, 9 (2019) 7840-7861.
- [8] J. Bart, R. Sneed, Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited, *Catalysis Today*, 2 (1987) 1-124.
- [9] B. Rungtaweivoranit, J. Baek, J.R. Araujo, B.S. Archanjo, K.M. Choi, O.M. Yaghi, G.A. Somorjai, Copper nanocrystals encapsulated in Zr-based metal-organic frameworks for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol, *Nano letters*, 16 (2016) 7645-7649.
- [10] T. Witoon, T. Numpilai, T. Phongamwong, W. Donphai, C. Boonyuen, C. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 1781-1791.
- [11] S. Tada, K. Fujiwara, T. Yamamura, M. Nishijima, S. Uchida, R. Kikuchi, Flame spray pyrolysis makes highly loaded Cu nanoparticles on ZrO₂ for CO₂-to-methanol hydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, 381 (2020) 122750.
- [12] H. Ahouari, A. Soualah, A. Le Valant, L. Pinard, P. Magnoux, Y. Poulloux, Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper based catalysts, *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 110 (2013) 131-145.
- [13] B. Liang, J. Ma, X. Su, C. Yang, H. Duan, H. Zhou, S. Deng, L. Li, Y. Huang, Investigation on deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (2019) 9030-9037.

- [14] A. Karelavic, P. Ruiz, The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 869-881.
- [15] A. Azoulay, A. García Baldovi, J. Albero, N. Azaria, J. Tzadikov, A. Tashakory, N. Karjule, S. Hayun, H. García, M. Shalom, Carbon-phosphorus-nitrogen materials as highly thermally stable catalyst supports for CO₂ hydrogenation to methanol, *ACS Applied Energy Materials*, 6 (2022) 439-446.
- [16] Y. Zhang, D. Yao, B. Xia, M. Jaroniec, J. Ran, S.-Z. Qiao, Photocatalytic CO₂ reduction: identification and elimination of false-positive results, *ACS Energy Letters*, 7 (2022) 1611-1617.
- [17] I.U. Din, M.S. Shaharun, D. Subbarao, A. Naeem, Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature, *Journal of Power Sources*, 274 (2015) 619-628.
- [18] Y.J. Fan, S.F. Wu, A graphene-supported copper-based catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide to form methanol, *Journal of CO₂ Utilization*, 16 (2016) 150-156.
- [19] X. Chen, F. He, Y. Shen, Y. Yang, H. Mei, S. Liu, T. Mori, Y. Zhang, Effect of Carbon Supports on Enhancing Mass Kinetic Current Density of Fe-N/C Electrocatalysts, *Chemistry—A European Journal*, 23 (2017) 14597-14603.
- [20] A. Azoulay, J. Barrio, J. Tzadikov, M. Volokh, J. Albero, C. Gervais, P. Amo-Ochoa, H. García, F. Zamora, M. Shalom, Synthesis of metal-free lightweight materials with sequence-encoded properties, *Journal of materials chemistry A*, 8 (2020) 8752-8760.
- [21] C. Duan, D. Yuan, Z. Yang, S. Li, L. Tao, Q. Wang, T. Wang, High wear-resistant performance of thermosetting polyimide reinforced by graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under high temperature, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 113 (2018) 200-208.
- [22] J. Barrio, S. Barzilai, N. Karjule, P. Amo-Ochoa, F. Zamora, M. Shalom, Fluorescent Carbon Nitride Macrostructures Derived from Triazine-Based Cocrystals, *Advanced Optical Materials*, 9 (2021) 2100683.
- [23] J. Barrio, L. Lin, P. Amo-Ochoa, J. Tzadikov, G. Peng, J. Sun, F. Zamora, X. Wang, M. Shalom, Unprecedented Centimeter-Long Carbon Nitride Needles: Synthesis, Characterization and Applications, *Small*, 14 (2018) 1800633.
- [24] P. Stein, M.K. Dickson, D.M. Roundhill, Raman and infrared spectra of binuclear platinum (II) and platinum (III) octaphosphite complexes. A characterization of the intermetallic bonding, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 3489-3494.
- [25] M. Mirzayi, M. Hekmatshoar, Optical and IR study of Li₂O–CuO–P₂O₅ glasses, *Ionics*, 15 (2009) 121-127.
- [26] P. Gibot, F. Schnell, D. Spitzer, Enhancement of the graphitic carbon nitride surface properties from calcium salts as templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219 (2016) 42-47.

- [27] Y. Liu, P. Gao, T. Zhang, X. Zhu, M. Zhang, M. Chen, P. Du, G.W. Wang, H. Ji, J. Yang, Azide passivation of black phosphorus nanosheets: covalent functionalization affords ambient stability enhancement, *Angewandte Chemie*, 131 (2019) 1493-1497.
- [28] Y. Li, H. Zhang, Y. Jiang, M. Shi, M. Bawa, X. Wang, S. Zhu, Assembly of metallophthalocyanine-polyoxometalate hybrid for highly efficient desulfurization of organic and inorganic sulfur under aerobic conditions, *Fuel*, 241 (2019) 861-869.
- [29] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, Y. Li, Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution of sulfur-doped polymeric g-C₃N₄ photocatalysts, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3919-3925.
- [30] H. Ge, G. Qi, E.-T. Kang, K.G. Neoh, Study of overoxidized polypyrrole using X-ray photoelectron spectroscopy, *Polymer*, 35 (1994) 504-508.
- [31] E. Desimoni, G. Casella, A. Morone, A.M. Salvi, XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 15 (1990) 627-634.
- [32] A. Wilke, J. Yuan, M. Antonietti, J. Weber, Enhanced carbon dioxide adsorption by a mesoporous poly (ionic liquid), *ACS Macro Letters*, 1 (2012) 1028-1031.
- [33] Y. Xia, Z. Tian, T. Heil, A. Meng, B. Cheng, S. Cao, J. Yu, M. Antonietti, Highly selective CO₂ capture and its direct photochemical conversion on ordered 2D/1D heterojunctions, *Joule*, 3 (2019) 2792-2805.
- [34] V. Zeleňák, M. Badaničová, D. Halamová, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 336-342.
- [35] M.M. Velencoso, A. Battig, J.C. Markwart, B. ScharTEL, F.R. Wurm, Molecular firefighting—how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 10450-10467.
- [36] P. Sannigrahi, E. Ingall, Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: Evidence from ³¹P NMR, *Geochemical Transactions*, 6 (2005) 1-8.
- [37] S.-J. Chao, M.-H. Tsai, R.-P. Yu, L.-C. Hua, C.-C. Hu, C. Huang, Dezincification of brass water meters in a long-term study: effects of anions, alkalinity, and residual chlorine, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 7 (2021) 1666-1676.
- [38] R. Zhang, Y. Li, T. Zhen, Ammonia selective catalytic reduction of NO over Fe/Cu-SSZ-13, *RSC Advances*, 4 (2014) 52130-52139.
- [39] S. Kiatphuengporn, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Effect of unimodal and bimodal MCM-41 mesoporous silica supports on activity of Fe-Cu catalysts for CO₂ hydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, 240 (2014) 527-533.
- [40] O. Tursunov, L. Kustov, A. Kustov, A brief review of carbon dioxide hydrogenation to methanol over copper and iron based catalysts, *Oil & Gas Sciences and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles*, 72 (2017) 30.

- [41] L. Pastor-Pérez, F. Baibars, E. Le Sache, H. Arellano-Garcia, S. Gu, T.R. Reina, CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts, *Journal of CO₂ utilization*, 21 (2017) 423-428.
- [42] L. Yang, L. Pastor-Pérez, J.J. Villora-Picó, S. Gu, A. Sepúlveda-Escribano, T.R. Reina, CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO₂-Al₂O₃ catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design, *Applied Catalysis A: General*, 593 (2020) 117442.
- [43] K.H. Lee, J.S. Lee, Effects of catalyst composition on methanol synthesis from CO₂/H₂, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 12 (1995) 460-465.
- [44] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 185-194.
- [45] L. Grabow, M. Mavrikakis, Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation, *Acs Catalysis*, 1 (2011) 365-384.
- [46] M.S. Frei, M. Capdevila-Cortada, R. García-Muelas, C. Mondelli, N. López, J.A. Stewart, D.C. Ferré, J. Pérez-Ramírez, Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide, *Journal of Catalysis*, 361 (2018) 313-321.

CAPITULO 4

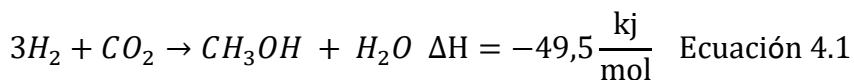
Nanopartículas de Cu-ZnO Soportadas Sobre
Carbono Grafítico Dopado con Nitrógeno como
Catalizador Selectivo para la Conversión de CO₂ a
Metanol



4.1 Introducción

Tal como se ha indicado en el Capítulo 1 de introducción general a la presente Tesis Doctoral el metanol es uno de los productos de mayor valor que se puede obtener por hidrogenación de CO₂ [1-3]. Al ser líquido en condiciones ambientales (punto de ebullición 65°C), el metanol presenta ventajas sobre otros compuestos alternativos que puedan ser obtenidos en la hidrogenación del CO₂. Además, el metanol es miscible en agua, no es corrosivo, posee una alta densidad volumétrica de energía y su transformación en gasolina [4, 5], compuestos aromáticos [6, 7] y otros compuestos [8, 9] es conocida. El metanol se produce actualmente en un gran volumen que se estima superior a 100 Millones de Toneladas métricas en 2020 [10] y se prevé que esta producción aumente considerablemente si, finalmente, el metanol fuese utilizado como portador de hidrógeno o directamente como combustible. [1, 10-12]. En cualquier caso, las predicciones sobre la evolución del mercado indican que la producción de metanol puede alcanzar casi los 200 millones de toneladas métricas en el año 2030 [10]. De esta manera el metanol puede jugar un papel clave que permita llevar a cabo una transición gradual entre el uso de combustibles fósiles y la futura tecnología del hidrogeno. [13, 14].

Actualmente el metanol se obtiene de la transformación catalítica del gas de síntesis, pero este proceso tiene una elevada huella de carbono. La producción de metanol sería, sin embargo, neutra desde el punto de vista de emisiones de CO₂, si el metanol fuera obtenido a partir de este gas. Por consiguiente, desde el punto de vista de la utilización del CO₂, la formación de metanol tiene un gran interés [15]. La Ecuación 4.1 corresponde a la síntesis del metanol por hidrogenación selectiva de CO₂.



Como indica esta Ecuación 4.1, la hidrogenación parcial del CO₂ a metanol es una reacción exotérmica [16, 17]. Por consiguiente, desde el punto de vista de la termodinámica, el equilibrio hacia la formación de metanol es más favorable a temperaturas bajas y presiones elevadas. Sin embargo, la lenta cinética de la reacción debida a la alta estabilidad del CO₂ determina que, para conseguir velocidades de reacción adecuadas, el sistema debe ser calentado a temperaturas altas, además de requerir catalizadores que dirijan la hidrogenación hacia la formación de metanol.

A temperaturas altas, la conversión de CO₂ a metanol puede estar limitada por la composición del equilibrio en estas condiciones. Además, junto con el metanol, otros productos de reacción y particularmente el CO pueden aparecer como subproductos competitivos. La Ecuación 4.2 corresponde a la formación de CO por hidrogenación de CO₂. Así las mezclas de reacción en la hidrogenación de CO₂ están compuestas frecuentemente por metanol y CO en diferentes proporciones. Estos dos productos principales pueden ir acompañados de metano. La formación de estos productos disminuye la selectividad a metanol. Así la formación de CO y metano generalmente prevalece en la reacción de hidrogenación de CO₂ a temperaturas altas, generalmente superiores a 300 °C.

Estas consideraciones previas explican porque la hidrogenación de CO₂ se lleva a cabo a temperaturas igual o inferiores a 350°C y típicamente entre 250 y 300°C. De esta manera se consigue un compromiso entre la termodinámica que está

favorecida por temperaturas bajas y las condiciones dictadas por la cinética que requieren temperaturas altas para vencer la energía de activación del CO₂ [17, 18]. La presión es otra variable experimental que favorece la formación de metanol frente al CO.

Trabajando en el rango de temperaturas óptimas, la conversión de CO₂ es generalmente incompleta debido a las limitaciones cinéticas y termodinámicas, siendo una alta selectividad a metanol el parámetro principal para evaluar la eficiencia del catalizador. En este contexto un objetivo en el área sería la disminución de la temperatura de reacción tanto como sea posible, per alcanzando conversiones de CO₂ superiores al 10 % [19]. Este objetivo requiere el desarrollo de catalizadores altamente eficientes y selectivos.

Así, el catalizador de hidrogenación de CO₂ basado en cromita de cobre (CuCrO₃) descrito por la empresa BASF ha sido el catalizador más ampliamente usado junto con el de cobre y óxido de cinc soportado sobre alúmina (Cu-ZnO/Al₂O₃) [20]. Este último catalizador es considerado, como uno de los mejores para llevar a cabo el proceso de conversión de CO₂ a metanol [20]. La proporción atómica, Cu/Zn es generalmente de 2 y la carga sobre la alúmina de Cu y ZnO es igual o superior al 30 % en peso [21-25]. Aunque el catalizador se describe generalmente como Cu-ZnO, estudios *in situ* sugieren que la mezcla Cu-ZnO es generalmente un precursor de la forma activa del catalizador que se forma espontáneamente en las condiciones de reacción. En esta forma activa el ZnO puede sufrir una reducción química a Zn metálico el cual forma una aleación con el Cu por reestructuración de sus nanopartículas [26, 27]. Así, aun cuando en condiciones ambientales las nanopartículas de Zn se oxidan por el oxígeno atmosférico y el ZnO y el cobre se encuentren en fases diferentes, las muestras de Cu-ZnO/Al₂O₃ deben considerarse como precursoras de los centros de hidrogenación activos que se presupone que son nanopartículas de Cu decoradas por átomos de Zn en defectos [27].

A pesar de que el precursor catalítico Cu-ZnO/Al₂O₃ fue descrito hace varias décadas y de la intensa investigación para conseguir la hidrogenación catalítica del CO₂ a metanol [28, 29], el progreso para desarrollar catalizadores alternativos más eficientes que puedan promover la síntesis de metanol a temperaturas bajas es aún insatisfactoria [29] o estos catalizadores alternativos están basados en elementos metálicos críticos o de alto precio [30-32]. Junto con la alúmina, el óxido de circonio en diferentes fases cristalográficas ha sido considerado también como un soporte adecuado de las nanopartículas de Cu-ZnO [28, 33]. En un diseño avanzado las nanopartículas de Cu-ZnO han sido preparadas en el interior de las cavidades de un material reticular metal-orgánico de Zr [33]. En este sentido uno de los catalizadores más eficientes descritos hasta hoy consiste en nanopartículas de Cu rodeadas del MOF UiO-66 (Zr) que fue descrito por Yaghi y colaboradores [34]. En este catalizador los nodos de Zr₆O₄(OH)₄ del material UiO-66 juegan un papel análogo al soporte ZrO₂ adsorbiendo CO₂ y las nanopartículas de Cu con un tamaño en torno a 18 nm se encuentran rodeadas por una capa de UiO-66 formando una estructura núcleo-corteza.

Entre los catalizadores que no contienen Cu, los basados en óxido de indio han atraído una gran atención debido a su alta selectividad en la hidrogenación de CO₂ a metanol [30-32]. Además de los planos cristalográficos de In₂O₃ las vacantes de oxígeno en superficie son consideradas claves en el mecanismo de reacción, puesto que son los sitios donde se propone se adsorbe el CO₂ [35]. Sin embargo, a pesar de la alta eficiencia, el indio es considerado como un elemento crítico, particularmente cuando se compara, con la elevada abundancia relativa del Cu y del Zn. Así, el indio está incluido en la lista de materiales críticos elaborado por la Unión Europea y que por tanto se recomienda que no sea usado [35, 36].

En una serie de artículos nuestro grupo ha descrito que carbones grafiticos dopados con nitrógeno son soportes adecuados

para desarrollar catalizadores de hidrogenación a base de hierro y cobalto. Estos catalizadores son altamente selectivos para la reacción de hidrogenación de CO₂ a metano [36], CO (Ecuación 4.2) [37] y para la obtención de productos de 2 o más carbonos [38]. En este contexto es de interés explorar la posibilidad de preparar catalizadores conteniendo Cu-ZnO soportados en matrices de carbono gráfico dopado con nitrógeno [Cu-ZnO@(N)G] a fin de determinar la actividad catalítica de la nanopartícula Cu-ZnO en la síntesis del metanol cuando se encuentran embebidas en la matriz carbonosa.

En comparación a los óxidos inorgánicos, las matrices de carbono han sido mucho menos estudiadas como soportes de Cu-ZnO, estando estos estudios limitados al empleo de nanotubos de carbono para la reacción del gas de síntesis CO/H₂ [39] y el reformado al vapor del metanol [40][46]. En uno de los pocos precedentes sobre el uso de soportes carbonáceos se preparó nanopartículas de CuO y ZnO sobre un carbono poroso descrito como FDU-15 que resulta de la pirólisis del resol. Se observó para estos materiales una actividad catalítica en la hidrogenación de CO₂ a metanol similar a la del catalizador de BASF basado en Cu-ZnO-Al₂O₃ [41]. Por consiguiente, la actividad catalítica de las nanopartículas Cu-ZnO soportadas sobre carbono gráficos parece ser digna de un estudio más detallado particularmente considerando la gran variedad de soportes carbonosos que han sido descritos. Así en el presente Capítulo se va a describir la eficiencia de muestras Cu-ZnO@(N)C, como catalizadores de la hidrogenación parcial del CO₂ a metanol. Las muestras de catalizadores empleadas en el presente Capítulo y resultados preliminares de actividad fueron el Capítulo 7 de la Tesis Doctoral de la Dr. Lu Peng (Universitat Politècnica de Valencia, 2021). Aquí se extiende el estudio catalítico a otras muestras control, se determinó las condiciones de ausencia de limitación por difusión, se realizó el estudio de la estabilidad de los catalizadores a tiempos de reacción largos, se calculó la

composición teórica de la mezcla en condiciones de equilibrio y se incluyen cálculos DFT sobre el mecanismo de reacción.

4.2 Resultados y discusión.

4.2.1 Preparación de muestras.

Las muestras objeto de Cu-ZnO@(N)C estudió fueron preparadas por la Dra. Lu Peng y su caracterización se encuentra detallada en el Capítulo 7 de su Tesis Doctoral. Al objeto de proporcionar suficiente información relevante, aquí se incluyen datos analíticos y estructurales de esas muestras. En la preparación de las mismas se llevaron a cabo intentos iniciales de preparar las muestras **Cu-ZnO@(N)C** siguiendo procedimientos de preparación similares a los descritos por nuestro grupo en la preparación de otros materiales tales como Fe-Co@(N) [36, 37, 42]. Estos procedimientos consisten en la pirólisis de quitosano en polvo conteniendo adsorbidas simultáneamente sales de los metales Fe y Co en cantidades adecuadas. Durante la pirólisis, el quitosano se convierte en una matriz carbonosa grafitica desordenada dopada con N, la cual puede ser completamente exfoliada al estado de láminas de grafeno de una única o varias capas con defectos y dopadas con nitrógeno [43]. Las condiciones fuertemente reductoras durante la pirólisis de la matriz de carbono a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno son responsables de la reducción de los iones metálicos al estado metálico [44]. Así, en el presente Capítulo, se impregnaron disoluciones de quitosano con mezclas Cu(OAc)₂ y Zn(OAc)₂ en varias proporciones molares. Sin embargo, debido al bajo punto de ebullición del Zn metálico, estos intentos de conseguir **Cu-ZnO@(N)C** fueron infructuosos, observándose que bajo las condiciones de la pirolisis tiene lugar la completa evaporación del Zn metálico, permaneciendo tras la pirólisis solo Cu metálico embebido en el soporte carbonoso dopado con N, (N)C.

A fin de superar esta limitación, se decidió incorporar ZnO tras el proceso de pirólisis de quitosano conteniendo adsorbido Cu(OAc)₂. Aunque sería posible también la incorporación simultánea de Cu y Zn tras la pirólisis del quitosano y su transformación carbono grafito turbostrático dopado con nitrógeno, se pensó que la interacción fuerte entre las nanopartículas de Cu metálico y las láminas de grafeno resultantes de la pirólisis del quitosano es beneficiosa para el proceso catalítico en comparación con la simple impregnación del carbono gráfico dopado con nitrógeno por Cu(OAc)₂ [45]. Datos de la literatura han mostrado que la pirólisis a 900 °C de iones Cu²⁺ adsorbidos en quitosano dan lugar a un material en el cual las nanopartículas de Cu metálico que se forman se encuentran fuertemente unidas con el soporte de (N)C, tal como se deduce de: i) el tamaño de partícula relativamente pequeño, ii) de la morfología plana de estas nanopartículas de Cu, iii) de la orientación preferente de las nanopartículas de Cu en la cara (111) que es la que mejor corresponde con la estructura de grafeno y iv) con los desplazamientos de la energía de enlace medidos en XPS [45-47].

Por consiguiente en el presente capítulo se procedió a incorporar Cu(OAc)₂ al quitosano antes de la pirólisis a fin de obtener **Cu@(N)C** y, posteriormente, a una segunda impregnación en la que se añade la cantidad deseada de Zn(OAc)₂ sobre el material **Cu@(N)C** ya formado. Se pretende que de esta manera la interacción entre las nanopartículas de Cu y las láminas de grafeno dopadas con nitrógeno de la matriz carbonosa sea fuerte [45][50] y que la posterior deposición de Zn(OAc)₂ pueda todavía reconstruir la aleación Cu-Zn en las condiciones de reacción.

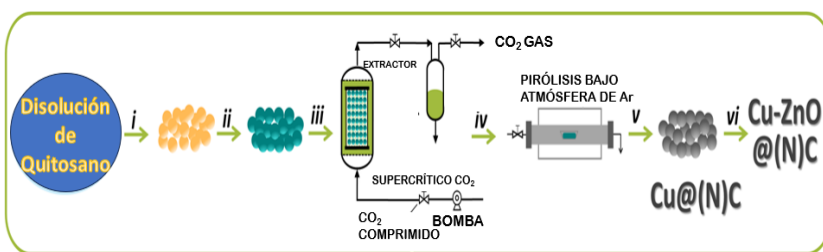
Tabla 4.1. Cantidades de metales empleados para la preparación de las muestras Cu@(N)C (4.1) y Cu-ZnO@(N)C (4.2-4.6) (reproducido de la tesis doctoral de Lu Peng).

Muestras	de Cu(OAc) ₂ (mol/L)	Masa de Zn(OAc) ₂ (mg)
4.1	0.005	-
4.2	0.005	109.8
4.3	0.005	43.9
4.4	0.005	22
4.5	0.005	27.3
4.6	0.005	11

Se preparó una serie de muestras con diferente relación atómica Cu/Zn, tratando de cubrir un amplio rango de composiciones, incluyendo una relación Cu/Zn alrededor de 3, que estaría próxima a la relación en la que se encuentran estos elementos en el catalizador de referencia Cu-ZnO/Al₂O₃. La Tabla 4.1 indica la concentración y el peso de cada reactivo que fue empleado en la preparación de las muestras 4.1-4.6.

Inevitablemente el porcentaje total Cu+Zn varió de una muestra a otra, aunque en los cuatro materiales en los que existe una mezcla de Cu y Zn la relación total de metal fue próxima al 10 %. El Esquema 4.1 ilustra los pasos seguidos en la preparación de las muestras Cu-ZnO@(N)C mientras que la Tabla 4.2 resume los datos analíticos y el tamaño de partícula promedio de las muestras preparadas en el presente capítulo.

Esquema 4.1. Procedimiento de preparación de las muestras Cu-ZnO@(N)C 4.1-4.6 estudiadas en el presente capítulo.



i) Precipitación del gel de quitosano en una disolución de NaOH, ii) intercambio agua-etanol e impregnación con Cu(OAc)₂; iii) secado con CO₂ supercrítico; iv) pirólisis en atmósfera de argón donde resulta la formación de las muestras Cu@(N)C; (v) Impregnación con Zn(OAc)₂; (vi) tratamiento térmico (reproducido de la tesis doctoral de Lu Peng).

Tabla 4.2. Principales datos analíticos y tamaño de partícula promedio de las muestras Cu-ZnO@(N)C empleadas como catalizadores en el presente Capítulo (reproducido de la tesis doctoral de Lu Peng).

Muestra No.	Cu (%) ^a	Zn (%) ^a	Total Cu+Zn (% en peso) ^a	relación molar (Cu/Zn)	C (%) ^b	N (%) ^b	Tamaño promedio de partícula (nm) ^c
4.1	7.9	-	7.9	-	77.0	5.4	1.4±0.3
4.2	4.8	9.4	14.2	0.5	64.7	3.9	1.4±0.4
4.3	7.7	2.4	10.1	3.2	70.4	7.1	1.2±0.3
4.4	8.4	2.0	10.4	4.2	72.4	5.1	1.0±0.3
4.5	8.2	1.6	9.8	5.1	68.4	4.5	1.3±0.2
4.6	8.7	1.1	9.8	7.9	72.5	5.1	1.0±0.2

^a Determinado por análisis de ICP-OES después de disolver los metales en *agua regia*; ^b Se asume que el resto hasta el 100% corresponde al porcentaje en oxígeno; ^c Determinado por DF-HRTEM.

Los porcentajes de Cu y Zn en las muestras fueron determinados por análisis elemental de ICP-OES en el licor resultante de tratar las muestras de **Cu@(N)C** y **Cu-ZnO@(N)C** con *agua regia*. Los datos se resumen en la Tabla 4.2 que muestra un contenido de metal total que varía entre 7.9 y 14.2 % en peso, mientras que la relación atómica de Cu/Zn varía entre ∞ para la muestra **1** que no contiene ZnO a 0,53 de la muestra **2** que es la que contiene el porcentaje más alto de ZnO. Este rango de relación atómica Cu/Zn debería permitir obtener información sobre la influencia del contenido en Zn en la selectividad de metanol en la hidrogenación.

Las imágenes de alta resolución de TEM muestran que las muestras **Cu@(N)C** y **Cu-ZnO@(N)C** están constituidas por nanopartículas metálicas depositadas sobre láminas de grafeno con defectos que constituyen la matriz de carbono gráfico. La Figura 4.1 muestra imágenes seleccionadas de microscopía electrónica DF-TEM tomadas en tres áreas diferentes para algunas de las muestras estudiadas en el presente Capítulo.

Estas imágenes en campo oscuro de TEM muestran que las nanopartículas metálicas están distribuidas homogéneamente sobre la matriz de carbono, lo cual debe ser el resultado del procedimiento de preparación empleado. Las zonas claras de las imágenes corresponden a la presencia de agregados o nanopartículas de Cu/Zn, mientras que el fondo oscuro indica la ausencia de estos metales. Estas imágenes muestran que los metales se hayan distribuidos uniformemente sobre la matriz carbonosa.

La distribución del tamaño de partícula de diámetro promedio de las mismas fue determinada midiendo el tamaño de un número de estas nanopartículas metálicas estadísticamente significativo. Se observó que los valores de tamaño de partícula promedio para la serie de muestras objeto de estudio fue similar, variando entre $1,0 \pm 0,2$ y $1,4 \pm 0,4$ nm. Estos valores promedio se hayan indicados en la Tabla 4.2 mientras que los histogramas de distribución de tamaño de partícula se han incluido en las imágenes de DF-TEM presentadas en la Figura 4.1. La ausencia de partículas de gran tamaño queda de manifiesto en las imágenes de DF-TEM por la ausencia de puntos brillantes en estas imágenes. Las pequeñas dimensiones de las partículas Cu-ZnO a pesar de su carga relativamente elevada (hasta el 14% en peso) sugieren una interacción fuerte entre las Cu NPs y las láminas de carbono gráfico dopadas con nitrógeno. Esta interacción fuerte impediría el crecimiento del tamaño de partícula para el Cu, incluso aunque la pirolisis se lleve a cabo a 900 °C. Es bien conocido que

temperaturas altas causan la aglomeración de las partículas metálicas, tal y como se ha observado en otros casos. [45] Existen precedentes en la bibliografía que atribuyen la interacción de los átomos de nitrógeno del grafeno con las nanopartículas metálicas, tales como las de platino, resultando en la formación de átomos individuales o pequeños agregados atómicos [48-50].

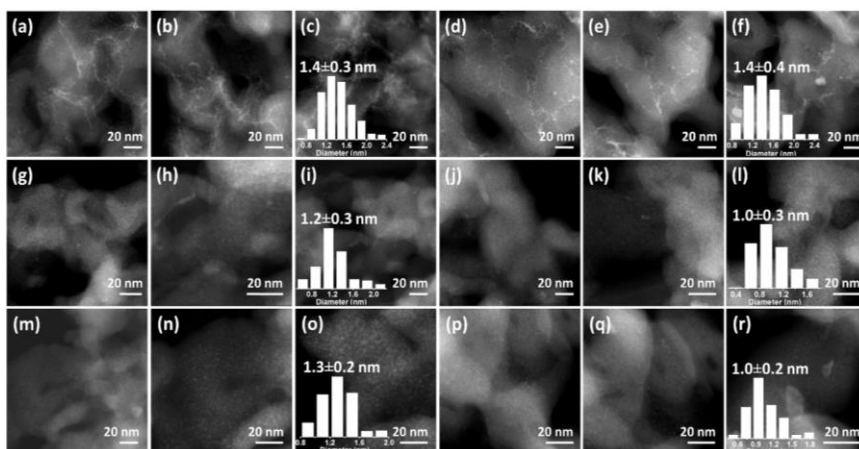


Figura 4.1 Imágenes DF-TEM de las muestras 4.1 (a-c), 4.2 (d-f), 4.3 (g-i), 4.4 (j-l), 4.5 (m-o) y 4.6 (p-r). Los recuadros insertados representan los histogramas de distribución de tamaño de partícula para las muestras 4.1-4.6 (reproducido de la tesis doctoral de Lu Peng).

Las muestras 4.1-4.6 fueron también caracterizadas por XRD y espectroscopía Raman. La Figura 4.2 muestra un resumen de estos datos de caracterización. En los modelos de difracción de rayos X se observó los picos de difracción correspondientes a las nanopartículas metálicas de Cu y ZnO para las muestras **Cu-ZnO@(N)C**. Los picos que corresponden al Cu (PDF No 70-3038) [51] y ZnO (PDF num.36-1451) [48] fueron identificados claramente en las muestras 4.1-4.6. La Figura 4.2 muestra los modelos de difracción y la asignación de cada uno de los picos a planos cristalinos de Cu metálico o ZnO. La intensidad relativa de los picos

XRD correspondientes ZnO están de acuerdo con la proporción relativa de Zn en la muestra respecto al Cu.

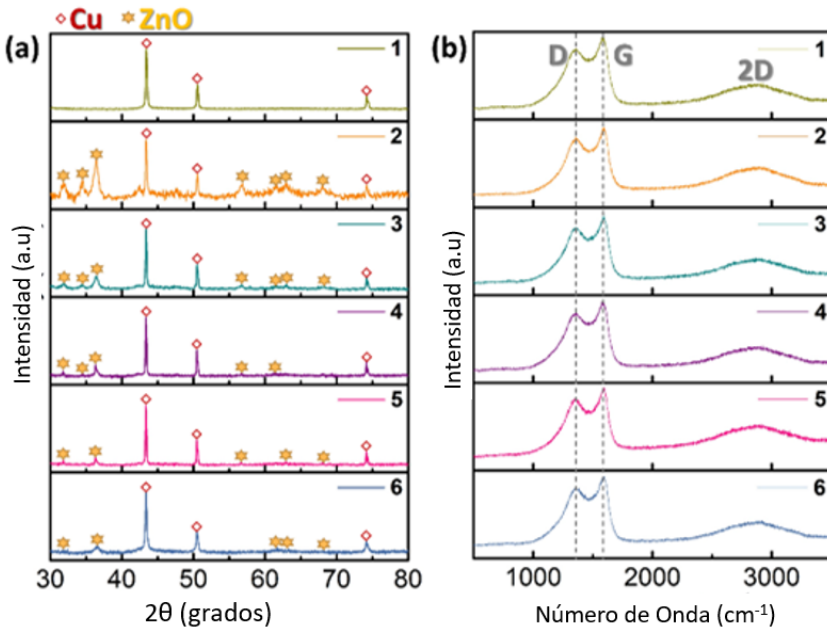


Figura 4.2. Patrones de rayos X (a) y espectros Raman (b) de las muestras 4.1-4.6 (reproducido de la tesis doctoral de Lu Peng).

Los defectos presentes en el grafeno dopado con nitrógeno de ponen claramente de manifiesto en la espectroscopía Raman donde las bandas características G y D a 1590 y 1350 cm⁻¹, respectivamente, aparecen junto con el sobretono 2D que se registró a 2700 cm⁻¹ [49][55]. La Figura 4.2 muestra también un espectro de Raman representativo de las muestras preparadas 4.1-4.6. La intensidad relativa de la banda G respecto a la D se encuentra en torno a 1.15 y su anchura de pico a mitad de altura está de acuerdo con valores previamente descritos para los

carbones gráficos dopados con nitrógeno que se obtienen a partir de quitosano. [49].

Las imágenes de FESEM de alta resolución para las muestras de **Cu@(N)C** y **Cu-ZnO@(N)C** en la escala entre 100 y 400 nm muestran una morfología de un material altamente poroso con estructura como de algodón, muy desordenada, para la matriz de carbono gráfico. Esta morfología se hereda del material precursor anterior a la pirólisis a base de quitosano conteniendo sales metálicas. Esta morfología porosa se consigue mediante el secado supercrítico de las esferas de quitosano. Se sabe que en este proceso el CO₂ evita la agregación de las fibras de quitosano que, de otra manera, tienden a empaquetarse debido a la formación de puentes de hidrógeno [40][46]. La Figura 4.3 y 4.4 presenta imágenes seleccionadas de HR-FESEM para las muestras **Cu@(N)G** y **Cu-ZnO@(N)C** donde se ilustra la estructura porosa de tipo coral para la matriz de carbono gráfico que se obtiene en el proceso de pirólisis del quitosano del precursor. Como era de esperar no se observan en las imágenes HR-FESEM nanopartículas metálicas. Este hecho es debido a la baja resolución de esta técnica y al tamaño nanométrico de las nanopartículas de Cu-ZnO presentes en las muestras, como lo indica las imágenes HR-TEM de mayor resolución.

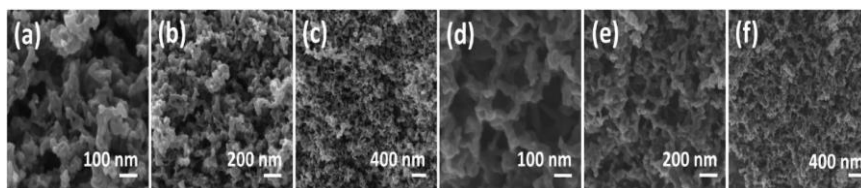


Figura 4.3. Imágenes HR-FESEM para las muestras **4.1 (a-c)** y **4.2(d-f)**.

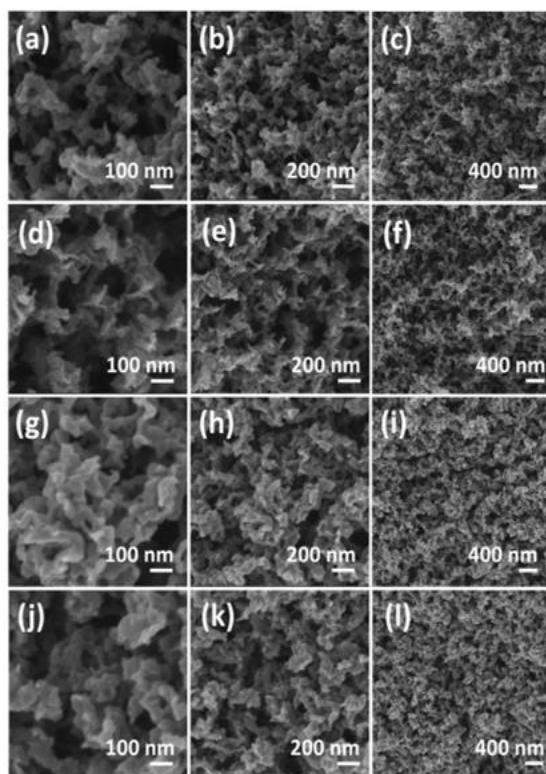


Figura 4.4. Imágenes HR-FESEM de las muestras **4.3** (a-c), **4.4** (d-f), **4.5** (g-i) y **4.6** (j-l) (reproducido de la tesis doctoral de Lu Peng).

El análisis por XPS de la muestra **4.4** indica la presencia de los elementos esperados Cu, Zn, C, N y O, pero en proporciones notablemente diferentes en la superficie comparados con los datos analíticos globales para todo el material. La proporción elemental basada en el análisis de la superficie por XPS se muestra en la Tabla 4.3, junto con la posición de los componentes individuales de los picos de XPS de alta resolución para cada elemento y los porcentajes de estos componentes determinados mediante el mejor ajuste de los espectros de alta resolución a los componentes individuales. La Figura 4.5 muestra estos espectros de XPS para el Cu, Zn, O, C y N. Como puede verse en esta Figura, los porcentajes

de Cu y Zn en la superficie del material son mucho menores que los valores esperados en base al análisis de toda la partícula, siendo el C, O y N de la matriz gráfica los elementos que prevalecen en la superficie. Este resultado está de acuerdo con la buena dispersión de los elementos metálicos sobre la matriz gráfica. Además, la relación del análisis por XPS entre el Cu y el Zn está en torno a 0,5 muy diferente de la relación 4,2 que se obtiene mediante análisis elemental por ICP de la muestra. Puesto que las muestras **4.2-4.5** se obtienen por impregnación con Zn del material en Cu@(N)C previamente formado, podría especularse que el Zn aparezca más externo que el Cu metálico introducido con anterioridad directamente sobre el quitosano.

Además de la composición elemental, el estudio de los picos de XPS de alta resolución para los diferentes elementos muestra que el nivel 2p del Zn corresponde a un único componente atribuible al ZnO, con un valor de energía de enlace de 1022 eV, valor que está en buen acuerdo con la literatura. En contraste, el espectro de Cu 2p indica la presencia de dos componentes atribuibles a los estados de oxidación de Cu^{0/I} y Cu^{II} que aparecen a 932,3 y 934,4 eV, respectivamente. Estos valores están desplazados hacia valores menores en 0,7 eV en el caso de Cu^{0/I} y valores superiores de 0,9 eV para Cu^{II}, respecto a los números indicados en la literatura para estos dos estados de oxidación. Estos desplazamientos en la energía de enlace apoyan el establecimiento de una interacción fuerte de las nanopartículas de Cu con la matriz de carbono dopado con N que se establece en el procedimiento de formación de la muestra seguido en el presente Capítulo en el que el precursor de quitosano se somete a grafitización a una temperatura elevada que permite la interacción íntima entre el Cu y el grafeno.

Tabla 4.3. Datos analíticos de la muestra **4.4** basados en análisis de superficie por XPS.

Elemento	% Masa	% Atómico
Cu2p	0.999	0.199
O1s	9.405	7.440
C1s	84.783	89.342
N1s	2.940	2.657
Zn2p	1.873	0.363

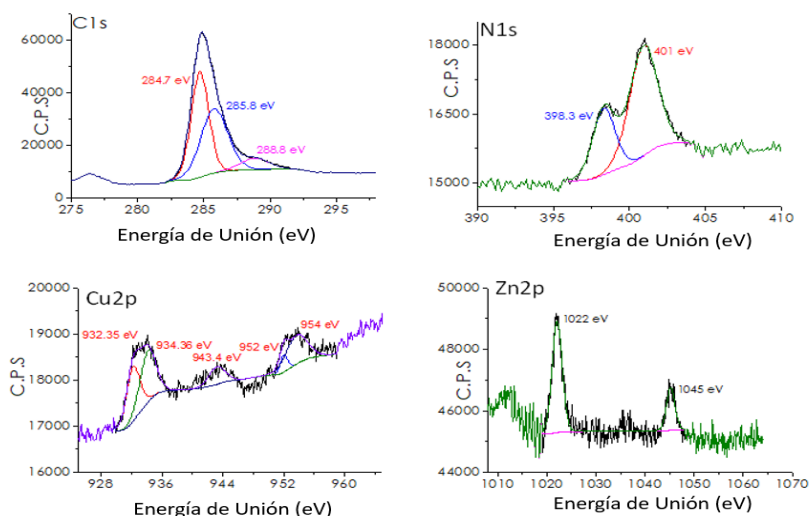


Figura 4.5. Picos de XPS de alta resolución y sus respectivas mejores ajustes a sus componentes individuales para la muestra **4.4**.

A efectos de comparación y a fin de poner en contexto la actividad catalítica de las muestras **4.1-4.6** se preparó igualmente una muestra de Cu-ZnO donde estos metales se encuentran soportados en Al₂O₃ (Cu-ZnO/Al₂O₃). Se siguió un procedimiento de preparación lo más similar posible al empleado en la obtención de

Cu-ZnO@(N)C, tratando de reproducir en lo posible los tratamientos a los que se somete las partículas de Cu y ZnO pero empleando Al₂O₃ como soporte. El Capítulo 8 describe los detalles experimentales de la preparación Cu-ZnO/Al₂O₃.

4.2.2 Actividad catalítica.

Como se lleva mencionando desde el principio del presente Capítulo, el motivo de seleccionar Cu y ZnO en la composición de las muestras es el de establecer la actividad catalítica de las nanopartículas de Cu-ZnO sobre una matriz de carbono gráfico dopado con nitrógeno como centros activos en la hidrogenación parcial de CO₂ a metanol. El uso de soportes inorgánicos ha sido ampliamente preferido en las investigaciones descritas en la literatura [40, 52, 53] y en comparación se han realizado muchos menos estudios encaminados a establecer la eficiencia de matrices de carbono gráfico como soportes de catalizadores metálicos para la formación selectiva de metanol a partir de CO₂ [54].

Los experimentos catalíticos del presente Capítulo se llevaron a cabo en un reactor a presión de acero inoxidable operando a 40 bares y con un flujo continuo de 4 mL de una mezcla de H₂ y CO₂ en una relación molar de 4. Considerando las limitaciones termodinámicas al proceso que derivan de la exotermicidad del mismo (Ecuación 4.1) [19] el rango de temperaturas estudiado fue en 150 y 300 °C llevando a cabo reacciones con incrementos de 50 °C y manteniendo constante la temperatura de reacción durante 1 h antes de proceder con el siguiente aumento de temperatura.

Experimentos de control previos operando a 300 °C en ausencia de catalizador mostraron una conversión de CO₂ del 1,1 %, con una selectividad de CO y CH₄ de 92.4 y 7.6 %, respectivamente.

En estos experimentos control la formación de metanol fue indetectable. El Capítulo 8 incluye información sobre los datos de conversión de CO₂ y distribución de producto en estos experimentos de control en ausencia de catalizador a diferentes temperaturas.

Cálculos sistemáticos del número de Weisz-Prater para cada catalizador y condición indicaron que en ninguno de los casos la reacción se encuentra bajo control de difusión. El Capítulo 8 proporciona una información detallada sobre estos cálculos del número de Weisz-Prater.

En contraste a los experimentos de control y a los resultados conseguidos con la muestra **4.1** que no contiene ZnO, se observó la formación de metanol en las mezclas de reacción de la mayoría de los ensayos llevadas a cabo con catalizadores de Cu-ZnO soportados sobre una matriz de carbono gráfico. Los análisis de los productos de reacción indicaron que, además de la formación de metanol y CO como productos principales, aparecen también cantidades menores de metano, etano y propano.

Los resultados experimentales conseguidos con la muestra **4.1** permiten concluir que la presencia de ZnO es un requisito necesario para conseguir selectividad hacia el metanol, puesto que la muestra de Cu@(N)C **4.1** conteniendo sólo Cu no conduce a la formación de metanol y cataliza principalmente el desplazamiento reverso de gas de agua (Ecuación 4.2), junto con la formación de metano y cantidades menores de productos C₂₊ con una selectividad combinada en torno al 18 %.

Como era de esperar la conversión de CO₂ aumenta para todos los catalizadores con el incremento de temperatura en el rango de 150 y 300 °C. La selectividad a metanol presenta la tendencia opuesta, siendo mayor a conversiones menores de CO₂ y disminuyendo la selectividad en favor del CO a temperaturas más altas. Este comportamiento general está de acuerdo con la

termodinámica de las dos principales reacciones competitivas correspondiente a las ecuaciones 4.1 y 4.2, siendo la formación de metanol exotérmica y el desplazamiento inverso de gas de agua dando CO endotérmico.

A fin de optimizar la formación de metanol la actividad de las muestras Cu@(N)C y Cu-ZnO@(N)C fue estudiada en el rango de temperaturas entre 150 y 300 °C, con incrementos de 50 °C. La Figura 4.6 muestra la variación de la conversión de CO₂ y la selectividad a los diferentes productos para la muestra **4.4**, mientras que los resultados para las otras muestras se presentan en la Figura 4.7. En estas figuras se pueden observar varias tendencias generales. Como era de esperar los valores de conversión de CO₂ aumentan con la temperatura de reacción, especialmente al variar entre 250°C y 300 °C. La selectividad a metanol es máxima a temperaturas bajas y disminuye cuando aumenta la temperatura de reacción en favor de CO. Esta observación está de acuerdo con la termodinámica de las reacciones, la selectividad a metanol estando desfavorecida con el aumento con la temperatura de reacción. A temperaturas de 350 °C o superiores los valores de conversión de CO₂ aumentan, pero la selectividad a metanol resulta despreciable o incluso la formación de metanol se vuelve indetectable.

La Figura 4.5 muestra la conversión de CO₂ y la distribución de productos para los catalizadores correspondientes las muestras **4.1-4.6** a las diferentes temperaturas de reacción. De la dependencia de la conversión de CO₂ con la temperatura se pueden obtener las energías de activación aparentes para la reacción de hidrogenación de CO₂ en el rango de temperaturas entre 150 y 300 °C para cada uno de los catalizadores de la serie mediante la ecuación de Arrhenius. La Figura 4.5 muestra los diagramas de Arrhenius junto con los valores de energía de activación para cada uno de los catalizadores Cu-ZnO@(N)C estudiados en el presente Capítulo. Estos valores de energía de activación estuvieron en la

mayoría de los casos entre 40-50 kJ/mol, siendo la energía de activación menor para el catalizador **4.4**.

En comparación con lo que ha sido descrito para soportes inorgánicos la serie de catalizadores basados en una matriz de carbono gráfica dopada con N como soporte no presenta una tendencia clara entre la relación atómica Cu/Zn y la selectividad hacia metanol. Se encontró que la selectividad a metanol depende fundamentalmente de la conversión de CO₂, siendo la selectividad a metanol similar para valores de conversión de CO₂ similar, independientemente de la relación atómica Cu/Zn del catalizador que puede ser alta (catalizador **4.6**-Cu/Zn 8) o baja (catalizador **4.2**, Cu-Zn 0,53).

La principal influencia de la relación Cu/Zn parece ser la conversión de CO₂ que fue más alta para el catalizador **4** que es la muestra que presenta la menor energía de activación. A fin de ilustrar las diferencias en la eficiencia catalítica dependiendo de la relación Cu/Zn, la Figura 4.7 presenta la conversión de CO₂ y selectividad a metanol para los catalizadores **4.1-4.6** a la temperatura de 300 °C y presión de 40 bares con una relación H₂/CO₂ de 4. Como puede verse en la Figura 4.7 además de diferencias en la conversión de CO₂, la formación de CO fue la reacción competitiva principal para todos los catalizadores. Cabe resaltar que la formación de metanol fue observada para todas las muestras de la serie de catalizadores Cu-ZnO@(N)C.

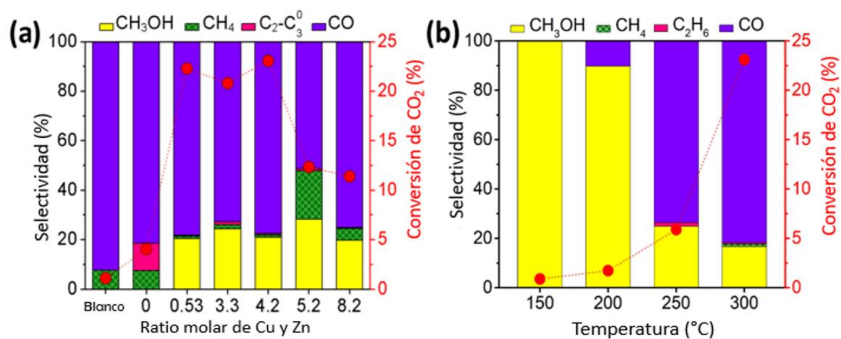


Figura 4.6. Conversión de CO₂ y selectividad para las muestras 1-6 con distintas relaciones atómicas de Cu y Zn a 300 °C bajo las mismas condiciones (a) y actividad para la muestra 4.4 a temperaturas de 150 y 300 °C (b). Condiciones: H₂/CO₂ ratio de 4, Caudal de 4mL/min, 40 bar, 40 mg de catalizador. (la Figura b es reproducida de la tesis doctoral de Lu Peng).

De los datos de actividad catalítica mostrados en la Figura 4.6.a se puede concluir que las muestras 4.2 a la 4.4 fueron las que exhibieron una mayor conversión de CO₂, en torno al 25 % a 300 °C, con la más alta selectividad a metanol en la series alrededor del 21 %. Estas muestras fueron seleccionadas para una posterior optimización de las condiciones de reacción.

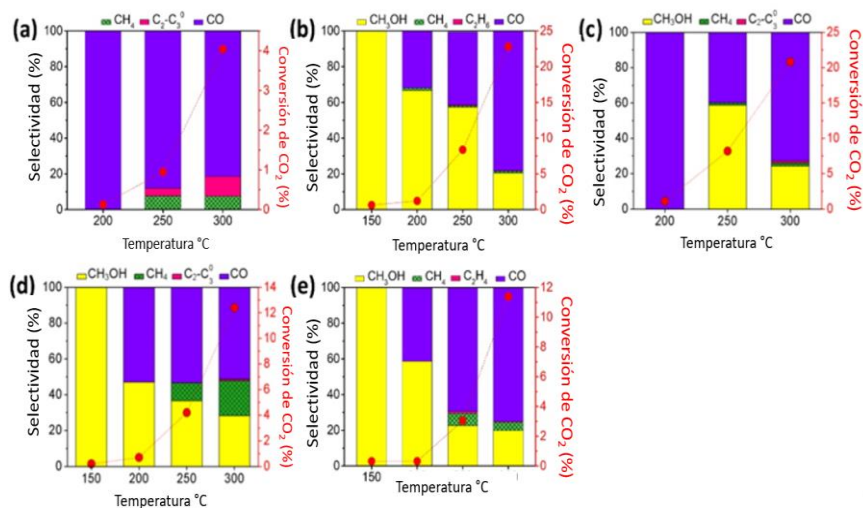


Figura 4.7 Conversión de CO₂ y selectividad de las muestras 4.1 (a), 4.2 (b), 4.3 (c), 4.5 (d) y 4.6 (e) a distintas temperaturas. Condiciones de reacción: H₂/CO₂ ratio de 4, caudal de 4 mL/min, presión 40 bar, 40 mg de catalizador.

Tabla 4.4. Conversión de CO₂ y selectividad de la muestra 4.4 a distintas temperaturas.

T(°C)	C(%) CO ₂	S(%) CH ₄	S(%) C ₂ H ₆	S(%) C ₃ H ₈	S(%) CO	S(%) CH ₃ OH
150	0.89	0	0	0	0	100
200	1.73	0	0	0	10.26	89.74
250	5.88	0	1.52	0	73.57	24.91
300	23.06	1.01	0.49	0	77.49	21.00

La evaluación de los catalizadores Cu-ZnO@(N)C indican que la muestra 4.4 posee una mayor eficiencia, alcanzando a 200 °C una conversión a CO₂ de 1,7 % con una selectividad a metanol del 87.9 %. Además, la muestra 4.4 posee una notable estabilidad catalítica como se deduce de su evaluación en una reacción en flujo continuo de 56 h de duración a 300 °C. Ciclos posteriores llevados a cabo tras las 56 h de reacción aumentando la temperatura entre 150 y 300 °C

con incrementos de 50 °C mostraron para la muestra usada unos datos de actividad catalítica idénticos a los medidos para una muestra **4.4** fresca. Los ensayos catalíticos de la muestra **4.4** usada se presentan en la Figura 4.8 y la Tabla 4.5. Esta estabilidad catalítica en reacciones con una exposición larga con las mismas condiciones de reacción se observó igualmente para otros materiales de la serie incluyendo las muestras **4.2** y **4.3**.

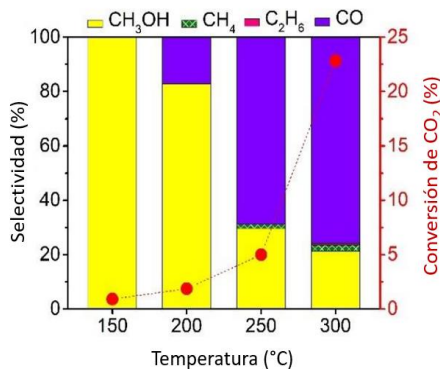


Figura 4.8 Resultados de los ensayos catalíticos de la muestra 4.4 después de 56 h de uso.

Tabla 4.5. Conversiones y selectividades obtenidas de ensayos catalíticos de la muestra 4.4.

T (°C)	C (%) CO ₂	S (%) CH ₄	S (%) (%)C ₂ H ₆	S (%) (%)C ₃ H ₈	S (%) CO	S (%) CH ₃ OH
150	0.7	0	0	0	0	100
200	2.5	0	0	0	19.2	81.2
250	5.1	10.1	0	0	72	29.3
300	22.4	19.6	1	0	80	18.2

A fin de determinar cuan apartado del equilibrio termodinámico son los valores catalíticos alcanzados para las muestras **4.2** y **4.4**, se calcularon datos sobre la composición de muestras en equilibrio mediante el programa Aspenplus ©, el cual posee un complemento que permite minimizar la energía libre del sistema usando el módulo RGIBBS. Por simplicidad de estos cálculos solo se consideró como productos el metanol y el CO, ignorando los

equilibrios implicados en la formación del pequeño porcentaje de metano y de otros hidrocarburos que se detectan como productos en la mezcla de reacción. La composición de la mezcla en equilibrio se determinó en el rango de temperatura entre 150 y 300 °C, introduciendo las condiciones de reacción y la composición inicial de los reactivos. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla 4.6.

Como puede verse en esta Tabla, los cálculos predicen una disminución en la conversión de CO₂ entre 250 y 350 °C debido a los signos opuestos de las entalpías de reacción para la formación de metanol (proceso exergónico, ecuación 4.1) y la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (proceso endergónico, ecuación 4.2). Estos cálculos indican que la selectividad a metanol a 350 °C debería ser muy baja, en comparación de los cálculos teóricos sobre la composición de equilibrio. Los datos experimentales para el catalizador **4.2** indican que a temperaturas entre 150 y 300 °C la conversión de CO₂ está muy alejada de los valores esperables si se hubiera alcanzado un equilibrio termodinámico. La composición de la mezcla de reacción se aproxima a los valores calculados para equilibrio en el rango de temperatura entre 250 a 300 °C, con valores de conversión de CO₂ teóricos del orden del 70 % y valores de selectividad a metanol en torno al 25 % para las condiciones de reacción empleadas.

Tabla 4.6. Composición de mezclas en equilibrio en función de la temperatura de reacción calculadas mediante el programa Aspenplus. Condiciones iniciales. Presiones de 40 bar H₂ 3.2mL/min CO₂ 0.9mL/min.

Temperatura (°C)	150	200	250	300	350
Conversión CO₂ (%)	52.1	32.8	24.9	27.5	34.2
Selectividad del Metanol (%)	99.4	91.6	51.9	12.9	2.6

La estabilidad catalítica observada para las muestras Cu-ZnO@(N)C contrasta con la actividad del catalizador de referencia Cu-ZnO/Al₂O₃ preparado mediante un procedimiento de impregnación con dos pasos, procedimiento similar al que se sigue en la preparación Cu-ZnO@(N)C (ver Capítulo 8 donde se describe el procedimiento experimental). La muestra Cu-ZnO/Al₂O₃ es considerada como un catalizador de referencia con el cual comparar la actividad de las muestras Cu-ZnO@(N)C preparadas en el presente estudio. La actividad catalítica para la muestra de referencia Cu-ZnO/Al₂O₃ se muestra en la Tabla 4.6.

Como puede verse en dicha Tabla, los valores de conversión de CO₂ para muestras frescas Cu-ZnO/Al₂O₃ fueron algo inferiores a los que se consiguen para las muestras Cu-ZnO(N)C alcanzando un máximo de selectividad de metanol a 300 °C del 31 % cuando la conversión de CO₂ fue del 12 %. Por consiguiente, la actividad de las muestras Cu-ZnO(N)C es similar a la del catalizador de referencia Cu-ZnO/Al₂O₃ fresco, disminuyendo los valores de selectividad a metano con la temperatura y con la conversión de CO₂, para ambos tipos de catalizadores.

Sin embargo, se observó que el catalizador, Cu-ZnO/Al₂O₃ sufre una notable desactivación con el tiempo de reacción observándose una severa desactivación en tan solo unas pocas horas. Tras 40 h de reacción el catalizador Cu-ZnO/Al₂O₃ usado presentaba un color negro, indicando la deposición de coque durante la reacción. La Figura 4.9 presenta unas fotos del catalizador de referencia Cu-ZnO/Al₂O₃ fresco y tras ser usado durante 40 h en la reacción selectiva de hidrogenación del metanol. En la bibliografía se ha descrito que el catalizador Cu-ZnO/Al₂O₃ sufre desactivación con fusión de las nanopartículas metálicas [55] y por la deposición de coque [56], no siendo inesperado que ocurra esta desactivación de la muestra Cu-ZnO/Al₂O₃ en el presente estudio en la escala de tiempo de 10 h. Conviene indicar igualmente que la muestras Cu-ZnO/Al₂O₃-wp la cual no fue sometida a pirólisis se comporta igualmente de forma similar, lo cual está de acuerdo con el patrón de difracción de rayos X que muestra que no hay diferencia en la fase Al₂O₃ cristalina debido a la pirólisis. Por consiguiente, la actividad y estabilidad aquí determinadas para las muestras de referencia Cu-ZnO/Al₂O₃ confirman una actividad similar a las muestras de Cu-ZnO(N)C preparadas en el presente Capítulo, pero una estabilidad mucho mayor para estas últimas que no sufren desactivación en más de 50 h. Estos resultados muestran la ventaja de emplear como soporte el material gráfico (N)C en comparación con la alúmina.

Tabla 4.7. Actividad catalítica de Cu-ZnO/Al₂O₃ en el rango de temperatura de 150 a 300 °C y la selectividad a productos medida a 300°C. Condiciones de reacción: relación molar H₂/CO₂ 4, caudal de 4 mL/min, presión 40 bar, cantidad de catalizador 40 mg.

T(°C)	C(%) CO ₂	S(%) CH ₄	S(%) C ₂ H ₆	S(%) C ₃ H ₈	S(%) CO	S(%) CH ₃ OH
150	0.17	0	0	0	100	100
200	0.34	0	0	0	72.46	27.54
250	3.58	0	0	0	58.66	37.24
300	12.28	2.05	0.63	0	33.09	64.23

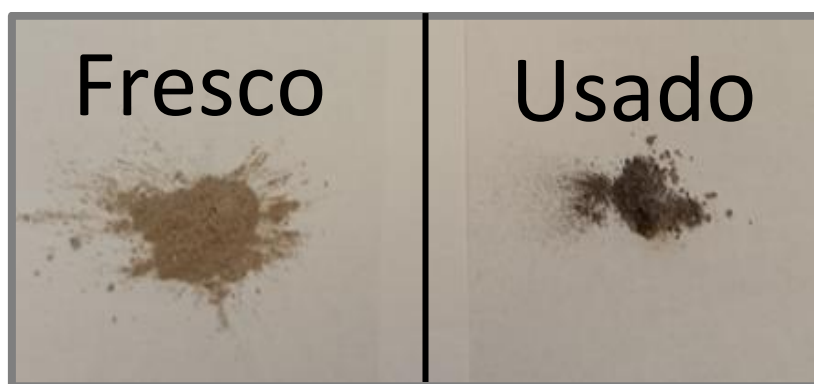


Figura 4.9. Fotografía del catalizador Cu-ZnO/Al₂O₃ antes y después de ser usado.

4.2.3 Cálculos teóricos

A fin de entender el papel del soporte y los posibles tipos de nitrógeno en la interacción del soporte de grafeno con Cu-ZnO y en la absorción de CO₂ de los agregados Cu-ZnO, así como los posibles mecanismos de reacción se llevaron a cabo cálculos a nivel de DFT con modelos que representen adecuadamente el catalizador.

Es bien conocido que una fuerte interacción metal-soporte entre las nanopartículas de metales de transición y metales con sustratos de carbono con defectos (tales como el grafeno dopado con nitrógeno) contribuyen en una gran medida a la mejor de la

actividad catalítica de un material al influir en la densidad electrónica de las nanopartículas metálicas y mejorar su estabilidad [66]. Por otra parte, el uso de catalizadores de Cu para la síntesis de metanol por hidrogenación selectiva de CO₂ es conocido desde hace tiempo, siendo el catalizador Cu-ZnO/Al₂O₃ un catalizador de referencia que se aplica a escala industrial para la preparación del metanol por la ruta del gas de síntesis [57]. Sin embargo, la hidrogenación de CO₂ a metanol sobre Cu o sobre partículas de Cu-ZnO soportadas en materiales de carbono gráfico ha sido escasamente estudiada y su comportamiento, así como el origen de su actividad merece todavía un estudio en profundidad [67].

A fin de comprender mejor el mecanismo de síntesis del metanol a partir de CO₂ se llevaron a cabo cálculos a nivel de DFT periódico sobre modelos de ZnCu/N-C. Se construyó una supercelda de 5x5 de grafeno con un nitrógeno de tipo piridínico y otro de tipo gráfico. La Figura 4.10 muestra el modelo empleado para el agregado de Cu y el soporte de grafeno sopado con nitrógeno. En este modelo los dos átomos de nitrógeno presentes se consideran suficientemente alejados uno del otro como para que no se produzca una interacción entre ambos. Se simuló un agregado de 13 átomos de Cu (Cu₁₃) que corresponder al número de átomos para completar una capa cerrada sobre un átomo de Cu central, tal como muestra la Figura 4.10.a. La estructura de Cu₁₃ inicial se basó en datos experimentales descritos en la bibliografía [58][71].

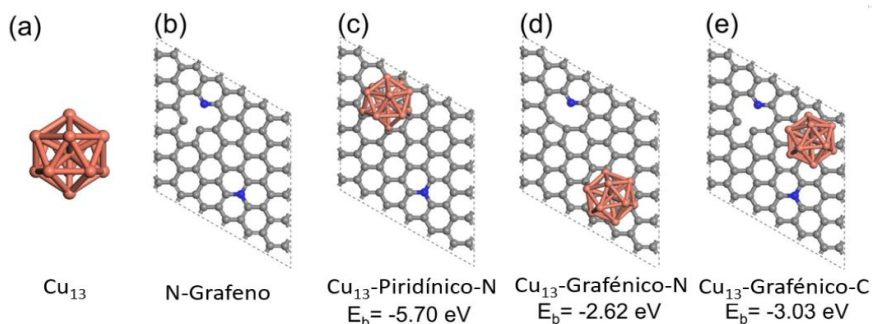


Figura 4.10. Modelos estructurales optimizados para: (a) Cu_{13} (b) N-grafeno con dos átomos de nitrógeno (en azul), uno de ellos piridínico (extremo superior izquierdo) y otro grafítico (extremo inferior derecho); (c) Cu_{13} adsorbido sobre el átomo de nitrógeno piridínico (d) Cu_{13} adsorbido sobre el átomo de nitrógeno grafítico, (e) Cu_{13} adsorbido sobre un átomo de carbono grafítico. Los valores de energía de adsorción calculados para los modelos (E_b) se indican en la Figura (c), (d) y (e). Los átomos de Cu, C y N se indican la figura en color marrón, gris y azul, respectivamente.

Se examinó en primer lugar mediante cálculos de DFT periódico la fuerza de enlace de los agregados Cu_{13} en tres posibles sitios sobre el modelo de grafeno dopado con N. Los valores de energía de adsorción de Cu_{13} sobre el nitrógeno piridínico, nitrógeno grafítico y carbono grafíticos calculados fueron respectivamente: -5.70,-2.62,-3.03 eV tal como se indica en la Figura 4.10.c-e. Estos resultados indican claramente que el átomo de nitrógeno piridínico es el centro más favorable donde se ancla el agregado de Cu_{13} y, por consiguiente, en los cálculos sucesivos se eligió este centro para la determinación de los mecanismos de reacción.

La Figura 4.11 muestra en más detalle la disposición de Cu_{13} sobre el nitrógeno piridínico del grafeno. Estos cálculos están de acuerdo con la distribución de carga de Hirshfeld (Tabla 4.8) que indican una transferencia de densidad electrónica del cobre al grafeno dopado con nitrógeno de $-0,75 e^-$, demostrando que existe una fuerte interacción entre el agregado de Cu_{13} y el soporte de

grafeno debido a la presencia de nitrógeno piridínico. Aparentemente los orbitales de nitrógeno piridínico se solapan adecuadamente con los del cobre del agregado Cu₁₃, en comparación con el átomo de N o de C grafítico. Esta fuerte interacción agregado metálico-soporte, se cree que debe proporcionar estabilidad a los agregados metálicos impidiendo su crecimiento y aglomeración y manteniendo la actividad catalítica durante un mayor número de ciclos.

Tabla 4.8. Distribución de carga Hirshfeld de los átomos de Cu en Cu₁₃ y Cu₁₃. adsorbido en el N-piridínico del grafeno (Cu₁₃/N-C).. Numeración de átomos de Cu se indica en la Figura 4.9.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	suma
Cu₁₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu₁₃/N-C	0	0	-0.0	0	-0.0	0.01	0.13	0.12	0.09	0.1	0.13	-0.01	0.02	0.75

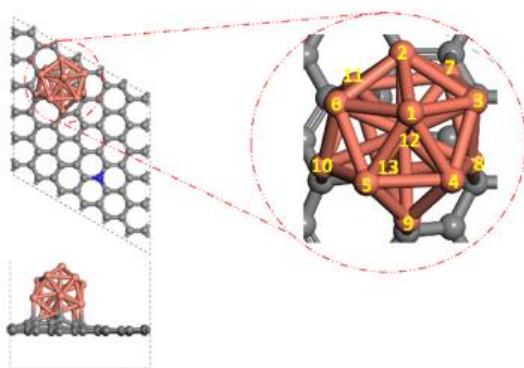


Figura 4.11. Configuración atómica del agregado de Cu₁₃. El modelo muestra la adsorción del agregado de Cu₁₃ en átomo piridínico de N del grafeno dopado con N. Marrón, negro y azul se representan los átomos de Cu, C y N, respectivamente.

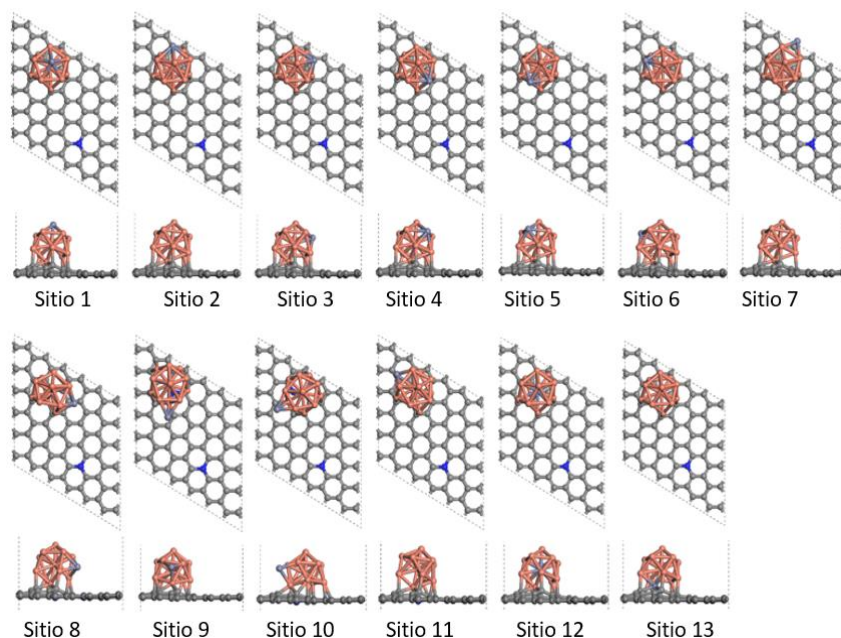


Figura 4.12. Optimización del agregado Cu₁₂Zn₁ adsorbido en N piridínico del grafeno dopado. Efectos de la distintos centros de adsorción del Cu₁₂Zn₁. Marrón, Negro, plata y azul representando los átomos de Cu, C, Zn y N, respectivamente.

Además, de los agregados Cu₁₃ los cálculos consideraron igualmente el Cu con dopaje de Zn tomando como modelo una estructura de Cu₁₂Zn₁ que igualmente corresponden a un agregado atómico de capa cerrada alrededor de un átomo de Cu central. Las diferentes posibilidades de interacción del agregado Cu₁₂Zn₁ sobre el nitrógeno piridínico del grafeno dopado fueron calculadas igualmente y sus geometrías optimizadas. Las Figuras 4.11 a 4.15 muestran los diferentes cálculos llevados a cabo. Se determinó que el Cu₁₂Zn₁ sobre el N-grafeno correspondiente a la configuración 10 es el que exhibe el mínimo de energía (Figura 4.13) y el que, por tanto, debe corresponder a la estructura más estable. Se usó el modelo con esta conformación para cálculos sucesivos del mecanismo de hidrogenación de CO₂ a metanol. En este modelo el

átomo de Zn se encuentra en el centro del agregado metálico rodeado por una capa externa de 12 átomos de cobre.

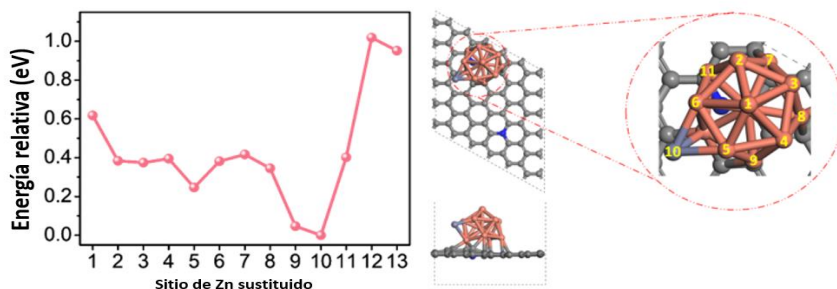


Figura 4.13. Izquierda: Energía del agregado del Cu₁₂Zn₁ adsorbido en N-piridínico del grafeno dopado. Derecha: Zoom al Cu₁₂Zn₁ más estable. Los códigos de color son idénticos a los de la Figura 4.10.

A fin de determinar el centro activo de la reacción, se computaron diferentes configuraciones y sitios para la absorción de CO₂ sobre los agregados Cu₁₂Zn₁ sobre el nitrógeno piridínico del grafeno dopado con nitrógeno. La Figura 4.14 muestra que la adsorción de CO₂ paralelo y alineado a los átomo de Cu es la que presenta una mayor energía de enlace. Otras geometrías para la absorción de CO₂ fueron igualmente consideradas (ver Figura 4.15), indicando los resultados que la absorción de CO₂ más fuerte ocurre sobre los átomos Cu-Cu, como se indica en la Figura 4.16 siendo éste el centro de adsorción de CO₂ más favorable comparado no solo con la interacción de otros Cu-Cu sino también considerando la interacción N-C, C-C, Zn-Cu. En este modo de adsorción de CO₂ dos átomos de Cu interaccionan simultáneamente con dos átomos de oxígeno del CO₂ que se encuentra casi perpendicular a la lámina de grafeno.

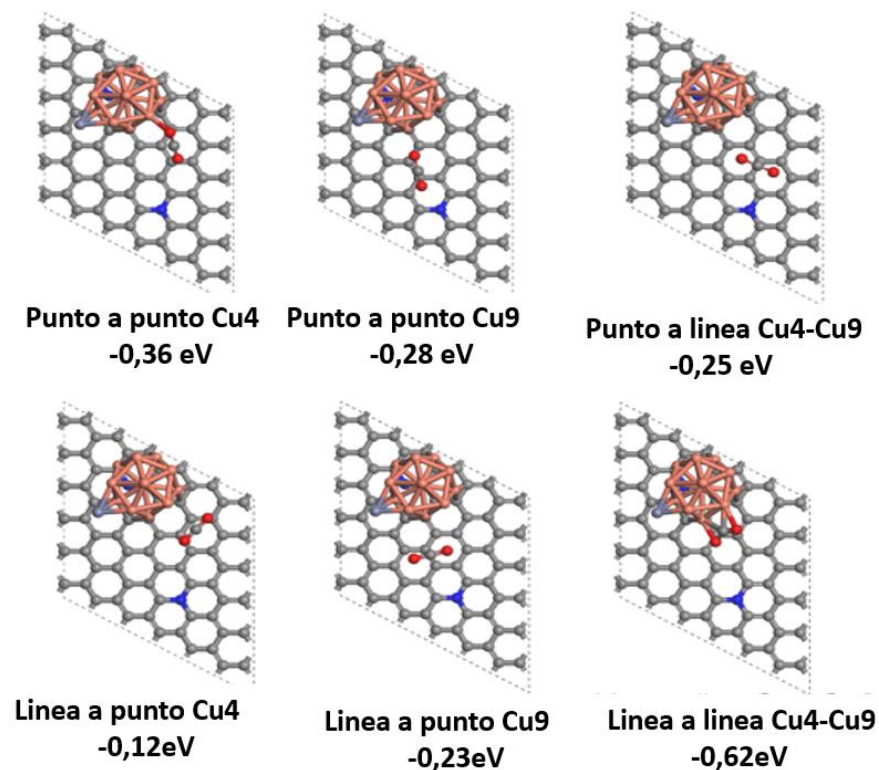


Figura 4.14. Estructura optimizada de la adsorción del CO₂ en distintas configuraciones de Cu₁₂Zn₁ adsorbido en el N-piridínico del grafeno dopado. Marrón, negro, plata, rojo y azul representando los átomos de Cu, C, Zn, O y N, respectivamente. “Punto a punto”, refiriéndose a la adsorción vertical de CO₂ en los centros de los enlaces Cu-Cu. “Línea a punto” refiriéndose a la adsorción de CO₂ sobre un átomo de Cu. “Línea a línea” refiriéndose a la adsorción en paralelo de CO₂ en los enlaces Cu-Cu.

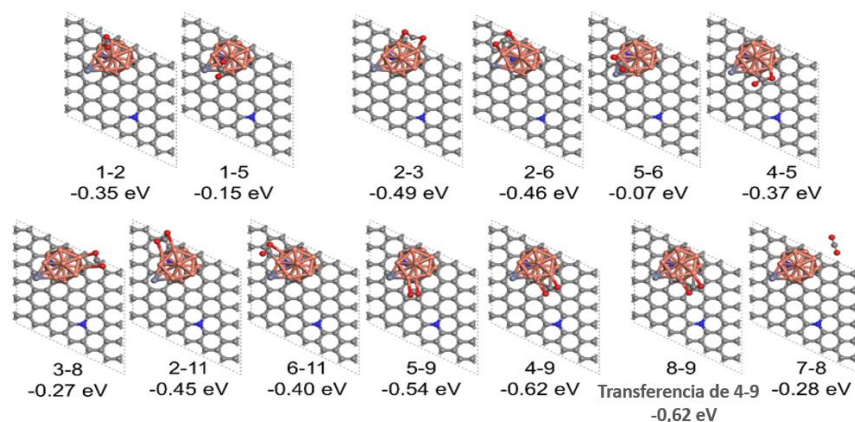


Figura 4.15. Estructura optimizada de la adsorción del CO₂ en distintas configuraciones de Cu₁₂Zn₁ así como la interacción con los centros Cu-Cu en Cu₁₂Zn₁ numeración de los átomos indicada. Correspondientes energías de adsorción en eV indicado en cada caso. Marrón, negro plata, rojo y azul representando los átomos de Cu, C, Zn, O y N, respectivamente.

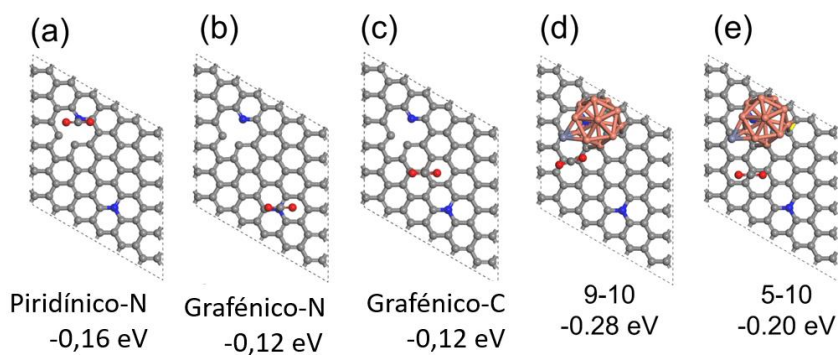


Figura 4.16. Estructuras optimizadas de la adsorción de los centros del CO₂ (a-c) en el grafeno dopado con N, con o sin el Cu₁₂Zn₁ (d-e) adsorbido en el N piridínico. Interacción del CO₂ con N-C, C-C o átomos del agregado Cu-Zn. Marrón, negro, plata, rojo y azul representando los átomos de Cu, C, Zn, O y N, respectivamente.

Para el cálculo del mecanismo de reacción, determinación de los intermedios y cálculos de los estados de transición se considera que la reacción se inicia por interacción del CO₂ con los

centros Cu-Cu 4 y 9 del agregado Cu₁₂Zn₁ colocados sobre el átomo de nitrógeno piridínico de la lámina de grafeno. Basándonos en los precedentes de la bibliografía [59, 60], dos son los mecanismos de reacción a considerar para la conversión de CO₂ a metanol. El primero de ellos se conoce como RWGS + CO + hidro siendo RWGS las siglas en inglés del desplazamiento inverso de gas de agua. Este mecanismo produce como intermedio clave la molécula de CO adsorbida a cuya formación siguen etapas de hidrogenación para dar lugar al metanol.

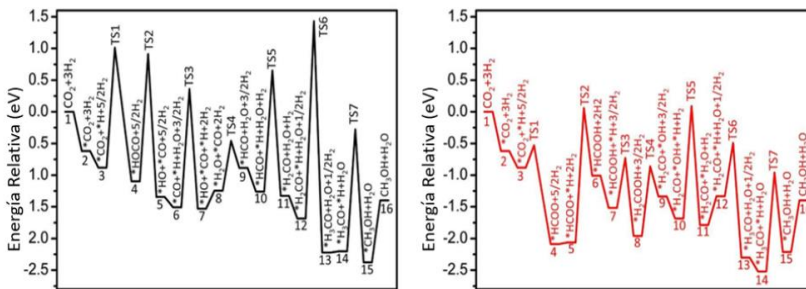


Figura 4.17. Diagrama de energía potencial para la reacción de hidrogenación de CO₂ a CH₃OH siguiendo la ruta RWGS+CO-hidro (izquierda, color negro) o a través de la ruta del formiato (derecha, color rojo), con indicación de los intermedios calculados para cada una de ellas.

El segundo mecanismo posible se conoce como la ruta del formiato. En ella la hidrogenación inicial del CO₂ da lugar a *HCOO que corresponde a una molécula de formiato adsorbida y que sufre hidrogenación y disociación para dar lugar a metanol. Como se describe a continuación, nuestros cálculos indican la ruta del formiato como la más favorable en el caso de Cu₁₂Zn₁/C-N, implicando los intermedios *HCOOH, *H₂COOH y *CH₃O. Estos cálculos están de acuerdo con otros descritos en la literatura [59, 60]. La Figura 4.17 y la Tabla 4.9 resumen los datos de estos cálculos.

Tabla 4.9. Energía de las barreras de los estados de transición (TS) en el RWGS + CO + hidro.

	RWGS + CO + hidro	Ea (eV)	Formiato	Ea (eV)
TS1	*CO ₂ +*H+5/2H ₂ → *HOCO+5/2H ₂	1.89	*CO ₂ +*H+5/2H ₂ → *HCOO+5/2H ₂	0.35
TS2	*HOCO+5/2H ₂ → *HO+*CO+5/2H ₂	2.01	*HCOO+*H+2H ₂ → *HCOOH+2H ₂	2.12
TS3	*HO+*CO+*H+2H ₂ → *H ₂ O+*CO+2H ₂	1.87	*HCOOH+*H+3/2H ₂ → *H ₂ COOH+3/2H ₂	0.79
TS4	*CO+*H+H ₂ O+3/2H ₂ → *HCO+H ₂ O+3/2H ₂	0.78	*H ₂ COOH+3/2H ₂ → *H ₂ CO+*OH+3/2H ₂	1.10
TS5	*HCO+*H+H ₂ O+H ₂ → *H ₂ CO+H ₂ O+H ₂	1.91	*H ₂ CO+*OH+*H+H ₂ → *H ₂ CO+*H ₂ O+H ₂	1.77
TS6	*H ₂ CO+*H+H ₂ O+1/2H ₂ → *H ₃ CO+H ₂ O+1/2H ₂	3.11	*H ₂ CO+*H+H ₂ O+1/2H ₂ → *H ₃ CO+H ₂ O+1/2H ₂	0.84
TS7	*H ₃ CO+*H+H ₂ O→ *CH ₃ OH+H ₂ O	1.92	*H ₃ CO+*H+H ₂ O→ *CH ₃ OH+H ₂ O	1.56

A continuación se describe brevemente las conclusiones más sobresalientes de los cálculos para cada uno de los dos mecanismos alternativos.

4.2.3.1 Mecanismo a través de formiato.

HCOO* ha sido considerado como el principal intermedio de reacción en la hidrogenación de CO a CH₃OH a través de la ruta del formiato. [61]. Por consiguiente, la etapa determinante de la velocidad de reacción debe ocurrir en la hidrogenación de HCOO*. De acuerdo con esta propuesta los cálculos llevados a cabo revelan una barrera de energía de activación para la formación de HCOO* de 0,35 eV (indicando como TS1 en la Figura 4.18 y en la Tabla 4.9).

Entonces el paso determinante de la reacción es la hidrogenación del HCOO* para formar *HCOOH para el cual se computa de energía de activación de 2,12 eV (TS2 en Figura 4.18 y Tabla 4.9). Los pasos de hidrogenación siguientes darían lugar a la formación de *H₂COOH con una barrera de activación de 0,79 eV (TS3 en la Figura 4.18 y Tabla 4.9). Esta hidrogenación iría seguida de la disociación de *H₂COOH en *H₂CO+*OH para el cual la barrera de energía sería de 1,1 eV con la posterior hidrogenación *OH a agua con un coste en energía 1,77 eV (TS5 en la Figura 4.18 y Tabla 4.9). Finalmente *H₂CO sufriría una doble hidrogenación para formar *H₃CO y *CH₃OH.

Estos resultados indican que la reacción *HCOO+*H para dar *HCOOH es el que posee la mayor barrera de 2,12 eV, siendo por tanto la etapa lenta del mecanismo en la síntesis del metanol por esta ruta. Tanto la baja barrera de formación para el HCOO* como la barrera de reacción subsiguiente son menores que las energías que se computan en la ruta RWGS+CO-hidro que se discuten a continuación. Por tanto, los cálculos DFT indican la vía del formiato como la más probable en la síntesis del metanol.

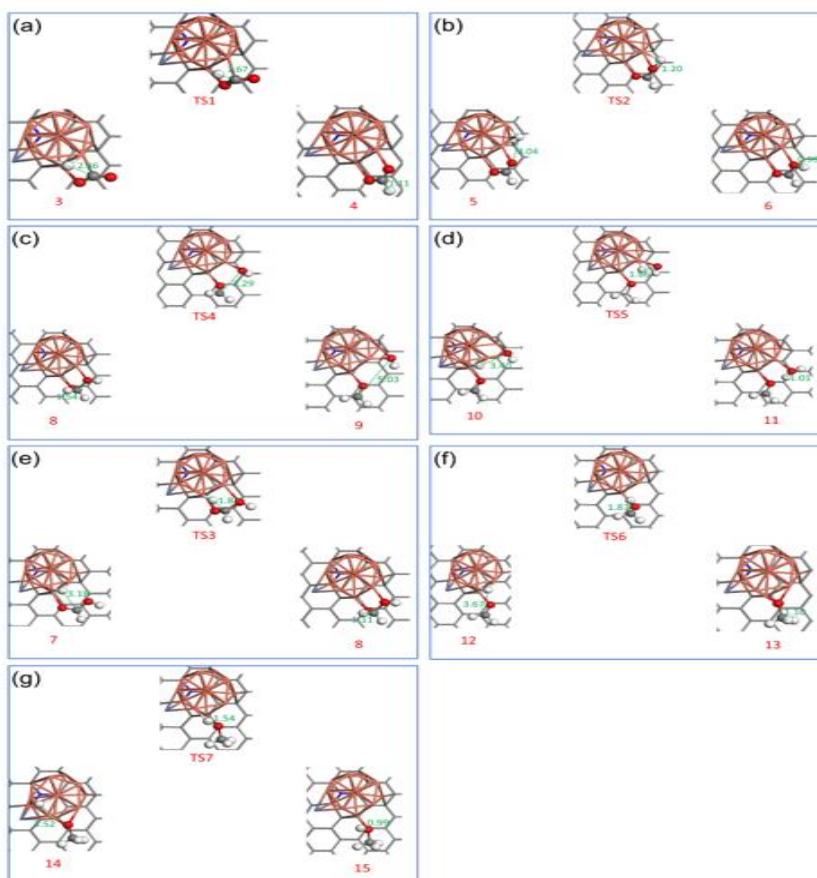


Figura 4.18. Estructuras optimizadas de los reactantes, estados de transición y productos para todas las etapas en el mecanismo de hidrogenación de CO₂ a metanol siguiendo la ruta del formiato. Los valores de energías y las etapas elementales se indican en la Figura 4.15 y Tabla 4.8, respectivamente. Todas las distancias se indican en Å.

4.2.3.2. Ruta RWGS + CO + Hidro

En el mecanismo denominado RWGS + CO + hidro (de su denominación en inglés) el intermedio primario es CO* en lugar de HCOO*. En primer lugar, la molécula *CO₂ adsorbida se hidrogena para dar lugar a *HOCO (1.89 eV, TS1 en la Figura 4.19.a y Tabla 4.9) esta etapa es seguida por la disociación de *HOCO (TS2 en la Figura

4.19.b y Tabla 4.9) y la hidrogenación de *OH (TS3 en la Figura 4.19.c y Tabla 4.9), que ocurren con unas energías de activación de 2,01 y 1,87 eV respectivamente. A continuación *CO se hidrogena cuatro veces para formar *HCO (0,78 eV, TS4 en Figura 4.19.d y Tabla 4.9), *H₂CO (1,91 eV, TS5 en Figura 4.19.e y Tabla 4.9), *H₃CO (3,11 eV, TS6 en Figura 4.19.f y Tabla 4.9) y *CH₃OH (1,92 eV, TS7 en Figura 4.19.g y Tabla 4.9).

De acuerdo con este esquema es esperable que el CO sea el producto principal en el mecanismo RWGS + CO + hidro, puesto que la energía de activación de las etapas posteriores es muy elevada (3,11 eV, Figuras 4.19 y Tabla 4.9) para efectuar la hidrogenación de *H₂CO a *H₃CO (TS6 en Figura 4.19 y Tabla 4.9). Puesto que la energía de adsorción calculada para el *CO es de -1,80 eV, la desorción de CO deberá ser el proceso que compita con las reacciones posteriores que derivan del intermedio *CO tal como el TS5 que presenta una barrera de 1,91 eV. Por consiguiente, el mecanismo RWGS + CO + hidro deberá afectar negativamente a la producción de metanol, resultando en la formación de CO.

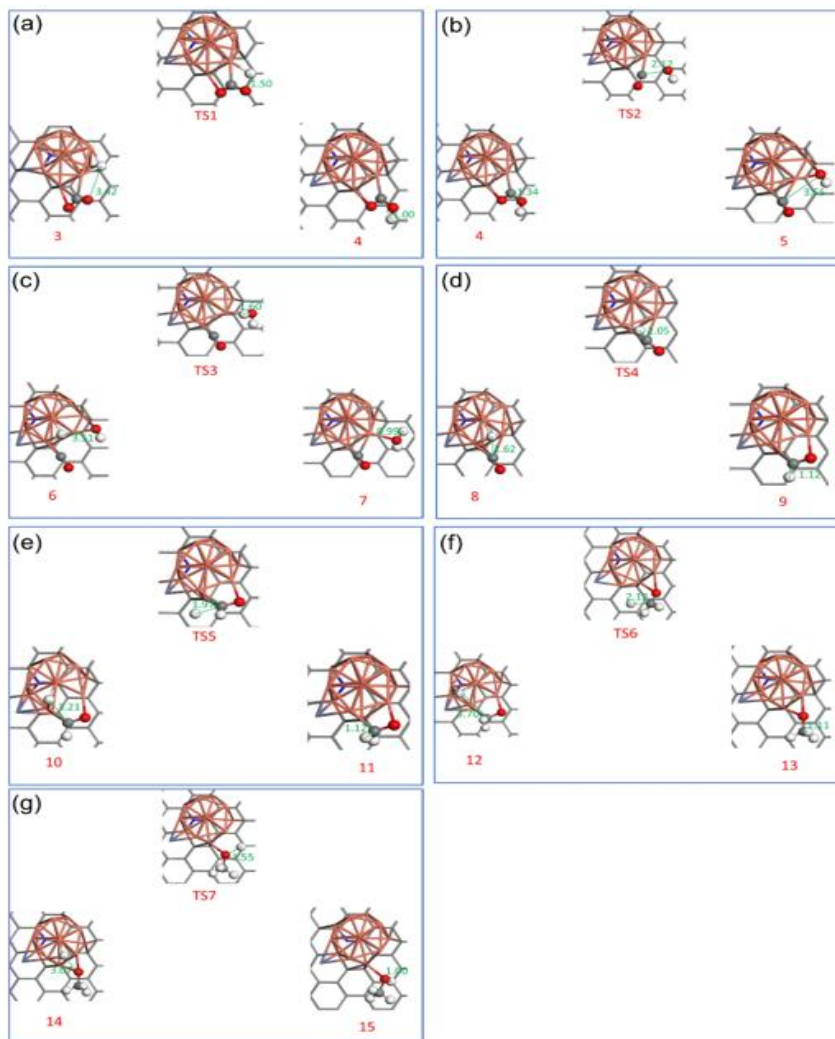


Figura 4.19. Estructura optimizada de los intermedios, estados de transición y productos en todos los pasos de la hidrogenación del CO₂ a metanol siguiendo el camino RWGS + CO + hidro. Los valores de energías y las etapas elementales se indican en la Figura 4.15 y Tabla 4.8, respectivamente. Las distancias están indicadas en Å.

4.3 Conclusiones.

Aunque los resultados del presente Capítulo indican que el cinc metálico sufre evaporación en las condiciones de pirólisis, ha sido posible preparar una serie de catalizadores Cu-ZnO@(N)G en dos etapas de la cuales la primera consiste en incorporar Cu(OAc)₂ en quitosano y proceder a la pirólisis del polímero natural para posteriormente impregnar en el residuo grafítico resultante Zn(OAc)₂ y calcinar finalmente la muestra.

Las muestras de Cu-ZnO@(N)G preparadas en el presente Capítulo muestran un tamaño de nanopartículas metálicas muy pequeño en torno a un diámetro promedio de 1 nm. Estas nanopartículas metálicas se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz carbonosa y actúan como catalizadores en la hidrogenación parcial de CO₂ a metanol. Junto al metanol se observó la formación de cantidades significativas de CO, acompañados de proporciones menores de metano e hidrocarburos ligeros.

La selectividad a metanol disminuye con la conversión de CO y con la temperatura de reacción en el intervalo de temperatura entre 150 y 300 °C además la selectividad depende de la muestra Cu-ZnO@(N)G. La presencia de ZnO en el catalizador parece ser un requisito para la formación de metanol en la matriz (N)C, aunque la relación atómica Cu /Zn influye aparentemente solo en la conversión de CO₂, pero no en la selectividad a metanol. Para la muestra óptima se consiguió una selectividad a metanol del 89,7 % para una conversión del CO₂ del 1.7 % y una selectividad del 25 % para una conversión del CO₂ del 21 % con una productividad de metanol $83 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}} \times \text{kg}_{\text{catalizador}}^{-1} \times \text{h}^{-1}$.

Los cálculos teóricos por DFT indican que la presencia de átomos de nitrógeno piridínico en el grafeno introduce centros activos adicionales que favorecen la adsorción y el anclaje de los agregados metálicos Cu-Zn, dificultando su agregación y

manteniendo la actividad catalítica de estos en múltiples ciclos de reacción. De acuerdo con estos cálculos el mecanismo más favorable implica la formación de formiato como intermedio, encontrando como etapa determinante de la reacción la hidrogenación del formiato adsorbido con una energía de activación de 2,12 eV.

Los resultados de este Capítulo abren, por consiguiente, nuevas posibilidades para el diseño y desarrollo de catalizadores eficientes para la conversión de CO₂ a metanol usando grafeno dopado con nitrógeno u otros heteroátomos como soportes de estas nanopartículas. De esta forma se han conseguido catalizadores que, en comparación con la referencia de Cu-ZnO/Al₂O₃, no sufren desactivación durante periodos de más de 50 h de reacción.

4.4. Referencias.

- [1] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, CO₂-based methanol and DME—Efficient technologies for industrial scale production, *Catalysis Today*, 171 (2011) 242-250.
- [2] D. Marlin, E. Sarron, Ó. Sigurbjörnsson, *Frontiers in Chemistry*, 6, 446 (2018), 2018.
- [3] J. Choudhury, New strategies for CO₂-to-methanol conversion, *ChemCatChem*, 4 (2012) 609-611.
- [4] E. Kianfar, S. Hajimirzaee, A.S. Mehr, Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: a review, *Microchemical Journal*, 156 (2020) 104822.
- [5] F.J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: process technology, *Microporous and mesoporous materials*, 29 (1999) 49-66.
- [6] Z. Hu, W. Wei, X. Lei, Z. Ning, S. Junjun, Review of methanol to aromatics, *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 29 (2013) 539.
- [7] T. Li, T. Shoinkhorova, J. Gascon, J. Ruiz-Martinez, Aromatics production via methanol-mediated transformation routes, *ACS Catalysis*, 11 (2021) 7780-7819.
- [8] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, A. Basile, Methanol production and applications: an overview, *Methanol*, (2018) 3-28.
- [9] G.J. Hutchings, R. Hunter, Hydrocarbon formation from methanol and dimethyl ether: a review of the experimental observations concerning the mechanism of formation of the primary products, *Catalysis today*, 6 (1990) 279-306.
- [10] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol*, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, (2000).
- [11] S. Sarp, S.G. Hernandez, C. Chen, S.W. Sheehan, Alcohol production from carbon dioxide: methanol as a fuel and chemical feedstock, *Joule*, 5 (2021) 59-76.
- [12] N. Garg, A. Sarkar, B. Sundararaju, Recent developments on methanol as liquid organic hydrogen carrier in transfer hydrogenation reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, 433 (2021) 213728.
- [13] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2767-2773.
- [14] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy, *Accounts of chemical research*, 50 (2017) 74-85.
- [15] D. Milani, R. Khalilpour, G. Zahedi, A. Abbas, A model-based analysis of CO₂ utilization in methanol synthesis plant, *Journal of CO₂ Utilization*, 10 (2015) 12-22.
- [16] S.G. Jadhav, P.D. Vaidya, B.M. Bhanage, J.B. Joshi, Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (2014) 2557-2567.

- [17] H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, Y. Sun, A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons, *Catalysis science & technology*, 7 (2017) 4580-4598.
- [18] M. Bowker, Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *ChemCatChem*, 11 (2019) 4238-4246.
- [19] K. Stangeland, H. Li, Z. Yu, Thermodynamic analysis of chemical and phase equilibria in CO₂ hydrogenation to methanol, dimethyl ether, and higher alcohols, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 4081-4094.
- [20] O. Tursunov, L. Kustov, A. Kustov, A brief review of carbon dioxide hydrogenation to methanol over copper and iron based catalysts, *Oil & Gas Sciences and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles*, 72 (2017) 30.
- [21] T. Kamsuwan, C. Krutpijit, S. Praserttham, S. Phatanasri, B. Jongsomjit, P. Praserttham, Comparative study on the effect of different copper loading on catalytic behaviors and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts toward CO and CO₂ hydrogenation, *Heliyon*, 7 (2021).
- [22] N. Pasupulety, H. Driss, Y.A. Alhamed, A.A. Alzahrani, M.A. Daous, L. Petrov, Studies on Au/Cu–Zn–Al catalyst for methanol synthesis from CO₂, *Applied Catalysis A: General*, 504 (2015) 308-318.
- [23] S. Xiao, Y. Zhang, P. Gao, L. Zhong, X. Li, Z. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol, *Catalysis Today*, 281 (2017) 327-336.
- [24] V.D. Dasireddy, B. Likozar, The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity, *Renewable Energy*, 140 (2019) 452-460.
- [25] F. Samimi, M.R. Rahimpour, A. Shariati, Development of an efficient methanol production process for direct CO₂ hydrogenation over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, *Catalysts*, 7 (2017) 332.
- [26] J.-D. Grunwaldt, A. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B. Clausen, In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 452-460.
- [27] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühn, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts, *Science*, 336 (2012) 893-897.
- [28] R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J. Fierro, R. Navarro, Methanol synthesis from CO₂: a review of the latest developments in heterogeneous catalysis, *Materials*, 12 (2019) 3902.
- [29] I.U. Din, M.S. Shaharun, M.A. Alotaibi, A.I. Alharthi, A. Naeem, Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂ reduction to methanol, *Journal of CO₂ Utilization*, 34 (2019) 20-33.
- [30] O. Martin, A.J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchell, T.F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferré, J. Pérez-Ramírez, Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation, *Angewandte Chemie*, 128 (2016) 6369-6373.

- [31] C.-Y. Chou, R.F. Lobo, Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 583 (2019) 117144.
- [32] S. Dang, B. Qin, Y. Yang, H. Wang, J. Cai, Y. Han, S. Li, P. Gao, Y. Sun, Rationally designed indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity, *Science advances*, 6 (2020) eaaz2060.
- [33] K. Larmier, W.-C. Liao, S. Tada, E. Lam, R. Verel, A. Bansode, A. Urakawa, A. Comas-Vives, C. Copéret, CO₂-to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal-Support Interface, *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (2017) 2318-2323.
- [34] B. Rungtaweevoranit, J. Baek, J.R. Araujo, B.S. Archanjo, K.M. Choi, O.M. Yaghi, G.A. Somorjai, Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol, *Nano Letters*, 16 (2016) 7645-7649.
- [35] J. Ye, C. Liu, D. Mei, Q. Ge, Active Oxygen Vacancy Site for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on In₂O₃(110): A DFT Study, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1296-1306.
- [36] B. Jurca, L. Peng, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. García, Co-Fe Nanoparticles Wrapped on N-Doped Graphitic Carbons as Highly Selective CO₂ Methanation Catalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 36976-36981.
- [37] L. Peng, B. Jurca, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. García, Co-Fe Clusters Supported on N-Doped Graphitic Carbon as Highly Selective Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 9264-9272.
- [38] L. Peng, B. Jurca, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. García, High C₂-C₄ selectivity in CO₂ hydrogenation by particle size control of Co-Fe alloy nanoparticles wrapped on N-doped graphitic carbon, *Iscience*, 25 (2022).
- [39] D. Großmann, A. Dreier, C. Lehmann, W. Grünert, Methanol synthesis over Cu-ZnO aggregates supported on carbon nanotubes, *Applied Catalysis A: General*, 504 (2015) 351-360.
- [40] H.-M. Yang, P.-H. Liao, Preparation and activity of Cu/ZnO-CNTs nano-catalyst on steam reforming of methanol, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 226-233.
- [41] H. Duan, Y. Yang, R. Singh, K. Chiang, S. Wang, P. Xiao, J. Patel, D. Danaci, N. Burke, Y. Zhai, Mesoporous carbon-supported Cu/ZnO for methanol synthesis from carbon dioxide, *Australian Journal of Chemistry*, 67 (2014) 907-914.
- [42] B. Jurca, L. Peng, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. García, Co-Fe nanoparticles wrapped on N-doped graphitic carbons as highly selective CO₂ methanation catalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 36976-36981.
- [43] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan, *Carbon*, 68 (2014) 777-783.

- [44] J. He, A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, H. Garcia, Iron nanoparticles embedded in graphitic carbon matrix as heterogeneous catalysts for the oxidative C– N coupling of aromatic N– H compounds and amides, *ChemCatChem*, 9 (2017) 3003-3012.
- [45] J. Albero, D. Mateo, H. García, Graphene-based materials as efficient photocatalysts for water splitting, *Molecules*, 24 (2019) 906.
- [46] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. Garcia, Isotropic and oriented copper nanoparticles supported on graphene as aniline guanylation catalysts, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 3863-3869.
- [47] D. Mateo, I. Esteve-Adell, J. Albero, A. Primo, H. Garcia, Oriented 2.0. 0 Cu₂O nanoplatelets supported on few-layers graphene as efficient visible light photocatalyst for overall water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental*, 201 (2017) 582-590.
- [48] A. Baby, L. Trovato, C. Di Valentin, Single atom catalysts (SAC) trapped in defective and nitrogen-doped graphene supported on metal substrates, *Carbon*, 174 (2021) 772-788.
- [49] X. Wu, B. Feng, W. Li, Y. Niu, Y. Yu, S. Lu, C. Zhong, P. Liu, Z. Tian, L. Chen, Metal-support interaction boosted electrocatalysis of ultrasmall iridium nanoparticles supported on nitrogen doped graphene for highly efficient water electrolysis in acidic and alkaline media, *Nano Energy*, 62 (2019) 117-126.
- [50] T. He, A.R.P. Santiago, A. Du, Atomically embedded asymmetrical dual-metal dimers on N-doped graphene for ultra-efficient nitrogen reduction reaction, *Journal of catalysis*, 388 (2020) 77-83.
- [51] A. García-Baldoví, L. Peng, A. Santiago-Portillo, A.M. Asiri, A. Primo, H. García, Aqueous Phase Methanol Reforming Catalyzed by Fe–Cu Alloy Nanoparticles Wrapped on Nitrogen-Doped Graphene, *ACS Applied Energy Materials*, 5 (2022) 9173-9180.
- [52] J. Lin, C. Zeng, X. Lin, C. Xu, C.Y. Su, CNT-assembled octahedron carbon-encapsulated Cu₃P/Cu heterostructure by in situ MOF-derived engineering for superior lithium storage: investigations by experimental implementation and first-principles calculation, *Advanced Science*, 7 (2020) 2000736.
- [53] S.-J. Chen, L.-H. Li, X.-T. Chen, Z. Xue, J.-M. Hong, X.-Z. You, Preparation and characterization of nanocrystalline zinc oxide by a novel solvothermal oxidation route, *Journal of crystal growth*, 252 (2003) 184-189.
- [54] V. Deerattrakul, P. Dittanet, M. Sawangphruk, P. Kongkachuichay, CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets, *Journal of CO₂ Utilization*, 16 (2016) 104-113.
- [55] S. Sun, C. Murray, Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices, *Journal of applied Physics*, 85 (1999) 4325-4330.
- [56] S. Ren, X. Fan, Z. Shang, W.R. Shoemaker, L. Ma, T. Wu, S. Li, N.B. Klinghoffer, M. Yu, X. Liang, Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation, *Journal of CO₂ Utilization*, 36 (2020) 82-95.

- [57] U.J. Etim, Y. Song, Z. Zhong, Improving the Cu/ZnO-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol, and the use of methanol as a renewable energy storage media, *Frontiers in Energy Research*, 8 (2020) 545431.
- [58] Q. Hu, Z. Han, X. Wang, G. Li, Z. Wang, X. Huang, H. Yang, X. Ren, Q. Zhang, J. Liu, Facile synthesis of sub-nanometric copper clusters by double confinement enables selective reduction of carbon dioxide to methane, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 19054-19059.
- [59] S. Kattel, P.J. Ramírez, J.G. Chen, J.A. Rodriguez, P. Liu, Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts, *Science*, 355 (2017) 1296-1299.
- [60] Y. Wang, S. Kattel, W. Gao, K. Li, P. Liu, J.G. Chen, H. Wang, Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol, *Nature communications*, 10 (2019) 1166.
- [61] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J.G. Chen, Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis, *Chemical reviews*, 120 (2020) 7984-8034.

CAPITULO 5

Influencia del Platino en Cantidades Ínfimas sobre la Actividad del Ni Soportado en Grafeno con Defectos como Catalizador en la Reacción de Hidrogenación/Deshidrogenación del N-Etilcarbazol como Líquido Orgánico Portador de Hidrógeno.



5.1 Introducción.

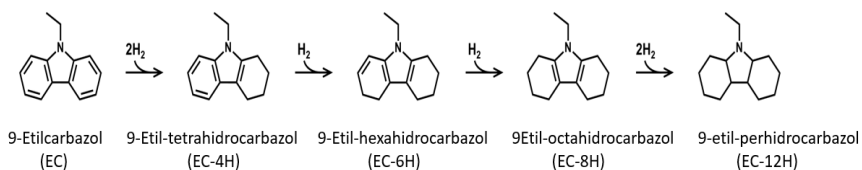
Como se ha venido indicando en el Capítulo de Introducción de la tesis doctoral, se está desarrollando un gran esfuerzo investigador en los distintos componentes que conforman la tecnología del hidrógeno. Se considera que el hidrógeno es un vector de energía adecuado para su uso en ciertos tipos de vehículos de transporte. Sin embargo, los problemas derivados de la carga de la cantidad de hidrógeno necesaria para conseguir vehículos con autonomía similar a la actual han motivado que exista un gran interés en desarrollar sistemas de almacenamiento de hidrógeno en compuestos orgánicos líquidos.

Estos compuestos orgánicos líquidos deben almacenar porcentajes de hidrógeno significativos (superior al 5.8 % en peso) y ser capaces de liberar ese hidrógeno en el vehículo bajo demanda del conductor. Para ello es necesario desarrollar catalizadores adecuados, tanto para el proceso de liberación de hidrógeno, como para la recuperación del compuesto orgánico líquido rico en hidrogeno [1-7].

Entre los compuestos orgánicos líquidos considerados como portadores de hidrógeno, uno de los que ha atraído gran atención por sus ventajas en cuanto a punto de ebullición, estabilidad química y porcentaje de hidrógeno almacenado es el N-etilcarbazol (EC) [8-12]. Este compuesto heterocíclico nitrogenado puede liberar hasta seis moléculas de hidrogeno, alcanzando una capacidad teórica de almacenamiento de hidrógeno entorno al 5,8 % en peso, próximo al 6 % considerado como umbral por el Departamento de Energía Norteamericano.

Considerando el tipo de reacciones implicadas, el empleo de EC como compuesto para almacenar hidrógeno requiere de catalizadores de hidrogenación/deshidrogenación eficientes y asequibles en precio. El Esquema 5.1 ilustra las etapas de

almacenamiento de hidrógeno en EC hasta llegar al compuesto completamente hidrogenado N-etil perhidrocarbazol (EC-12H).



Esquema 5.1 Etapas de hidrogenación del EC con indicación de los compuestos intermedios más importantes del proceso.

Entre los catalizadores descritos para la reacción de hidrogenación/deshidrogenación del EC, los que han mostrado una mejor eficiencia se basan en metales nobles, tales como el Pt, Rh [13] y el Pd [13-17] o semi-nobles como el Ru [8, 15, 18]. La implementación a gran escala del EC como compuesto líquido portador de hidrógeno requeriría el desarrollo de catalizadores basados en metales de transición de la primera fila que sean abundantes, tales como, por ejemplo, el Ni [8, 15]. Estudios previos descritos en la bibliografía han mostrado, sin embargo, que las nanopartículas de Ni soportadas en óxidos metálicos y operando la reacción a temperaturas inferiores a 200°C requieren de una alta relación metal-sustrato, incluso superior al 15 % en peso, para conseguir introducir en EC un porcentaje elevado de su capacidad teórica de almacenamiento de hidrógeno.

Estas elevadas relaciones metal-sustrato hacen que el proceso de hidrogenación a base de Ni tenga pocas posibilidades de alcanzar el nivel práctico [13, 15]. Por consiguiente, hay todavía una gran oportunidad para desarrollar catalizadores heterogéneos más eficientes que puedan llevar la hidrogenación de EC a un nivel más

próximo a su posible uso comercial como compuesto orgánico transportador de hidrógeno.

Una estrategia válida para aumentar la actividad catalítica del Ni es mediante aleación con otro metal o por adición de agentes promotores. En este contexto ha sido descrito la combinación de Ni y Ru en un catalizador bimetalico tratando de mejorar la actividad del Ni en la hidrogenación de EC, reduciendo en lo posible el empleo de Ru que es considerado como el metal crítico [19-21]. Por otra parte, también ha sido descrita la promoción de la baja actividad catalítica del Ni mediante la adición de YH_3 [19]

En este contexto, un estudio clave llevado a cabo por Corma y colaboradores demostró que la actividad catalítica del Au para la hidrogenación selectiva de compuestos nitro aromáticos a las anilinas correspondientes se puede aumentar considerablemente mediante la adición de cantidades minúsculas de Pt. Estas cantidades tan bajas de Pt, sin embargo no comprometen la alta selectividad característica de los catalizadores a base de Au y que se encuentra ausente en los catalizadores de Pt que no exhiben ningún tipo de selectividad [22, 23] En ese estudio se propone que el Pt, siendo mucho más eficiente que el Au para activar la molécula de H_2 promueve un proceso de desparrame de átomos de hidrógeno (“spillover”) sobre las nanopartículas de Au, dando lugar preferentemente a átomos de hidrogeno absorbidos sobre el Au que son los que en realidad, posteriormente, catalizan la reducción del grupo nitro. De esta manera se preserva la selectividad característica de los catalizadores de Au hacia el grupo nitro frente a otros grupos funcionales, pero teniendo lugar a mucha mayor velocidad. En otras palabras, la etapa lenta de los catalizadores de Au, consistente en la ruptura del enlace H-H debido a su elevada energía de activación en el Au, resulta enormemente acelerada por la presencia de minúsculas cantidades de Pt. Ello se traduce en una velocidad de reacción considerablemente aumentada sin

comprometer por ello la selectividad que deriva del empleo de Au [23, 24]

Inspirados en estos resultados previos, el presente Capítulo muestra que la actividad catalítica para reacciones hidrogenación/deshidrogenación del EC por nanopartículas de Ni puede igualmente ser acelerada por la deposición de Pt en minúsculas cantidades (ppm). De esta manera un catalizador basado en nanopartículas de níquel soportadas sobre una matriz de carbono gráfitico dopado con nitrógeno conteniendo 18 ppm de Pt (0,0018 % en peso), aunque esencialmente basado en Ni que es un metal abundante en la corteza terrestre, resulta ser un catalizador sólido eficiente para la hidrogenación/deshidrogenación del EC.

Por otra parte, la matriz de carbono gráfitico dopada con nitrógeno resulta ser un soporte adecuado para estas nanopartículas metálicas, puesto que estabiliza el tamaño de la nanopartícula posiblemente mediante el establecimiento de interacciones fuertes metal-soporte. Además, esta matriz de carbono modula la densidad electrónica de las nanopartículas de níquel mediante procesos de transferencia de densidad electrónica [25-27].

En un estudio reciente relacionado con el presente Capítulo, se ha descrito el efecto promotor de la presencia de rodio en cantidades de 10 000 ppm sobre la actividad catalítica de las nanopartículas de Ni soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13]. Sin embargo, en este precedente el papel de rodio aumentando la actividad catalítica ha sido atribuido principalmente al efecto del Rh en el tamaño promedio de las nanopartículas de Ni, que disminuye desde 13.6 a 4.6 nm y a la transferencia electrónica del Rh al Ni. En contraste en el presente Capítulo se han estudiado muestras con una mucho menor carga de Pt, entre 18 y 54 ppm, y esta carga no altera el tamaño de partícula promedio del Ni que permanece esencialmente constante en torno a 8 nm. Por consiguiente, la

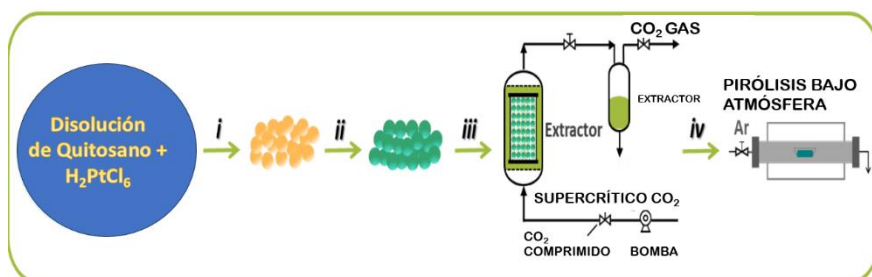
influencia del Pt sobre el Ni aquí observadas no puede ser atribuida a una mayor dispersión de los átomos de Ni sobre la matriz de carbono-. Tampoco parece razonable invocar una transferencia de electrones entre el Pt y el Ni, puesto que el porcentaje de Pt tan bajo sólo afectaría a muy pocos átomos de Ni.

5.2 Resultados y discusión.

Las muestras preparadas en el presente Capítulo se obtuvieron a partir de quitosano como precursor de la matriz de carbono gráfico dopada con nitrógeno. Como se ha discutido en Capítulos anteriores, estas condiciones evitan el crecimiento del tamaño de las nanopartículas metálicas que se forman en el proceso de pirólisis. Las muestras preparadas en el presente Capítulo se nombran Pt/Ni@(N)G-x, en cuya nomenclatura (N)G alude al grafeno dopado con nitrógeno y x minúscula indica el contenido de Pt en ppm presente en las muestras y que varía entre 0 y 180 000 ppm. La Tabla 5.1 indica las muestras preparadas, sus principales datos analíticos y el tamaño promedio de las nanopartículas de Ni.

El procedimiento de preparación de estas muestras Pt/Ni@(N)G-x se ilustra en el Esquema 5.2. El quitosano procede de la desacetilación de la quitina natural que es el principal residuo de la industria pesquera [28]. Tras protonación de las unidades de glucosamina, el quitosano se vuelve soluble en agua [29]. Debido a la formación de puentes de hidrógeno el quitosano es capaz de adsorber cantidades significativas de sales metálicas, incluso cuando éstas se encuentran en disolución acuosa [30-33]. Además, el secado por CO₂ supercrítico favorece una alta área superficial del aerogel de quitosano, así como una alta porosidad de las perlas de este polisacárido [34, 35].

Esta porosidad y la morfología de la partícula de quitosano se hereda también en la matriz de carbono gráfico que resulta en la pirólisis [36]. Se ha demostrado que la pirólisis en atmósfera inerte de quitosano, actuando simultáneamente como fuente de carbón y de nitrógeno, da lugar a su transformación en carbono gráfico dopado con nitrógeno. Este residuo carbonoso gráfico puede ser fácilmente casi en su totalidad exfoliado al estado de grafeno dopado con nitrógeno con una configuración de una o pocas capas. La exfoliación se consigue por tratamiento del residuo carbonoso gráfico con ultrasonidos [37]. Cuando el quitosano contiene adsorbido sales metálicas tiene lugar una reducción química espontánea de las mismas debida a la acción del carbono (“*carboquímica*”) durante el proceso de pirólisis dando lugar a nanopartículas metálicas fuertemente adsorbidas sobre las láminas de grafeno [38, 39].



Esquema 5.2. Procedimiento de preparación de las muestras Pt/Ni@(N)C objeto de estudio en el presente Capítulo. i) Precipitación con una disolución de KOH, ii) Intercambio de agua por etanol y posterior impregnación con Ni(OAc)₂, iii) secado supercrítico con CO₂, iv) pirólisis en atmósfera de Ar.

Siguiendo este procedimiento, se prepararon cinco muestras diferentes con contenidos similares de Ni entre el 12 y el 15 % en peso, pero donde aumentan los contenidos de platino desde 0 hasta 0,18 % en peso. La Tabla 5.1 resume las muestras

estudiadas en el presente Capítulo, indicando sus principales datos analíticos, incluyendo su contenido en carbono y en nitrógeno. Conviene indicar que, aunque se intentó que todas las muestras tuvieran el mismo contenido de Ni y que difirieran sólo en la mínima cantidad de Pt, este objetivo resulta en la práctica imposible de realizar, debido a las diferencias en la cantidad exacta de Ni²⁺ adsorbidas sobre el quitosano y a las variaciones inevitables de las pérdidas de peso durante el proceso de pirólisis del quitosano. Sin embargo, tal como indica la Tabla 5.1 las diferencias en el contenido de Ni, C y N en la serie de muestras es relativamente pequeña.

Tabla 5.1. Composición y tamaño promedio de las nanopartículas de Ni y contenido en Pt en las muestras objeto de estudio. CL, Corresponde a agregados de tamaño subnanométrico.

Muestra No.	Ni (wt.%) ^a	Pt (wt.%) ^a	C (wt.%) ^b	N (wt.%) ^b	Tamaño de partícula medio de Ni (nm) ^c	Pt ^d
1	14.9	-	71.88	4.01	7.8±1.4	-
2	14.4	0.0018	73.75	3.49	7.7±1.3	SA
3	13.8	0.0056	70.17	3.48	7.8±1.1	CLs
4	12.6	0.045	73.68	3.07	7.8±1.6	CLs
5	12.3	0.18	73.90	3.10	- ^e	CLs

^a Determinado mediante análisis de ICP-AES tras disolver los metales con agua regia; ^b Se asume que la diferencia hasta el 100 % corresponde al porcentaje de oxígeno residual; ^c Determinado por análisis de las imágenes de DF-TEM; ^d SA (*single atom*) y CL (*cluster*) se refiere a átomos aislados y a agregados, respectivamente; ^e Dispersión de agregados subnanométricos de Ni sin presencia detectable de nanopartículas.

La naturaleza gráfica de la matriz carbonosa tras la pirólisis se confirmó mediante espectroscopía Raman en la cual se

observaron las bandas 2D, G, D características de la matriz carbonosa gráfica con defectos que aparecieron a 2800 1590 y 1350 cm^{-1} , respectivamente y que fueron observadas en todas las muestras. Se notaron pequeñas diferencias en la resolución de la estructura fina de los picos 2D en torno a 2800 cm^{-1} y que fueron mejor resueltas en el caso de las muestras Pt/Ni@(N)G-56, Pt/Ni@(N)G-450, Pt/Ni@(N)G-180000, lo cual es compatible con un menor número de capas de grafeno apiladas en las partículas de carbono gráfico. La Figura 5.1 presenta los espectros Raman de algunas de las muestras estudiadas. Espectros de Raman coincidentes y atribuidos al carbono gráfico con defectos formado en el tratamiento térmico han sido previamente publicados en estudios previos como derivados de la pirólisis del quitosano y su transformación en residuo carbonoso [40].

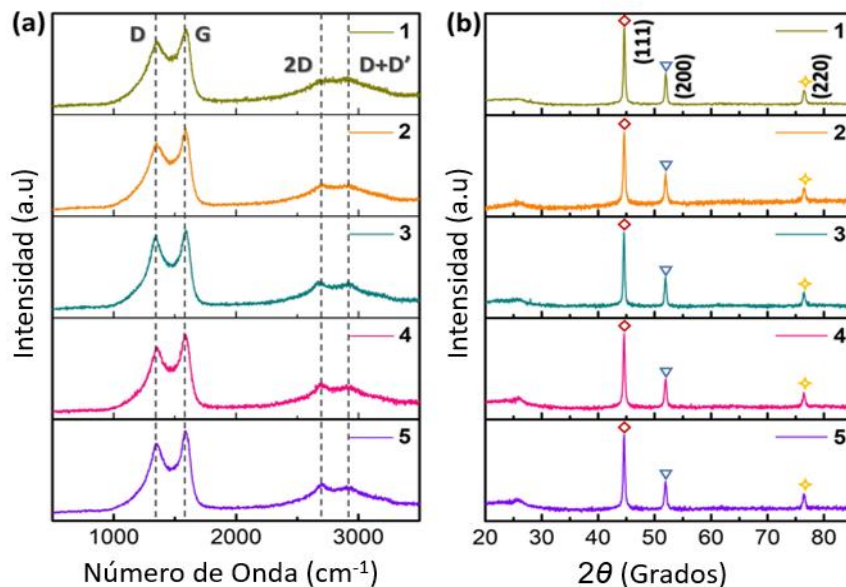


Figura 5.1. (a) Espectros Raman obtenidos por excitación por un láser de 414 nm. (b) Difractogramas de rayos X medidos para las muestras de Pt/Ni@(N)G-x. Los números corresponden a: 1: Pt/Ni@(N)G-0 2: Pt/Ni@(N)G-18, 3: Pt/Ni@(N)G-56, 4: Pt/Ni@(N)G-450 y 5: Pt/Ni@(N)G-180000. Las etiquetas G, 2D G+G' en la parte (a) corresponden respectivamente a las bandas debidas a enlaces gráficos y sobretonos de las bandas correspondientes a defectos. La parte b indica los planos de difracción de los picos más importantes en el difractograma.

La intensidad relativa de la banda G frente a la D (I_G/I_D) permite una estimación cuantitativa de la densidad de defectos en las capas de grafeno. En el presente caso, I_G/I_D presenta valores en torno a 1.1 que son normales para los residuos de grafeno dopados con nitrógeno y conteniendo oxígeno que se forman a partir del quitosano [40]. Es interesante hacer notar que no se observaron picos atribuibles al enlace Ni-O que deberían aparecer en el rango de frecuencias bajas del espectro Raman, en torno a 540 cm⁻¹, indicando que la presencia de óxido de Ni como consecuencia de la

exposición de las muestras nanopartículas de Ni metálico al ambiente debe ser despreciable [41].

De hecho, la fase cristalina del Ni y el apilamiento imperfecto de las láminas gráficas se observan en los espectros de difracción de rayos X (Figura 5.1 b). Como puede verse en los modelos de difracción de rayos X, los picos a valores 2θ de 44, 52 y 76° corresponden a la difracción de los planos 111, 200 y 220 de la fase fcc de las partículas de Ni metálicas [42]. Estos picos del Ni en la fase fcc se registraron en todas las muestras, junto con una banda ancha a valores de 2θ de 24°, correspondiente al apilamiento de láminas de grafeno desordenadas en el carbono gráfico [40].

El tamaño de partícula promedio de los agregados de Ni puede ser estimado mediante la medida de la anchura a mitad de altura del pico 111 en la difracción de rayos X y aplicando la ecuación de Scherrer. Estos valores de tamaño de partícula se indican en la Tabla 5.1 y muestran que el tamaño de las nanopartículas de Ni para las cuatro muestras es muy similar, dentro del margen de error de la medida, y que son incluso menores para la muestra Pt/Ni@(N)G-180000. Ni siquiera para esta muestra con el contenido de Pt más alto fue posible obtener evidencia de la presencia de Pt como fase independiente mediante la técnica de difracción de rayos X. Ello está de acuerdo con el hecho de que las cantidades de Pt en todas las muestras están a nivel de trazas.

La morfología de los catalizadores se determinó mediante microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM). La Figura 5.2 muestra imágenes seleccionadas de FESEM a dos escalas diferentes para ilustrar la morfología representativa de los catalizadores preparados en el presente Capítulo. Por otra parte, la Figura 5.3 contiene un conjunto más completo de imágenes de FESEM para otras muestras de Pt/Ni@(N)G-x objeto de estudio. Como puede verse en estas imágenes las muestras de Pt/Ni@(N)G-

x están constituidas por una matriz carbonosa esponjosa y altamente porosa con apariencia de coral. Esta morfología deriva de la transformación durante la pirólisis de las fibras lineales del quitosano en un residuo gráfitico. Ninguna de estas imágenes permite visualizar las nanopartículas metálicas incluso para los valores de magnificación más altos posibles en la técnica FESEM. Ello indica que las partículas de Ni deben tener un tamaño inferior al límite de resolución de la técnica FESEM, que se estima alrededor de 50 nm.

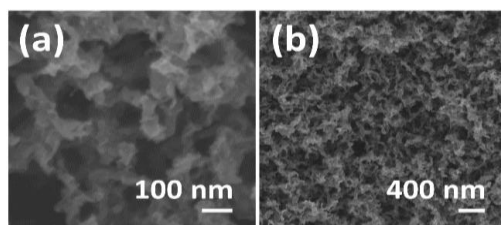


Figura 5.2 Imágenes de FESEM la muestra Pt/Ni@(N)G-18 a dos escalas diferentes que se indican superpuestas en la imagen. Estas micrografías muestran la morfología esponjosa y de una alta porosidad del soporte carbonoso (N)G y la ausencia de nanopartículas de Ni.

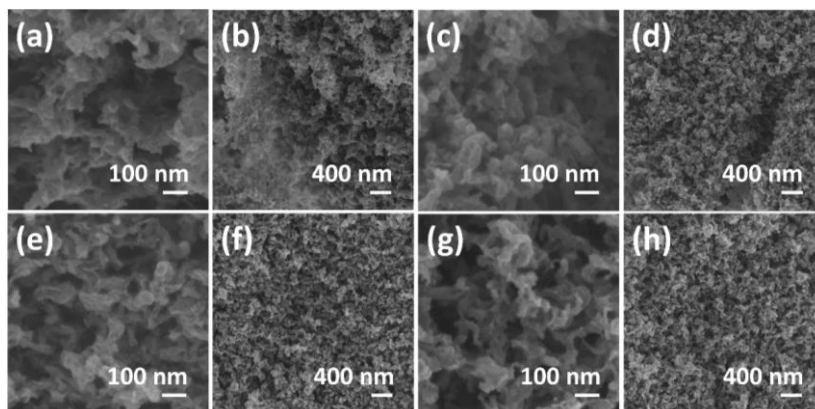


Figura 5.3. Imágenes de FESEM de las muestras 5.1, 5.3, 5.4 y 5.5 (a,b: muestra 1, c,d: muestra 3, e,f: muestra 4 y g,h: muestra 5)

La presencia de Ni NPs se puede observar, sin embargo, claramente en microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro (DF-TEM) que también muestran la interacción de estas nanopartículas de Ni con las láminas de grafeno y la distribución del Pt. Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 presentan una selección de estas imágenes de DF-TEM para las muestras preparadas en el presente Capítulo. Como puede verse en ellas las nanopartículas metálicas aparecen como puntos brillantes en la matriz de carbono oscura. Estas imágenes DF-TEM también muestran un fondo brillante sin que sean observables ninguna nanopartícula. Ello implica que además de nanopartículas de tamaño suficientemente grande para ser observables por DF-TEM, el Ni metálico se encuentra también altamente disperso sobre toda la matriz carbonosa grafitica dopada con nitrógeno formando agregados pequeños. Esos agregados deben tener dimensiones inferiores a 2 nm, que es la máxima resolución de la técnica DF-TEM empleada en el presente estudio. De esta manera el fondo brillante indica una elevada dispersión del Ni metálico.

Más aún, estas imágenes muestran la localización preferente de estos agregados de Ni pequeños sobre las arrugas y pliegues de la matriz de carbono. El tamaño de partícula promedio de las nanopartículas de Ni, sin considerar la presencia de estos agregados metálicos subnanométricos, se determinó midiendo el diámetro de un número estadísticamente relevante de estas nanopartículas de Ni con dimensiones medibles. La Tabla 5.1 recoge igualmente los diámetros promedios de las nanopartículas metálicas medidas mediante la técnica DF-TEM.

Merece indicarse que estos diámetros promedios están sobreestimados, puesto que no consideran los agregados nanométricos de Ni que son responsables del fondo brillante en las imágenes DF-TEM, pero cuyo número y tamaño no puede ser determinado. A modo de ejemplo la muestra Pt/Ni@(N)G-180000 no presentó un número suficiente de nanopartículas de Ni y en las

imágenes de DF-TEM de Pt/Ni@(N)G, el Ni está muy bien disperso en forma de pequeños agregados ultra-pequeños en toda la matriz carbonosa con un número muy pequeño de nanopartículas que puedan ser detectadas. Para esta muestra Pt/Ni@(N)G-180000 no ha sido posible determinar el tamaño de las nanopartículas de Ni. Por ello para esta muestra se indica una nota a pie de tabla en la Tabla 5.1 de que la muestra se halla constituida por agregados de Ni. En aquellos casos en los que las nanopartículas de Ni se observan en las imágenes de DF-TEM, como ocurre en la muestra Pt/Ni@(N)G-18, la microscopía electrónica de alta resolución permitió medir la distancia interatómica que resultó ser de 0.203 nm, tal como muestra la Figura 5.5. Este valor de distancia interatómica corresponde al plano 111 y coincide con la posición del pico de difracción correspondiente al plano 111 en rayos X.

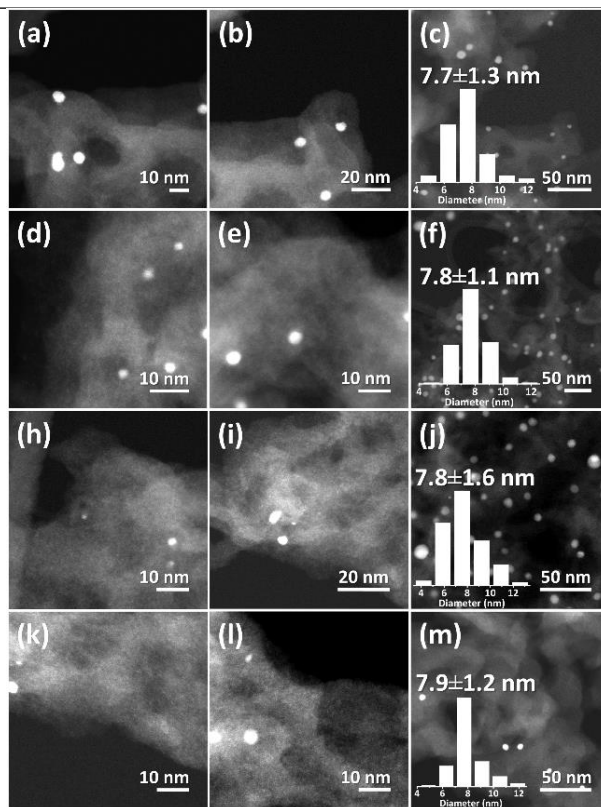


Figura 5.4. Imágenes DF-TEM para las muestras Pt/Ni@(N)G-18 (a, b, c), Pt/Ni@(N)G-56 (d, f, g), Pt/Ni@(N)G-450 (h, i, j) y Pt/Ni@(N)G-180000. Las figuras insertas en la imágenes c, f, j y m corresponden al histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de Ni con indicación del tamaño de partícula promedio y la correspondiente desviación estándar.

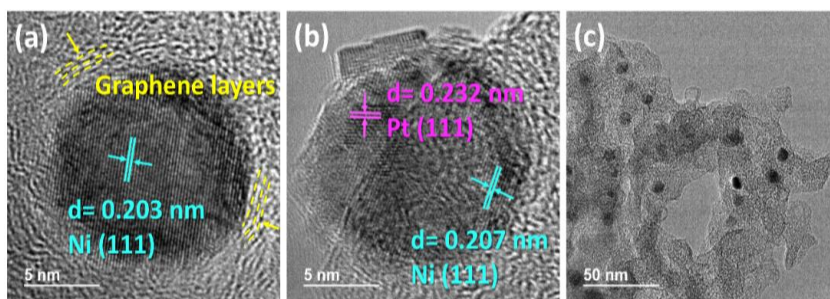


Figura 5.5. Imágenes TEM de alta resolución a dos magnificaciones diferentes cuyas escalas se indican en la figura. La presencia de láminas de grafeno alrededor de las nanopartículas de Ni se indica en la

figura. (a) Así como valores de distancia interatómica que se corresponden con la distancia de los planos Ni (111) (a y b) y con Pt (111) (b).

Es importante resaltar que estas imágenes de HRTEM muestran que la periferia de las nanopartículas de Ni se encuentran rodeadas parcialmente por tres o cuatro capas de grafeno. Estas láminas de grafeno han sido resaltadas para mayor claridad en la imágenes de la Figura 5.5 a pero también pueden apreciarse en la Figura 5.5 b.

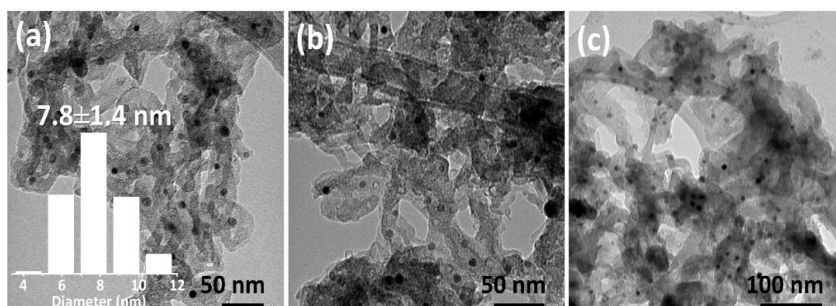


Figura 5.6 Imágenes de TEM tomadas en la muestra EM Pt/Ni@(N)G-0.

Estas imágenes indican un contacto íntimo entre las nanopartículas de Ni y el grafeno como soporte. Existe en la bibliografía precedentes donde también se ha observado esta interacción entre nanopartículas de metal y grafeno análogas a las que muestran la Figura 5.5 [26]. Aunque una información similar de la interacción Ni-soporte de grafeno no puede conseguirse para los agregados de Ni pequeños debido a las limitaciones de la resolución de la técnica HRTEM aquí empleada, es razonable admitir que el contacto íntimo debe ocurrir también en estos casos.

Esta hipótesis se soporta también por la coincidencia en la estructura entre el plano 111 de las películas de Ni metálicas [43] y

las láminas de grafeno y que constituye la base en la preparación de grafeno en forma de película en la técnica de deposición química al vapor [44]. Estas láminas de grafeno crecen sobre los átomos de Ni de forma similar, la orientación preferente de los planos cristalográficos de las nanopartículas de oro y de cobre ha sido observada para el crecimiento de estas nanopartículas metálicas sobre láminas de grafeno. [39].

De esta manera proponemos que esta interacción Ni-(N)G juega un papel importante en el control de la densidad electrónica de las nanopartículas de Ni y también proporcionan estabilidad a estas nanopartículas de Ni frente al crecimiento de tamaño en condiciones de reacción. Precedentes en la bibliografía química tanto experimentales como teóricos [45-47], han demostrado que los átomos N piridínicos y grafénicos establecen una interacción fuerte con los átomos de los metales de transición soportados sobre grafeno dopado con N [47]. Es razonable admitir que un efecto similar debe ocurrir en el presente caso, la presencia de átomos de N siendo beneficiosa para estabilizar tamaños pequeños para las nanopartículas de Ni.

Capítulo 5 *Influencia del Platino en cantidades ínfimas sobre la actividad de Ni soportado en grafeno con defectos como catalizador en la reacción de Hidrogenación/Deshidrogenación del N-Etilcarbazol como LOHC.*

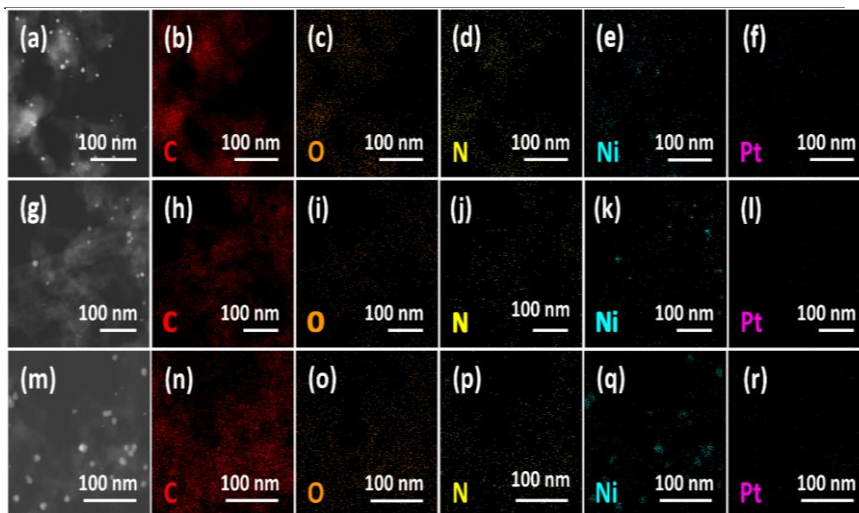


Figura 5.7. Imágenes de DF-TEM y los mapas elementales por EDS para las muestras Pt/Ni@(N)G-56 (a, f), Pt/Ni@(N)G-450 (g, l) y Pt/Ni@(N)G-180000 (m, r).

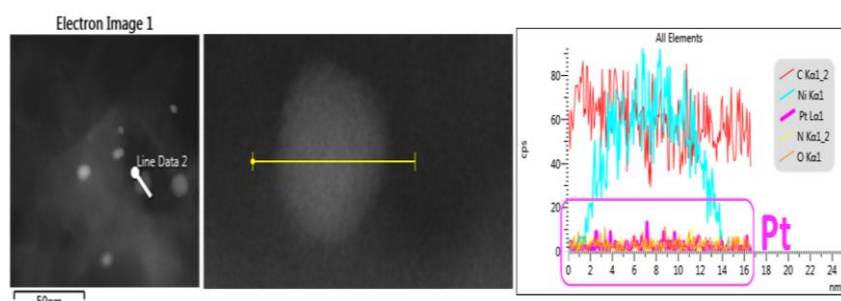


Figura 5.8. Imágenes de DF-TEM y perfil elemental a lo largo de la línea amarilla en la nanopartícula metálica observado para la muestra con un mayor contenido en Pt Pt/Ni@(N)G-180000 donde este análisis es posible.

A partir del análisis de espectroscopía de rayos de X de dispersión de energía (EDS, de sus siglas en inglés) ha sido posible determinar en las muestras la presencia de los elementos metálicos Ni Pt para la muestras con mayor contenido con Pt. Merece indicarse aquí que, aunque el contenido en Pt es muy bajo en todas las muestras, el alto peso atómico de este metal de transición

permite su detección y cuantificación incluso en partículas subnanométricas de pequeño tamaño. Este análisis es particularmente interesante para la muestra con un mayor contenido en Pt. Para estas muestras con mayor contenido en Pt, incluso con cantidades a nivel de trazas, el tamaño de partículas fue inferior al límite de detección de nuestro equipo lo que significa que deben estar por debajo de 2 nm de diámetro.

Así, la buena dispersión del Pt en la matriz de carbono grafítico se confirmó mediante el análisis elemental por EDS. Es conveniente indicar aquí que, aunque los mapas elementales por EDS muestran que el Pt y el Ni no están asociados en algunas imágenes de alta resolución ha sido posible detectar nanopartículas de Pt en contacto con nanopartículas de Ni (ver Figura 5.5 b).

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran imágenes de TEM adicionales junto con el análisis elemental por EDS de las muestras objeto de estudio en el presente Capítulo en las cuales la localización del Pt y las nanopartículas de Ni de mayor tamaño han sido convenientemente resaltadas. Los análisis de EDS alrededor de las nanopartículas de Ni muestran también que la proporción de C aumenta en la periferia de las nanopartículas metálicas, lo que está de acuerdo con que las nanopartículas de Ni se encuentren parcialmente rodeadas de la matriz grafénica. Más aún, el análisis de difracción de electrones en áreas seleccionadas indica que las nanopartículas están constituidas por Ni metálico con la presencia adicional de NiO en la periferia de estas nanopartículas.

Para discutir con mayor detalle la distribución de Pt sobre el soporte (N)G se prepararon cinco muestras adicionales que se indican como Pt@(N)G-x. Estas muestras Pt@(N)G-x no poseen Ni, pero contienen Pt en proporciones similares a las de las muestras Pt/Ni@(N)G-x. Los datos analíticos de estas muestras Pt@(N)G-x se recogen en la Tabla 5.3 y aunque no exactamente con los mismos valores de Pt como en las muestras Pt/Ni@(N)G-x, los porcentajes

de Pt para las muestras Pt@(N)G-x son casi coincidentes. Las imágenes de DF-TEM para la muestra Pt@(N)G-14 se muestra en la Figura 5.9 y muestran como no llegan a formarse nanopartículas de Pt en estas muestras. Estas muestras control apoyan que también para las muestras Pt/Ni@(N)G-x, la distribución de Pt debe corresponder a agregados de pequeño tamaño.

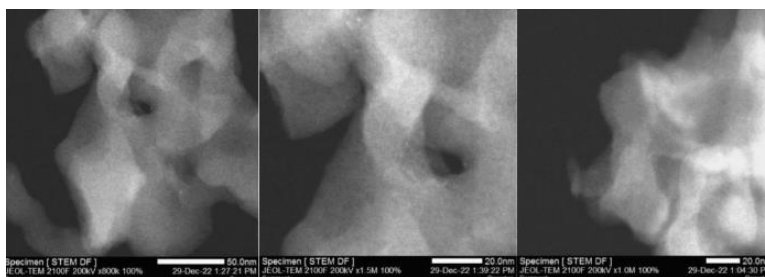


Figura 5.9. Imágenes de DF-TEM para la muestra Pt@(N)G-14.

Los elementos presentes en la superficie de los catalizadores Pt/Ni@(N)G, sus estados de oxidación y la distribución entre diferentes entornos de coordinación se analizó mediante la técnica de XPS. La Figura 5.10 presenta los datos de XPS para la muestra que exhibe una mayor actividad catalítica que fue Pt/Ni@(N)G-18.

En este caso y como era de esperar, se detectó la presencia de C, N, O, Ni y Pt. El mejor ajuste del espectro de XPS de alta resolución para el pico C 1s para Pt/Ni@(N)G-18 muestra una contribución correspondiente a carbono gráfico a 285,4 eV, acompañado de dos componentes menores que pueden ser atribuidos a átomos de carbono enlazados a O y N con enlaces simple o dobles y átomos de C de grupos carboxilato apareciendo estos picos a 285,8, 286,5 y 289,3 eV, respectivamente.

El pico de XPS para el nivel N 1s presenta tres componentes a valores de 399,1, 401,1 y 403,5 eV los cuales pueden ser

asignados, respectivamente, a átomos de N en una coordinación similar a la molécula de piridina, átomos de nitrógeno gráficos y N-óxido.

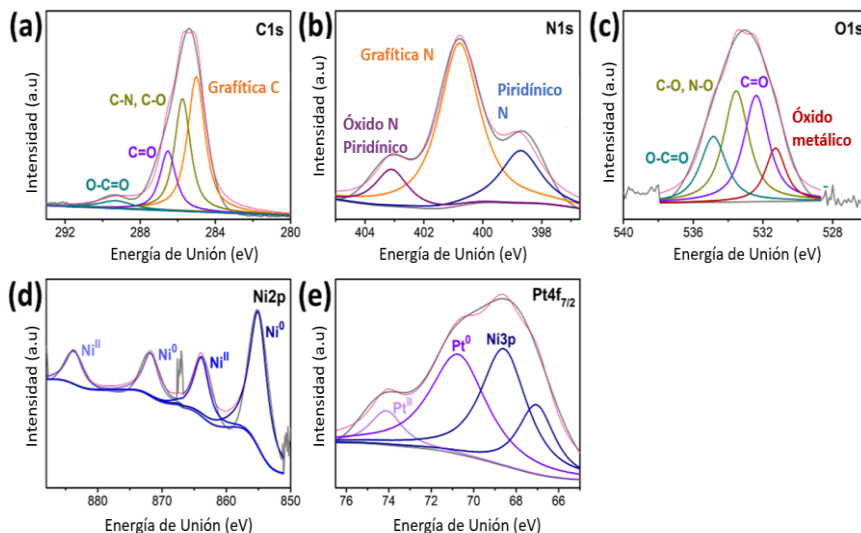


Figura 5.10. Espectros de XPS registrados para la muestras Pt/Ni@(N)C-18.

La presencia en grafeno dopado con nitrógeno y con átomos de oxígeno residuales provenientes del precursor quitosano en un porcentaje en peso entorno al 8 % fue igualmente detectada en XPS. Así el pico de XPS para el O 1s indica la presencia de cuatro componentes a valores de energías en enlace 531,2, 532,2, 533,2 y 534,1 eV y que pueden atribuirse a óxidos metálicos, a átomos de O enlazados a C o N con enlace simple, a átomos de O en grupos C=O, y grupos carboxilato, respectivamente. Esta distribución de los átomos de C, N y O está de acuerdo con estudios previos que han descrito el análisis de por XPS de materiales carbonosos gráficos dopados con nitrógeno y provenientes de la pirólisis del quitosano [40].

Los estados de oxidación y la distribución en diferentes esferas de coordinación del elemento Ni es especialmente difícil de interpretar en XPS debido a la complejidad de los picos correspondientes al nivel 2p de sus orbitales. En el presente caso el pico de XPS experimental para el nivel 2p del Ni pudo analizarse satisfactoriamente en dos familias con energías de enlace 854,6 y 861,8 eV y que pueden atribuirse a Ni metálico y Ni como óxido/hidróxido, respectivamente.

Una comparación de los valores aquí medidos para estos dos componentes del Ni con los datos de la literatura indica que las energías de enlace para el Ni están desplazadas hacia valores más altos respecto a los valores comúnmente descritos para el Ni metálico (852.6 eV) o NiO (853.7) [48, 49][50,51]. Esto implica que el soporte de carbono grafitico dopado con N está disminuyendo la densidad de carga sobre este metal. En el caso de Ni/Al₂O₃ la energía de enlace del nivel Ni 2p ha sido descrito 852,8 y 856,3 eV para el Ni metálico y el óxido/hidróxido, respectivamente.

Por consiguiente, los datos de XPS confirman una interacción fuerte entre el soporte carbonoso grafitico dopado con N, disminuyendo la densidad electrónica de las especies de Ni [50]. También es digno de resaltar el hecho de que mientras la difracción de rayos X solo indica la presencia de Ni metálico y la espectroscopia Raman no detecta la presencia de enlaces Ni-O, la técnica de XPS ha sido capaz de detectar de la presencia de Ni^{II} en la superficie de las nanopartículas de Ni Este hecho está de acuerdo con la información proveniente de la difracción de electrones en áreas seleccionadas proporcionada por HR-TEM para las nanopartículas de Ni.

A la vista de los datos contradictorios en cierta medida y a fin de poner de acuerdo toda la información proporcionada por la espectroscopia y la microscopia es necesario admitir que la presencia de óxidos/hidróxidos de Ni tiene que estar limitada a una

fina capa externa de las nanopartículas de Ni. La oxidación parcial de la superficie externa de NPs metálicas es un hecho comúnmente observado en materiales constituidos a base de nanopartículas metálicas soportadas e indica que ha ocurrido un cierto grado de pasivación superficial espontánea, debida a la exposición al ambiente de las muestras [39]. En nuestro caso esta pasivación es muy limitada, posiblemente debido a estabilidad de las nanopartículas de Ni frente a la oxidación y al hecho de que estas nanopartículas de Ni se encuentren recubiertas parcialmente de las láminas de grafeno.

La presencia en XPS del pico correspondiente al nivel 4f del Pt fue igualmente observada. El pico experimental del Pt 4f se pudo ajustar a cuatro componentes que aparecen energías de 67,1, 68,0, 71,9 y 72,9 eV, de los cuales los picos 67,1 y 68,7 pertenecen a la emisión del Ni 3p. Los valores de energía de enlace de Pt 4f pueden asignarse al Pt metálico y Pt hidróxido que han sido generalmente descritos a 70,9 y 72,9 eV, respectivamente [51]. El notable desplazamiento hacia valores de energía más altos experimentados por la señal de XPS correspondiente al Pt metálico puede indicar una alta dispersión de este elemento sobre la matriz carbonosa con una coordinación muy diferente a la que ocurre en el estado metálico o de óxido.

Además, como en el caso comentado para los átomos de Ni, el desplazamiento hacia valores de energía de enlace más altos para el Pt implica una transferencia de densidad electrónica desde el Pt al soporte (N)C. Esta propuesta está de acuerdo con lo descrito en el caso de átomos individuales de Pt soportados sobre negro de carbono dopado con átomos de nitrógeno donde también se ha observado el mismo cambio en los valores de energía de enlace en el XPS del Pt [52]. Es importante indicar aquí que para aleaciones de Ni conteniendo porcentajes bajos de Pt se ha descrito un desplazamiento en energía de enlace de 0.5 eV hacia direcciones opuestas, valores más bajos para el nivel Ni 2p y valores de energía

más altos para el nivel Pt 4f [53]. El hecho de que en las muestras aquí preparadas ambos picos de XPS tanto en el Ni como en el Pt estén desplazados hacia valores más altos es compatible con la propuesta de que la interacción con el soporte de (N)C es el factor dominante que prevalece sobre otros posibles efectos. Esta propuesta es razonable para las muestras aquí preparadas considerando el bajo contenido en Pt. Además, el desplazamiento tan notable observado indicaría una interacción fuerte de las nanopartículas de Ni y Pt sobre la matriz de (N)C. Interacciones fuertes similares han sido previamente descritas por nuestro grupo para el caso de muestras de nanopartículas de Au soportadas sobre grafeno dopado con nitrógeno que fueron preparadas siguiendo un procedimiento similar al del Esquema 5.2 [54].

5.2.1 Actividad Catalítica

Como se ha comentado en el Capítulo de los Objetivos, el propósito del presente estudio es determinar el aumento en la eficiencia de un catalizador basado en Ni cuando se dopa con cantidades mínimas de Pt como promotor. Se prevé que una alta dispersión de Pt, tal como indican las imágenes de TEM, pueda ejercer una influencia muy notable en la actividad catalítica de la muestra Ni@(N)C.

A fin de apoyar esta hipótesis y determinar cuantitativamente la influencia del Pt, la serie de materiales Pt/Ni@(N)C fue evaluada inicialmente en la hidrogenación de EC. Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo a 200 °C a una presión inicial de 40 bar usando 30 mg de muestra como catalizador y 100 mg de EC disueltos en 6 mL de ciclohexano. El Capítulo 8 contiene detalles adicionales del procedimiento experimental seguido en las reacciones.

Empezando con EC puro, la desaparición de este compuesto con el tiempo de hidrogenación fue acompañada de la formación simultánea de una mezcla de productos de hidrogenación. El Esquema 5.1 indica la estructura de los compuestos observados. De acuerdo con la espectroscopía de masas los productos mayoritarios en la mezcla de hidrogenación corresponden a la adición de 4 (EC-4H), 8 (EC-8H) y 12 (EC-12H) átomos de hidrógeno. Mezclas de reacción similares han sido descritas en la literatura para catalizadores sólidos a base de nanopartículas de Ru soportadas [8][8]. Los resultados obtenidos en el presente capítulo se resumen en la Tabla 5.2 y se presentan gráficamente en la Figura 5.11.

Se observó que la muestra Pt/Ni@(N)C-0 conteniendo solo Ni NP exhibe la actividad catalítica más baja, aunque mayor que la de otros catalizadores de Ni previamente descritos en la literatura. Así, en el caso de Ni/SiO₂ se ha descrito que es necesario una relación molar Ni/EC superior al 10 % para conseguir altas conversiones de EC [55]. Parece que el residuo carbonoso (N)C como soporte y la fuerte interacción de las Ni NPs sobre el mismo resultan ser un factor favorable que aumentan la actividad catalítica del Ni metálico. En este sentido el claro desplazamiento de los valores de energía de enlace en XPS observados para el Ni y Pt hacia valores mayores estaría de acuerdo con la influencia en la actividad catalítica del Ni debido a transferencia de densidad electrónica del Ni a las láminas de (N)C como soporte.

La presencia de Pt en las muestras de Ni@(N)C aumenta la conversión de EC aunque la actividad catalítica no sigue una relación lineal con el contenido en Pt.

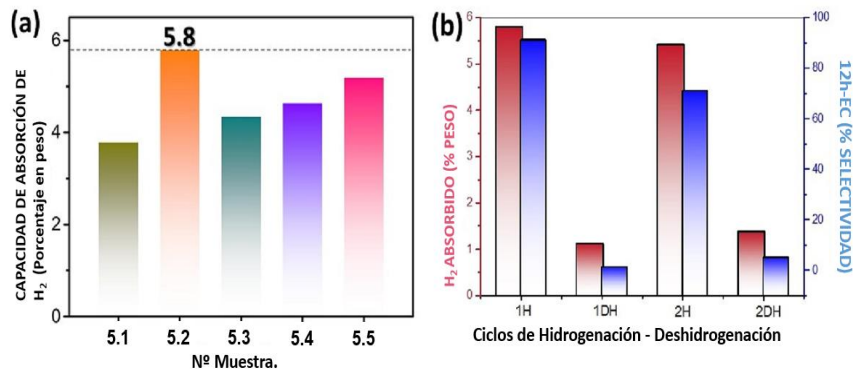


Figura 5.11. (a) Capacidad de almacenamiento de H₂ en el proceso de hidrogenación de EC empleando como catalizadores muestras de Pt/Ni@(n)C-x (las muestras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 se refieren a Pt/Ni@(N)C-0, Pt/Ni@(N)C-18, Pt/Ni@(N)C-56, Pt/Ni@(N)C-450 y Pt/Ni@(N)C-180000, respectivamente). (b) Porcentaje de almacenamiento de H₂ en EC (referido el porcentaje en peso, barras rojas y eje de la izquierda) y selectividad a producto EC-12H (en tanto por ciento en moles, barras azules y eje de la derecha) en dos ciclos consecutivos de hidrogenación de EC (ciclos indicados como 1H y 2H)-deshidrogenación (ciclos indicados como 1DH y 2DH) usando la misma muestra de Pt/Ni@(N)C-18. Condiciones de reacción: a) Hidrogenación: catalizador 30 mg, temperatura 200 °C, presión Inicial 40 bar, disolvente 6 mL ciclohexano, tiempo 5 h. b) Deshidrogenación: Se empleó como material de partida la mezcla resultante de la hidrogenación de EC, usando el mismo catalizador Pt/Ni@(N)C-18 sin pretratamiento alguno, ciclohexano 6 mL como disolvente a temperatura de reflujo y con un flujo de N₂ para arrastrar el H₂ formado, tiempo 5 h.

Tabla 5.2. Capacidad de almacenamiento de H₂ en la hidrogenación de EC y distribución de productos conseguida para una serie de catalizadores de Pt/Ni@(N)C-x. La máxima capacidad teórica de almacenamiento de H₂ de EC correspondería a un 5.8 % en peso. Condiciones de reacción: catalizador 30 mg, temperatura 200 °C, presión inicial 40 bar, ciclohexano como disolvente 6 mL, tiempo 5 h. EC, EC-4H, EC-8H, EC-12H corresponden al N-etilcarbazol (EC) y a los productos de hidrogenación a los cuales se han incorporado 4, 8 y 12 átomos de hidrógeno, respectivamente.

Muestra.	H ₂ capacidad de almacenamiento (% en peso)	EC (%)	EC-4H (%)	EC-8H (%)	EC-12H (%)
Ni@(N)G (5.1)	3.79	25.4	27.3	8.7	19.6
Pt/Ni@(N)G-18 (5.2)	5.80	0	0.3	8.5	91.2
Pt/Ni@(N)G-56 (5.3)	4.35	22.0	33.2	7.8	20.6
Pt/Ni@(N)G-450 (5.4)	4.64	20.0	49.1	7.4	23.6
Pt/Ni@(N)G-180000 (5.5)	5.20	10.2	54.0	8.0	27.8

Como puede verse en la Figura 5.11, la actividad catalítica en términos de conversión de EC y capacidad de almacenamiento de H₂ no se correlaciona con la cantidad de Pt en la muestra, el catalizador más activo siendo la muestra Pt/Ni@(N)G-18 que contiene las menores cantidades de Pt. Esencialmente, se consiguió una capacidad de almacenamiento de hidrogeno completa (5.85 % porcentaje en peso) para esta muestra Pt/Ni@(N)G-18 con las cantidades mínimas de Pt.

Como controles a fin de determinar la actividad intrínseca del Pt en la reacción de hidrogenación se prepararon y evaluaron cinco muestras de Pt@(N)G-X que no contenían Ni. Los resultados se indican en la Figura 5.12. Para la muestra de Pt/Ni@(N)G-140000 con un 0,14 % de Pt se alcanzó una capacidad de almacenamiento de hidrógeno en EC bajo las condiciones de reacción empleadas en el presente Capítulo de 0,5 %, mientras que la muestra Pt@(N)G-18, que corresponde a la cantidad de Pt óptima cuando este metal se encuentra con el Ni, la capacidad de almacenamiento de hidrogeno en EC fue esencialmente del 0 %.

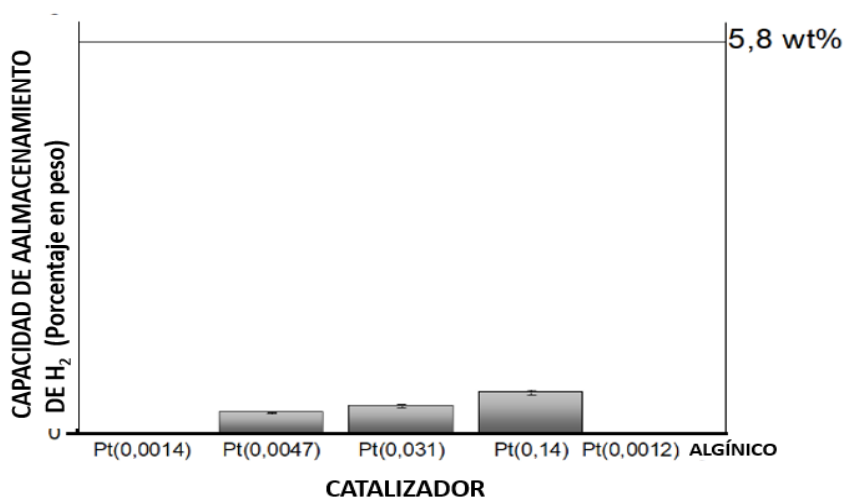


Figura 5.12. Resultado de la actividad catalítica de la serie de catalizadores Pt@(N)C-x donde X indica la cantidad del Pt en pp% Condiciones reacción:100mg de EC disuelto en 6 mL de ciclohexano, 30 mg catalizador, 200°C, 40 bar de hidrógeno, 6 horas.

La velocidad de reacción del Pt/Ni@(N)G-18 fue 4,05 veces mayor que la de la muestra Pt/Ni@(N)G-0 que contiene exclusivamente Ni. Sin considerar la muestra Pt/Ni@(N)G-18, parece haber una correlación lineal entre el contenido de Pt y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para las muestras a

partir de Pt/Ni@(N)G-56 hasta Pt/Ni@(N)G-180000. La Figura 5.12 ilustra la influencia del contenido en Pt en la actividad de los catalizadores de Pt/Ni@(N)G-X.

Aunque para una reacción diferente y para el caso de Pd incorporado en material reticular metal orgánico 3D derivado de la S-metilcisteína, una tendencia análoga en el aumento de actividad catalítica ha sido descrita en la literatura para el caso de Pd y ha sido interpretado considerando que la muestra con la menor concentración Pd corresponde al caso de átomos de Pd aislados, mientras que la disminución de la actividad catalítica para cantidades mayores de Pd se atribuyó a la formación de agregados de Pd [56]. La resolución espacial del equipo TEM disponible en el presente estudio no permite la observación de átomos aislados, pero tampoco se ha observado la presencia de nanopartículas de Pt para las muestras con el rango de porcentajes de Pt de las muestras. Por consiguiente, basados en los resultados catalíticos se propone que la muestra Pt/Ni@(N)G-18 podría tener una actividad catalítica mayor de lo esperado debido a la presencia de una población significativa de Pt en forma de agregados pequeños y átomos aislados, mientras que las muestras de Pt/Ni@(N)G-56 a Pt/Ni@(N)G-180000 la menor actividad catalítica podría ser debida a la formación de agregados de átomos de Pt o nanopartículas de tamaño inferior a los 2 nm. Una racionalización análoga ha sido propuesta igualmente para justificar la influencia de átomos de Rh aislados sobre nanopartículas de Ni, para cuyas muestras se observaron una alta actividad catalítica del Rh (0.1 % en peso) sobre Ni/ γ Al₂O₃ [13].

A fin de conseguir alguna evidencia experimental que apoye la propuesta del presente Capítulo y que visualice mejor la distribución de Pt sobre el soporte de (N)G, la muestra relacionada Pt@(N)G-18 en la que no hay presentes nanopartículas y que ha sido previamente usada en reacciones de control para determinar el papel del Ni, fue analizada con microscopía electrónica de alta

resolución en campo oscuro. Como puede verse en la Figura 5.13, las imágenes de esta muestra control de Pt@(N)G-18 muestran la ausencia de nanopartículas de Pt lo que estaría de acuerdo con el papel que (N)G como soporte juega en la estabilización de las nanopartículas metálicas al establecer una fuerte interacción con los átomos metálicos evitando su crecimiento y manteniendo pequeño su tamaño.

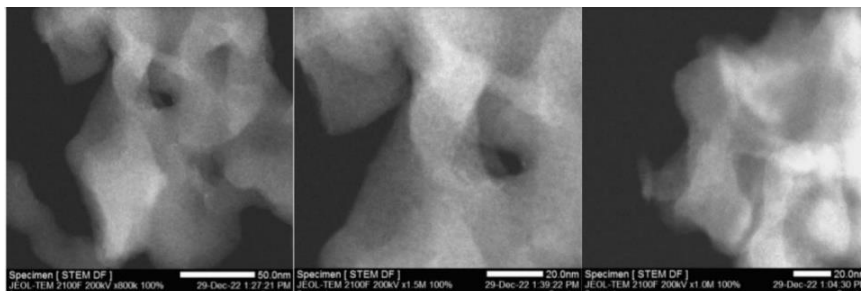


Figura 5.13. Imágenes de DF-TEM de la muestra Pt@NG-14.

Con respecto al tamaño de las nanopartículas de Ni, la muestra Pt/Ni@(N)G-180000 merece un comentario especial puesto que contiene la cantidad de Pt más elevada y, sin embargo, es la muestra en la que el Ni metálico se encuentra mejor dispersado en forma de agregados. Parece que la alta dispersión del Ni no juega un papel significativo en la actividad catalítica de hidrogenación/deshidrogenación puesto que esta muestra sigue la tendencia esperada en base al comportamiento que las otras muestras de Pt/Ni@(N)G-x. Cabe destacar, además, que la influencia del Rh en una concentración de 10000 ppm resulta en una disminución del tamaño de las nanopartículas de Ni, tal y como ha sido previamente descrito en la literatura [13]. Un efecto similar al descrito al Rh podría tener lugar aquí para las muestras Pt/Ni@(N)G-x con las mayores cargas de Pt. La Tabla 5.2 muestra

también la distribución de productos para cada uno de los catalizadores. Merece destacarse que, aunque en el caso de EC-12H son posibles 8 pares de estereoisómeros, el análisis por cromatografía gaseosa indica la formación preferente de cuatro productos principales, echo que está de acuerdo con estudios previos en la literatura sobre la hidrogenación catalítica de EC [14].

A fin de poner en un contexto más amplio la actividad catalítica de la muestra Pt/Ni@(N)C-18 aquí preparada, se comparó su actividad con otros catalizadores descritos en la literatura para la hidrogenación de EC. La Tabla 5.3 presenta este análisis comparativo de la actividad de Pt/Ni@(N)C con el estado del arte.

Tabla 5.3. Comparativa del Pt/Ni@(N)G-18 con catalizadores descritos en la literatura.

Ref.	Catalizador	EC Conversión (%)	EC-12H Sele (%)	Condiciones
[20]	Ru/P25	100	92	125 mg catalizador/ 2.5 g EC/ 150 °C/70 bar/ 24 h
	RuNi/P25	100	93	
	Ru/Anatasa	100	95	
	RuNi/Anatasa	100	94	
	Ru (5 % pp)/Alúmina	10	3	0.15 g catalizador/ 3 g EC/ 180 °C/70 bar/ 20 h
	Ru (5% pp)/Silica-Alúmina	40	20	
	Ru negro	60	30	
[18]	Ru (5 % pp)/Rutile	70	30	
	Ru (5 % pp)/Alúmina	100	90	0.15 g catalizador/ 3 g EC/ 180 °C/70 bar/ 20 h
	Ru/Al ₂ O ₃	65	40	
	Ru(Na)/Al ₂ O ₃	80	30	0.1 g catalizador / EC/ 120 °C/60 bar
	Ru/Beta	90	80	
[14]	Ru(Na)/Beta	100	95	
	Ru/AC		66	0.1 g catalizador / EC/ 120 °C/60 bar
	Ru/TiO ₂		99	
				0.2 g catalizador / 1 g EC/ 130 °C/70 bar/ 5 h
	Ru/Al ₂ O ₃		41	
	Ru/TiO ₂		89	
	Rh/Al ₂ O ₃		94	
	Rh/AC		50	
	Rh/AC		41	0.2 g catalizador / 1 g EC/ 130 °C/70 bar/ 5 h
	Pd/MoO ₃	100	100	
[16]				0.2 g catalizador / 2 g EC/ 190 °C/70 bar/ 6 h
[13]	Ni/γ Al ₂ O ₃	70	55	
[16]	(0.1 pp %RhNi/γ Al ₂ O ₃	98	100	0.2 g catalizador / 2 g EC/ 190 °C/70 bar/ 6 h
pPC	Pt/Ni@(N)G-18	100	91	30 mg catalizador / 50 mg EC/ 200 °C/60 bar/ 5 h Ciclos de hidrogenación y deshidrogenación

Mientras que de acuerdo con esta Tabla 5.3 varios catalizadores de hidrogenación de EC contienen Ru o metales nobles, la comparación del mejor catalizador del presente capítulo

con la actividad de las nanopartículas de Ni soportadas sobre alúmina merece un comentario especial. Aunque la comparación de datos catalíticos obtenidos bajo condiciones diferentes y medidos en diferentes laboratorios debe ser llevada a cabo siempre con precaución, en el caso de Ni/Al₂O₃ la conversión de EC a 160 °C y 70 bar de presión de hidrógeno fue del 70 % con solo un 55 % de selectividad hacia EC-12H [13]. En ese caso de Ni/Al₂O₃, la adición de 10000 ppm de Rh (0.1%) como átomos individuales aislados aumentó la conversión de EC y la selectividad a EC-12H, alcanzando la máxima capacidad de almacenamiento de H₂ posible para el EC.

En el presente estudio se han alcanzado valores similares de almacenamiento de hidrógeno del 5.8 % en peso para cantidades de metal noble tres órdenes de magnitud inferiores. Esta comparación ilustra la notable actividad de Pt/Ni@(N)G-18 que compara favorablemente con los catalizadores descritos en el estado del arte.

A fin de comprender el papel del Pt sobre el Ni y proporcionar evidencia sobre la mayor actividad del Ni como consecuencia de la presencia de Pt en cantidades ínfimas, se llevaron a cabo medidas de adsorción de hidrógeno para las muestras Pt/Ni@(N)G-0 (no conteniendo Pt) y Pt/Ni@(N)G-18 que fue el mejor catalizador de entre los preparados. Los resultados de estas medidas de adsorción se presentan en la Figura 5.14.

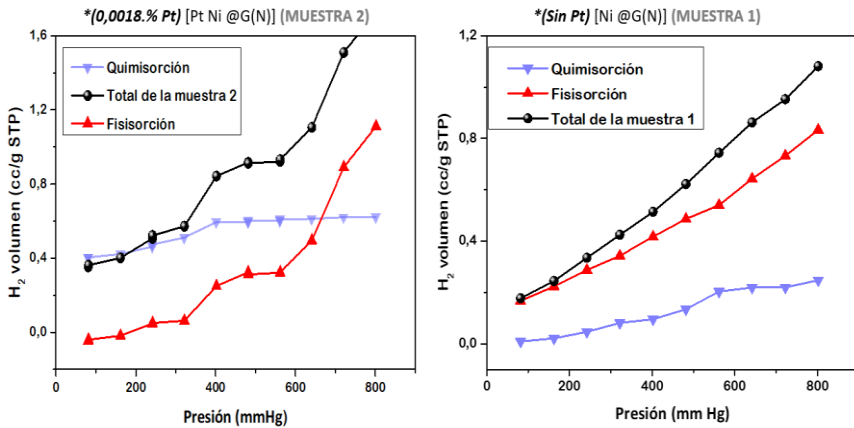


Figura 5.14. Medidas de adsorción de hidrógeno mostrando perfiles diferentes, particularmente para la curva de quimiadsorción a bajas presiones para la muestra Pt/Ni@(N)G-18 (a) y Pt/Ni@(N)G-0 sin contener Pt (b) Las gráficas indican la cantidad de hidrogeno fisisorbido (triángulos y línea rojos), quimisorbido (triángulos invertidos azules y línea azul) y la adsorción total (círculos y línea negras) para ambas muestras.

Como puede verse en esta Figura 5.14, los comportamientos en los perfiles de fisi- y quimisorción de hidrógeno medidos para las dos muestras fueron diferentes. En comparación con la muestra Pt/Ni@(N)G-0, la muestra Pt/Ni@(N)G-18 presenta una notable quimisorción de hidrógeno a presiones bajas en comparación con Pt/Ni@(N)C-0 incluso aunque las medidas determinan que la dispersión del Ni (1.85 %) y el área superficial del Ni ($1.78 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$) son muy similares en ambas muestras. Este comportamiento tan diferente estaría de acuerdo con la alta actividad conocida del Pt para activar el hidrógeno molecular [57].

De acuerdo con el Esquema 5.1, el empleo de EC como compuesto orgánico líquido portador de hidrógeno requeriría la liberación de hidrógeno en el automóvil, a través de un proceso de deshidrogenación de la mezcla que resulta de la hidrogenación de

EC. Debido a su mayor dificultad, los procesos de deshidrogenación han sido considerablemente menos estudiados en la literatura.

En el presente Capítulo a fin de determinar la actividad de la muestra Pt/Ni@(N)G-18 como catalizador en la liberación de hidrógeno se sometió sin purificación alguna a deshidrogenación a 200 °C bajo arrastre de N₂ el crudo resultante de la hidrogenación de EC que había almacenado hidrógeno a un valor próximo al máximo teórico de 5.8 % en peso. Los resultados de estos ensayos de deshidrogenación se presentan en la Figura 5.11.b Como puede observarse en ella el tratamiento de deshidrogenación conduce a una considerable disminución en la proporción EC-12H siendo EC el producto principal con un rendimiento del 60 % acompañado de un 30 % de EC-8H y cantidades menores de EC-4H. Se consiguió hasta 4.5 % en peso de liberación de hidrógeno.

Se llevó a cabo un segundo ciclo de hidrogenación/deshidrogenación empleando la misma muestra de Pt/Ni@(N)G-18 como catalizador y la mezcla de compuestos derivados del primer ciclo de hidrogenación/deshidrogenación. Se observó un cierto decaimiento en la capacidad de almacenamiento de H₂ que alcanzó esta vez un 5.3 % en peso, resultando la etapa de deshidrogenación siguiente en una liberación del 4.0 % de hidrógeno en peso.

Esta disminución en la capacidad de almacenamiento/liberación de hidrógeno va acompañada de una variación gradual en la distribución de productos disminuyendo la proporción final EC-12H en la mezcla de hidrogenación y también una disminución del porcentaje de EC en el ciclo de deshidrogenación, mientras que aumentan las proporciones de otros productos con un contenido de hidrógeno intermedio entre ambos extremos. Específicamente se observó un aumento gradual en la proporción de EC-8H.

Esta fatiga en el proceso catalítico de hidrogenación/deshidrogenación parece ser debida a la contribución de dos factores diferentes. Por un lado, la formación de productos derivados de EC que sufren una hidrogenación y deshidrogenación con una mayor dificultad y que van acumulándose durante los ciclos sucesivos. Por otro lado, la muestra de Pt/Ni@(N)G-18 estaría sufriendo una desactivación gradual como consecuencia de la adsorción de productos. Empezando con EC puro, la hidrogenación de lugar a una distribución de productos con cuatro principales isómeros de EC-12H pero estando presente en la mezcla cantidades detectables de otros productos, algunos de ellos en cantidades muy pequeñas. De esta manera se observó que los cuatro ciclos de hidrogenación/deshidrogenación conducen a un aumento en la complejidad de la mezcla de productos de reacción y es razonable esperar que algunos de estos compuestos aumenten su proporción en ciclos adicionales. Estos productos intermedios podrían ser menos reactivos que los productos mayoritarios del proceso.

La existencia de una desactivación del catalizador fue descartada reusando la muestra Pt/Ni@(N)G-18 tras cuatro ciclos, dos de ellos de hidrogenación y otros dos de deshidrogenación, con una muestra pura de EC y observando una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 5.8 % en peso, casi coincidente con el que se consiguió con la muestra Pt/Ni@(N)G cuando era fresca. Además,

la distribución de productos alcanzada para una muestra EC pura y el catalizador reusado en los cuatro ciclos fue coincidente con la mezcla de reacción que se obtiene para un muestra de catalizador fresco de Pt/Ni@(N)G-18.

Por otra parte, la caracterización exhaustiva de la muestra Pt/Ni@(N)G-18 después de estas cinco reacciones catalíticas muestra datos de difracción de rayos X, imágenes TEM de la nanopartículas de Ni y análisis por XPS coincidentes con los de la

muestra Pt/Ni@(N)G-18 fresca. La Figura 5.15 muestra los datos de caracterización para la muestra Pt/Ni@(N)G-18 tras cinco usos. Así los modelos de difracción de rayos X permanecen inalterados, la distribución de los tamaños de las NPs de Ni se mantienen y el pico de XPS correspondiente al Ni 2p no sufre variación. Además, el análisis químico elemental de la muestra reusada indica un contenido de Pt coincidente con el de la muestra fresca lo que indica que no ha habido lixiviado de Pt del sólido a las fases líquidas durante los ciclos catalíticos.

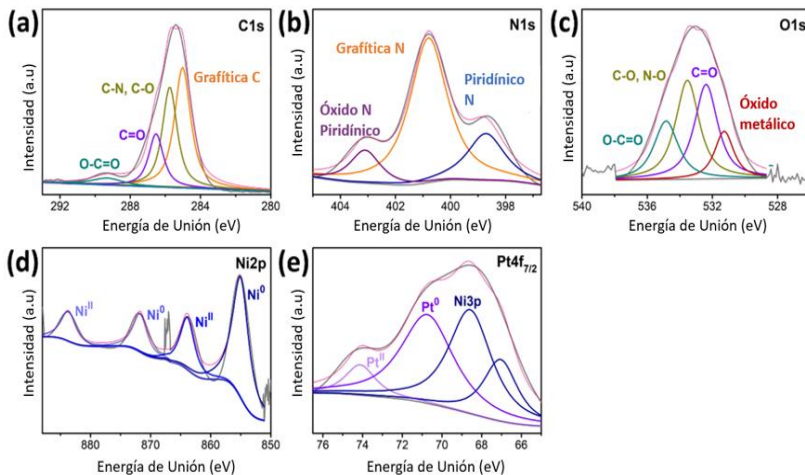


Figura 5.15. Análisis de XPS de la muestra Pt/Ni@(N)G-18 tras 5 usos y después de los ciclos de hidrogenación-deshidrogenación del EC.

5.4 Conclusiones.

El presente Capítulo describe como la pirólisis de muestras de quitosano conteniendo Ni(OAc)₂ adsorbido da lugar a residuos de carbono grafítico donde se forman nanopartículas de Ni con una distribución de tamaño de estrecha en torno a 8 nm y con un porcentaje de Ni en torno al 15 % en peso. La muestra de Ni@(N)G

parece ser un catalizador efectivo para la reacción de hidrogenación de EC comparando favorablemente con los datos publicados para catalizadores a base de nanopartículas de Ni soportadas en óxidos metálicos.

La adición de cantidades ínfimas de Pt sobre Ni@(N)G aumenta significativamente su actividad como catalizador en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de EC, permitiendo el almacenamiento de H₂ en EC a valores próximos al límite teórico y su posterior liberación. Los datos aquí obtenidos indican que una cantidad de Pt mínima aumenta significativamente la actividad catalítica y que para los valores aquí estudiados no existe una relación lineal entre la carga de Pt y el aumento de la actividad catalítica. Basándonos en un estudio previo para el caso de un catalizador de Pd promovido por Rh, hemos propuesto que la concentración de Pt más baja resulta en una distribución de Pt como pequeños agregados o átomos aislados, lo que aumenta significativamente la eficiencia catalítica. En contraste cantidades de Pt mayores corresponden a un régimen de distribución diferente con aparición de pequeñas nanopartículas de Pt y ello conduce a menores aumentos en la actividad catalítica.

Se ha observado que ciclos consecutivos de almacenamiento/liberación de H₂ a partir de EC conducen a una gradual pérdida en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la mezcla. Sin embargo, esta fatiga en capacidad de almacenamiento/liberación no es debida a la desactivación del catalizador Pt/Ni@(N)G-18 que tras cinco usos muestra una actividad catalítica y unas propiedades físicas muy similares a las del material fresco. La hipótesis más probable parece ser la formación progresiva de compuestos con un contenido de hidrógeno intermedio entre EC y EC-12H y que presentan una mayor dificultad en la hidrogenación/deshidrogenación.

En resumen, el presente Capítulo ilustra el efecto altamente positivo que sobre catalizadores de Ni puede tener la presencia de cantidades íntimas de Pt, lo que permite alcanzar un balance óptimo entre el coste de utilizar metales nobles y el beneficio de disponer de un catalizador de elevada actividad. Además, el presente Capítulo ilustra la complejidad en las muestras de reacción que los sistemas de transportadores de orgánicos líquidos de hidrogeno pueden llegar a alcanzar como consecuencia de la hidrogenación/deshidrogenación incompleta y del aumento de la concentración de productos con un contenido de hidrógeno intermedio y que determina que la capacidad de almacenamiento/liberación de hidrógeno de la mezcla sea menor.

5.5 Referencias

- [1] W. McDowall, M. Eames, Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature, *Energy Policy*, 34 (2006) 1236-1250.
- [2] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 15072-15086.
- [3] H. Kasai, A.A.B. Padama, B. Chantaramolee, R.L. Arevalo, H. Kasai, A.A.B. Padama, B. Chantaramolee, R.L. Arevalo, Review of the current status of the hydrogen economy, Hydrogen and hydrogen-containing molecules on metal surfaces: Towards the realization of sustainable hydrogen economy, (2020) 119-147.
- [4] P.T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, T. Repo, Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy—Review and discussion, *Journal of Power Sources*, 396 (2018) 803-823.
- [5] T. He, Q. Pei, P. Chen, Liquid organic hydrogen carriers, *Journal of energy chemistry*, 24 (2015) 587-594.
- [6] P.M. Modisha, C.N. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, D. Bessarabov, The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers, *Energy & fuels*, 33 (2019) 2778-2796.
- [7] P. Modisha, P. Gqogqa, R. Garidzirai, C.N. Ouma, D. Bessarabov, Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 21926-21935.
- [8] K.M. Eblagon, D. Rentsch, O. Friedrichs, A. Remhof, A. Zuetzel, A. Ramirez-Cuesta, S.C. Tsang, Hydrogenation of 9-ethylcarbazole as a prototype of a liquid hydrogen carrier, *International journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 11609-11621.
- [9] L. Zhou, L. Sun, L. Xu, C. Wan, Y. An, M. Ye, Recent developments of effective catalysts for hydrogen storage technology using N-Ethylcarbazole, *Catalysts*, 10 (2020) 648.
- [10] P.C. Rao, M. Yoon, Potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: A review on recent progress, *Energies*, 13 (2020) 6040.
- [11] Y. Sekine, T. Higo, Recent trends on the dehydrogenation catalysis of liquid organic hydrogen carrier (LOHC): a review, *Topics in Catalysis*, 64 (2021) 470-480.
- [12] K. Morawa Eblagon, K. Tam, K.K. Yu, S.-L. Zhao, X.-Q. Gong, H. He, L. Ye, L.-C. Wang, A.J. Ramirez-Cuesta, S.C. Tsang, Study of catalytic sites on ruthenium for hydrogenation of N-ethylcarbazole: implications of hydrogen storage via reversible catalytic hydrogenation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 9720-9730.
- [13] H. Liu, C. Zhou, W. Li, W. Li, M. Qiu, X. Chen, H. Wang, Y. Sun, Ultralow Rh bimetallic catalysts with high catalytic activity for the hydrogenation of N-ethylcarbazole, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 5260-5267.

- [14] K.M. Eblagon, K. Tam, S.C.E. Tsang, Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8621-8630.
- [15] M. Yang, Y. Dong, S. Fei, H. Ke, H. Cheng, A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts, *International journal of hydrogen energy*, 39 (2014) 18976-18983.
- [16] S. Fei, B. Han, L. Li, P. Mei, T. Zhu, M. Yang, H. Cheng, A study on the catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole on the mesoporous Pd/MoO₃ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 25942-25950.
- [17] F. Sotoodeh, L. Zhao, K.J. Smith, Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 362 (2009) 155-162.
- [18] C. Wan, Y. An, F. Chen, D. Cheng, F. Wu, G. Xu, Kinetics of N-ethylcarbazole hydrogenation over a supported Ru catalyst for hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy*, 38 (2013) 7065-7069.
- [19] Y. Wu, H. Yu, Y. Guo, Y. Zhang, X. Jiang, B. Sun, K. Fu, J. Chen, Y. Qi, J. Zheng, Promoting hydrogen absorption of liquid organic hydrogen carriers by solid metal hydrides, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 16677-16684.
- [20] H. Yu, X. Yang, Y. Wu, Y. Guo, S. Li, W. Lin, X. Li, J. Zheng, Bimetallic Ru-Ni/TiO₂ catalysts for hydrogenation of N-ethylcarbazole: Role of TiO₂ crystal structure, *Journal of Energy Chemistry*, 40 (2020) 188-195.
- [21] A. Ali, U. Kumar G, H.J. Lee, Catalytic hydrogenation and dehydrogenation performance of 9-ethylcarbazole as a liquid organic hydrogen carrier, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 33 (2019) 5561-5569.
- [22] P. Serna, P. Concepcion, A. Corma, Design of highly active and chemoselective bimetallic gold-platinum hydrogenation catalysts through kinetic and isotopic studies, *Journal of Catalysis*, 265 (2009) 19-25.
- [23] P. Serna, A. Corma, Transforming nano metal nonselective particulates into chemoselective catalysts for hydrogenation of substituted nitrobenzenes, *Acc Catalysis*, 5 (2015) 7114-7121.
- [24] P. Serna, M. Boronat, A. Corma, Tuning the behavior of Au and Pt catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroaromatic compounds, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 439-446.
- [25] L. Peng, B. Jurca, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. García, Co-Fe clusters supported on N-doped graphitic carbon as highly selective catalysts for reverse water gas shift reaction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 9264-9272.
- [26] B. Jurca, L. Peng, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. Garcia, Co-Fe nanoparticles wrapped on N-doped graphitic carbons as highly selective CO₂ methanation catalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 36976-36981.

- [27] D. Mateo, J. Albero, H. Garcia, Graphene supported NiO/Ni nanoparticles as efficient photocatalyst for gas phase CO₂ reduction with hydrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 563-571.
- [28] M.N.R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and functional polymers*, 46 (2000) 1-27.
- [29] S.K. Shukla, A.K. Mishra, O.A. Arotiba, B.B. Mamba, Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review, *International journal of biological macromolecules*, 59 (2013) 46-58.
- [30] M. Vakili, S. Deng, G. Cagnetta, W. Wang, P. Meng, D. Liu, G. Yu, Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review, *Separation and Purification Technology*, 224 (2019) 373-387.
- [31] M.B. Kasiri, Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater, *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*, (2019) 417-469.
- [32] A.J. Al-Manhel, A.R.S. Al-Hilphy, A.K. Niamah, Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification, *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 17 (2018) 186-190.
- [33] R. Yang, H. Li, M. Huang, H. Yang, A. Li, A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment, *Water Research*, 95 (2016) 59-89.
- [34] A. El Kadib, M. Bousmina, Chitosan Bio-Based Organic–Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres, *Chemistry – A European Journal*, 18 (2012) 8264-8277.
- [35] A. El Kadib, Green and Functional Aerogels by Macromolecular and Textural Engineering of Chitosan Microspheres, *The Chemical Record*, 20 (2020) 753-772.
- [36] S. Frindy, A. Primo, H. Ennajib, A. el kacem Qaiss, R. Bouhfid, M. Lahcini, E.M. Essassi, H. Garcia, A. El Kadib, Chitosan–graphene oxide films and CO₂-dried porous aerogel microspheres: Interfacial interplay and stability, *Carbohydrate Polymers*, 167 (2017) 297-305.
- [37] H. Kaczmarek, J. Zawadzki, Chitosan pyrolysis and adsorption properties of chitosan and its carbonizate, *Carbohydrate Research*, 345 (2010) 941-947.
- [38] G. Abellán, M. Latorre-Sánchez, V. Fornés, A. Ribera, H. García, Graphene as a carbon source effects the nanometallurgy of nickel in Ni,Mn layered double hydroxide–graphene oxide composites, *Chemical Communications*, 48 (2012) 11416-11418.
- [39] A. Primo, I. Esteve-Adell, S.N. Coman, N. Candu, V.I. Parvulescu, H. Garcia, One-Step Pyrolysis Preparation of 1.1. 1 Oriented Gold Nanoplatelets Supported on Graphene and Six Orders of Magnitude Enhancement of the Resulting Catalytic Activity, *Angewandte Chemie*, 128 (2016) 617-622.
- [40] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan, *Carbon*, 68 (2014) 777-783.
- [41] W. Wang, Z. Mao, Y. Ren, F. Meng, X. Shi, B. Zhao, Operando Raman spectroscopic evidence of electron–phonon interactions in NiO/TiO₂ pn junction photodetectors, *Chemical Communications*, 57 (2021) 12333-12336.

- [42] K. Raj, B. Viswanathan, Synthesis of nickel nanoparticles with fcc and hcp crystal structures, (2011).
- [43] J. Lee, Graphene synthesis and applications Field Emission and Graphene: An Overview of Current Status ed I Lahiri and W Choi, Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.
- [44] R. Munoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD synthesis of graphene, Chemical Vapor Deposition, 19 (2013) 297-322.
- [45] A. Pulido, M. Boronat, A. Corma, Theoretical investigation of gold clusters supported on graphene sheets, New Journal of Chemistry, 35 (2011) 2153-2161.
- [46] S. Mao, C. Wang, Y. Wang, The chemical nature of N doping on N doped carbon supported noble metal catalysts, Journal of Catalysis, 375 (2019) 456-465.
- [47] X. Zhou, W. Chu, W. Sun, Y. Zhou, Y. Xue, Enhanced interaction of nickel clusters with pyridinic-N (B) doped graphene using DFT simulation, Computational and Theoretical Chemistry, 1120 (2017) 8-16.
- [48] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, Surface Science, 600 (2006) 1771-1779.
- [49] P.M. Korusenko, A.V. Koroleva, A.A. Vereshchagin, D.V. Sivkov, O.V. Petrova, O.V. Levin, A.S. Vinogradov, The Valence Band Structure of the [Ni (Salen)] Complex: An Ultraviolet, Soft X-ray and Resonant Photoemission Spectroscopy Study, International Journal of Molecular Sciences, 23 (2022) 6207.
- [50] X. Li, H. Cheng, G. Liang, L. He, W. Lin, Y. Yu, F. Zhao, Effect of phosphine doping and the surface metal state of Ni on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst, Catalysts, 5 (2015) 759-773.
- [51] N. Rodríguez, P. Anderson, A. Wootsch, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, XPS, EM, and catalytic studies of the accumulation of carbon on Pt black, Journal of Catalysis, 197 (2001) 365-377.
- [52] J. Liu, M. Jiao, L. Lu, H.M. Barkholtz, Y. Li, Y. Wang, L. Jiang, Z. Wu, D.-j. Liu, L. Zhuang, High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction, Nature communications, 8 (2017) 15938.
- [53] N. Shevchik, D. Bloch, XPS d bands and core levels of Pt-Ni alloys, Journal of Physics F: Metal Physics, 7 (1977) 543.
- [54] D. Mateo, I. Esteve-Adell, J. Albero, J.F.S. Royo, A. Primo, H. Garcia, 111 oriented gold nanoplatelets on multilayer graphene as visible light photocatalyst for overall water splitting, Nature communications, 7 (2016) 11819.
- [55] X. Ye, Y. An, G. Xu, Kinetics of 9-ethylcarbazole hydrogenation over Raney-Ni catalyst for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 152-156.
- [56] E. Tiburcio, R. Greco, M. Mon, J. Ballesteros-Soberanas, J. Ferrando-Soria, M. López-Haro, J.C. Hernández-Garrido, J. Oliver-Meseguer, C. Marini, M. Boronat, Soluble/MOF-supported palladium single atoms catalyze the ligand-, additive-, and solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohols to benzoic acids, Journal of the American Chemical Society, 143 (2021) 2581-2592.

Capítulo 5 *Influencia del Platino en cantidades ínfimas sobre la actividad de Ni soportado en grafeno con defectos como catalizador en la reacción de Hidrogenación/Deshidrogenación del N-Etilcarbazol como LOHC.*

[57] S.J. Teichner, Recent studies in hydrogen and oxygen spillover and their impact on catalysis, *Applied catalysis*, 62 (1990) 1-10.

CAPITULO 6

Reacción de reformado en Fase Acuosa del
Metanol Catalizada por Nanopartículas de Fe-Cu
Incorporadas en Grafeno Dopado con Nitrógeno.



6.1 Introducción.

En el contexto de la transición de combustibles fósiles a fuentes de energía sin emisión de CO₂ y tal como se ha venido comentando en Capítulos anteriores, se considera que el hidrógeno jugará un papel clave como vector energético para transporte y para almacenamiento de energía renovable [1].

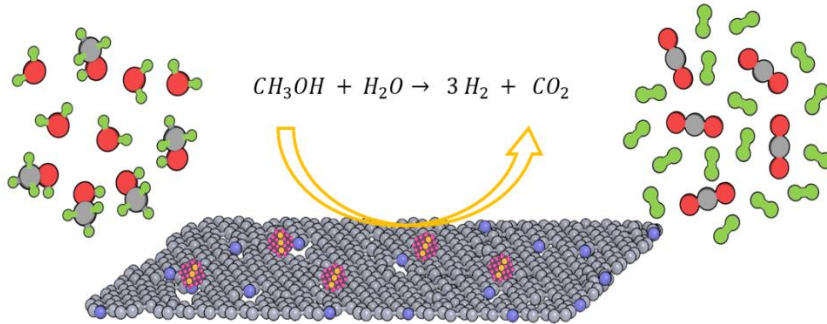
Uno de los problemas principales que dificultan la implementación de hidrógeno como vector energético es su baja densidad volumétrica de energía cuando este gas se emplea a presión [2]. Entre las varias estrategias para introducir hidrógeno en vehículos, una de las más atractivas consiste en el uso de un compuesto orgánico líquido el cual por descomposición generaría bajo demanda hidrógeno a bordo del vehículo.

Varios compuestos orgánicos han sido propuestos como transportadores de hidrógeno (LOHC, de sus siglas en inglés) incluyendo compuestos aromáticos y heterociclos, uno de ellos habiendo constituido el tema principal de estudio del Capítulo 5.

Entre estos compuestos LOHC, uno de los que ha atraído mayor interés debido al elevado porcentaje de hidrógeno que puede liberar es el metanol [3, 4]. Además de la descomposición del metanol, otra reacción alternativa que permite una mayor liberación de hidrógeno es la reacción del metanol con agua (reacción de reformado del metanol), puesto que de esta manera se libera una molécula adicional de hidrógeno proveniente en este caso del agua y dando CO₂ como único subproducto. El Esquema 6.1 indica la estequiometría del proceso.

En este ciclo, cuando el metanol es obtenido a partir del CO₂, la huella de carbono del ciclo combinado, formación del metanol-reformado del metanol, sería neutra cumpliendo por tanto el requisito de energía descarbonizada. La combinación de

formación del metanol a partir del CO₂/reformado del metanol actuaría como un sistema LOHC.



Esquema 6.1. Reformado catalítico del metanol para la liberación de hidrógeno.

La liberación de hidrógeno a partir del metanol puede ser llevada a cabo por reacción del metanol con agua en fase líquida (reformado del metanol en fase acuosa). El proceso requiere de un catalizador a fin de tener lugar en condiciones suaves y a velocidades adecuadas. En comparación con otros compuestos LOHC, el proceso de reformado del metanol en fase acuosa presenta la ventaja de un mayor porcentaje en peso de liberación de hidrógeno, además de ser innecesaria la recuperación del producto pobre en hidrógeno para su reutilización. Por otra parte, el proceso es compatible con el empleo de agua, por lo que el ciclo completo es más conveniente desde el punto de vista del medio ambiente.

De forma similar a la descomposición del ácido fórmico [5], la mayoría de los catalizadores descritos hasta ahora para el reformado del metanol en fase acuosa están basados en el empleo de metales nobles o semi-nobles, tales como el Pt y Ru [6]. Los catalizadores basados en metales no nobles contienen principalmente Ni, o Ni con elementos dopantes (Ce, Zr y La),

soportados en óxidos metales, tales como la alúmina y la zirconia [7].

Más recientemente el grafeno se ha convertido también, junto con otros materiales carbonosos, en soportes preferidos para nanopartículas metálicas debido principalmente a su alta área superficial y a la fuerte interacción metal-grafeno que estabiliza el tamaño de las NPs metálicas en las condiciones de reacción, a la vez que controla la densidad electrónica de estas NPs metálicas [8]. La presencia de defectos y elementos dopantes sobre el grafeno juega generalmente un papel positivo, no solo aumentando la fuerza de la interacción ion metálico-grafeno, sino también cooperando al proceso catalítico, generando centros adicionales donde adsorber y activar los sustratos y reactivos [9].

El presente Capítulo describirá la actividad catalítica de pequeñas NPs de Fe-Cu (1-2 nm) incorporadas en una matriz gráfitica dopada con N, promoviendo el reformado del metanol en fase acuosa. El papel de los átomos de nitrógeno sobre el grafeno consiste en favorecer la formación de NPs metálicas pequeñas de muy alta actividad, así como controlar la densidad electrónica por las NPs metálicas, mediante la transferencia de densidad de carga a los centros activos.

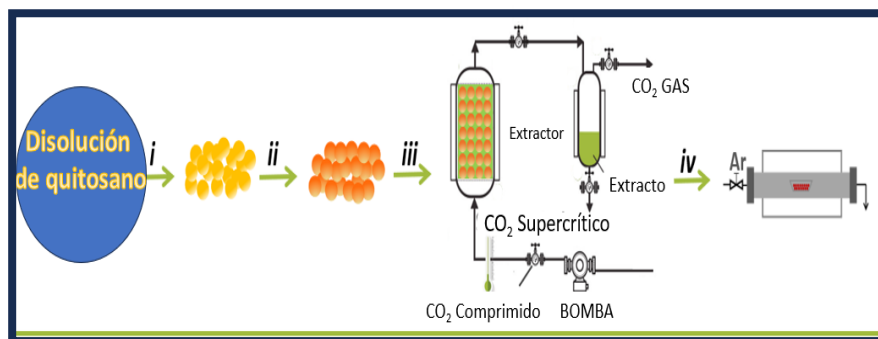
Conviene hacer notar igualmente que mientras aleaciones de diferentes metales con el Cu han sido frecuentemente usadas como catalizadores, la combinación de Cu y Fe ha permanecido en gran medida inexplorada [10]. El presente Capítulo muestra que la combinación de Fe-Cu exhibe una elevada actividad para promover el reformado del metanol en fase acuosa, siendo esta actividad superior a la de otras combinaciones del Cu con otros metales que han sido más ampliamente estudiadas y en particular la aleación Cu-Zn, que constituye el catalizador actual de referencia en esta área.

6.2 Resultados y discusión.

Las muestras bajo estudio fueron preparadas por impregnación de alcohogeles de quitosano con las sales Cu y Fe correspondientes disueltas en etanol. Se prepararon muestras con diferentes proporciones atómicas Cu/Fe cuyos datos analíticos se resumen en la Tabla 6.1.

Tras la absorción de los cationes metálicos, las muestras de quitosano conteniendo las sales metálicas y que presentaban una morfología de esferas de diámetro submilimétrico, fueron secadas con CO₂ supercrítico. Este procedimiento de secado se sabe que conduce a materiales altamente porosos y con una elevada área superficial [11]. Ello es debido al bajo empaquetamiento de las fibrillas de quitosano cuando la muestra se seca en CO₂ supercrítico al evitarse la formación de puentes de hidrógeno fuertes entre la fibrilla que determinan su empaquetamiento [12].

El último paso de la síntesis consiste en la pirólisis a 900 °C bajo atmósfera inerte que convierte el quitosano en un residuo carbonoso dopado con nitrógeno y con una elevada densidad de defectos en su estructura [13]. Al mismo tiempo, debido a las condiciones reductoras de la pirólisis, los iones Cu²⁺ y Fe²⁺ se reducen simultáneamente a su estado metálico, formando nanopartículas muy pequeñas, similares en tamaño a las que han sido descritas en la literatura. El proceso se denomina reducción carboquímica [14]. La ruta de síntesis seguida en la preparación de los catalizadores en el presente Capítulo se ilustra en el Esquema 6.2. La Tabla 6.1 proporciona la lista de muestras de Cu, Fe y sus aleaciones que van a ser estudiadas en el presente Capítulo. Como puede verse en esta Tabla 6.1, dos de las muestras sólo contienen Cu o Fe, mientras que las otras tres corresponden a combinaciones de Cu y Fe con diferente relación atómica entre 2.9 y 0.1.



Esquema 6.2. Procedimiento de preparación de las muestras Fe-Cu@(N)C objeto de estudio en el presente Capítulo. i) Precipitación de microesferas de quitosano en una disolución acuosa de NaOH; ii) Intercambios agua/etanol y posterior adsorción de las sales metálicas de Cu y Fe en etanol; iii) Secado con CO₂ supercrítico; iv) Pirólisis en un horno eléctrico horizontal bajo flujo de Ar.

Tabla 6.1 Datos analíticos y parámetros fisicoquímicos de las muestras de Fe-Cu@(N)C objeto de estudio en el presente Capítulo.

Muestra	Cu% peso	Fe% Peso	Total Cu+Fe	(Cu/Fe) ratio molar	N% peso	C%peso	Tamaño partícula
6.1	15.1	-	15.1	-	4.3	71.9	1.4±0.3 (5.9)
6.2	-	13	13	-	3.2	76.2	1.1±0.3 (6.5)
6.3	8.2	2.5	10.7	2.9	4.2	69.7	1.1±0.2 (5.4)
6.4	3.4	14.6	18	0.1	2.3	74.2	1.3±0.4 (6.2)
6.5	12.2	6.2	18.4	1.7	-	-	(89.7)

^a Determinado mediante análisis de ICP-AES tras disolver los metales presentes en la muestra con *agua regia*; ^b Se asume que la diferencia hasta el 100 % corresponde a oxígeno residual; ^c Medido a partir de las imágenes DF-TEM o mediante DRX (valores entre paréntesis).

Las muestras fueron preparadas con el propósito de que tuvieran una carga total de metales Cu +Fe similar, variando solamente la relación atómica Cu/Fe. Sin embargo, fue imposible evitar variaciones en el contenido total de metales debido a las diferencias en la adsorción de metales y a las variaciones de la

pérdida de masa exacta que sufre el quitosano durante la pirólisis (etapas ii y iv en el Esquema 6.2). En todo caso el tamaño de partícula promedio que es uno de los parámetros más relevantes que influyen en la actividad catalítica fue similar en todos los casos con un diámetro promedio ligeramente superior a 1 nm. La Tabla 6.1 también incluye una muestra Fe-Cu similar preparada usando como precursor de residuo grafitico alginato en lugar de quitosano (muestra **6.5**). El alginato es un polisacárido de los ácidos gulurónico y manurónico que no contiene nitrógeno en su composición. En comparación, el quitosano es el homopolímero de la glucosilamina y su composición tiene en torno al 8 % en peso de nitrógeno. Parte de este nitrógeno permanece en el residuo carbonoso resultante, tal y como se determina por análisis elemental de combustión (Tabla 6.1) y mediante la técnica de XPS, cuyos resultados se describen más adelante.

El conjunto de muestras del presente Capitulo fueron preparadas con el propósito de comparar el comportamiento catalítico en este tipo de materiales dependiendo de la presencia de nitrógeno como elemento dopante. Es importante resaltar que una observación relevante fue que el tamaño de partícula de la muestras conteniendo una matriz grafitica con defectos, pero sin nitrógeno preparada de idéntica manera fue considerablemente superior a los 100 nm. Este valor difiere considerablemente del tamaño promedio de las NPs de Fe-Cu incorporadas en la matriz grafitica conteniendo nitrógeno que como se ha indicado poseen in tamaño promedio ligeramente superior a 1 nm.

Los modelos de difracción de rayos X indican que tras la pirólisis los materiales están constituidos por fases independientes de Cu (fcc) y Fe (bcc) sin que se haya formado una aleación aleatoria real entre los dos metales. La formación de la aleación entre Fe-Cu hubiera dado lugar a desplazamientos medibles en la posición de los picos de difracción más importantes en rayos X en comparación con los valores de difracción de las NPs de ambos metales puros. La

Figura 6.1 ilustra la fase metálica y la ausencia de aleación real entre Cu y Fe para las muestras preparadas en el presente Capítulo.

El tamaño promedio de partícula de las NPs metálicas puede también ser determinado a partir de la anchura de los picos de difracción de rayos X mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados de estas estimaciones del tamaño de partícula por difracción de rayos se indican también en la Tabla 6.1 y resultan ser significativamente superiores a los determinados por TEM como se indica más adelante.

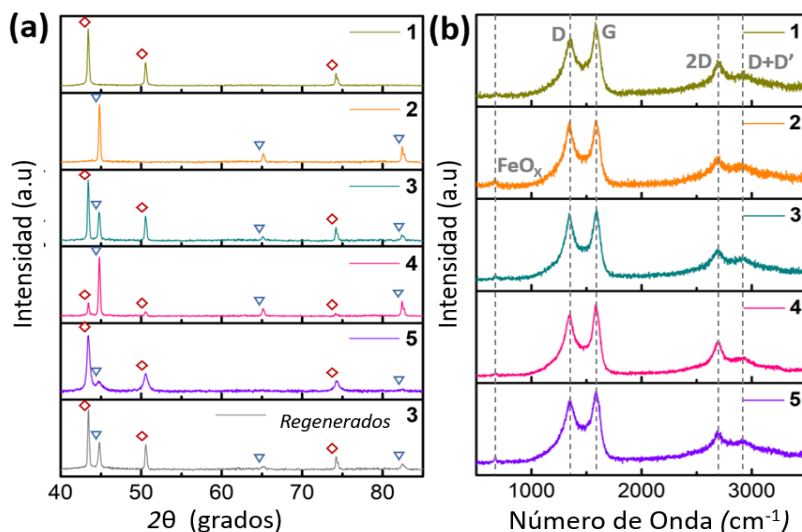


Figura 6.1. (a) Modelo de difracción de rayos X. Los rombos indican picos de difracción del Cu y los triángulos invertidos los del Fe. (b) Espectros de Raman registrados para los catalizadores 6.1 a 6.5. Los difractogramas a) Incluyen también el modelo de difracción de la muestra 6.3 tras haber sido usada como catalizador durante cinco reacciones consecutivas.

La naturaleza gráfica de la matriz carbonosa formada en la pirolisis del quitosano se puede confirmar mediante espectroscopia Raman (Figura 6.1) donde se registraron los tres picos de vibración

a 2750, 1590, 1350 cm^{-1} correspondientes a las bandas 2D, G y D características de los carbonos gráficos.

Es interesante resaltar la presencia de una banda vibración débil en la zona del espectro de baja frecuencia en torno a 668 cm^{-1} , que aparece principalmente en las muestras que contienen Fe. Esta banda de vibración indicaría la presencia de óxidos metálicos, particularmente de FeO_x . Se propone que estos óxidos metálicos deben corresponder a una capa delgada más externa de las NPs metálicas y se generarían por exposición al ambiente de estos materiales. Sin embargo, la baja intensidad de esta banda Raman, junto con los modelos de difracción de los rayos X que corresponden a los elementos metálicos, indicarían que estos óxidos metálicos deben corresponder a una proporción pequeña de los metales presentes en el material.

Tabla 6.2 Porcentajes relativos de C, O, N, Cu y Fe para la muestra 6.5 antes y después de ser usada obtenidos por deconvolución de los espectros de XPS.

PICOS DE XPS	ASIGNACIÓN	MUESTRA 6.3		MUESTRA 6.3 (REGENERADA)	
		Energía de enlace (eV)	Área (%)	Energía de enlace (eV)	Área (%)
C 1S	C-Gráfico	284,7	50,2	284,7	53,1
	C-N, C-O	285,8	25,1	285,6	27,8
	C=O	286,8	16,1	286,7	10,3
	O-C=O	289,2	8,6	289,0	8,8
O 1S	Óxido metálico	530,5	7,3	530,8	9,5
	C=O	531,9	17,8	532,0	19,2
	C-O	533,0	39,9	532,9	43,3
	O-C=O	534,2	35,0	534,0	28,0

Capítulo 6 *Reacción de reformado en fase acuosa del metanol catalizada por nanopartículas de Fe-Cu incorporadas en grafeno dopado con nitrógeno.*

N 1S	N piridínico	398,3	41,3	398,5	34,4
	N grafitico	400,8	58,7	400,9	65,5
CU2P _{3/2}	Cu metálico	931,6	46,2	929,9	44,7
	CuO	934,2	53,8	934,2	55,3
FE2P _{3/2}	Fe metálico	707,6	10,9	707,2	10,7
	FeO	709,0	18,0	709,7	41,0
	Fe ₂ O ₃	710,4	46,5	710,9	29,2
	Satélite	712,5	24,6	712,4	19,1

Tabla 6.3. Porcentajes relativos de C, O, N, Cu y Fe para la muestra 6.1 y 6.2 obtenidos por deconvolución de los espectros de XPS.

PICOS	ASIGNACIÓN	MUESTRA 6.1		MUESTRA 6.2	
		Energía de enlace (eV)	Área (%)	Energía de enlace (eV)	Área (%)
C1S	C-Grafitico	284,7	50,2	284,7	60,1
	C-N, C-O	285,8	25,1	285,6	20,3
	C=O	286,8	16,1	286,7	9,8
	O-C=O	289,2	8,6	289,0	9,4
O1S	Óxido metálico	530,5	7,3	530,8	7,5
	C=O	531,9	17,8	532,0	22,1
	C-O	533,0	39,9	532,9	52,8
	O-C=O	534,2	35,0	534,0	17,6

N1S	N piridínico	398,3	41,3	398,5	19,1
	N grafitico	400,8	58,7	400,9	80,9
CU2P _{3/2}	Cu metálico	930,8	17,5	-	-
	CuO	934,7	82,5	-	-
FE2P _{3/2}	Fe metálico	-	-	707,2	4,4
	FeO	-	-	709,7	6,0
	Fe ₂ O ₃	-	-	711,3	80,1
	Satélite	-	-	712,4	9,5

Tabla 6.4. Porcentajes relativos de C, O, N, Cu y Fe para la muestra 6.4 y 6.5 obtenidos por deconvolución de los espectros de XPS.

PICOS	ASIGNACIÓN	MUESTRA 6.4		MUESTRA 6.5	
		Energía de enlace (eV)	Área (%)	Energía de enlace (eV)	Área (%)
C1S	C-Grafitico	284,7	50,2	284,7	53,1
	C-N, C-O	285,8	26,7	285,6	23,8
	C=O	286,8	15,7	286,7	14,3
	O-C=O	289,2	7,2	289,0	8,8
O1S	Óxido metálico	530,5	7,3	530,8	9,5
	C=O	531,9	22,1	532,0	28,0
	C-O	533,0	50,8	532,9	43,3
	O-C=O	534,2	16,8	534,0	19,2
N1S	N piridínico	398,3	30,0	398,5	-

	N gráfico	400,8	70,0	400,9	-
CU2P _{3/2}	Cu metálico	931,6	26,5	931,6	24,4
	CuO	934,2	73,5	934,2	75,6
FE2P _{3/2}	Fe metálico	707,6	9,5	707,6	8,5
	FeO	709,0	11,4	709,0	11,7
	Fe ₂ O ₃	710,4	55,4	710,4	59,2
	Satélite	712,5	23,7	712,5	20,6

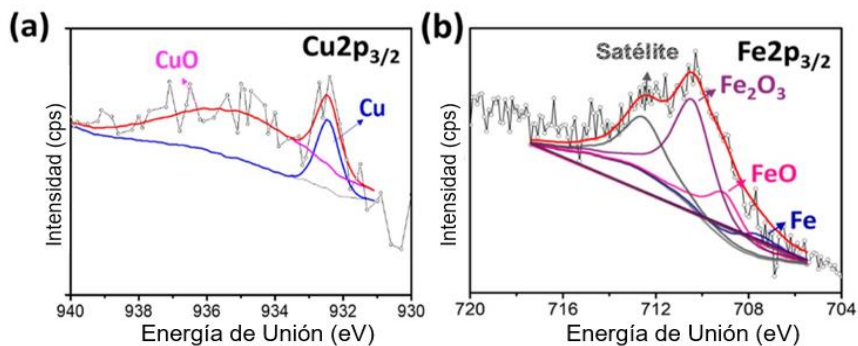


Figura 6.2 Bandas de XPS de alta resolución para los niveles Cu 2p_{3/2} (a) y Fe 2p_{3/2} (b) para el catalizador **6.3** y el ajuste correspondiente de estos picos a componentes individuales correspondientes a diferentes estados de oxidación que se indican en cada figura.

A pesar de que los metales Cu Fe se encuentran en fases separadas estos metales deben encontrarse en gran proximidad espacial e incorporados dentro de la matriz de carbono gráfico, probablemente estableciendo una interacción entre ellos. La interacción entre el Cu y el Fe se revela claramente al analizar los datos de XPS [13, 14]. La Figura 6.2 presenta los picos de XPS

correspondientes a los niveles Cu 2p y Fe 2p de la muestra **6.3**, mientras que las Tablas 6.3 y 6.4 recogen los datos de XPS para todas las muestras del presente Capítulo.

El análisis de XPS indica la presencia de los picos correspondientes a los elementos carbono, oxígeno y nitrógeno, junto con los metales Cu y Fe. Para el caso de los picos C 1s O 1s Y N 1s, la distribución de los picos experimentales en distintas familias está de acuerdo con los datos previamente descritos en la literatura para grafenos con defectos dopados con nitrógeno derivados del quitosano.

En el caso del Cu y Fe el ajuste de los picos experimentales de XPS para los niveles de Cu 2p y Fe 2p revela la presencia de estos metales en varios estados de oxidación tal como se muestra en la Figura 6.2. La presencia de varios estados de oxidación es común en NPs metálicas y correspondería a la información de los átomos metálicos en las capas más externas de las NPs y, por tanto, expuestas al ambiente tal y como ha sido descrito para NPs metálicas similares sobre matrices carbonosas gráficas de naturaleza análoga [15-17]. Estos datos de XPS están, además, de acuerdo con los espectros Raman comentados anteriormente donde se observa una banda débil a 668 cm^{-1} que debe corresponder a la vibración metal-oxígeno. Sin embargo, los estados de oxidación superiores al estado metálico deben corresponder a un porcentaje pequeño de las NPs, puesto que los modelos de difracción de rayos X indican que el material está predominantemente constituido por Cu y Fe en su estado metálico.

Una información relevante de XPS fue los valores de energía de enlace para el componente de Cu⁰ que se incrementa desde 930,8 eV para el caso de las NPs de Cu en la muestra 6.1 (solo conteniendo Cu) a 931,6 eV cuando se encuentran simultáneamente presente nanopartículas de Cu y Fe como el caso de la muestra **6.3**. Por el contrario, el componente principal del Fe

(correspondiente a Fe^{III}) disminuye desde el valor de 711,3 eV para la muestra **6.2** conteniendo solo Fe al valor de 710,4 eV para la muestra **6.3** en la cual coexisten NPs de Cu y Fe que aparentemente establecen una fuerte interacción entre ellas. Esta comparación de los datos de XPS para las muestras **6.1** y **6.2** sirve para establecer una valoración cuantitativa sobre la fuerza de la interacción entre las NPs de Cu y Fe cuando ambos metales están presentes en el material.

La morfología a escala submicrométrica de la matriz de carbono gráfica resultante tras la pirólisis se analizó mediante microscopia FESEM. La Figura 6.3 presenta imágenes seleccionadas para las muestras objeto de estudio. Estas imágenes indican una morfología idéntica para los materiales **6.1** y **6.5** independientemente de la composición de las NPs metálicas. La matriz de carbono gráfico se presenta como un material esponjoso altamente poroso similar al coral. Morfologías parecidas han sido descritas previamente para este tipo de carbonos gráficos obtenidos por pirólisis de polisacáridos naturales [11]. Esta estructura del carbono gráfico resulta heredada del polisacárido precursor, el cual la adquiere durante el proceso de secado con CO₂ supercrítico. Se sabe que la formación de aerogeles con CO₂ da lugar a materiales con elevada porosidad y alta área superficial que resulta de la ausencia de un empaquetamiento de las fibrillas del polisacárido en el proceso de secado [18]. Conviene resaltar en este punto que la presencia de NPs metálicas no puede ser observada en estas imágenes debido a su tamaño tan pequeño y la resolución insuficiente de la microscopia FESEM.

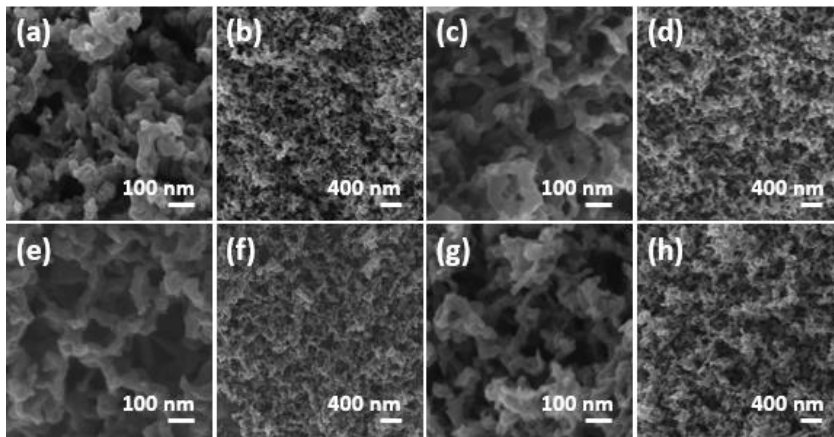


Figura 6.3. Imágenes de FESEM a dos ampliaciones para las muestras **6.1** (a y b), **6.2** (c y d), **6.3** (e y f) y **6.4** (g y h).

La presencia de NPs de Cu y Fe en la matriz de carbono gráfitico así como su tamaño de partícula promedio para las muestras de **6.1** a **6.4** pudo ser determinada por microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro (DF-TEM, de sus siglas en inglés) La Figura 6.4 muestra imágenes representativas tomadas para las muestras de **6.1** a **6.4**. Como puede verse en estas imágenes las muestras están constituidas por pequeñas NPs metálicas distribuidas uniformemente sobre las láminas de grafeno, dando lugar a un contraste brillante sobre el fondo oscuro de la imagen. No se observó la existencia de NPs de tamaño grande.

Aunque las NPs metálicas se encuentran dispersas por toda la matriz carbonosa, parece existir una localización preferente, particularmente para las NPs de mayor tamaño, sobre las crestas y arrugas de la matriz gráfitica flexible. El tamaño de partícula promedio y su distribución se estimó mediante la medida de un número estadísticamente suficiente de estas NPs. Los resultados se indican en la Tabla 6.1. Esta Tabla muestra que el diámetro medio

de las NPs para las muestras desde **6.1** a **6.4** es ligeramente mayor que 1 nm. Este diámetro tan pequeño para las NPs de Fe-Cu es realmente destacable considerando que la carga de metales en estas muestras es superior al 10 % en peso y que en algunos casos se encuentra próxima el 20 % en peso.

Estos valores de tamaño de partícula promedio estimados por TEM son inferiores a los que se determinan mediante las medidas de difracción de rayos X tal como se comprueba al comparar ambos valores en la Tabla 6.1. Para entender el origen de esta discrepancia entre los tamaños de partículas determinados por TEM y por DRX es conveniente recordar que la técnica de DRX detecta preferentemente las partículas de mayor cristalinidad y tamaño, mientras que la técnica TEM observa todas las NPs, incluso aquellas que contribuyen en una menor medida a la respuesta de DRX [19, 20].

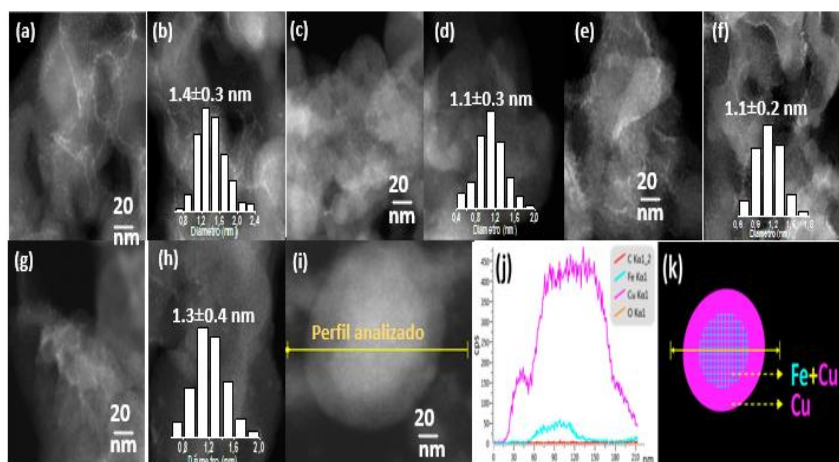


Figura 6.4 Imágenes de DF-TEM (-i) de las muestras **6.1-6.5** [(a, b) muestra **6.1**; (c, d) muestra **6.2**; (e, f) muestra **6.3**; (g, h) muestra **6.4**; (i) muestra **6.5**] (j) Distribución de elementos obtenidos por EDS a lo largo del perfil analizado (i); y (k) Ilustración esquemática de la estructura núcleo-corteza determinada a partir del análisis EDS. Recuadros insertados: Histogramas de la distribución del tamaño de partícula.

Como se ha comentado con anterioridad al describir la muestra **6.5** derivada del alginato y en contraste a las muestras de **6.1** a **6.4** derivadas del quitosano como precursor, el tamaño de partícula promedio de Fe y Cu en la muestra **6.5** fue considerablemente superior, en torno a 100 nm. Además, para esta muestra **6.5** se observó una estructura de núcleo-corteza para las NPs tal y como se puede observar en la Figura 6.4. Las imágenes de TEM de la muestra **6.5** que posee partículas de gran tamaño revela una distribución no homogénea del hierro y el cobre, estando Fe predominantemente localizado en el núcleo y el Cu en la corteza. El análisis por dispersión de energía (EDS de sus siglas en inglés) a lo largo de las partículas muestra una localización no homogénea para ambos metales. Estos análisis se muestran en la Figura 6.4. En este punto merece comentarse que esta estructura núcleo (Fe)-corteza (Cu) claramente observable en la muestra **6.5** debido a su mayor tamaño promedio de partícula sería compatible con que el Cu y Fe se encuentran en fases diferentes, tal como indica la difracción de rayos X, pero existiendo una fuerte interacción Fe-Cu, tal como indica la técnica de XPS. Además, esta interacción Fe-Cu es también necesaria para la interpretación de la reducción con temperatura programada por H₂ (H₂-TPR de sus siglas en inglés) así como los datos de actividad catalítica.

Puesto que la preparación de la muestra **6.5** se llevó a cabo de forma idéntica a las de las muestras de **6.1** a **6.4** parece razonable atribuir el tamaño de partícula tan grande para la muestra **6.5** a la ausencia de N como elemento dopante en la matriz de carbono grafitico derivada del alginato como precursor y que no contiene nitrógeno en su composición. Por consiguiente, el diámetro tan grande de las NPs de Fe-Cu en la muestra **6.5** derivada de la pirolisis de alginato debe ser atribuida a su alta carga en metales y a la ausencia de la influencia que la presencia de átomos de nitrógeno sobre la matriz carbonosa ejerce impidiendo e crecimiento de las NPs metálicas la establecer un interacción fuerte

con el metal. Existen precedentes en la bibliografía donde ya se ha observado la influencia beneficiosa que el dopaje de nitrógeno sobre el grafeno ejerce para conseguir NPs metálicas de tamaño pequeño [21].

Puesto que el tamaño de partícula es uno de los parámetros más importantes que determinan la actividad catalítica de las NPs metálicas, desapareciendo en muchos casos esta actividad catalítica cuando el tamaño promedio es superior a 10 nm, [22, 23] puede preverse fácilmente que la muestra **6.5** exhibirá una actividad catalítica muy baja para el reformado del metanol en fase acuosa como de hecho así fue observado. Conviene indicar que la estructura núcleo (Fe) corteza (Cu) de la muestra **6.5** no pudo ocurrir para las muestras de **6.1** a **6.4** puesto que en estos casos el tamaño de partícula es demasiado pequeño como para que pueda darse una estructuración espacial de los dos componentes metálicos.

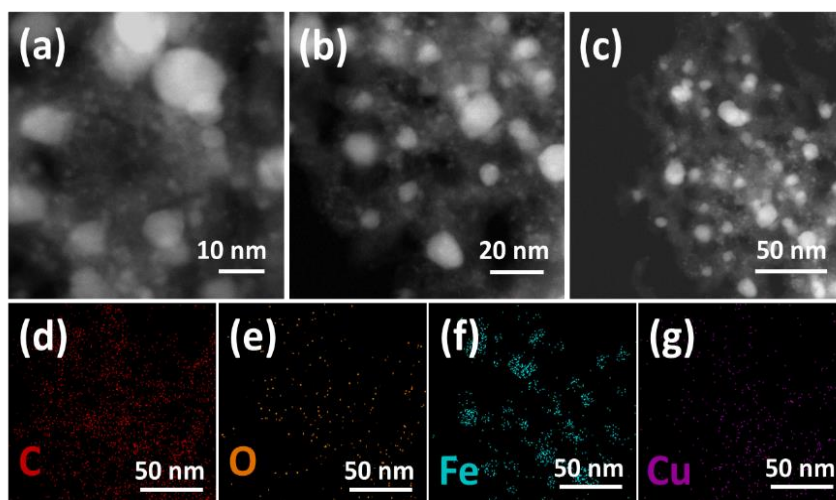


Figura 6.5. Imágenes de DF-TEM (a-c) y mapas de EDS (d-f) para la muestra **6.5**.

Con el fin de obtener una mayor información sobre la interacción Fe-Cu, se llevaron a cabo medidas de H₂-TPR para las muestras **6.1**, **6.2** y **6.3**. Se esperaba que la facilidad de reducción de las muestras con un solo metal, caso de la muestra **6.1** y **6.2** que sólo contienen Cu o Fe, respectivamente, deberían ser diferentes a las de las muestras donde los dos metales Cu y Fe se encuentran simultáneamente presentes en el material, como consecuencia de la interacción entre ambos metales. La Figura 6.6 muestra los perfiles determinados en las medidas de H₂-TPR para las muestras **6.1** a **6.4**. Como puede verse en esa Figura la muestra **6.1** contenido sólo Cu presenta un pico de reducción sobre 175 °C que puede ser atribuido a la reducción de Cu^{II} a Cu^I. Este pico va seguido de otro mayor en el que se produciría la reducción de todas las especies de Cu a Cu metálico (Cu⁰), cuyo máximo aparece en torno a 600 °C.

En comparación, la muestra **6.2** que contiene exclusivamente Fe presenta un único pico ancho de reducción por H₂ que aparece en torno a 450 °C y que puede ser atribuido a la reducción de las especies Fe^{III} presentes en la muestra a Fe^{II}.

Estos picos observados en las muestras **6.1** y **6.2** se encuentran también presentes en la muestra **6.3**, la cual además exhibe un nuevo pico de reducción por H₂ a una temperatura intermedia de 165 °C. Se propone que este nuevo pico de reducción por H₂ corresponde a la interacción Fe-Cu. Así este pico específico indicaría que bien los iones Cu²⁺ son menos fáciles de reducir ó que los iones Fe³⁺ tienen una mayor tendencia a sufrir la reducción por H₂. Esta interacción Fe-Cu está apoyada también por la diferencia en los perfiles de H₂-TPR de las muestras **6.3** y **6.4** con respecto a las muestras **6.1** (conteniendo sólo Cu) o **6.2** (conteniendo sólo Fe), debido a diferencias en la carga y la proporción entre Cu y Fe tal como indica en la Tabla 6.1. La diferencia en los perfiles de reducción en las muestras **6.3** y **6.4** serían de esta manera debidas a la diferentes proporciones Cu/Fe con un contenido mucho menor de Cu en el caso de la muestra **6.4** tal como indica la Tabla 6.1.

Interpretaciones análogas sobre diferencias en los perfiles H₂-TPR han sido propuestas con anterioridad en la bibliografía para demostrar la interacción del Cu con otros metales [24, 25].

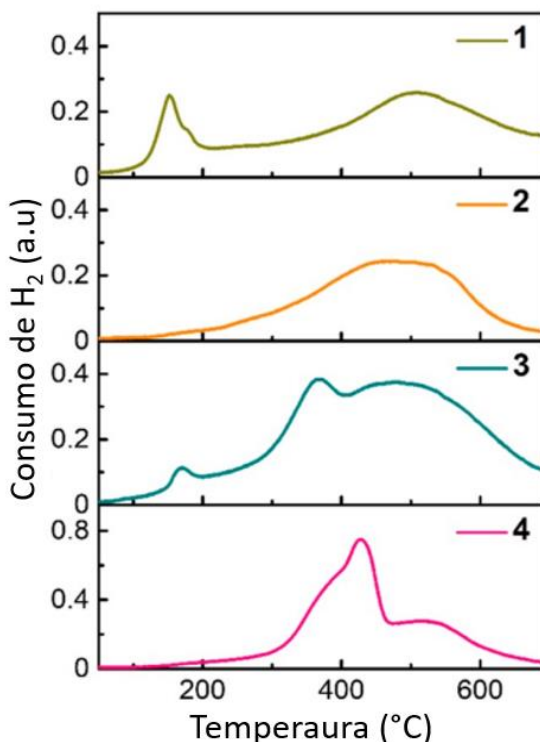


Figura 6.6 Perfiles de reducción térmica programada por hidrógeno (H₂-TPR) determinados para las muestras 6.1-6.4.

6.2.1 Actividad catalítica.

Las medidas catalíticas se llevaron a cabo en un autoclave de acero inoxidable mezclando CH₃OH con agua a una proporción a CH₃OH/H₂O de 1:1. Esta proporción corresponde a la estequiometría del reformado del metanol. Esta relación molar será relevante más tarde al comparar los resultados obtenidos en el

presente capítulo para las muestras **6.1-6.4** con los resultados de otros catalizadores descritos en la literatura.

Ensayos preliminares en ausencia de catalizador o usando como control carbón gráfico dopado con nitrógeno sin ningún metal mostraron una evolución de hidrógeno despreciable en el rango de temperatura entre 170 y 190 °C, La actividad catalítica del carbono gráfico dopado con nitrógeno para el reformado en fase acuosa del metanol ha sido descrita en la literatura, pero añadiendo cantidades significativamente mayores a las que se han usado en el estudio el presente Capítulo [26][28]. De esta manera, se atribuye los resultados obtenidos en el presente Capítulo a la actividad de los átomos de Cu/Fe como centros activos en las muestras **6.1-6.5**.

Así, en contraste con los resultados de los experimentos control, la presencia de muestras de catalizadores **6.1-6.4** origina la aparición de H₂ y CO₂, acompañados por cantidades menores de CH₄, tal como se determina mediante análisis de los gases provenientes del reactor. El análisis de la fase líquida y del catalizador tras la reacción mediante espectroscopía de RMN-¹H no detecta la presencia de metanol, formaldehído o ácido fórmico.

Es digno de hacer notar que la cantidad de CO₂ generada en la mayoría de los experimentos fue inferior a la esperable en base la estequiometría de la reacción de reformado tal como indica el Esquema 6.1. La formación de CO₂ en cantidades inferiores a las estequiométricas se puede justificar asumiendo una disolución parcial de CO₂ en la fase líquida, así como su absorción en el catalizador. Ello determinaría que el análisis de la fase gaseosa presentara un menor contenido en CO₂, tal y como ha sido observado previamente en la literatura [27, 28]. De esta manera la cantidad de CO₂ en la fase gas no permite cerrar el balance de materia respecto al carbono en la reacción. Sin embargo, tal como se acaba de indicar, no se detectó la presencia de compuestos

orgánicos en la fase líquida o en el catalizador cuando se analizan estas fases mediante espectroscopia RMN- ^1H .

Por otra parte, el metano aparece como un producto de reacción secundario puesto que sólo es observado en aquellos casos en los que la cantidad de H_2 y CO_2 generados es más alta. La formación de CH_4 ha sido también frecuentemente observada en la reacción de reformado del metanol en fase acuosa [29, 30]. Se propone que el CH_4 se forma a través de la reacción de metanación del CO_2 promovida por los catalizadores bimetálicos presentes en el medio. En el presente estudio, esta propuesta para justificar la formación de metano se encuentra apoyada de alguna manera por la actividad de aleaciones de Fe soportado sobre carbono grafitico para la reacción de metanación que fue descrita por nuestro grupo por anterioridad, aunque en esos estudios anteriores la reacción se llevaba a cabo en fase gas con flujo continuo y a temperaturas más altas bajo presión.

Es digno de resaltar la ausencia de cantidades detectables de CO que suele acompañar generalmente a la formación de H_2 en el reformado del metanol. El CO es un fuerte veneno de catalizadores de Pt y otros metales nobles, los cuales se emplean frecuentemente en muchas de las aplicaciones del H_2 como vector de energía. Particularmente la presencia de CO es altamente negativa en el empleo de H_2 en pilas de combustible [31, 32]. Por consiguiente, la ausencia de CO en el presente caso es muy favorable para el uso del H_2 como vector de energía.

La Figura 6.7 presenta la cantidad de H_2 formada para 6 h de reacción en función de la temperatura del sistema para la serie de catalizadores preparados en el presente Capítulo. La Tabla 6.5 proporciona datos complementarios sobre las cantidades de CO_2 y CH_4 formadas a tiempos finales de reacción en los experimentos mostrados en la Figura 6.7. Como puede verse en esta Figura, la formación de H_2 en el reformado acuoso de CH_3OH sigue el orden

6.3 > 6.4 > 6.2 > 6.1 > 6.5. para todos los valores de temperatura estudiados. Hay que hacer notar que el área superficial de estos materiales corresponde principalmente a la matriz de carbono grafítica la cual es la misma para las muestras **6.1** a **6.4**. En comparación el soporte de la muestra **6.5** es un carbono grafítico con defectos, pero sin contener nitrógeno como elemento dopante. Además, en esta muestra **6.5** las partículas son de un tamaño mucho mayor que el de las muestras **6.1** a **6.4** y presenta una configuración de núcleo (Fe) corteza (Cu).

Aunque con una actividad algo inferior que los materiales conteniendo Fe y Cu, la muestra **6.2** poseyendo exclusivamente Fe presenta una actividad notable y similar o incluso algo mejor que la de la muestra **6.1** que contiene solo Cu. Esta actividad de las NPs de Fe para promover el reformado de metanol en fase acuosa no había sido descrita con anterioridad.

Los resultados de las muestras que se presentan en la Figura 6.7 indican una mejor actividad para los materiales que contiene una combinación de Fe y Cu, existiendo una relación atómica Fe/Cu óptima para conseguir la mayor evolución de H₂. Para la muestra con mayor actividad catalítica que fue el material **6.3**, el valor de frecuencia por centro (TOF de sus siglas en inglés) fue de 317 h⁻¹, medido a conversión de metanol completa, dividiendo el número de moles iniciales de metanol por el tiempo final y por el número de moles de metales (Fe + Cu) en el catalizador. De esta manera, el cálculo del valor de TOF incluye todos los átomos metálicos como posibles centros activos en la reacción de reformado acuoso. Este valor de TOF es similar al descrito para un complejo de Ru altamente activo en fase homogénea. Sin embargo, este complejo de Ru requiere de la presencia de 1-hexanotiol para conseguir esta alta actividad [33]. Ello da una idea de la importancia de los catalizadores aquí desarrollados.

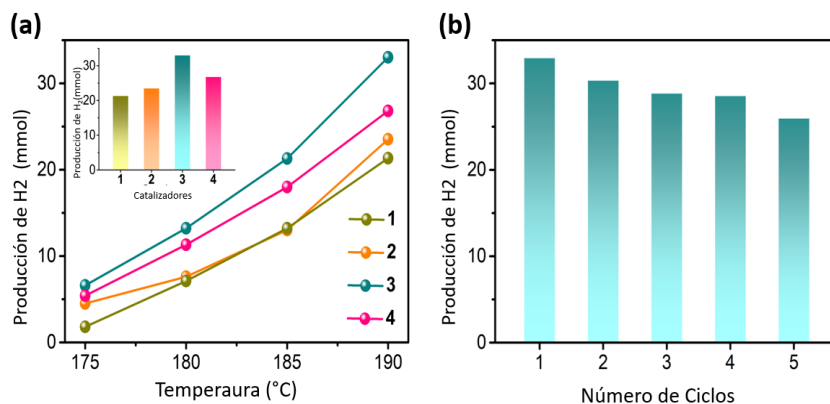


Figura 6.7. Valores de producción de H₂ medidos para las muestras **6.1-6.4** objeto de estudio en el presente Capítulo. (a) Evolución de H₂ a las 6 h de tiempo de reacción en función de la temperatura para las diferentes muestras. El recuadro insertado muestra la producción de H₂ para cada catalizador a la temperatura de 190 °C. (b) Producción de hidrógeno para la muestra **6.3** en 6 usos consecutivos. Condiciones de reacción: catalizador 10 mg, metanol 460 μ l (15 mmoles), H₂O 280 μ l (15 mmoles). El volumen del reactor es de 16 mL.

Tabla 6.5. Lista de muestras estudiadas y las cantidades de CO₂ y CH₄ formadas a las 6 h de reacción.

Muestra	CO ₂ (mmols)	CH ₄ (μ mols)
1	4.3	12
2	4.8	8.9
3	4.6	2.8
4	5.2	4.6

De acuerdo con la termodinámica favorable para el proceso de reformado, la cantidad de metanol medida en la mezcla de reacción para 6 h, fue indetectable a las 6 h cuando el experimento se lleva a cabo a 190 °C en presencia de catalizador **6.3** en condiciones de reacción para las cuales la conversión del metanol

fue completa. La Tabla 6.5 resume datos adicionales sobre conversión del metanol.

La estabilidad del catalizador y su desactivación fueron estudiadas llevando a cabo una serie de seis reacciones consecutivas con la misma muestra. Tras cada uso se añadieron cantidades adicionales de metanol y agua en el autoclave, antes de iniciar la siguiente reacción. En estos reusos se mantuvo el catalizador sólido en el interior del autoclave sin llevar a cabo ningún pretratamiento. Los resultados así obtenidos se muestran el recuadro insertado de la Figura 6.7. Como puede verse en esta Figura, la producción de final de H₂ a las 6 h permanece básicamente inalterada con valores de producción de 33 mmol de H₂ en el primer uso y un valor de 29 mmol de H₂ en el sexto uso.

La estabilidad del catalizador se confirmó adicionalmente caracterizando la muestra tras seis usos mediante difracción de rayos, análisis de XPS y microscopía TEM. No se observaron cambios en la difracción de rayos X (Figura 6.1) o XPS (Figura 6.8) para la muestra usada seis veces con respecto a los datos material fresco. Sin embargo, las imágenes por DF-TEM mostraron un pequeño aumento en el tamaño promedio de partícula que pasó de un valor inicial de 1.1 nm para la muestra fresca a un valor 1.3 nm tras seis usos consecutivos (Figura 6.9).

A fin de poner los datos catalíticos obtenidos para la muestra **6.3** en un contexto más amplio, se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica para determinar la actividad de otros catalizadores para la misma reacción. Los resultados se resumen en la Tabla 6.6. La figura de mérito en esta comparación son los valores de TOF y las condiciones de reacción. Tal como puede verse en la Tabla 6.6 la muestra **6.3** basada en Fe-Cu presenta una actividad similar, pero algo mejor que catalizadores de Pt o Ru descritos en la literatura.

La actividad del catalizador **6.3** es, por otra parte, significativamente mejor que la de catalizadores a base de Ni. Una ventaja importante de la muestra **6.3** es la de que, como se ha comentado con anterioridad, no se forman cantidades detectables de CO en los gases de reacción. Mientras que el CO es un producto altamente indeseado en el proceso de reformado, este gas ha sido frecuentemente observado para la gran mayoría de catalizadores, apareciendo en algunos casos en cantidades demasiado elevadas.

Un comentario final respecto a los datos de la bibliografía es que en la mayor parte de los catalizadores descritos se añade un exceso de metanol respecto a la cantidad de agua, a fin de conseguir valores de TOF altos. Una tendencia general en la bibliografía es que los valores de TOF aumentan con el exceso de metanol. Por ello, relaciones molares $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ de 10 no son infrecuentes en la bibliografía. En este sentido conviene recordar que en el presente caso la relación $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ se mantiene en la relación estequiométrica de 1, que asegura que no hay un exceso de CH_3OH en la mezcla que es el componente de mucho mayor coste.

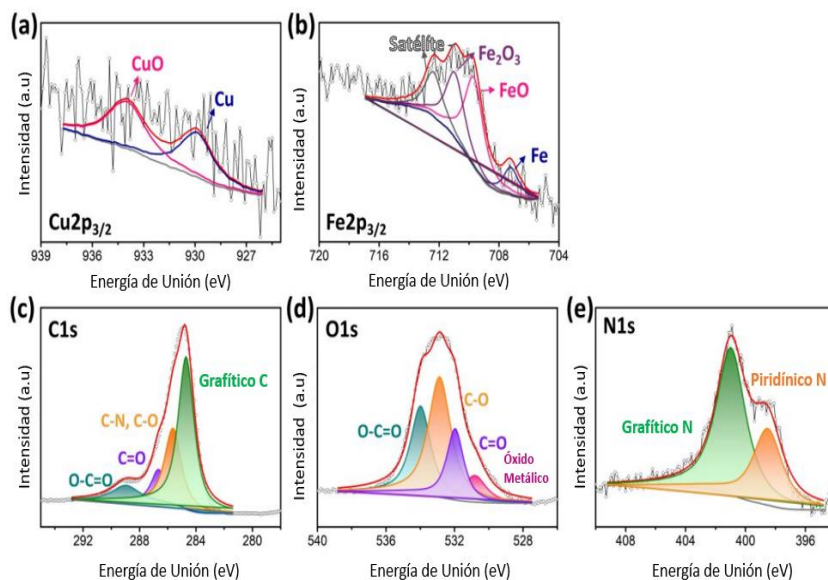


Figura 6.8. Espectros de XPS de alta resolución de Cu 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2}, C1s, O1s y N1s para la muestra 6.3 que ha sido usada cinco veces (a-e).

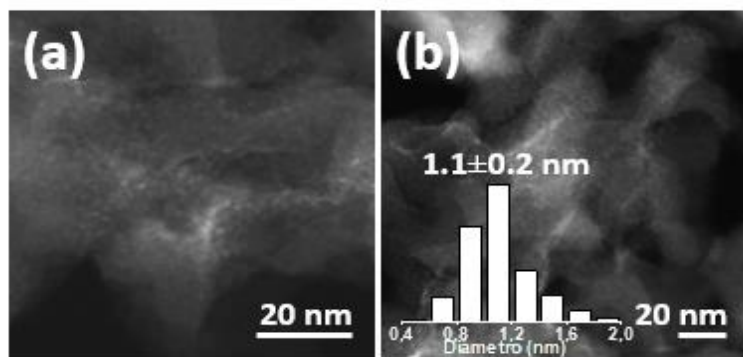


Figura 6.9. Imágenes de DF-TEM de la muestra 6.3 ha sido usada cinco veces. Recuadro insertado: Histograma de distribución estadística del tamaño de partícula.

Tabla 6.6. Datos comparativos de la actividad catalítica de catalizadores descritos en la literatura con la eficiencia de la muestra **6.3** para la reacción de reformado del metanol en fase acuosa.

REFERENCIA	CATALIZADOR	PRODUCCIÓN DE H ₂	CONDICIONES
PRESENTE CAPÍTULO	Cu-Fe/(N)G	TOF H ₂ (h ⁻¹) 317; TOF H ₂ (min ⁻¹) 5.24; Conversión de CH ₃ OH 99 %; Selectividad a H ₂ 98 %	CH ₃ OH/H ₂ O ratio 1:1; Temperatura 190 °C No formación de CO Catalizador Heterogéneo Estabilidad catalizador en 5 reúsos. 1-10 % peso CH ₃ OH; Temperatura 225 °C
1	Pt/Al ₂ O ₃	TOF H ₂ (min ⁻¹) 3; CO/Pt ratio 0.63	Formación de CO Catalizador con metales nobles Sin test de reusabilidad CH ₃ OH / H ₂ O ratio = 9:1; KOH 8 M Temperatura 72 °C Bajas cantidades de CO y CH ₄
2	Complejos de Ru	TOF H ₂ (h ⁻¹) 201	Catalizadores con metales semi-nobles; Catálisis homogénea Catalizador estable durante tres semanas.
3	NiCe/Al ₂ O ₃	TOF H ₂ (min ⁻¹) 0.025	5 % peso de metanol; Temperatura 260 °C Sin CO observable Catalizador sin metales nobles Sin test de reusabilidad.
4	Ni modificado sobre soportes de Ce, Zr y La	Conversión de CH ₃ OH 21-58 %; Selectividad a H ₂ 75 %; Selectividad a CO 3-8 %	5% peso de metanol; Temperatura 230 °C Con CO observable; Catalizador sin metales nobles; Sin test de reusabilidad.
5	Pt/NiAl ₂ O ₄	TOF H ₂ (min ⁻¹) 2 TOF CO (min ⁻¹) 2.5	10 % peso de metanol; Temperatura 210 °C Con CO observable; Catalizador con metales nobles; Hasta 600 h de uso continuo.
6	Ni/CeO ₂ /X-ZrO ₂	Conversión de CH ₃ OH 40-75 %; Selectividad a H ₂ 72-75 %; Selectividad a CO 0.2-4.6 %	5% peso de metanol; Temperatura 230 °C Con CO observable; Catalizador sin metales nobles; Sin test de reusabilidad.
7	Complejos de Ru con Acridina	TOF H ₂ (h ⁻¹) < 10; Pequeñas cantidades de CO	CH ₃ OH / H ₂ O ratio 1:1; Temperatura 150 °C. Hexanetil (1 equivalente). Formación del 0.002 % en peso de CO Catalizador Homogéneo Catalizador con metales semi nobles Estabilidad catalizador después de tres semanas.

6.3 Conclusiones

El presente Capítulo ha mostrado que, de manera inesperada en vista de las composiciones descritas hasta ahora, el Fe que es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre puede exhibir una actividad catalítica notable en la reacción de reformado del metanol en fase acuosa.

Esta actividad del Fe incluso aumenta cuando se combina con Cu. Aunque los datos de difracción de rayos X indican que las NPs metálicas no corresponden a aleaciones verdaderas de los dos metales presentes, los cuales se encuentran en fases separadas, los datos de XPS y H₂-TPR indican una transferencia de carga entre ambos metales que conduce a una interacción fuerte entre ellos.

El pequeño tamaño de partícula, alrededor de 1 nm a pesar de la carga elevada en metales, indica que estas NPs de Fe-Cu soportadas sobre una matriz de carbono grafitico dopada con N exhiben una elevada actividad catalítica para la reacción de reformado del metanol en fase acuosa con cantidades estequiométricas de H₂O.

El reformado completo con desaparición de CH₃OH se puede llevar a cabo a 190 °C, alcanzándose valores de TOF de 317 h⁻¹, sin formación de CO y exhibiendo una notable estabilidad tras los reúsos. Estos materiales comparan favorablemente con otros basados en Pt Pd o Ru previamente descritos en la literatura en condiciones de reacción similares.

Por consiguiente, el presente capítulo describe la excelente actividad catalítica que es posible conseguir para NPs metálicas soportadas sobre un matriz de carbono grafitico dopada con nitrógeno preparada a partir de pirólisis de hecho de la biomasa como es el quitosano.

6.4 Referencias.

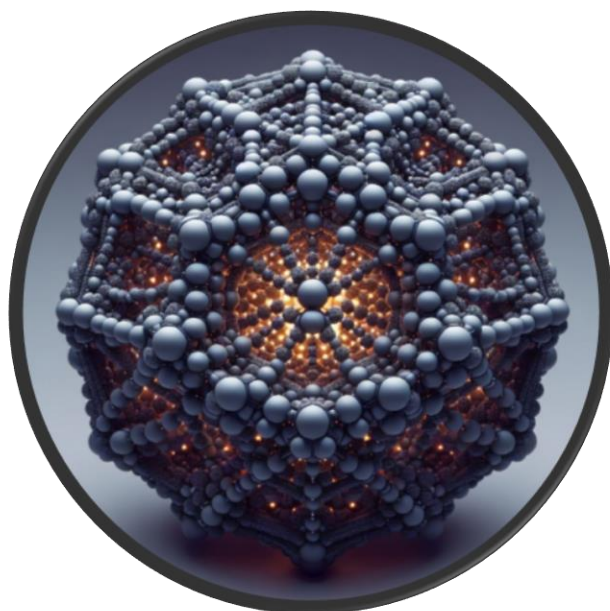
- [1] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renewable and sustainable energy reviews*, 120 (2020) 109620.
- [2] A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91 (2004) 157-172.
- [3] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2767-2773.
- [4] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy, *Accounts of chemical research*, 50 (2017) 74-85.
- [5] H. Wang, T. He, Y. Du, W. Wang, Y. Shen, S. Li, X. Zhou, F. Yang, Evolution of single nanobubbles through multi-state dynamics, *Chinese Chemical Letters*, 31 (2020) 2442-2446.
- [6] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide, *Nature*, 495 (2013) 85-89.
- [7] C.-Z. Yao, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, G.-S. Wu, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 297 (2006) 151-158.
- [8] P.V. Kamat, Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 520-527.
- [9] R. Wang, X. Wang, X. Li, L. Pei, X. Gu, Z. Zheng, Facile one-step synthesis of porous graphene-like g-C₃N₄ rich in nitrogen vacancies for enhanced H₂ production from photocatalytic aqueous-phase reforming of methanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 197-208.
- [10] A.M. Ranjekar, G.D. Yadav, Steam reforming of methanol for hydrogen production: A critical analysis of catalysis, processes, and scope, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 89-113.
- [11] A. Primo, A. Forneli, A. Corma, H. García, From biomass wastes to highly efficient CO₂ adsorbents: graphitisation of chitosan and alginate biopolymers, *ChemSusChem*, 5 (2012) 2207-2214.
- [12] R. Valentin, K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, Supercritical CO₂ dried chitosan: An efficient intrinsic heterogeneous catalyst in fine chemistry, *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 1690-1692.
- [13] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan, *Carbon*, 68 (2014) 777-783.

- [14] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts, *Green chemistry*, 13 (2011) 520-540.
- [15] J. He, A. Anouar, A. Primo, H. García, Quality improvement of few-layers defective graphene from biomass and application for H₂ generation, *Nanomaterials*, 9 (2019) 895.
- [16] L. Peng, B. Jurca, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. García, Co-Fe clusters supported on N-doped graphitic carbon as highly selective catalysts for reverse water gas shift reaction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 9264-9272.
- [17] B. Jurca, L. Peng, A. Primo, A. Gordillo, V.I. Parvulescu, H. Garcia, Co-Fe nanoparticles wrapped on N-doped graphitic carbons as highly selective CO₂ methanation catalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 36976-36981.
- [18] A. Primo, F. Quignard, Chitosan as efficient porous support for dispersion of highly active gold nanoparticles: design of hybrid catalyst for carbon-carbon bond formation, *Chemical communications*, 46 (2010) 5593-5595.
- [19] F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, H.R. Corti, Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods, *international journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 8193-8203.
- [20] B. Akbari, M.P. Tavandashi, M. Zandrahimi, Particle size characterization of nanoparticles—a practical approach, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 8 (2011) 48-56.
- [21] R. Shi, J. Zhao, S. Liu, W. Sun, H. Li, P. Hao, Z. Li, J. Ren, Nitrogen-doped graphene supported copper catalysts for methanol oxidative carbonylation: Enhancement of catalytic activity and stability by nitrogen species, *Carbon*, 130 (2018) 185-195.
- [22] B. Cojocaru, Ș. Neațu, E. Sacaliuc-Pârvulescu, F. Lévy, V.I. Pârvulescu, H. Garcia, Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/TiO₂ catalysts prepared by dc-magnetron sputtering, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011) 140-149.
- [23] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 385-393.
- [24] S. Robertson, B. McNicol, J. De Baas, S. Kloet, J. Jenkins, Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction, *Journal of Catalysis*, 37 (1975) 424-431.
- [25] H. Yen, Y. Seo, S. Kaliaguine, F. Kleitz, Role of metal-support interactions, particle size, and metal-metal synergy in CuNi nanocatalysts for H₂ generation, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 5505-5511.

- [26] I. Esteve-Adell, B. Crapart, A. Primo, P. Serp, H. García, Aqueous phase reforming of glycerol using doped graphenes as metal-free catalysts, *Green Chemistry*, 19 (2017) 3061-3068.
- [27] R.L. Manfro, A.F. Da Costa, N.F. Ribeiro, M.M. Souza, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 330-335.
- [28] J. Xie, D. Su, X. Yin, C. Wu, J. Zhu, Thermodynamic analysis of aqueous phase reforming of three model compounds in bio-oil for hydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 15561-15572.
- [29] I. Coronado, M. Stekrova, L. García Moreno, M. Reinikainen, P. Simell, R. Karinen, J. Lehtonen, Aqueous-phase reforming of methanol over nickel-based catalysts for hydrogen production, *Biomass and Bioenergy*, 106 (2017) 29-37.
- [30] M. Stekrova, A. Rinta-Paavola, R. Karinen, Hydrogen production via aqueous-phase reforming of methanol over nickel modified Ce, Zr and La oxide supports, *Catalysis Today*, 304 (2018) 143-152.
- [31] S.H. Oh, R.M. Sinkevitch, Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation, *Journal of Catalysis*, 142 (1993) 254-262.
- [32] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 345-354.
- [33] J. Luo, S. Kar, M. Rauch, M. Montag, Y. Ben-David, D. Milstein, Efficient Base-Free Aqueous Reforming of Methanol Homogeneously Catalyzed by Ruthenium Exhibiting a Remarkable Acceleration by Added Catalytic Thiol, *Journal of the American Chemical Society*, 143 (2021) 17284-17291.

CAPITULO 7

Liberación Fotocatalítica De Hidrógeno a Partir de Ácido Fórmico Utilizando Materiales Reticulares Metal-Orgánico Contiendo Oxo Agregados de Ti como Centros Activos.



7.1 Introducción

Como se ha venido comentado desde el Capítulo de introducción se prevé que el hidrógeno juegue un papel clave como vector de energía con huella cero de emisiones de CO₂ [1]. Sin embargo, la implantación de la tecnología del hidrógeno está dificultada por varios cuellos de botella relacionados con la generación de hidrógeno a partir del agua usando energías renovables, seguras y limpias, así como por el almacenamiento adecuado de hidrógeno y su consumo de forma no contaminante.

En el contexto del uso del hidrógeno en transporte, uno de los principales problemas es la baja densidad volumétrica de energía del hidrógeno comprimido [2]. Una estrategia para superar este problema consiste en el uso de compuesto orgánicos líquidos transportadores de hidrógeno (LOHC de sus siglas en inglés), los cuales deben liberar hidrógeno en el vehículo, bajo demanda del conductor [3, 4]. Entre los requisitos que debe cumplir un compuesto LOHC ideal, uno de los más importantes es su fácil síntesis, la liberación de hidrógeno de forma conveniente, baja toxicidad, solubilidad en agua y poseer el mayor porcentaje posible de almacenamiento de hidrógeno por peso.

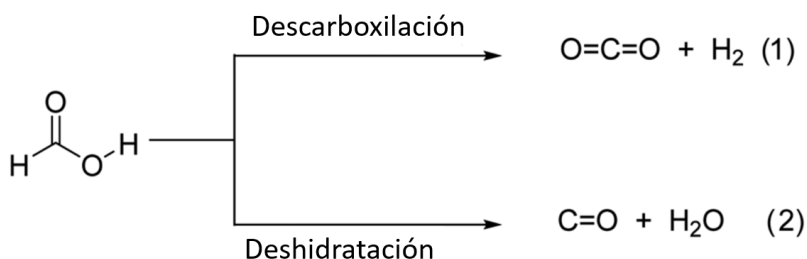
Entre los compuesto LOHC más ampliamente investigados se encuentra el ácido fórmico (HCOOH, FA), debido a su contenido en hidrógeno 4.4 % en peso, [5] su estabilidad, su alto punto de ebullición y su baja toxicidad, además de por su disponibilidad a partir de la biomasa, así como por hidrogenación de CO₂. De esta forma, la pareja HCOOH/CO₂ se puede considerar como un sistema de almacenamiento de hidrógeno amigable para el medio ambiente, particularmente si el CO₂ se captura del aire. De hecho, la deshidrogenación y rehidrogenación del CO₂ puede ser considerada como un proceso neutro desde el punto de vista de su huella de carbono [5, 6].

La descomposición catalítica de FA a temperatura ambiente ha sido descrita usando metales nobles [6-10], lo cual determina que le proceso tenga un baja aplicabilidad. Otros metales de transición pueden igualmente promover la liberación de hidrógeno a partir de FA [11-15], pero requieren calor para su activación, tienen lugar a velocidades más bajas y son mucho menos eficientes. Además, debido a la conocida tendencia de los metales a sufrir corrosión en medio ácido, así como la habilidad de FA para formar complejos solubles con metales, los fenómenos de corrosión del catalizador y el lixiviado el metal con algunas de las limitaciones generalmente encontradas en este proceso [16].

A fin de evitar los problemas de corrosión y lixiviado las medidas de liberación de hidrógeno han sido frecuentemente descritas para formiatos, en lugar de ácido fórmico [17]. Sin embargo, el empleo de formiato hace de nuevo el procedo de liberación de hidrógeno menos atractivo al no usar directamente FA, sino un derivado conteniendo iones metálicos alcalinos indeseados u otro tipo de catión de compensación de carga tal como NH_4^+ . La formación de formiatos requiere la neutralización previa del FA con bases [18].

Otro problema común en la descomposición de FA es el alto porcentaje de CO que se forma simultáneamente con la deshidrogenación. Las ecuaciones 7.1 y 7.2 resumen el proceso y la termodinámica de la deshidrogenación del FA [19]. Parece que la formación de intermedios donde el FA está absorbido sobre la superficie del catalizador como especie monodentada frente a la adsorción más favorable de la bidentada es la responsable del proceso indeseado de deshidratación [6]. Como se ha venido indicando en Capítulos anteriores, la presencia de CO incluso en pequeñas proporciones es altamente desfavorable para el uso del H_2 generado en pilas de combustible, puesto que producen la desactivación de catalizador [20]. Por consiguiente, es necesario un diseño apropiado de los centro activos a fin de conseguir la

deshidrogenación del FA con una altísima selectividad durante la liberación de H₂.



Ecuaciones 7.1 y 7.2. Procesos de descarboxilación y deshidrogenación del ácido fórmico.

Una alternativa a la catálisis térmica convencional que ha sido mucho menos explorada consiste en la descomposición fotocatalítica de FA. La fotocatalisis puede igualmente promover la descarboxilación de FA [21]. En un mecanismo de reacción general, los huecos generados fotoquímicamente abstraen un electrón del FA o formiato dando lugar al radical HCOO·, el cual descompone espontáneamente para dar una molécula de CO₂ y un átomo de hidrogeno [21]. Los electrones generados fotoquímicamente se consumen reduciendo el H⁺ para dar lugar otro átomo de hidrógeno.

Los fotocatalizadores típicos descritos en la descomposición de FA son materiales de TiO₂ en varias fases cristalinas con diferentes estructuras y morfología, a veces conteniendo agentes dopantes [22-25]. Sin embargo, incluso cuando se usa TiO₂ como catalizador se emplean generalmente metales nobles tales como el Pt [26, 27], Au [23, 25] y Pd [28] como cocatalizadores, a fin de aumentar la separación de cargas y favorecer las reacciones químicas que conducen a la evolución de hidrógeno.

Aunque mucho menos estudiados, otros fotocatalizadores diferentes del TiO₂ bien como único componente o en forma de

heterounión han sido también empleados en la descomposición fotocatalítica de FA [29]. La lista incluye materiales tóxicos tales como el CdS [30] o fosfuros metálicos cuya preparación requiere el uso de fosfina altamente tóxica y peligrosa [31], o bien en BiVO₄, [32], el óxido de grafeno reducido [33-35] y nitruros de carbono en varias formas [36]. También en estos casos la mayoría de estos catalizadores contienen metales nobles a fin de aumentar su actividad catalítica.

Los materiales reticulares metal-orgánico (MOF de sus siglas en inglés) se han convertido en materiales de gran interés en catálisis en general y en fotocátalisis en particular. Ello es debido al amplio rango de composiciones químicas y al gran número de estructuras que pueden presentar estos materiales híbridos (orgánico/inorgánico) que poseen una alta área superficial y gran cristalinidad [37]. Gran número de las propiedades de los MOFs pueden ser controladas y ajustarse para conseguir una elevada actividad catalítica. Los MOFs han sido también empleados como materiales porosos donde incorporar componentes fotocatalíticamente activos tales como CdS, nanopartículas plasmónicas de Au@Pd o/y In₂S₃/Co que han sido empleados para la descomposición fotocatalítica de FA [38-41]. También en reacciones fotocatalíticas se ha observado en algunos casos la evolución de proporciones significativas de CO, [40, 41] cuya presencia es manifiestamente negativa para la operación de pilas de combustible de hidrógeno. En estos ejemplos, los MOFs actúan como soportes porosos poseyendo una actividad fotocatalítica intrínseca despreciable. Sin embargo, hasta la fecha no se ha descrito aún el uso de MOFs como fotocatalizadores que por ellos mismos sean capaces de descomponer el FA, liberando hidrógeno, en ausencia de algún componente fotoactivo.

La síntesis de nuevos MOFs es un área muy activa de investigación en la actualidad [42, 43]. A modo de ejemplo de las varias estrategias sintéticas que permiten los MOFs, existe una

tendencia actual en la síntesis de MOFs en la cual además de los componentes orgánicos que constituyen la estructura del material (ligandos orgánicos rígidos multipodales) para mantener conectadas las unidades inorgánicas (IBUs de sus siglas en ingles), se añaden otros aditivos orgánicos denominados moduladores [42]. Estos agentes moduladores compiten durante la síntesis del MOFs con los ligandos estructurales por la coordinación con los iones metálicos de los IBUs, lo que permite un mejor control sobre la nucleación y crecimiento del MOF y, por consiguiente, sobre la cristalinidad de las muestras de MOF que resultan. Más allá de su impacto en el proceso de cristalización, estos agentes moduladores inducen la formación de defectos estructurales los cuales pueden ser beneficiosos para aumentar la actividad del MOF en ciertas aplicaciones, particularmente en catálisis y fotocátalisis al promover centros metálicos activos accesibles y centros de atrapamiento de cargas, respectivamente [44, 45].

Entre los principales agentes moduladores descritos, los ácidos carboxílicos monopodales y particularmente, FA se encuentran entre los más preferidos [46, 47]. Dependiendo de la estructura del MOF de la naturaleza de las unidades estructurales y de las condiciones de síntesis, los agentes moduladores pueden bien: (i) reemplazar el ligando estructural dando lugar a estructuras con defectos, ó ii) ocupar posiciones libres de coordinación no afectando a los ligandos estructurales. En ambos casos los agentes moduladores pueden jugar un papel en la creación de centros activos accesibles. En vista de ello, se pensó que FA como agente modulador debería ser un agente adecuado para “imprimir” en la estructura del MOF resultante centro activos para descomposición fotocatalítica eficiente de FA en MOFs que presenten fotorespuesta.

En este contexto, los MOF de titanio son una subclase de materiales particularmente atractiva debido a su relevancia en fotocátalisis puesto que sus IBUs consisten en oxo agregados de

iones Ti que se caracterizan por su respuesta foto-físicas y su actividad redox [48]. Mientras que los metales de transición con orbitales d incompletos sufren en general una relajación electrónica de sus estados $d \leftarrow d$ excitados muy rápida, los metales de transición con configuración d^0 o d^{10} tales como Ti^{4+} o Zn^{2+} , no sufren este proceso indeseado de desactivación. Este tipo de iones son, por tanto, fotocatalíticamente más eficientes [48]. La hipótesis del presente Capítulo es que uno de estos MOFs de titanio, en concreto MIP-177-LT [49], cuya preparación emplea FA como disolvente en la síntesis solvotérmica debería ser particularmente eficiente para la descomposición de FA, debido al efecto plantilla generado por el FA durante la síntesis [49].

El material MIP 177-LT posee una estructura microporosa 3D. Se trata de un material altamente estable, de fórmula $Ti_{12}O_{15}(mdip)_3$ (formiato)₆ (mdip corresponde a metilen-diisofalato). La estructura de MIP-177-LT está constituida por oxo agregados de Ti_{12} como IBUs, donde los iones Ti^{IV} están conectados por puentes μ_3-O uniones con grupos carboxilato de diferentes ligandos mdip y grupos formiato tal como indica la Figura 7.1 [49]. Como se muestra en esta Figura, existen dos tipos diferentes de grupos formiato. La mitad de ellos (dibujados en color verde) unen dos iones Ti adyacentes en posición ecuatorial en cada oxo agregado $Ti_{12}O_{15}$ y son accesibles a través de los canales que discurren a lo largo del *eje c*. La segunda mitad de grupos formiato (dibujada en amarillo) se encuentra uniendo dos unidades $Ti_{12}O_{15}$ adyacentes y no se hayan expuestos a los microporos.

El MOF MIP-177-LT presenta una estabilidad química destacable, entre las mejores descritas hasta ahora para los MOFs. Esta estabilidad incluye la posibilidad de ser tratado con ácidos fuertes, tales como HCl concentrado, H_2SO_4 , HNO_3 , agua regia e incluso 6M de H_3PO_4 , sin descomponer. Además este material presenta interés por su alta conductividad protónica [50] o para liberar óxido nítrico en condiciones fisiológicas simuladas [51].

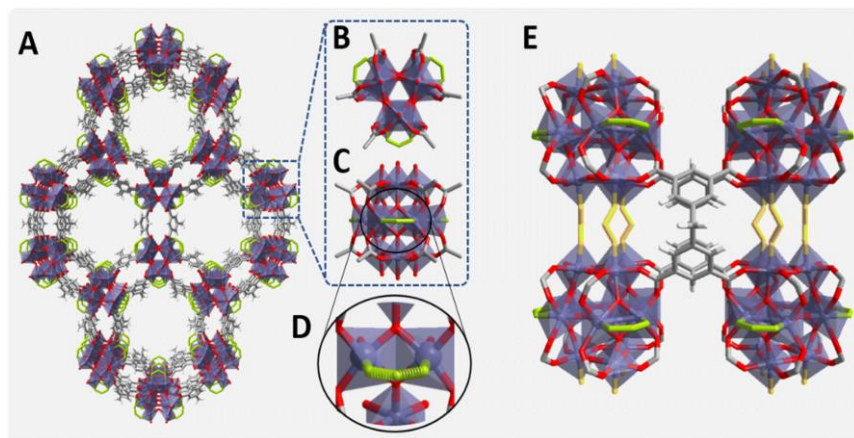


Figura 7.1 (A) Estructura cristalina del MIP177-LT. (B y C) Agregado de $Ti_{12}O_{15}$ que forma parte del IBUs del MIP-177 mostrando los grupos formiato en posición ecuatorial en verde. Se presentan vistas superiores y laterales de estos agregados. (D) Vista de los centros ecuatoriales con impresión para formiato. Estructura de los grupos formiato puente entre dos agregados $Ti_{12}O_{15}$ adyacentes alineados a lo largo del eje *c*, habiendo resaltado los grupos formiato en amarillo.

Considerando la notable actividad fotocatalítica de los MOFs de titanio y la alta estabilidad química del MIP-177-LT frente ácidos fuertes, preparándose este material en FA a temperatura de reflujo, pensamos en que este MOF debería presentar propiedades interesantes como fotocatalizador con estructura de formiato impresa en su estructura. De esta manera podría promover la liberación fotocatalítica de hidrógeno a partir de FA de una forma altamente eficiente. La impresión de formiato debería hacer posible el reconocimiento de FA por los centros activos, acoplado perfectamente en su estructura. Como se describirá más adelante en el presente Capítulo, en ausencia de metales nobles y conteniendo exclusivamente Ti como único metal, el MOF MIP-177-LT resulta ser un fotocatalizador muy eficiente y estable en la liberación de hidrógeno a partir de disoluciones acuosas de FA. La

actividad del MIP-177-LT compara favorablemente con otros MOFs de Ti y Zr y con el fotocatalizador TiO_2 como referencia.

7.2 Resultados y discusión.

El concepto del estudio llevado a cabo en el presente Capítulo se resume en la Figura 7.2 en la que los aspectos importantes, tales como la impresión molecular de formiato, la estabilidad química frente a ácidos fuertemente corrosivos, la presencia de oxo agregados de Ti y otras características estructurales presentes en MIP-177-LT han sido destacadas.

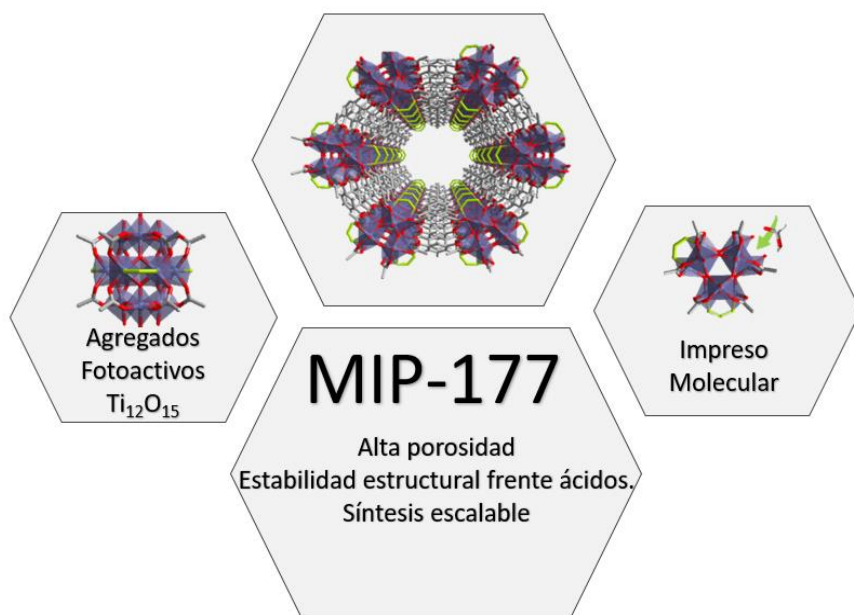


Figura 7.2. Características del MIP-177 que hacen de este material muy adecuado para la liberación fotocatalítica de H_2 a partir de FA.

La síntesis de las muestras de MIP-177-LT se llevó a cabo tal como se encuentra descrita en la literatura [49] a partir de $\text{Ti}(\text{PrO})_4$

como precursor molecular de Ti^{IV} y di(isoftalil)metano (H_4mdip) como ligando, empleando FA como disolvente. La síntesis se llevó a cabo durante 48 h a temperatura de reflujo. La síntesis de MIP-177-LT es altamente reproducible y puede llevarse a cabo a escala de 100 g.

Las muestras usadas en el presente Capítulo exhibieron el modelo de difracción de rayos X esperado y una composición química y propiedades espectroscópicas coincidentes con las descritas en la literatura [49]. La Figura 7.3 muestra los modelos de difracción de rayos X de la muestra MIP-177-LT preparada en este Capítulo.

Además de la muestra MIP-177-LT se prepara otra muestra donde MIP-177-LT se sometió a tratamiento con HCl a fin de reemplazar en lo posible los grupos formiato coordinados a los átomos de Ti (muestra MIP-177-AT). El área superficial BET del material tras el tratamiento de HCl disminuyó ligeramente desde el valor de $640 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para la muestra MIP-177-LT original a $560 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para la muestra MIP-177-AT.

Estos dos MOFs mostraron alguna diferencia en sus propiedades ópticas observándose un desplazamiento hacia el azul en la longitud de onda de absorción para el espectro UV-VIS por reflectancia difusa de MIP-177-AT en comparación con la muestra MIP-177-LT (figura 7.4). Este desplazamiento hacia el azul es probablemente debido a la eliminación de impurezas de TiO_2 que pueden estar presente en los poros del material. La caracterización adicional incluyendo difracción de rayos X, medidas de adsorción/desorción isoterma de N_2 y CO_2 y las imágenes de SEM para MIP-177-LT y MIP-177-AT que se usaron en el presente Capítulo, así como los datos de XPS se muestran también en la Figura 7.4.

A fin de proporcionar una referencia válida para la actividad fotocatalítica de los materiales MIP-177, el estudio del presente

Capítulo también incluye los MOFs MIL-125 (Ti) y UiO66 (Zr), así como la muestra comercial de TiO₂ P25 de referencia.

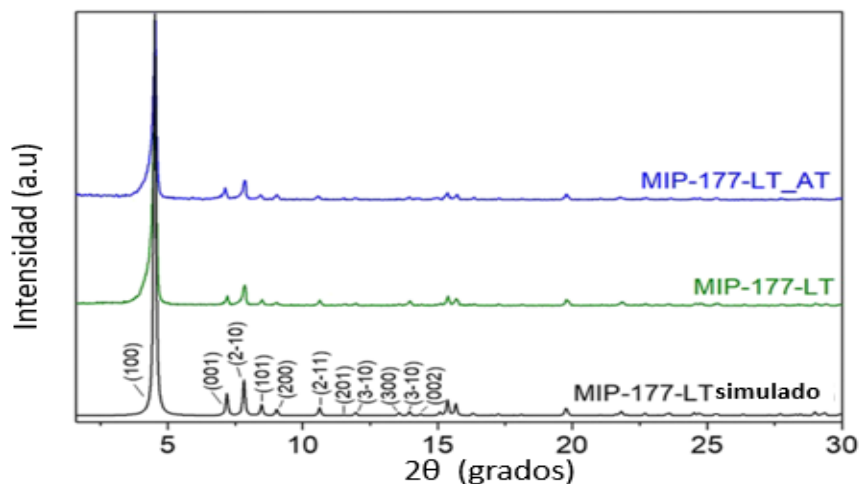


Figura 7.3. Modelos de difracción de rayos X para las muestras de MIP177-LT sin tratar y tras tratamiento con HCl (MIP-177-AT). La Figura muestra también el modelo simulado para la estructura cristalina ideal de MIP-177-LT. La figura indica las índices de Miller para las diez primeras difracciones del material.

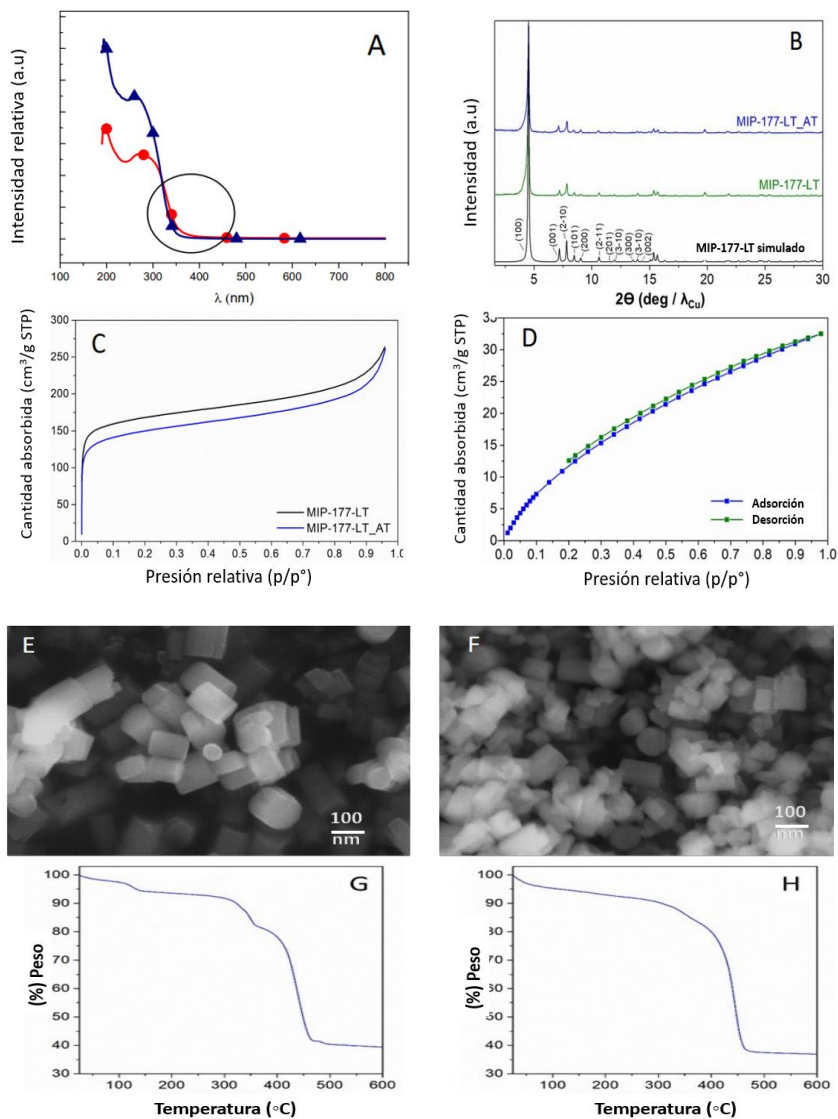


Figura 7.4. (A) Espectro de reflectancia difusa UV-Vis (presentado como función Kubelka-Munk de la reflectancia $1/R$), MIP-177-LT (rojo) y MIP-177-AT (azul). Los círculos resaltan las diferencias de absorción debido a la presencia de impurezas de TiO_2 . (B) Patrones de XRD de MIP-177-LT (verde) y MIP-177-AT (azul) en comparación con el difractograma del MIP-177-LT simulado. (C) Isotherma de la adsorción a 77 K de N_2 del MIP-177-LT (negro) y MIP-177-AT (azul) correspondiente a una área específica de 641 y 560 m^2/g^{-1} , respectivamente. (D) Isotherma de adsorción/desorción de CO_2 a 298 K en MIP-177-LT. (E) y (F): Imágenes de SEM de MIP-177-LT (E) y MIP-177-AT (F). G y H: Análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera de oxígeno (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ de rampa de temperatura) de las muestras MIP-177-LT (G) y MIP-177-AT (H).

7.2.1 Estabilidad fotocatalítica.

Antes de proceder a la evaluación de la liberación de hidrógeno fotocatalítica a partir de FA se llevaron a cabo experimentos de control irradiando muestras de MIP-177-LT y MIP-177-AT. Estos experimentos iniciales sirvieron para determinar la estabilidad de las muestras MIP-177-LT y MIP-177-AT. Las irradiaciones se extendieron por un periodo de 24 h en forma de polvo seco y expuesto a la luz de diferentes longitudes de onda. Los resultados se resumen en la Tabla 7.1. Estudios previos descritos en la literatura han demostrado que los MOFs conteniendo grupos carboxilato pueden sufrir una fotodescarboxilación parcial por irradiación con luz UV en un grado de hasta 33 % de los grupos carboxilato totales presentes en el material durante irradiaciones prolongadas con luz UV-Vis [52].

Tabla 7.1 Evolución de gases por irradiación de 10 mg con distintas longitudes de onda utilizando una lámpara de Xe de 300 W de MIP-177-LT y MIP-177-AT como polvo seco.

MIP-177-LT

(TODO EL RANGO)

	TIEMPO	H ₂ (μMOLES)	CO ₂ (μMOLES)
(400 nm)	1	-	2.47
	2	-	3.5
	24	0.021	8.06

	TIEMPO	H ₂ (μMOLES)	CO ₂ (μMOLES)
(360 nm)	0	-	0
	1	-	0
	2	-	0
	4	-	1.22
	24	-	1.42

	TIEMPO	H ₂ (μMOLES)	CO ₂ (μMOLES)
	0	-	0
	1	-	0
	2	-	1.35
	4	-	1.38
	24	-	2.28

MIP-177-AT

(TODO EL RANGO)

TIEMPO	H ₂ (μMOLES)	CO ₂ (μMOLES)	CH ₄ (μMOLES)
1	-	1.49	0.085
2	0.051	1.80	0.37
24	0.087	2	0.43

(400 nm)

TIEMPO	H ₂ (μMOLES)	CO ₂ (μMOLES)	CH ₄ (μMOLES)
0	-	0	0
1	-	-	-
2	-	-	-
4	-	-	-
24	-	1.38	1.539

(360 nm)

TIEMPO	H ₂ (μMOLS)	CO ₂ (μMOLS)	CH ₄ (μMOLS)
0	-	0	0
1	-	0.182	0.013
2	-	0.21	0.0243
4	-	-	-
24	0.042	2.81	0.72

En el presente estudio se encontró que la irradiación a través de Pírex con el haz de luz proveniente de una lámpara de xenón de 300 W durante 24 h sobre 10 mg de MIP-177-LT da lugar a la evolución de 8 μmoles de CO_2 . Esta evolución de CO_2 va acompañada de una cantidad dos órdenes de magnitud inferior de H_2 . Esta evolución de CO_2 corresponde de acuerdo con la fórmula teórica $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}(\text{mdip})_3(\text{formiato})_6$ en torno al 8.8 % de los grupos carboxilato totales presentes en material. En comparación la evolución de CO_2 durante el mismo periodo de tiempo disminuye en un factor de 3.5 y 5.7 veces cuando la muestra se irradia filtrando la radiación de la lámpara de xenón con filtros de corte que solo permiten el paso de radiaciones de longitudes de onda superior a 360 o 400 nm, respectivamente. Esto corresponde a la descomposición fotoquímica en 14 h de 2.5 o 1.5 % de los grupos carboxilato presente en el material de acuerdo con la fórmula teórica. Estas medidas indican que las radiaciones de longitudes de onda corta entre 300 y 360 nm son responsables de la mayoría (71) de la autodescomposición de MIP-177-LT y que la irradiación con longitudes de onda mayores que 400 nm disminuye el daño del MIP-177-LT en un 91 %.

Estudios similares de fotoestabilidad se llevaron a cabo igualmente con MIP-177-AT. Se observó La misma tendencia general, pero con una menor evolución de CO_2 (2 μmoles de CO_2 a las 24 h). Se notó también que para la muestra MIP-177-LT, la generación de CH_4 tiene lugar en una mayor proporción que la liberación de H_2 .

Estos estudios de fotoestabilidad indican que la radiación UV profunda de longitudes de onda inferiores a los 360 nm es responsable de la mayoría de evolución de CO_2 y que parte de estos gases derivan de especies presentes en los poros del material y que se eliminan en parte por tratamiento ácido. Así la muestra MIP-177-AT presenta una evolución de CO_2 un 70 % menor a la producción que tiene lugar en MIP-177-LT. Conviene resaltar que el espectro

solar en la superficie terrestre no contiene prácticamente radiaciones de longitudes de onda inferiores a los 380 nm y, por tanto, los MIP-177 serían fotoestables a la irradiación solar

A fin de poner en contexto los valores de evolución de CO₂ con los que van a ser comentados a continuación al referirnos a la descomposición de FA conviene indicar que estos son tres órdenes de magnitud inferiores para el caso del CO₂ e incluso mucho menores para el caso del H₂. Por consiguiente, la conclusión de estos estudios de control sobre la fotoestabilidad es que la autodescomposición del material no resultará relevante comparada con la descomposición fotocatalítica de FA que va a presentarse en la sección siguiente.

7.2.2 Liberación de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de FA.

La liberación de hidrógeno fotocatalítica a partir de FA se llevó a cabo a temperatura ambiente bajo agitación magnética continua utilizando 10 mg de fotocatalizador y 15 mL de una disolución acuosa 10⁻³ M de FA en un reactor de Pírex hermético de 51 mL de capacidad por irradiación con una lámpara de xenón de 300 W. La Figura 7.5 muestra una fotografía del sistema empleado para llevar a cabo los experimentos del presente estudio.

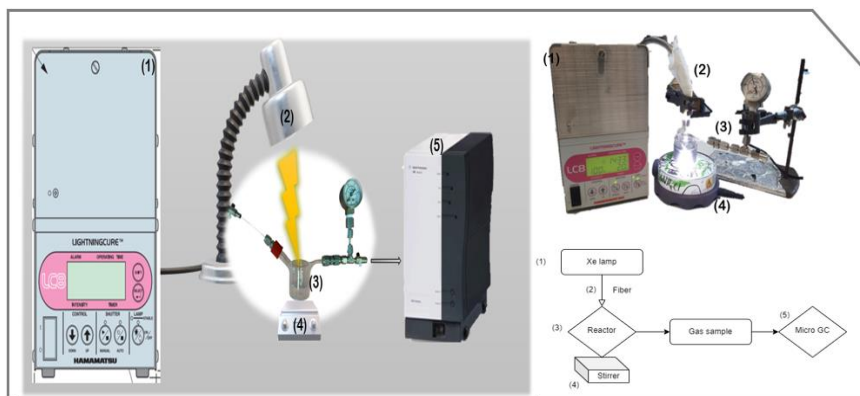


Figura 7.5. Imagen del montaje experimental usado para la obtención de H₂ a partir del FA y su esquema correspondiente. (1) 300 W lámpara de xenon, (2) Fibra óptica que aporta el haz de luz, (3) Reactor de cuarzo iluminado por la ventana superior, equipado con manómetro y con válvulas de entrada y salida para correcta extracción de gas, (4) Agitador magnético, (5) Micro-GC para el análisis de la mezcla de gases. La parte inferior muestra un diagrama de flujo del proceso.

La evolución de gases fue analizada periódicamente inyectando los gases en un microGC. Las irradiaciones se llevaron a cabo en experimentos de 2 h. De acuerdo con las reacciones de deshidrogenación y de deshidratación (ecuaciones 7.1 y 7.2), la descomposición fotocatalítica de FA debe dar lugar a cantidades estequiométricas de H₂ y CO₂ o de CO y H₂O, respectivamente. De acuerdo con los estudios preliminares de fotoestabilidad experimentos control en ausencia de FA bajo condiciones de irradiación empleadas en el presente estudio o llevando a cabo irradiaciones de FA en ausencia de muestras MIP-177 mostraron en ambos casos una evolución de H₂ despreciable comparada con los valores observados para los experimentos que contienen simultáneamente fotocatalizador y FA.

Conviene resaltar que los productos de descomposición observados en todos los experimentos en presencia de MIP-177 fueron predominantemente H₂ y CO₂ acompañados por cantidades

mucho menores de CH_4 , es importante hacer notar que la cantidad de CO fue inferior a los límites de detección de nuestro sistema y análisis, que se estima que deben detectar concentraciones de CO en la composición de gas del orden de 0,1 % o superior. Por consiguiente, caso de formarse, la proporción de CO que se generaría en nuestro estudio sería mucho menor que los valores en torno al 10 % descritos para el fotocatalizador de TiO_2 [21]. Se cuantificó una evolución a las 2 h de irradiación de 7.0 μmoles de H_2 que corresponde al 46 % de la cantidad teórica para una completa deshidrogenación de FA (15 μmoles) usando una muestra de fotocatalizador fresca de MIP177-LT. También se observó que mientras que la evolución de H_2 aumenta linealmente con el tiempo de irradiación, el perfil temporal de evolución de CO_2 presenta una desviación respecto la generación de H_2 a tiempo de irradiación cortas, pero finalmente a las 2 h ambos gases alcanzan una cantidad cuasi equivalente. La Figura 7.6 muestra la evolución temporal de los gases generados empleando una muestra fresca de MIP-177-LT como fotocatalizador.

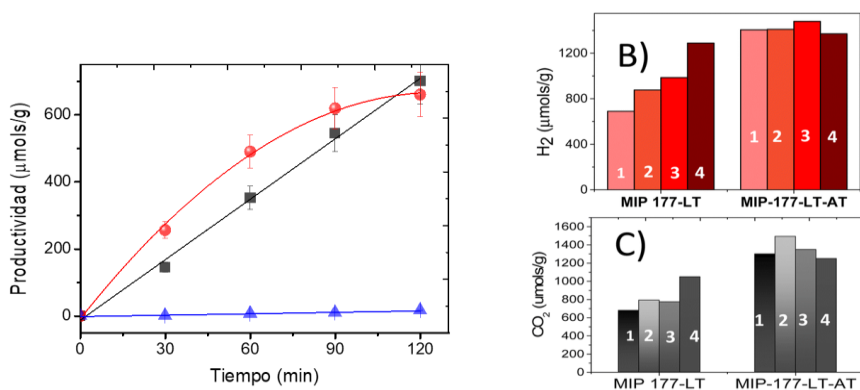


Figura 7.6. (A) Perfiles temporales de evolución de H_2 (negro), CO_2 (rojo) y CH_4 (azul) después de 120 min de irradiación UV-Vis de 10^{-3} M de FA en presencia del fotocatalizador MIP-177-LT. Las líneas no corresponden a ningún ajuste con modelos cinéticos. Producción de H_2 (B) o CO_2 (C) después de 2 h de irradiación con presencia de MIP-177-LT y MIP-177-LT-AT con el correspondiente número de reúso.

Condiciones de reacción: 10 mg de fotocatalizador, volumen de la disolución de FA 10^{-3} M de 20 mL, irradiación con lámpara de xenon de 300 W.

De acuerdo con la influencia esperable del tratamiento ácido sobre el MIP-177-LT, eliminando impurezas, la actividad fotocatalítica de la muestra MIP-177-AT fue incluso superior, alcanzando una casi completa descomposición de FA en 2 h con cantidades casi estequiométricas de H_2 ($1300 \mu\text{moles g}^{-1}$) y CO_2 ($1280 \mu\text{moles g}^{-1}$) a las 2 h (ver Figura 7.6). También se observó la formación de metano, aunque, en comparación con la muestra MIP177-LT como fotocatalizador, la cantidad de metano estuvo casi en el límite de detección.

La difracción de rayos X en polvo y los datos de XPS de la muestra MIP-177-LT tras la descomposición catalítica de FA no reveló cambio alguno (Figura 7.7), confirmando la excelente estabilidad de estos MOFs en las condiciones de reacción. Esta estabilidad fotocatalítica en la descomposición de FA está de acuerdo con la estabilidad descrita para el MOF MIP-177-LT en disoluciones fuertemente ácidas. Además, las medidas de área superficial de la muestra MIP-177-LT usada como fotocatalizador para la liberación de H_2 tras lavados exhaustivos con agua indican un valor de área BET de $404 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que es algo menor que el valor medido para la muestra sin usar, pero aun notablemente alto y que confirma el mantenimiento de la porosidad. Las imágenes SEM de la muestra usada que se presentan en la Figura 7.7 muestran una cierta abrasión de las partículas que, en general, mantienen la morfología cristalina del material fresco MIP-177-LT.

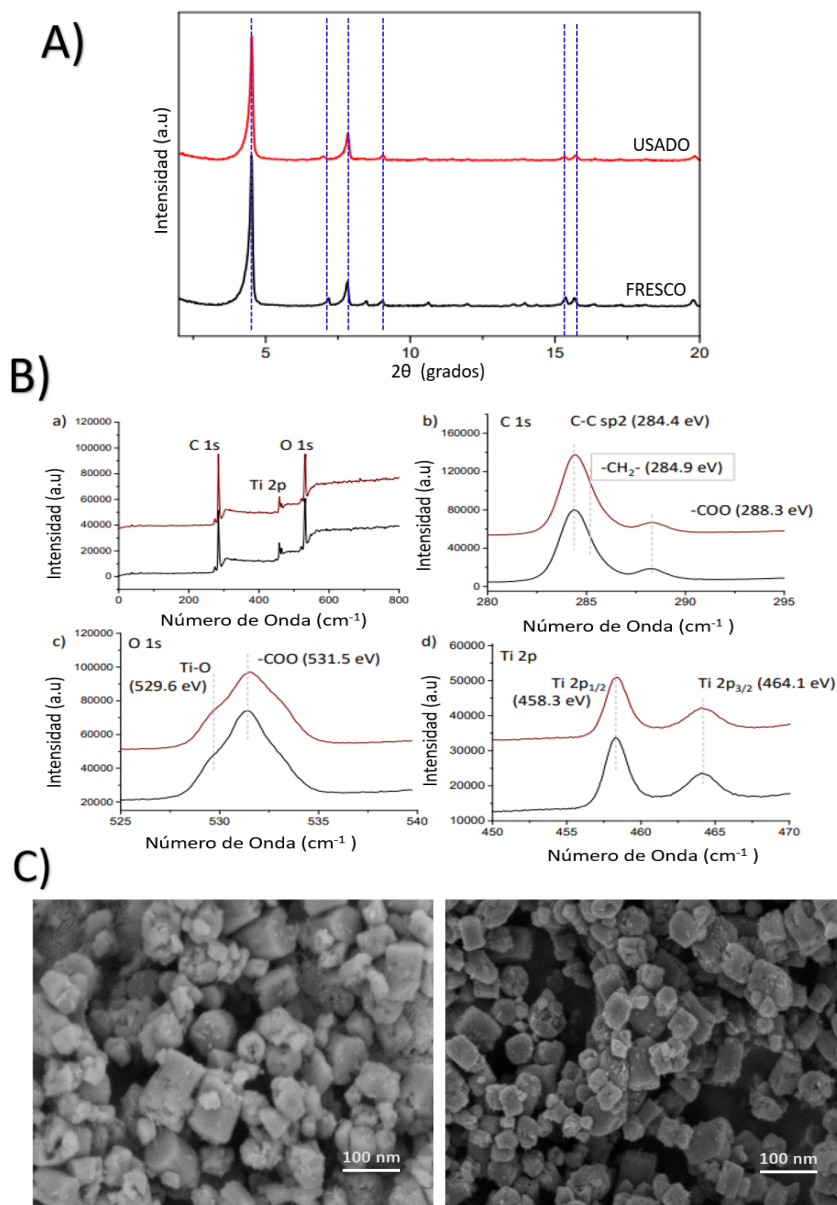


Figura 7.7. Comparación de los PXRD (A) y XPS (B) de la muestra de MIP-177-LT antes y después de la descarboxilación fotocatalítica del FA. C) Imágenes de SEM de la muestra MIP-177-LT tras ser usada como fotocatalizador.

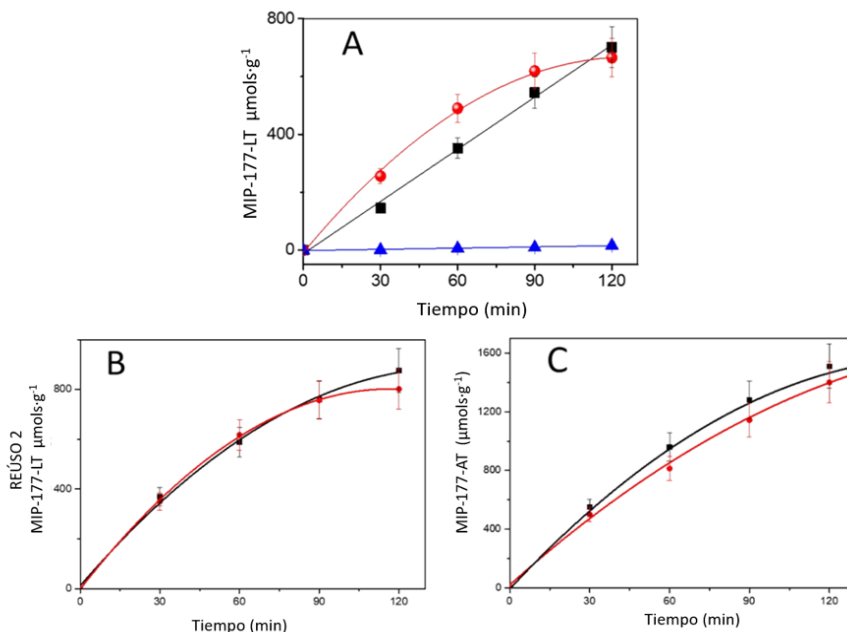
De conformidad con la estabilidad catalítica en la deshidrogenación de FA, las medidas de reusabilidad proporcionaron una información importante en el caso del material MIP-177-LT, a saber, que la evolución de H₂ y CO₂ se vuelve más rápida y que la cantidad total de H₂ generada a las 2 h de reacción crece continuamente con el uso del material tal como muestra la Figura 7.6.B. Así, la cantidad final de H₂ aumentó desde 700 μmol·g⁻¹ a valores de 877,896 y 1289 μmol·h·g_{cat}⁻¹ para el primer segundo tercer y cuarto reuso, respectivamente. La cantidad de H₂ liberada en el cuarto uso es en torno al 86% de la cantidad de H₂ teórica presente en una disolución de 20 mL de FA de concentración 10⁻³ M. El valor de frecuencia de ciclo aparente (TOF) obtenida dividiendo los moles de H₂ liberados por los moles de átomos de Ti presentes en el fotocatalizador crece también desde una valor 2,5·10⁻² a un valor de 12,7·10⁻² h⁻¹ (ver Capítulo 8 de procedimiento experimental para conocer en detalle los cálculos de valor de TOF aparente).

Como se ha comentado con anterioridad al referirnos a la Figura 7.6.A el uso de muestras frescas MIP-177-LT conduce a la producción de concentraciones de CO₂ mayores que las cantidades estequiométricas de H₂ correspondientes a tiempos de reacción cortos. En comparación, cuando la muestra de MIP-177-LT se reusa la evolución de CO₂ sigue el mismo perfil temporal que en la liberación de H₂ (Figura 7.8) y estas cantidades de H₂ y CO₂ formadas en el cuarto uso fueron incluso significativamente más altas que las medidas para la muestra fresca de MIP-177-LT, tal como puede verse en la Figura 7.8 B. Por consiguiente, la anomalía de una mayor evolución de CO₂ observada para la muestra original de MIP-177-LT a tiempos de reacción cortos es específica para este material y tiende a corregirse hacia el valor esperado de relación atómica CO₂/H₂ de 1:1 al prolongar el tiempo de irradiación. Más aún es digno de hacer notar que la muestra tratada con ácido MIP-177-AT exhibe una relación CO₂/H₂ 1:1 desde el principio de la

irradiación tal como se ve en la Figura 7.8.C, indicando de nuevo que la evolución no estequiométrica CO_2/H_2 es exclusiva para la muestra fresca MIP-177-LT.

Asumiendo que la eficiencia en la generación del estado de separación de cargas, así como otros parámetros relacionados con el mecanismo de la actividad fotocatalítica dependan de las propiedades electrónicas intrínsecas del material MIP-177-LT y que sean constantes durante los reusos, los valores de TOF indican que existirían en torno a 5.1 más centros activos para la muestra MIP-177-LT reusada. Esto puede ser interpretado considerando que sólo una fracción de los átomos de titanio adyacentes son accesibles al inicio de la reacción desde los poros en el material fresco y que este porcentaje de centros activos aumenta de forma continuada con la irradiación. Ello podría ser debido a la liberación de los grupos formiato estructurales que hacen de puente entre dos átomos de Ti ecuatoriales en el mismo oxo agregado $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}$. El aumento de los valores de TOF por un factor en torno a 5 veces durante los reusos vendría a indicar que para un material MIP-177-LT usado extensamente, los electrones y huecos localizados en cualquiera de las seis posiciones de los formiatos actuando de puente entre los átomos de Ti ecuatoriales serían accesibles desde los microporos y serían fotocatalíticamente activos con el uso prolongado del material, aumentando la eficiencia de la separación de cargas que resulta en la generación de CO_2 y H_2 .

Figura 7.8. Perfiles temporales de evolución de H₂ (negro) y CO₂ (rojo) usando como fotocatalizador: (A) Muestra fresca MIP-177-LT; (B) tras dos usos de MIP-177-LT, y (C) Muestra fresca de MIP-177-AT. Condiciones de reacción 10 mg catalizador, volumen de la disolución de FA 10⁻³ M de 20 MI, irradiación con lámpara de xenón de 300 W.



Es interesante hacer notar al considerar la actividad fotocatalítica de las muestra tratada con ácido MIP-177-AT, que estas aún contienen una cantidad de formiato unida a los oxo agregados Ti₁₂O₁₅, aunque mucho menor debido al tratamiento ácido. Para esta muestra, la actividad fotocatalítica del primer y cuarto uso permanece prácticamente constante con un aumento menor en el valor de TOF desde 0,35 h⁻¹ para el primer uso a una valor de TOF 0,46 h⁻¹ para el mismo material en cuarto uso. Según esta tendencia parece razonable asumir que el valor de 0,46 h⁻¹ debe estar próximo al máximo valor de TOF que puede ser alcanzado con la potencia de luz usada en el presente estudio para la descomposición fotocatalítica de FA con estos materiales. Los

valores de TOF indican que la actividad de MIP-117-AT es aproximadamente 4 veces mayor que la que alcanza para la muestra MIP-177-LT, ilustrando de nuevo las ventajas que el tratamiento ácido presenta para conseguir la actividad fotocatalítica óptima.

Es importante indicar que de acuerdo con la estequiometría de la ecuación 7.1 se puede fácilmente verificar que la descomposición completa de todo el FA presente en la disolución acuosa se consigue a las 2 h de irradiación empleando como fotocatalizador MIP-177-AT. Además del análisis de DRX tras los cinco usos de la muestra MIP-177-AT no revela un cambio aparente en comparación con el modelo de difracción del material fresco tal y como indica la Figura 7.9, confirmando de nuevo la alta estabilidad de los materiales MIP-177-LT en medios ácidos.

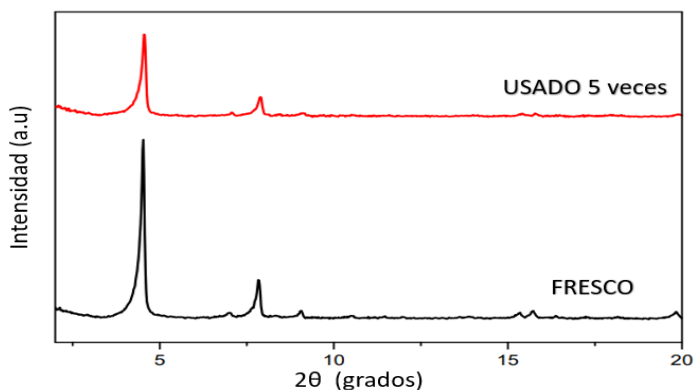


Figura 7.9. Comparativa de los patrones de rayos X de la muestra de MIP-177-AT fresca y tras ser usada cinco veces.

7.2.3 Comparación de la actividad fotocatalítica en la liberación de H₂ del MIP-177-LT con otros materiales.

A fin de poner la actividad fotocatalítica de los MOF MIP-177-LT y MIP-177-AT en un contexto más amplio, se llevaron a cabo experimentos de liberación fotocatalítica de H₂ en idénticas condiciones usando las mismas masas de otros MOFs ampliamente empleados como fotocatalizadores, a saber, MIL-125(Ti) Y UiO-66(Zr). Como se ha indicado anteriormente en nuestro conocimiento no existían precedentes en la literatura sobre el uso de MOFs como fotocatalizadores activos en la descomposición de FA existiendo solo un precedente reciente mostrando el gran potencial del UiO66-(Zr)-(COOH)₂-Cu, donde el origen de la actividad se encuentra en un complejo de Cu anclado sobre la superficie del MOF [53].

Como se resume en la Tabla 7.1 se observó evolución de H₂ también para estos dos MOF de referencia con una producción total de H₂ a las 2 h de irradiación de 260 y 360 μmol H₂ g_{fotocatalizador}⁻¹ para los MOFs MIL-125(Ti) y UiO66-(Zr), respectivamente. Estos valores corresponden a la mitad o menos de la actividad fotocatalítica del material fresco MIP-177-LT y en torno a 7 veces menor que el valor más alto de producción de H₂ alcanzado para el MIP-177-AT. Conviene indicar que sin considerar los defectos posibles el material MIL-125(Ti) no presenta ningún centro con impresión para la molécula de formiato. El MOF UiO-66(Zr) posee centros estructurales y defectos, dependiendo de las condiciones de síntesis, y es más probable que estos defectos puedan interactuar con el formiato, pero con un nodo de coordinación del metal diferente. Así el Zr⁴⁺ en el MOF UiO-66 es octa coordinado mientras que los iones Ti⁴⁺ son Hexa coordinados. Considerando la estructura única del MIP-177-LT adecuada para interactuar con formiato, atribuimos el aumento notable de actividad fotocatalítica en el MIP-177 al efecto derivado de la impresión de formiato en la estructura del material MIP debido a la disposición espacial específica de los

átomos de Ti en el oxo agregados $Ti_{12}O_{15}$ en comparación la actividad fotocatalítica del MIL-125(Ti) y el UiO-66(Zr). Estos últimos deben exhibir una actividad fotocatalítica general derivada de la generación de electrones y huecos que aparecen en el estado de separación de cargas descomponiendo FA [54].

A fin de proporcionar una mayor evidencia en favor del efecto derivado de la impresión de formiato en los nodos metálicos $Ti_{12}O_{15}$ en MIP-177-LT como responsables de la excelente actividad en la liberación de H_2 a partir de FA, se llevaron a cabo medidas de fotocorriente usando la misma masa para los tres MOFs. Los resultados se muestran en la Figura 7.10. Como puede verse en esa Figura, en las mismas condiciones la densidad de fotocorriente del UiO-66(Zr) y MIL-125(Ti) fueron, respectivamente, 5 y 3 veces mayores que la medida para el MIP-177-LT, lo que implica que la cantidad de cargas generadas por la luz que puede extraerse en los dos MOFs de referencia ampliamente utilizados como fotocatalizadores es mayor que la que se consiguen en MIP-177-LT. Hay que recordar que la intensidad de corriente mide el número de electrones que se pueden extraer de un material al ser iluminado y proporciona una medida cuantitativa del número de portadores de carga en cada material.

En consecuencia, los resultados de las medidas de fotocorriente permiten concluir que a pesar de una menor extracción de carga en MIP-177-LT, la actividad catalítica de este material en la descomposición de FA es mucho mayor que la de otros MOF de referencia. Ello permite proponer que la organización espacial de los nodos metálicos $Ti_{12}O_{15}^{18+}$ es óptima para favorecer la descomposición de FA a pesar del menor número de portadores de carga que se generan.

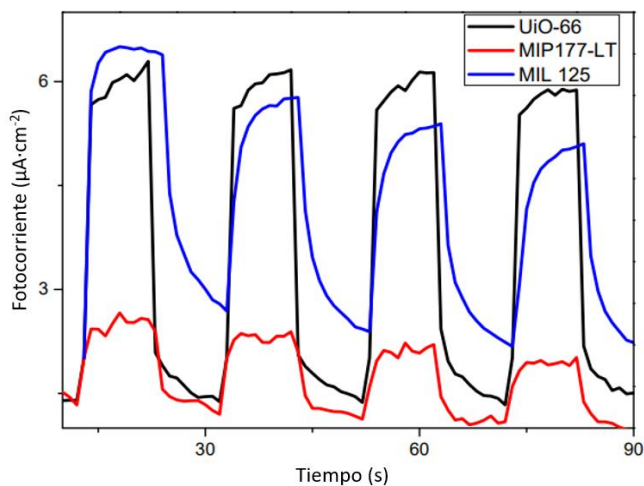


Figura 7.10. Respuesta relativa de fotocorriente para el MIP-177-LT (rojo), MIL-125(Ti) (azul) y UiO-66(Zr) (negro). Condiciones de medidas: Electrodo: capa delgada de 1 mg de MOF en 1 cm^2 en un electrodo de FTO. Pt y AgCl/Ag como contra electrodos de trabajo y de referencia, respectivamente. Celda con 0.1 M Bu_4NPF_6 como electrolito. El sistema fue purgado con Ar 1 h antes de las medidas. Voltaje de polarización -1 V. Irradiación lámpara de Xe de 150 W. Ciclos de luz y oscuridad de 10 s. Es relevante decir que la máxima fotocorriente se debe a la extracción de los electrones del MOF.

A fin de encuadrar la actividad fotocatalítica de MIP-177-LT en un contexto aún más amplio, se evaluó finalmente una muestra comercial de TiO_2 P25 como fotocatalizador de descomposición de FA en las mismas condiciones. Hay que hacer notar que en la mayoría de los estudios que emplean TiO_2 como fotocatalizador, estos contienen metales nobles como cocatalizadores. Sin embargo, el objetivo del presente Capítulo es evaluar la posible actividad fotocatalítica de muestras de TiO_2 sin metales nobles lo que permite una mejor comparación con la actividad del material MIP-177-LT. Los resultados obtenidos con TiO_2 P25 se presentan también en la Tabla 7.2. Como puede verse allí, el TiO_2 P25 como fotocatalizador exhibe un producción de H_2 a las 2 h de irradiación similar a la medida para el MOF UiO-66(Zr). Por tanto, la actividad del TiO_2 P25 es notablemente inferior a la del MOF MIP-177-LT que

presenta impresión de formiato en su estructura y que con el uso puede alcanzar una actividad un orden de magnitud mayor que la del TiO₂ P25.

Más aun la energía de activación aparente para la descomposición fotocatalítica de FA en el rango de temperaturas entre 25 y 40 °C medida para MIP-177-LT y TiO₂ P25 fueron de 57,5 kJ·mol⁻¹ y 107,0 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Estos valores se obtienen de las correspondientes representaciones de Arrhenius del logaritmo de la velocidad inicial frente a la inversa de la temperatura en valores absolutos tal y como se muestra en la Figura 7.11. Esta gran diferencia en energía de activación indica claramente que la descomposición de FA es mucho más favorable MIP-177-LT que en TiO₂-P25.

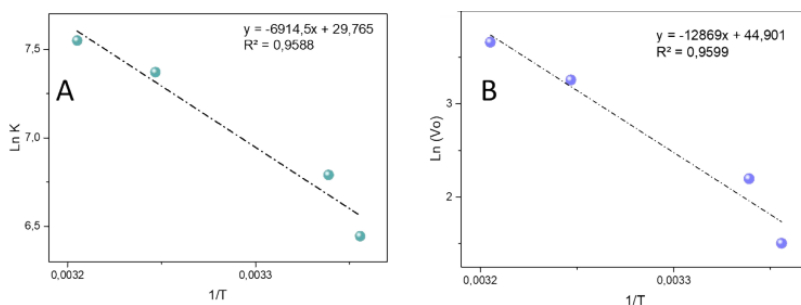


Figura 7.11. Representaciones de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de reacción inicial para la evolución de H₂ frente al recíproco de la temperatura absoluta en el rango entre 25 a 40 °C para el fotocatalizador MIP-177-LT (A) y TiO₂ P25 (B). Condiciones de reacción: 10 mg de fotocatalizador, disolución de 20 mL, concentración de FA 10⁻³ M, lámpara de Xe de 300 W.

Tabla 7.2. Actividad relativa de los fotocatalizadores de referencia frente al MIP-177-LT.

Fotocatalizador	Producción de H ₂ ($\mu\text{mol}\cdot\text{G}_{\text{fotocatalizador}}^{-1}$)	TOF (h ⁻¹)
MIL-125(Ti)	266	0,021
UiO-66(Zr)	360	0,031
TiO ₂ P25	340	0,009
MIP-177-AT	1300	0,35

Condiciones de reacción 10 mg catalizador, volumen de la disolución de FA 10⁻³ M de 20 mL, irradiación con lámpara de xenón de 300 W,

7.2.4 Influencia de la concentración de FA.

La estabilidad química excepcional del MIP-117-LT en medios fuertemente ácidos, así como en medios obteniendo FA, permite aprovechar este material como fotocatalizador de disoluciones de FA de mayor concentración. Así, se llevaron a cabo medidas adicionales de la actividad fotocatalítica para la descomposición de FA utilizando MIP-177-LT como fotocatalizador a concentraciones de FA de 10⁻² y 1 M, los resultados se resumen en la Tabla 7.3 donde se observa que la velocidad de evolución de H₂ no aumenta al incrementar la concentración de FA de 10⁻³ a 10⁻² M. Incluso la concentración más alta de 1 M determina una evolución de H₂ más lenta que cuando la irradiación se lleva a cabo a concentraciones de 10⁻² M, Los modelos de XRD de las muestras de muestras MIP-177-LT tras su uso como fotocatalizadores no mostraron cambios apreciables respecto a los modelos de difracción de las muestras frescas. El análisis químico de las disoluciones de FA, indican un aumento en el contenido de Ti en función de la concentración de FA que pasa de ser <0,01 a 0,012 y 4,86 % del contenido total de Ti presente en las muestras MIP-177-LT empleadas como fotocatalizador para la descomposición de FA en concentraciones de 10⁻³, 10⁻² y 1M, respectivamente.

Tabla 7.3. Evolución fotocatalítica del H₂ a distintas concentraciones de FA, Condiciones de reacción MIP-177-LT 10 mg, volumen de disolución 15 mL, 300 W lámpara de Xe.

CONCENTRACIÓN DE FA 0,01 M

Tiempo (min)	H ₂ (μmols·g ⁻¹)	CO ₂ (μmols·g ⁻¹)	CH ₄ (μmols·g ⁻¹)
60	274	428	0
120	654	1136	1,54

CONCENTRACIÓN DE FA 1M

Tiempo (min)	H ₂ (μmols·g ⁻¹)	CO ₂ (μmols·g ⁻¹)	CH ₄ (μmols·g ⁻¹)
60	290	689	0
120	327	693	0

A fin de entender el efecto negativo que una concentración elevada de FA juega en la liberación fotocatalítica de H₂, se llevaron a cabo estudios paralelos sobre la influencia de la concentración de disoluciones acuosas de formiato sódico (NaHCO₂). El valor de pH del NaHCO₂ a 10⁻² y 1 M fue casi neutro en ambos casos. Se observó un aumento en la evolución de H₂ al aumentar la concentración de NaHCO₂ de 10⁻² a 1 M. La Tabla 7.4 muestra la evolución temporal de la cantidad de H₂ liberada en función de la concentración inicial de NaHCO₂. Por consiguiente, se propone que la estructura del MIP-177-LT es adecuada para reconocer y adsorber la especie formiato, mejor que FA, La absorción de HCO₂⁻ en el centro activo impreso

con formiato resulta en una evolución fotocatalítica de hidrógeno mayor.

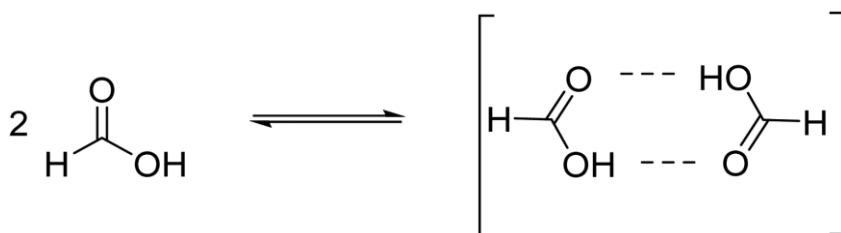
Tabla 7.4. Liberación fotocatalítica de H₂ a partir de formiato sódico (NaHCO₂) en función de la concentración. Condiciones de reacción 10⁻³M, fotocatalizador 10 mg, volumen de la disolución 15 mL, lámpara de xenón de 300 W, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

Liberación de H₂ (μmol·g fotocatalizador⁻¹)

Tiempo	NaHCO₂ (10⁻² M)	NaHCO₂ (1M)
30	120	280
60	324	645
90	430	916
120	870	1250

De esta manera, cuando se emplean disoluciones acuosas de FA y de acuerdo con la constante de equilibrio, los iones formiato estarían también presentes cuando la concentración de FA en la disolución acuosa es de 10⁻² M pudiendo los iones formiato competir con FA por los centros catalíticos del MIP-177-LT a esta concentración. En contraste la concentración de formiato se vuelve despreciable comparada con la del FA cuando la concentración de FA aumenta a 1 M, Además, FA experimenta a una alta concentración una fuerte asociación con la formación del dímero de FA (Ecuación 7.2) tal como se observa en espectroscopia de RMN-¹H [55].

Estos dos hechos, la disminución de la concentración relativa de formiato cuando la concentración de FA aumenta y la formación de dímero de FA, serían responsables de la disminución inesperada de la actividad fotocatalítica para el MIP-177-LT cuando la concentración de FA aumenta. Por consiguiente, de acuerdo con la estructura del MIP-177-LT las medidas llevadas a cabo indican claramente que la especie real que se adsorbed y sufre descomposición en los centros impresos del nodo metálico es el formiato. Este formiato formando un puente entre dos átomos de Ti adyacentes en posición ecuatorial tal como indica la Figura 7.1 sería la especie que sufriría descomposición. Además, esta propuesta explica la ausencia de formación de CO que es conocida que ocurre cuando FA se coordina preferentemente de una forma monodentada frente a la coordinación bidentada formado puentes que conduce a la descarboxilación [56].

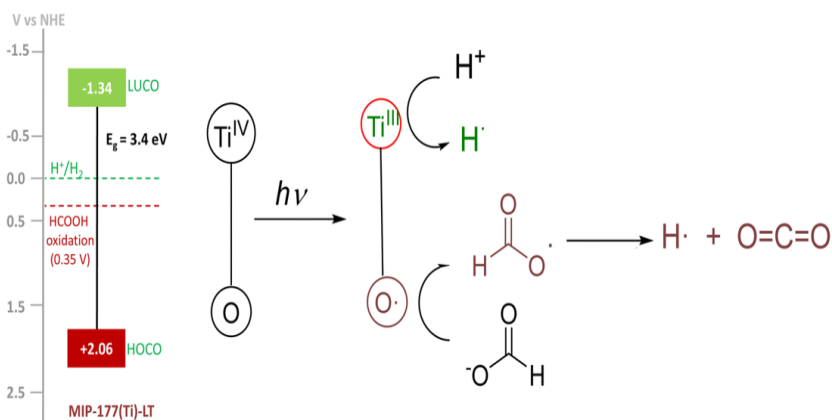


Ecuación 7.2. Asociación por puentes de hidrógeno de FA resultando en la formación de agregados diméricos.

7.2.5 Mecanismo de reacción.

Un mecanismo razonable para explicar la descomposición fotocatalítica de FA consiste en admitir que la absorción de luz genera un estado transitorio de separación de cargas resultando en la formación de electrones localizados sobre Ti^{4+} y huecos positivos en los átomos de oxígeno de los oxo agregados o en los ligandos

MDIP. Estos huecos aceptarían un electrón del formiato adsorbido promoviendo su descarboxilación y generando CO₂ y un átomo de H en los poros del MOF. Este átomo de H se asociaría a otro átomo de H que se formaría en la reducción del H⁺ por los electrones fotogenerados, resultando de esta manera una molécula de H₂. El Esquema 7.1 ilustra nuestra propuesta mecanística, junto con la energía del orbital desocupado más baja y la del orbital ocupado más alta (LUCO y HOCO, de sus siglas en inglés) medidas experimentalmente para el MIP-177-LT. Este mismo Esquema 7.1 incluye los valores de potenciales redox estándar para los pares H⁺/H₂ y HCOOH/CO₂. La principal peculiaridad del MOF MIP-177 comparada con los otros dos MOFs incluidos en la Tabla 7.2 Es la presencia de los centros con impresión de formiato en la estructura. Esta impresión debe favorecer la adsorción de formiatos en los centros activos donde se generan los huecos, lo que resulta en un aumento de la eficiencia del proceso.



Esquema 7.1. Diagrama de valores de potencial del HOCO y LUCO del MIP-177(Ti)-LT y los potenciales redox en condiciones normales para los pares H⁺/H₂ y HCOOH/CO₂ referidos al electrodo normal de H₂ (NHE). Propuesta de mecanismo de reacción: por absorción de luz se produce una migración de un electrón del ligando a metal originándose un ión Ti^{III} y un hueco sobre el ligando o átomos de oxígeno. Los electrones sobre el Ti^{III} producirían átomos de hidrógeno a partir de H⁺ y los huecos producirían radicales formiato que se descomponen espontáneamente a CO₂ y átomos de H.

A fin de apoyar esta propuesta mecanística, la descomposición de formiato se llevó a cabo en presencia de inhibidores. Los resultados se indican en la Tabla 7.5. Como puede verse en dicha Tabla cuando se lleva a cabo la descomposición fotocatalítica de FA en presencia de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ a un concentración de 10^{-3} M se observa una disminución significativa en la cantidad de H_2 generada, obteniéndose un valor de $173 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{fotocatalizador}}^{-1}$ que es menor que el volumen total en ausencia de inhibidor de electrones basado en Ce^{4+} , mientras que la evolución de CO_2 sufre un cierto aumento pasando de 701 a 794 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{fotocatalizador}}^{-1}$ a las 2 h de irradiación. Esta observación es compatible con la propuesta de que los huecos positivos son consumidos por los aniones formiato generando CO_2 , mientras que los electrones fotogenerados convertirían Ce^{4+} en Ce^{3+} , evitando así en parte la evolución de H_2 , que estaría así desacoplada de la generación de CO_2 .

Tabla 7.5. Liberación fotocatalítica de H_2 a partir de una disolución de FA de 10^{-3} M en presencia de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ como inhibidor de electrones. Condiciones de reacción: MIP-177-LT 10 mg, volumen de disolución de 15 mL, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 10^{-3} M, lámpara de xenón, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

Tiempo (min)	H_2 ($\mu\text{mols}\cdot\text{g}^{-1}$)	CO_2 ($\mu\text{mols}\cdot\text{g}^{-1}$)
30	58	600
60	104	680
90	155	742
120	212	794

En contraste todos los intentos de parar o disminuir la evolución de CO₂ en MIP-177-LT usando inhibidores de huecos tales como HSO₃⁻ o HS⁻ fueron infructuosos, Como indica la Tabla 7.6, este hecho refleja probablemente la adsorción preferente de formiato sobre los átomos de titanio con respecto a cualquiera de los inhibidores.

Tabla 7.6. Liberación de H₂ de una disolución 10⁻³ M de FA en presencia de inhibidores de huecos. Condiciones de reacción: MIP-177-LT 10 mg, volumen de disolución de 15 mL, lámpara de xenón, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

NaHSO₃ como inhibidor de huecos

Tiempo (min)	H ₂ (μmols·g ⁻¹)	CO ₂ (μmols·g ⁻¹)
30	140	313
60	345	540
90	490	610
120	700	685

NaHS como inhibidor de huecos

Tiempo (min)	H ₂ (μmols·g ⁻¹)	CO ₂ (μmols·g ⁻¹)
30	196	366
60	341	427
90	587	544
120	628	627

7.2.6 Cálculos sobre mecanismo de reacción.

Se llevaron a cabo cálculos basados en la teoría de las densidad funcional (DFT, de sus siglas en inglés) implementando la corrección por dispersión D3 (ver detalles en el Capítulo 8) a fin de conseguir una mayor comprensión en el mecanismo de la reacción catalítica y determinar los factores electrónicos y estructurales que dan lugar a la eficiencia exhibida por el MOF MIP-177-LT. En esta sección, se seleccionó un modelo representativo del nodo $Ti_{12}O_{15}^{18+}$ a partir de la estructura periódica del MOF, incorporando un par Ti^{IV}/Ti^{III} para tener en cuenta la formación de un centro activo en el nodo metálico que resulta de la conversión de Ti^{IV} a Ti^{III} , tal como se deduce de los datos experimentales y de acuerdo con los datos previos descritos para otros Ti MOFs [56, 57].

El primer paso de la reacción, es decir, la adsorción de $HCOO^-$ en este átomo de Ti^{III} , está asociado con una energía de adsorción de -0,79 eV y distancias de enlace Ti-O ($HCOOH$) de 2,65 Å (Ti^{III}) y 2,71 Å (Ti^{IV}) (ver Tabla 7.7) que sugieren la formación favorable del estados inicial, aunque sin dar lugar a un intermedio de gran estabilidad, lo cual sería desfavorable para proceder a las siguientes etapas del mecanismo. El perfil de energía libre de Gibbs calculado para la deshidrogenación de $*HCOOH$ a través del $*HCOO$ (formiato adsorbido) fue estimado calculando que es un paso termodinámicamente favorable en comparación con el proceso de deshidratación, Las Figuras 7.12 y 7.13 se corresponden con estos cálculos. La molécula de $*HCOOH$ adsorbida sufre en primer lugar la ruptura del enlace O-H para formar $HCOO^*$ y $*H$. En este paso, el átomo de H liberado se coordina al $\square O_3$ mientras que el O de $HCOO^*$ se encuentra todavía enlazado con el Ti. A continuación, el $HCOO^*$ sufriría un reorientación y el enlace C-H se rompería para formar CO_2 . Hay que indicar que estos cálculos no se refieren a la cinética

macroscópica de la reacción y no pueden describir el perfil temporal de evolución de CO₂ y H₂ a tiempos cortos de reacción.

Tabla 7.7. Distancias de enlace entre los átomos de O de *HCOOH o *HCOO y los átomos de Ti del MIP-177 o TiO₂ y las distancias de enlace entre los átomos activos de Ti.

Configuraciones	(Ti)Ti ^{III} -O1	(Ti)Ti ^{IV} -O1(2)	(Ti)Ti ^{III} -(Ti)Ti ^{IV}
MIP-177-LT-*HCOOH	2,65	2,61	2,93
MIP-177-LT-*HCOO	2,17	2,16	3,20
TiO2(110)-*HCOOH	2,13	2,18	2,69
TiO2(110)-*HCOO	2,12	2,11	2,80

A modo de comparación se exploró computacionalmente también el plano 110 del TiO₂ como fotocatalizador de referencia. Se calculó primero que la energía de adsorción de HCOO (-1,49 eV) sobre el plano 110 de TiO₂ es mucho mayor que la calculada para el MIP-177-LT (-0,79 eV), lo que está de acuerdo con las distancias sensiblemente más cortas de TiO₂ (HCOOH) (2,10 Å, 2,8 Å frente a 2,65 Å y 2,61 Å para el MIP-177-LT) como se indica en la Tabla 7.7. De esta manera, la adsorción de HCOO* tiene más energía sobre la superficie 110 de TiO₂ que sobre el MIP-177-LT (diferencia de energía de 0,76 eV lo cual hace de la ruptura del enlace C-H de la especie HCOO* sea termodinámicamente mucho menos favorable sobre TiO₂ ($\Delta G = 1,34$ eV) comparada con el MIP-177-LT ($\Delta G = 0,35$ eV) como muestra la Figura 7.12.

Esta tendencia calculada está de acuerdo con el valor de energía de activación medida para la descomposición fotocatalítica del FA que es mucho menor en el MIP-177-LT ($57,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) frente a TiO_2 ($107,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). El entorno local del nodo inorgánico $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}$ de MIP-177-LT combinado con la flexibilidad estructural tras la adsorción del adsorbato (ver la adaptación estructural inducida por el formiato en las Figuras 7.13 y 7.14 y los datos de la Tabla 7.7). Esta adaptación es clave para conseguir la óptima coordinación de $^*\text{HCOOH}$ y $^*\text{HCOO}$ que facilitan la actividad fotocatalítica de acuerdo con el principio e Sabatier [58].

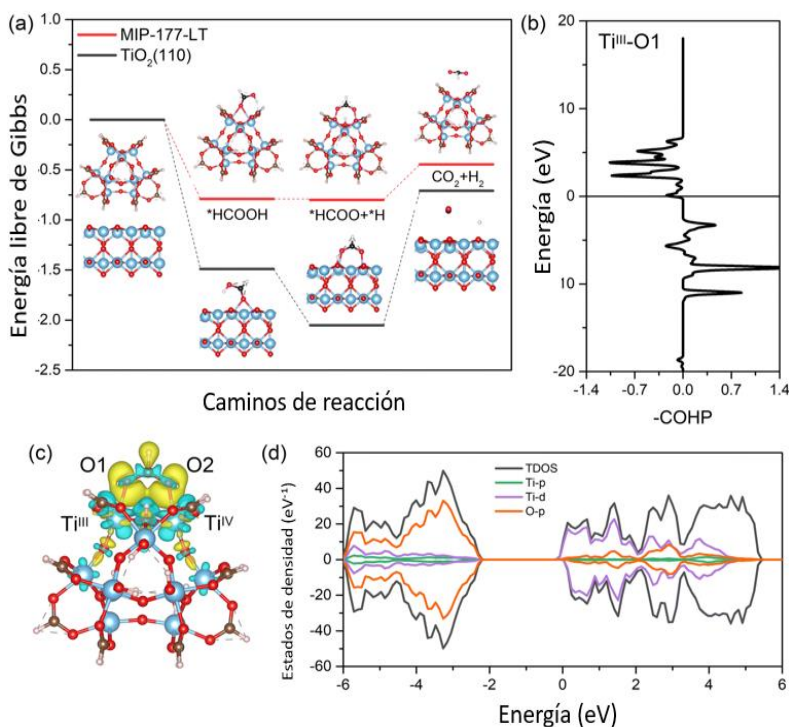


Figura 7.12 (5) (a) Perfil energía libre de Gibbs para la conversión de HCOOH en H₂ y CO₂ calculado para un modelo correspondiente a la estructura MIP-177-LT y para la cara (1.1.0) del TiO₂. Se considera 0 a la energía libre total de los modelos de MIP-177-LT y TiO₂ con la molécula de HCOOH en fase gas. Los colores de los corresponden a: rosa para el O, blanco para el H, negro para el C. Los códigos de colores para los catalizadores son azul para el Ti, rojo para el O y rosa suave para el H. (b) Análisis COHP del HCOO* sobre MIP-177-LT- para la adsorción sobre el Ti^{III}. Los valores positivos y

negativos del COHP corresponden a interacciones enlazantes y de antienlace. (c) Diferencia de densidad de carga para el HCOO^* sobre el modelo MIP-177-LT. Los lóbulos amarillos y azules corresponden respectivamente con la acumulación o disminución de densidad electrónica. (d) Densidad de estados (DOS, de sus siglas en inglés) total y proyectada para HCOO^* sobre el modelo que representa a MIP-177-LT.

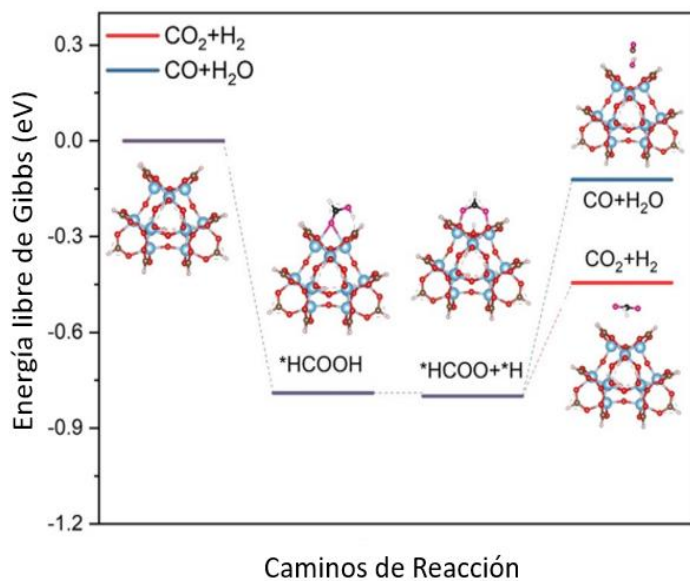


Figura 7.13. Simulación de los perfiles de energía libre de Gibbs para los caminos de las reacciones de descarboxilación y deshidrogenación del ácido fórmico sobre el nodo de $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}^{18+}$.

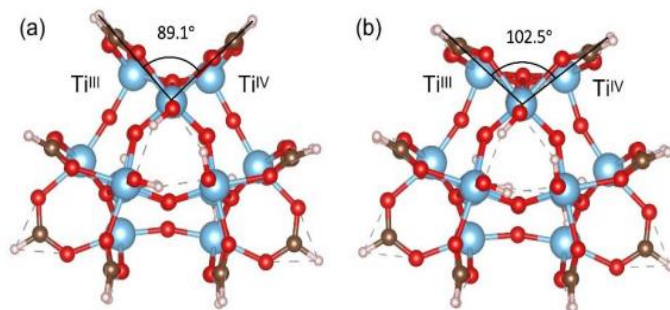


Figura 7.14. (a) Modelo optimizado por cálculos DFT para *HCOOH adsorbido en MIP-177(Ti)-LT. (b) Modelo optimizado para *HCOO adsorbido en MIP-177(Ti)-LT. Cada Figura indica los valores para los ángulos de C-Ti-C.

De acuerdo con el perfil de energía libre de Gibbs, la ruptura del enlace C-H en HCOO* es la etapa clave en la reacción de liberación de H₂. Aquí se analizaron las poblaciones del orbital cristalino de Hamilton (COHP, de sus siglas en inglés) para la adsorción de HCOO*, encontrándose que la interacción entre HCOO* y MIP-177-LT proviene de la interacción anti-enlazante entre el átomo de O de HCOO* y el átomo de Ti de la estructura MIP-177-LT (Figura 7.12.b). Además, para el modelo de MIP-177-LT, el análisis de diferencia de densidad de carga mostró que hay una acumulación de electrones sobre el átomo de Ti y una disminución sobre el átomo de O (Figura 7.12.c). Esta transferencia electrónica es el origen de la interacción relativamente fuerte entre los átomos de Ti y O y que favorece la migración de electrones del átomo de carbono, promoviendo la ruptura del enlace C-H. El análisis DOS evidencia que los estados O-C contribuyen al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) el cual acepta electrones, mediante que los estados del Ti contribuyen al orbital molecular ocupado más alto (HOMO) proporcionando electrones tal como muestra la Figura 7.12.d.

La misma conclusión se puede alcanzar del análisis de la configuración óptima para el HCOOH adsorbido tal como indica la Figura 7.15. Por consiguiente, los cálculos teóricos apoyan que los átomos de Ti^{III} generados por la acción de la luz juegan un papel crítico en todo el proceso fotocatalítico de descomposición de FA en la irradiación de MIP-177-LT.

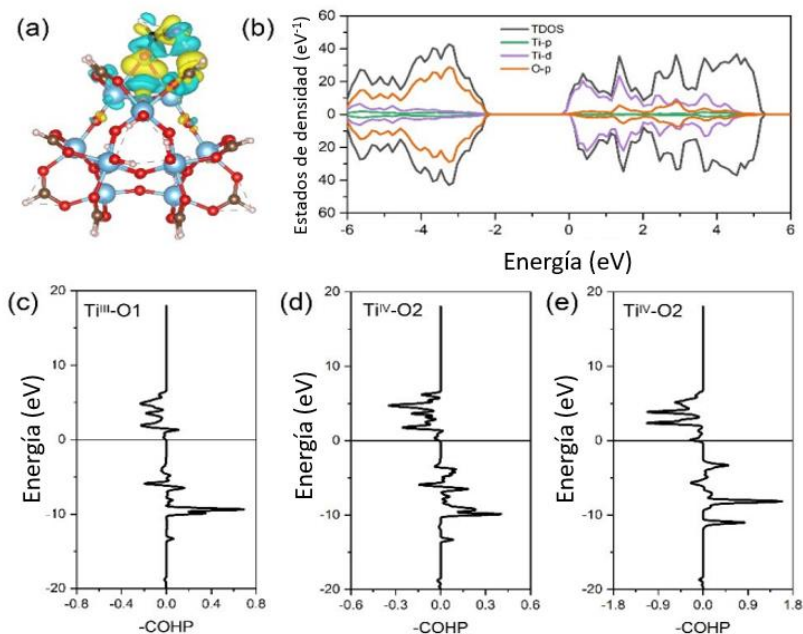


Figura 7.15. (a) Diferencia de densidad de carga de *HCOOH en el modelo optimizado de adsorción sobre MIP-177(Ti)-LT. (b) Estados de densidad de *HCOOH en MIP-177(Ti)-LT. (c-d) Análisis de poblaciones de orbitales cristalinos Hamilton (COHP) de *HCOO en MIP-177(Ti)-LT para los centros de adsorción del Ti^{IV}.

7.2.7. Fotorespuesta del MIP-177-LT.

Se llevaron a cabo estudios adicionales para determinar los cromóforos responsables de la fotodescarboxilación estableciendo la influencia de la longitud de onda de la radiación en el proceso de descarboxilación del FA usando MIP-177-LT como fotocatalizador. Los resultados se muestran en la Figura 7.16. Como puede verse allí la irradiación en el UV profundo a 238 nm exhibe un rendimiento cuántico sumamente elevado, estimado en el 22 % de eficiencia. Este rendimiento cuántico tan destacable disminuye a medida que la longitud de onda de la radiación a aumenta. A 300 nm el

rendimiento cuántico aparente es tan solo de 0,5 %. Esta dependencia de la actividad fotocatalítica por la longitud de onda indica que la excitación directa del cromóforo $Ti\leftarrow O$, correspondiente a la banda de transferencia de carga metal-ligando de los oxo agregados $Ti_{12}O_{15}$ que debe aparecer a 240 nm es el proceso fotofísico más eficiente para promover la descarboxilación de FA y liberar H_2 [59, 60].

La excitación del ligando orgánico MDIP que posee una banda de absorción con máximo a 274 nm y que se extiende hasta los 350 nm puede también promover la evolución de H_2 a través de una transferencia de carga metal-ligando $Ti_{12}O_{15}\leftarrow MDIP$ [61], pero con mucha menor eficiencia. Esta menor actividad indicaría la inhibición incompleta de los excitones localizados sobre el ligando MDIP por el agregado $Ti_{12}O_{15}$, probablemente porque otros procesos de desactivación están también operativos en el caso del estado excitado del ligando. Estos procesos incluyen desactivación no radiativa a través de rotación de los anillos de fenilo o emisión de fotoluminiscencia.

La fotorespuesta en la región visible, aunque existiendo en el caso de MIP-177-LT, es probablemente debida a defectos estructurales o impurezas y es al menos un orden de magnitud inferior que la respuesta en la región UV. De hecho, una de las mejoras para aumentar la actividad fotocatalítica del MIP-177-LT podría ser extender su fotorespuesta a longitudes de onda más larga mediante el diseño apropiado del nodo metálico o del ligando presente en el MIP-177(Ti)-LT siguiendo las estrategias ya descritas en otros casos.

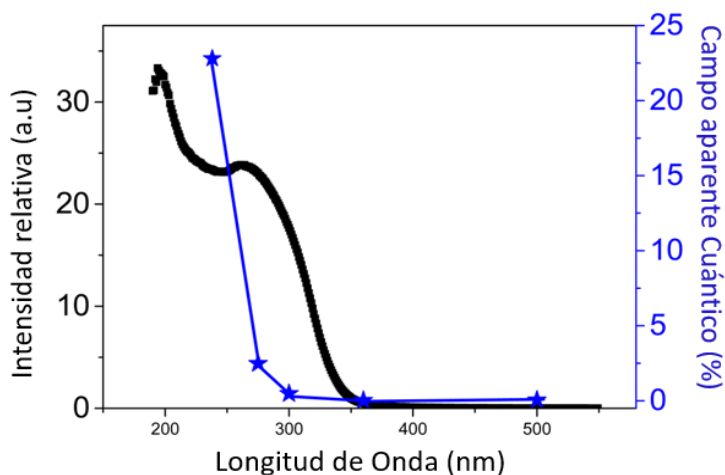


Figura 7.16. Fotorespuesta del MIP-177-LT para la descarboxilación de FA a diferentes longitudes de onda (eje de ordenadas izquierdo) comparada con el espectro de absorción UV-vis o reflectancia difusa para MIP-177-LT(Ti).

7.2.8 Sustratos.

La descarboxilación fotocatalítica es una reacción general que está ganando un interés renovado como una vía para obtener hidrocarburos a partir de ácidos carboxílicos alifáticos provenientes de la biomasa [62, 63]. Al igual que FA otros ácidos carboxílicos pueden sufrir descarboxilación fotocatalítica para formar los radicales alquilo correspondientes, los cuales pueden abstraer un átomo de hidrógeno del disolvente, dimerizar o ser atrapados tras reacciones consecutivas [62, 64, 65]. Es, por tanto, de interés, determinar si el centro fotocatalítico con impresión de formiato presente en MIP-177-LT puede también promover la fotodescarboxilación de otros ácidos carboxílicos con una actividad inusualmente elevada,

A tal fin, además de la descomposición de FA se evaluó la actividad fotocatalítica del MIP-177-LT en la descarboxilación de los ácidos acético, propiónico y metacrílico,

Como era de esperar, todos los ácidos carboxílicos alifáticos estudiados sufrieron descarboxilación fotocatalítica promovida por MIP-177-LT. El producto principal fue CO₂ acompañado por mucho menores cantidades de H₂ y alcanos ligeros. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 7,8. Como puede verse en dicha Tabla el ácido acético en una concentración de 10⁻³ M sufren una descarboxilación fotocatalítica completa tras 16 h de reacción. La evolución inicial del H₂ durante la irradiación indica que los grupos formiato presentes en MIP-177-LT están sufriendo fotodescarboxilación en las primeras etapas, antes de observar la descarboxilación del ácido acético. Es interesante indicar que un segundo uso, el MIP-177-LT muestra un grado desactivación considerable en torno al 90 % que aun disminuye hasta una actividad residual del 5 % de la actividad inicial al tercer uso. Este comportamiento contrasta con el crecimiento de actividad fotocatalítica previamente comentado que se observa para el MIP-177-LT usando FA.

Esta desactivación indicaría el envenenamiento de los centros activos por algún subproducto que bloquea el centro. El hecho que el metano no aparezca en las cantidades estequiométricas esperables con respecto al CO₂ sugiere que algunos subproductos tales como grupos metoxi podrían estar bloqueando estos centros activos,

Tabla 7.8. Evolución de H₂ y otros productos por irradiación de ácidos carboxílicos usando MIP-177-LT como fotocatalizador. Condiciones de reacción: 15 mL de disoluciones 10⁻³ M del ácido carboxílico, 10 mg de MIP-177-LT, lámpara de Xe de 300 W, volumen del reactor de 51 mL tiempo 2 h.

Ácido Carboxílico	H ₂ (μmols·g ⁻¹)	CO ₂ (μmols·g ⁻¹)	Otros productos
Ácido acético	1350	1405	CH ₄
Ácido Propiónico	1487	922	CH ₄ , CH ₃ CH ₃
Ácido Metacrílico	1410	1490	CH ₄ , CH ₃ -CH=CH ₂

El ácido propiónico también sufrió descarboxilación fotocatalítica en una extensión considerable tras 2 h de irradiación con una lámpara de Xe de 300 W (Tabla 7.8) y sufre desactivación en el segundo uso a un valor que corresponde a sólo el 20 % de la actividad del MIP-177 fresco. Aunque el origen de la desactivación merece un estudio en profundidad, el modelo de DRX del MIP-177(Ti) desactivado tras su uso como fotocatalizador muestra que la cristalinidad de las muestras se preserva completamente, indicando que la descomposición del MIP-177-LT no es la razón de la pérdida de actividad fotocatalítica.

Un comportamiento similar se observó para la descomposición del acrílico por el MIP-177-LT. Así en la irradiación del ácido metacrílico se detectó evolución de CO₂, sin ser acompañada de proporciones estequiométricas de otros hidrocarburo orgánicos y ocurriendo una considerable desactivación del fotocatalizador tras su primer uso.

Aunque son necesarios más estudios para comprender los datos fotocatalíticos y la actividad del MIP-177-LT en el caso de los ácidos acético, propiónico y metacrílico, el comportamiento observado contrasta claramente con el del FA. Ello refleja la importancia de la impresión de formiato sobre los nodos de Ti₁₂O₁₅

juegan en la actividad fotocatalítica y estabilidad en la liberación de hidrógeno a partir de FA.

7.3 Conclusiones.

El presente Capítulo ha demostrado que el material MIP-177-LT combina varias propiedades que lo hacen altamente activo para la liberación fotocatalítica de H₂ a partir de FA. Los datos obtenidos apoyan el papel especialmente que la presencia de centros activos accesibles con impresión de formiato que se da en los átomos ecuatoriales de Ti de los nodos metálicos, además de la alta estabilidad estructural del material en medios fuertemente ácidos. Estas características únicas determinan que la actividad fotocatalítica en la descomposición de FA del MIP-177-LT sea superior en un orden de magnitud a la que presentan otros MOFs que son referencia como fotocatalizadores tales como el MIL-125 y el UiO66-(Zr) y en torno a 30 veces la que se alcanza para el TiO₂ P25, midiéndose un rendimiento cuántico del 22 % en la región UV.

Es igualmente destacable el hecho que la velocidad de descomposición fotocatalítica del material fresco de MIP-177 aumente tras irradiación y que sea desfavorable para concentraciones elevadas de FA. Estos hechos se han relacionado con la preferencia de los nodos metálicos para la adsorción de formiato con respecto a la forma ácida.

El lavado con HCl es beneficioso respecto la actividad fotocatalítica del MIP-177-LT, al eliminar impurezas y liberar centros activos, alcanzando un máximo valor de TOF 0,45 h⁻¹. Estudios de inhibición y cálculos de DFT sugieren que H⁺ consume los electrones fotogenerados, pero que la evolución de CO₂ no es posible inhibirla por compuestos dadores de electrones. Este último

hecho indica la elevada selectividad de los centros activos para la coordinación con formiato.

Considerando las ventajas que la luz tiene sobre el calor por lo que se refiere al control instantáneo sobre el proceso de liberación de hidrógeno, los resultados conseguidos en el presente Capítulo abren la vía para el desarrollo de fotocatalizadores con estructuras de MOF aún más eficientes y basados en elementos abundantes y asequibles que pueden ser implementados a bordo de vehículos de transporte como alternativa a procedimientos térmicos de descomposición.

7.4 Referencias

- [1] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renewable and sustainable energy reviews*, 120 (2020) 109620.
- [2] S. Sharma, S.K. Ghoshal, Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 1151-1158.
- [3] T. He, Q. Pei, P. Chen, Liquid organic hydrogen carriers, *Journal of energy chemistry*, 24 (2015) 587-594.
- [4] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2767-2773.
- [5] M. Grasemann, G. Laurenczy, Formic acid as a hydrogen source—recent developments and future trends, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8171-8181.
- [6] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. Chan, K. Yu, P. A. J. Bagot, E. A Marquis, Gdw Smith and Sce Tsang, *Nat. Nanotechnol*, 6 (2011) 302-307.
- [7] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, Efficient catalytic decomposition of formic acid for the selective generation of H₂ and H/D exchange with a water-soluble rhodium complex in aqueous solution, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1 (2008) 827-834.
- [8] Y. Himeda, Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4, 4'-dihydroxy-2, 2'-bipyridine, *Green Chemistry*, 11 (2009) 2018-2022.
- [9] S.-M. Lu, Z. Wang, J. Wang, J. Li, C. Li, Hydrogen generation from formic acid decomposition on a highly efficient iridium catalyst bearing a diaminoglyoxime ligand, *Green Chemistry*, 20 (2018) 1835-1840.
- [10] Z.L. Wang, J.M. Yan, Y. Ping, H.L. Wang, W.T. Zheng, Q. Jiang, An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature, *Angewandte Chemie*, 125 (2013) 4502-4505.
- [11] Q. Zhang, Q. Mao, Y. Zhou, L. Zou, D. Zhu, Y. Huang, H. Gao, X. Luo, Y. Mao, Z. Liang, Study of Non-Noble-Metal-Based Metal–Nitrogen–Carbon Catalysts for Formic Acid Dehydrogenation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (2022) 4599-4609.
- [12] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, Base-Free Non-Noble-Metal-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid: Scope and Mechanistic Insights, *Chemistry—A European Journal*, 20 (2014) 13589-13602.
- [13] A. Léval, A. Agapova, C. Steinlechner, E. Alberico, H. Junge, M. Beller, Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights, *Green Chemistry*, 22 (2020) 913-920.

- [14] E. Alberico, T. Leischner, H. Junge, A. Kammer, R. Sang, J. Seifert, W. Baumann, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, HCOOH disproportionation to MeOH promoted by molybdenum PNP complexes, *Chemical Science*, 12 (2021) 13101-13119.
- [15] N. Onishi, G. Laurency, M. Beller, Y. Himeda, Recent progress for reversible homogeneous catalytic hydrogen storage in formic acid and in methanol, *Coordination Chemistry Reviews*, 373 (2018) 317-332.
- [16] D. Singh, T. Singh, B. Gaur, The role of metal cations in improving the inhibitive performance of hexamine on the corrosion of steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion science*, 37 (1995) 1005-1019.
- [17] K. Grubel, H. Jeong, C.W. Yoon, T. Autrey, Challenges and opportunities for using formate to store, transport, and use hydrogen, *Journal of Energy Chemistry*, 41 (2020) 216-224.
- [18] K. Sordakis, A. Dalebrook, G. Laurency, *ChemCatChem* 2015, 7, 2332–2339; c) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *Chem-SusChem*, 1 (2008) 751-758.
- [19] J.r. Eppinger, K.-W. Huang, Formic acid as a hydrogen energy carrier, *ACS Energy Letters*, 2 (2017) 188-195.
- [20] B.M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, M.J. Mølnvik, Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2350-2360.
- [21] O. Altan, Ö. Metin, Boosting formic acid dehydrogenation via the design of a Z-scheme heterojunction photocatalyst: The case of graphitic carbon nitride/Ag/Ag₃PO₄-AgPd quaternary nanocomposites, *Applied Surface Science*, 535 (2021) 147740.
- [22] H.J. Yun, H. Lee, J.B. Joo, W. Kim, J. Yi, Influence of aspect ratio of TiO₂ nanorods on the photocatalytic decomposition of formic acid, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3050-3055.
- [23] Z. Zhang, S.-W. Cao, Y. Liao, C. Xue, Selective photocatalytic decomposition of formic acid over AuPd nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers toward high-yield hydrogen production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 204-209.
- [24] Y. Ji, Y. Luo, Structure-dependent photocatalytic decomposition of formic acid on the anatase TiO₂ (101) surface and strategies to increase its reaction rate, *Journal of Power Sources*, 306 (2016) 208-212.
- [25] A. Gazsi, G. Schubert, P. Pusztai, F. Solymosi, Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. Production of H₂, *International journal of hydrogen energy*, 38 (2013) 7756-7766.
- [26] C. Tao, W. Guopeng, F. Zhaochi, H. Gengshen, S. Weiguang, Y. Pinliang, L. Can, In situ FT-IR study of photocatalytic decomposition of formic acid to hydrogen on Pt/TiO₂ catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008) 105-107.
- [27] K.L. Miller, C.W. Lee, J.L. Falconer, J.W. Medlin, Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO₂ and Pt/TiO₂, *Journal of Catalysis*, 275 (2010) 294-299.

- [28] B. Wu, J. Lee, S. Mubeen, Y.S. Jun, G.D. Stucky, M. Moskovits, Plasmon-Mediated Photocatalytic Decomposition of Formic Acid on Palladium Nanostructures, *Advanced Optical Materials*, 4 (2016) 1041-1046.
- [29] M. Navlani-García, K. Mori, D. Salinas-Torres, Y. Kuwahara, H. Yamashita, New approaches toward the hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd-based heterogeneous catalysts, *Frontiers in Materials*, 6 (2019) 44.
- [30] I. Willner, Z. Goren, Photodecomposition of formic acid by cadmium sulphide semiconductor particles, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1986) 172-173.
- [31] S. Cao, Y. Chen, H. Wang, J. Chen, X. Shi, H. Li, P. Cheng, X. Liu, M. Liu, L. Piao, Ultrasmall CoP nanoparticles as efficient cocatalysts for photocatalytic formic acid dehydrogenation, *Joule*, 2 (2018) 549-557.
- [32] R. Zhu, F. Tian, R. Yang, J. He, J. Zhong, B. Chen, Z scheme system ZnIn₂S₄/RGO/BiVO₄ for hydrogen generation from water splitting and simultaneous degradation of organic pollutants under visible light, *Renewable Energy*, 139 (2019) 22-27.
- [33] M. Hamandi, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, Reduced graphene oxide/TiO₂ nanotube composites for formic acid photodegradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 203-213.
- [34] Q. Zhang, C.-F. Lin, Y.H. Jing, C.-T. Chang, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol and formic acid by graphene-TiO₂, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64 (2014) 578-585.
- [35] M. Hamandi, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, Influence of reduced graphene oxide on the synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic degradation of formic acid, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 125-130.
- [36] C. Wan, L. Zhou, L. Sun, L. Xu, D.-g. Cheng, F. Chen, X. Zhan, Y. Yang, Boosting visible-light-driven hydrogen evolution from formic acid over AgPd/2D g-C₃N₄ nanosheets Mott-Schottky photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 396 (2020) 125229.
- [37] A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia, Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 47 (2018) 8134-8172.
- [38] A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, H. Garcia, Metal-organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 5414-5445.
- [39] X. Deng, Z. Li, H. García, Visible Light Induced Organic Transformations Using Metal-Organic-Frameworks (MOFs), *Chemistry—A European Journal*, 23 (2017) 11189-11209.
- [40] M. Wen, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, Plasmonic Au@ Pd nanoparticles supported on a basic metal-organic framework: synergic boosting of H₂ production from formic acid, *ACS Energy Letters*, 2 (2017) 1-7.

- [41] M. Zhang, W. Lin, L. Ma, Y. Pi, T. Wang, An in situ derived MOF@ In 2 S 3 heterojunction stabilizes Co (ii)-salicylaldimine for efficient photocatalytic formic acid dehydrogenation, *Chemical Communications*, 58 (2022) 7140-7143.
- [42] D. Jiang, C. Huang, J. Zhu, P. Wang, Z. Liu, D. Fang, Classification and role of modulators on crystal engineering of metal organic frameworks (MOFs), *Coordination Chemistry Reviews*, 444 (2021) 214064.
- [43] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chemical reviews*, 112 (2012) 933-969.
- [44] M. Ghorbanloo, V. Safarifard, A. Morsali, Heterogeneous catalysis with a coordination modulation synthesized MOF: morphology-dependent catalytic activity, *New Journal of Chemistry*, 41 (2017) 3957-3965.
- [45] S.A. Younis, E.E. Kwon, M. Qasim, K.-H. Kim, T. Kim, D. Kukkar, X. Dou, I. Ali, Metal-organic framework as a photocatalyst: Progress in modulation strategies and environmental/energy applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 81 (2020) 100870.
- [46] J. Sun, J. Wan, Y. Wang, Z. Yan, Y. Ma, S. Ding, M. Tang, Y. Xie, Modulated construction of Fe-based MOF via formic acid modulator for enhanced degradation of sulfamethoxazole: Design, degradation pathways, and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 429 (2022) 128299.
- [47] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A.M. Schneider, P. Behrens, Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 64-70.
- [48] H. Assi, G. Mouchaham, N. Steunou, T. Devic, C. Serre, Titanium coordination compounds: from discrete metal complexes to metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 46 (2017) 3431-3452.
- [49] S. Wang, T. Kitao, N. Guillou, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcoss, F. Nouar, A. Tissot, L. Binet, N. Ramsahye, S. Devautour-Vinot, A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction, *Nature communications*, 9 (2018) 1660.
- [50] S. Nandi, S. Wang, M. Wahiduzzaman, V. Yadav, K. Taksande, G. Maurin, C. Serre, S. Devautour-Vinot, Multivariate Sulfonic-Based Titanium Metal-Organic Frameworks as Super-protonic Conductors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 20194-20200.
- [51] R.V. Pinto, S. Wang, S.R. Tavares, J. Pires, F. Antunes, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, Tuning cellular biological functions through the controlled release of NO from a porous Ti-MOF, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 5135-5143.
- [52] D. Mateo, A. Santiago-Portillo, J. Albero, S. Navalón, M. Alvaro, H. García, Long-Term Photostability in Terephthalate Metal-Organic Frameworks, *Angewandte Chemie*, 131 (2019) 18007-18012.
- [53] H. Issa Hamoud, P. Damacet, D. Fan, N. Assaad, O.I. Lebedev, A. Krystianiak, A. Gouda, O. Heintz, M. Daturi, G. Maurin, M. Hmadeh, M. El-Roz, Selective Photocatalytic Dehydrogenation of Formic Acid by an In Situ-Restructured

Copper-Postmetalated Metal–Organic Framework under Visible Light, *Journal of the American Chemical Society*, 144 (2022) 16433-16446.

[54] M.-Y. Qi, M. Conte, M. Anpo, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Cooperative Coupling of Oxidative Organic Synthesis and Hydrogen Production over Semiconductor-Based Photocatalysts, *Chemical Reviews*, 121 (2021) 13051-13085.

[55] W. Reutemann, H. Kieczka, Formic acid, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 16 (2011) 67-82.

[56] M. de Miguel, F. Ragon, T. Devic, C. Serre, P. Horcajada, H. García, Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal–Organic Framework MIL-125 (Ti)-NH₂, *ChemPhysChem*, 13 (2012) 3651-3654.

[57] A. Santiago Portillo, H.G. Baldoví, M.T. Garcia Fernandez, S. Navalón, P. Atienzar, B. Ferrer, M. Alvaro, H. Garcia, Z. Li, Ti as mediator in the photoinduced electron transfer of mixed-metal NH₂–UiO-66 (Zr/Ti): transient absorption spectroscopy study and application in photovoltaic cell, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 7015-7024.

[58] A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J.K. Nørskov, From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, *Journal of Catalysis*, 328 (2015) 36-42.

[59] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, A. Corma, H. Garcia, Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 9217-9233.

[60] A. Corma, H. Garcia, Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges, *Journal of Catalysis*, 308 (2013) 168-175.

[61] A. Santiago Portillo, H.G. Baldoví, M.T. García Fernandez, S. Navalón, P. Atienzar, B. Ferrer, M. Alvaro, H. Garcia, Z. Li, Ti as Mediator in the Photoinduced Electron Transfer of Mixed-Metal NH₂–UiO-66(Zr/Ti): Transient Absorption Spectroscopy Study and Application in Photovoltaic Cell, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 7015-7024.

[62] D. Budac, P. Wan, Photodecarboxylation: mechanism and synthetic utility, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 67 (1992) 135-166.

[63] X. Du, Y. Peng, J. Albero, D. Li, C. Hu, H. García, Synthetic Fuels from Biomass: Photocatalytic Hydrodecarboxylation of Octanoic Acid by Ni Nanoparticles Deposited on TiO₂, *ChemSusChem*, 15 (2022) e202102107.

[64] J. Schwarz, B. König, Decarboxylative reactions with and without light—a comparison, *Green Chemistry*, 20 (2018) 323-361.

[65] J. Shi, T. Yuan, M. Zheng, X. Wang, Metal-free heterogeneous semiconductor for visible-light photocatalytic decarboxylation of carboxylic acids, *ACS Catalysis*, 11 (2021) 3040-3047.

CAPÍTULO 8

Sección experimental.



8.1. Síntesis de materiales

8.1.1 Síntesis de los agregados de nitrógeno carbón y fosforo

Primero, el precursor de MPAx cristalino fue preparado disolviendo 2g de melamina en 150mL de agua desionizada seguido de la adición de ciertas cantidades de ácido fosfórico (85% en peso en H₂O con el objetivo de obtener ratios de 1:1, 1:2 y 2:1 (melamina:H₃PO₄). Las disoluciones de reacción se calientan (85°C) mezclando vigorosamente. Después de 1 h de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente para ser posteriormente filtrado para extraer el correspondiente MPAx, precursor supramolecular. El MPAx formados fueron lavado con agua y acetona.

El precursor de MPAx son transferidos a crisoles pertinentemente tapados para su posterior pirólisis en atmósfera inerte de N_2 en una mufla. El proceso de calcinación se empieza calentando los precursores hasta $90^\circ C$ a 1h para quitar las posibles impurezas. Posteriormente, la temperatura es aumentada gradualmente hasta $800^\circ C$ con una rampa constante $3^\circ Cmin^{-1}$. Esta temperatura se mantuvo prolongada durante 4 h para completar el proceso de condensación.

8.1.2 Deposición de Fe y Cu en el CNP.

El catalizador de CuFe/CPN₁ fue sintetizado dispersando 100 mg de CPN₁ en 20 mL de agua MilliQ usando un sonicador de lanza (400W) durante 30 min. Una disolución acuosa de tetrahidratada de Nitrato de Cobre (II) fue preparada disolviendo 7.5 de % en peso de Cu en agua MilliQ. La disolución obtenida fue añadida gota a gota en la dispersión de CPN₁ y mantenido mediante agitación continua a $60^\circ C$ durante 12 h para asegurar la evaporación total del agua. Después de que secar el Cu (II)-CPN₁ a $100^\circ C$ en 3 h, se reduce a Cu⁰-CPN₁ bajo atmósfera de H₂ (H₂:N₂ /5:95) a $350^\circ C$ durante 3h (rampa de temperatura $10^\circ C min^{-1}$). El Cu/CNP₁ reducido fue impregnado con Fe (III) usando una solución de Nitrato noahidratado de hierro (III) que contiene un 5% de hierro en peso. Finalmente, el CuFe/CPN₁ fue lavado con agua y acetona para eliminar el exceso de sal metálica.

8.1.3 Síntesis de las muestras Cu@(N)C y Cu-ZnO@C.

La Cu@(N)C (muestra 1) y la Cu-ZnO@C (muestras 2-6) se obtuvieron disolviendo 1.0 g de quitosano con 625 μL de ácido acético en 50 mL de agua Milli-Q. Una vez que el quitosano se disolvió por completo, la solución se introdujo gota a gota, con una jeringa (aguja de 0.8 mm de diámetro), en una solución acuosa de hidróxido de sodio (500 mL, 2 M). Las microesferas de hidrogel se formaron inmediatamente y se sumergieron en una solución de NaOH durante 2 horas y luego se lavaron profusamente con agua

destilada hasta alcanzar un pH de 7. Posteriormente, las microesferas de hidrogel resultantes se lavaron con una serie de baños de etanol/agua con una concentración creciente de etanol (10, 30, 50, 70, 90, 100 vol.%, respectivamente) durante 15 minutos en cada uno, e se sumergieron en 100 mL de solución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -etanol con diferentes concentraciones como se indica en la [Tabla S1](#) durante 2 días con agitación lenta, luego se lavaron con etanol anhidro y posteriormente se secaron mediante CO_2 supercrítico. Las microesferas de aerogel resultantes se pirolizaron bajo flujo de Ar (200 mL/min), aumentando la temperatura a una tasa de 2 °C/min hasta 200 °C durante 2 horas y luego hasta 900 °C durante 2 horas. La $\text{Cu}@\text{(N)C}$ resultante se trituró en polvo y se sumergió en 30 mL de solución de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -etanol con diferentes concentraciones durante 2 días con agitación lenta. Después de la eliminación del etanol a 60 °C durante la noche, la $\text{Cu}@\text{(N)C}$ que contiene Zn^{2+} se calentó a una tasa de 2 °C/min hasta 200 °C durante 2 horas para obtener el producto final $\text{Cu-ZnO}@\text{C}$.

8.1.4 Síntesis de muestras Pt/Ni @ (N)G.

Las muestras $\text{Pt/Ni}@\text{(N)G}$ fueron preparadas mediante la impregnación de perlas de quitosano en una solución de etanol con sales de níquel. En resumen, se añadieron 1000 mg de quitosano, una cantidad específica de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ y 625 μL de ácido acético a 50 mL de agua Milli-Q. Las cantidades exactas de Pt

se indican en la **Tabla S1** en la información de soporte. Después de que el polvo de quitosano se disolviera por completo, la solución se introdujo gota a gota, con una jeringa (aguja de 0.8 mm de diámetro), en una solución acuosa de hidróxido de potasio (2 M). Se formaron microesferas de gel que se sumergieron en una solución de KOH durante 2 h y luego se lavaron abundantemente con agua destilada hasta que el agua de lavado tuvo un pH = 7. Posteriormente, las microesferas de hidrogel resultantes se lavaron mediante una serie de baños de etanol/agua con una concentración creciente de etanol (10, 30, 50, 70, 90 y 100% en volumen, respectivamente) durante 15 min cada uno. Después, las microesferas de alcogel se sumergieron en 100 mL de una solución de etanol con diferentes concentraciones de sales de níquel durante 2 días bajo agitación lenta, luego se lavaron con etanol anhidro e intercambiaron mediante CO₂ supercrítico. Las cantidades exactas de Ni se indican en la **Tabla S1** en la información de soporte. Las microesferas de aerogel resultantes se pirolizaron bajo flujo de Ar (200 mL/min), aumentando la temperatura a una velocidad de 2 °C/min hasta 200 °C durante 2 h y luego hasta 900 °C durante 2 h. Las muestras Pt/Ni@(N)G-18 y Pt/Ni@(N)G-56 se prepararon mediante la precipitación de hidróxido de sodio en lugar de hidróxido de potasio. Las muestras de Pt/Ni@(N)G-0 a Pt/Ni@(N)G-450 se impregnaron en una solución de etanol de Ni(OAc)₂, mientras que la muestra Pt/Ni@(N)G-180000 se impregnó en una solución de etanol de NiCl₂.

8.1.5 Síntesis de las muestras de Fe/Cu@(N)C.

Las muestras 6.1-6.4 se prepararon mediante la impregnación de esferas de quitosano en una solución de etanol con sales metálicas. Las esferas de quitosano se prepararon disolviendo 400 mg de quitosano y 250 µL de ácido acético en 20 mL de agua Milli-Q. Después de que el polvo de quitosano se disolviera por completo, la solución se introdujo gota a gota, con una jeringa (aguja de 0.8 mm de diámetro), en una solución acuosa de hidróxido de sodio (2 M). Las microesferas de gel se formaron instantáneamente y se dejaron envejecer agitándolas en la

solución de NaOH durante 2 h. Luego, las esferas de quitosano se lavaron abundantemente con agua destilada hasta que el agua de lavado tuvo un pH=7. Las microesferas de hidrogel resultantes se lavaron mediante una serie de baños de etanol/agua con una concentración creciente de etanol (10, 30, 50, 70, 90 y 100% en volumen, respectivamente) durante 15 minutos cada uno. Después, las microesferas de alcogel se sumergieron en 40 mL de una solución de etanol con diferentes concentraciones de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ y FeCl_2 durante 2 días bajo agitación magnética lenta. Después de este tiempo, las esferas se lavaron con etanol anhidro y se eliminó el etanol mediante secado con CO_2 supercrítico. Las microesferas de aerogel resultantes se pirolizaron bajo flujo de Ar (200 mL/min), aumentando la temperatura a una velocidad de 2 °C/min hasta 200 °C durante 2 h y luego hasta 900 °C durante 2 h.

La muestra 6.5 se preparó de manera análoga a las muestras 6.1-6.4, pero comenzando desde una solución de alginato. Las sales metálicas se introdujeron goteando con una jeringa (aguja de 0.8 mm de diámetro) en una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ y FeCl_2 . Las microesferas de gel se formaron instantáneamente y se sumergieron en una solución de sales metálicas durante 2 h. El agua se eliminó lavando las esferas con una serie de baños de etanol/agua con una concentración creciente de etanol (10, 30, 50, 70, 90 y 100% en volumen, respectivamente) durante 15 minutos cada uno y finalmente se secaron mediante CO_2 supercrítico. Las microesferas de aerogel resultantes se pirolizaron bajo flujo de Ar (200 mL/min), aumentando la temperatura a una velocidad de 2 °C/min hasta 200 °C durante 2 h y luego a la misma velocidad hasta 900 °C con un tiempo de retención de 2 h

8.1.5. Síntesis de MIP-177-LT y MIP-177-AT.

Síntesis de MIP-177-LT:

La síntesis del MOF basado en Ti se realizó siguiendo el procedimiento desarrollado por Wang y colaboradores [1]. En un experimento típico, se añadieron 200 mg de 3,3',5,5'-tetracarboxidifenilmetano (H_4mdip) a un matraz de fondo redondo de 25 mL y se suspendieron en 10 mL de ácido fórmico (FA). La suspensión se agitó vigorosamente a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron gota a gota 400 μ L de isopropóxido de titanio ($Ti(iPrO)_4$) para evitar la formación de agregados blancos o precipitados. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 48 h. Finalmente, el producto obtenido se filtró y el polvo blanco se lavó minuciosamente con etanol.

Síntesis de MIP-177-AT

Se realizó una eliminación parcial de grupos formato mediante un tratamiento ácido del MOF. En una preparación típica, se suspendieron 1.5 g de MIP-177-LT en 100 mL de una solución acuosa de HCl al 1M. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 24 h [2]. Después de este período, el producto se lavó varias veces con agua fresca para eliminar el exceso de ácido y, finalmente, se intercambió con acetona. El producto final se secó en un horno al vacío.

8.2. Procedimientos de reacción.

8.2.1. Reacción de hidrogenación de CO₂ mediante reactor de lecho fijo con flujo en continuo Cu/Fe CNP₁.

Los experimentos de hidrogenación de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo de lecho fijo. Reactor de acero inoxidable con entrada y una salida equipado con un soporte en forma de X a una altura media donde se sitúa el catalizador diseñado en el ITQ (piezas de acero inoxidable de alta calidad Swagelok). Entradas de gas controladas por caudalímetros electrónicos de alta precisión (certificado de calibración, El Flow - Bronkhorst). La salida está equipada con una válvula de alivio anti-retorno que rompe la presión y que dirige el producto reaccionado a un cromatógrafo de gases. Todo el sistema se encuentra perfectamente precalentado mediante mantas calefactadas dirigidas por controladores de temperatura. Precalentado de gas de 200 °C a reactor y temperatura de salida al cromatógrafo de 180 °C. La presión se regula mediante la válvula de alivio antirretorno y es controlada con la ayuda de un manómetro localizado en la entrada del reactor. Temperatura controlada por termopar en contacto con lecho fijo y con sistemas de mantas

calefactadas, todo dirigido por sistema de controladores electrónicos.

Se introducen 50 mg de catalizador en polvo. Purgado de aire durante 30 min con flujo continuo de N_2 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), activación de catalizador con flujo de H_2 ($5 \text{ mL}/\text{min}$) 1h y elevando la temperatura $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Posterior limpieza de aire durante 30 min de N_2 y reducción a temperatura óptima de trabajo de (menor a mayor). Mezcla de gas de trabajo ($H_2 : CO_2 : Ar/72 : 24 : 4$), flujo de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, presión de trabajo 20 bar, temperaturas de trabajo de 200 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (incrementos de $25 \text{ }^\circ\text{C}$), 30 min estabilización de temperatura para obtener régimen estacionario.

8.2.2. Reacción de hidrogenación de CO_2 mediante reactor de lecho fijo con flujo en continuo $Cu@(N)C$ y $Cu-ZnO@C$.

Para cada prueba, se introdujeron 40 mg de polvo de catalizador en el reactor, el aire se eliminó mediante un lavado del sistema a temperatura ambiente durante 15 minutos con diez veces las tasas de flujo utilizadas durante las pruebas catalíticas, seguido de 10 minutos a las tasas de flujo utilizadas durante los experimentos ($3.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} H_2$, $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} CO_2$). Posteriormente, el reactor se presurizó lentamente a 40 bares sin cambiar las tasas de flujo de los reactivos gaseosos. Se realizaron dos inyecciones sucesivas de GC con los gases pasando a través del reactor a temperatura ambiente para verificar la estabilidad de la composición en fase gaseosa dentro del reactor presurizado. Se investigaron cuatro temperaturas de reacción de 150 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ con incrementos de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada temperatura, la inyección de GC se realizó 90 minutos después de la estabilización de la temperatura para lograr un régimen estacionario del equipo del reactor.

Configuración de PID Eng&Tech (Microactivity Reference) equipada con un microreactor de tubo de lecho fijo de acero inoxidable (316 SS) (Autoclave Engineers) con un termopar tipo K en contacto con el lecho de catalizador. Las tasas de flujo de los gases reactivos (H_2 5.0 - Linde y CO_2 4.5 - Linde) se controlaron con dos controladores de flujo masivo calibrados (EL-FLOW Select - Bronkhorst). Se realizaron al menos dos pruebas catalíticas independientes para cada muestra.

8.2.3 Hidrogenación deshidrogenación del N-Etilcarbazol.

La reacción de hidrogenación se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable capaz de soportar alta presión a alta temperatura. Previamente a la reacción catalítica, se activaron 30 mg de catalizador a 200 °C bajo atmósfera de hidrógeno.

Inmediatamente después, se añadieron al catalizador activado 50 mg de EC (etileno carbonato) y 6 mL de ciclohexano. El reactor se cerró y purgó con gas nitrógeno para eliminar el aire atmosférico. Luego, el reactor se selló y llenó con 40 bares de hidrógeno. Esta mezcla heterogénea se agitó vigorosamente a 200 °C durante 5 h. Por otro lado, la reacción de deshidrogenación se llevó a cabo en un matraz de tres cuellos. La solución hidrogenada se vertió dentro del matraz, se selló y purgó con gas nitrógeno. En estas reacciones, los productos se analizaron con un cromatógrafo de gases (GC) utilizando un detector de ionización de llama (columna HP-5) y también con un GC-MS (Agilent QP 6890 N, columna HP-5). Después del análisis de la mezcla de hidrogenación, se realizaron las reacciones de deshidrogenación con la mezcla de productos resultante de la hidrogenación, la misma muestra de catalizador sin ser retirada de la mezcla y solvente (manteniendo constante un volumen de 6 mL) en un matraz de fondo redondo de dos cuellos con un condensador de reflujo y un flujo de N_2 de

purga ($0.1 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$), a temperatura de reflujo durante 5 h. El curso de la reacción se siguió utilizando el mismo GC y GC-MS que para la reacción de hidrogenación

8.2.4 Reformado del metanol en fase acuosa.

El reformado de metanol en fase acuosa se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 15 mL de volumen total a temperaturas controladas. Antes de la reacción catalítica, las muestras fueron reducidas durante 2 horas en una atmósfera de H_2 a 10 bares a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de eso, el sistema se dejó enfriar bajo la atmósfera de H_2 . Posteriormente, el H_2 se eliminó mediante un flujo de N_2 . Se añadieron cantidades estequiométricas de los reactivos 1:1 (metanol: agua). (Finalmente, la reacción de reformado de metanol se llevó a cabo a diferentes temperaturas en el rango de 175 a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. La formación de H_2 se siguió periódicamente mediante análisis con un micro-GC Agilent 490 con dos canales. Uno de los canales tiene una columna Molsieve 5 \AA para la detección de H_2 y el segundo una columna Qplot, para la detección de CO_2 y CH_4 . Se utilizó argón como gas portador en los dos canales.

8.2.5 Descarboxilación fotocatalítica del ácido fórmico con MIP-177-LT y MIP-177-AT.

La fotodescarboxilación del ácido fórmico (FA) se llevó a cabo en un fotoreactor Pyrex de 51 mL equipado con un manómetro. El fotocatalizador, ya sea MIP-177-LT o MIP-177-LT-AT, se dispersó en el reactor que contenía 15 mL de FA a la concentración requerida mediante sonicación en un baño de ultrasonido. Posteriormente, el recipiente de reacción se purgó con un flujo de argón durante al menos 15 minutos. El fotoreactor fue iluminado con un haz circular colimado de una lámpara de arco de xenón de

300 W utilizada como fuente de luz. Cada 30 minutos, el espacio de cabeza del reactor se analizó utilizando un Agilent 490 MicroGC (detector TCD), equipado con dos canales (columna Molsieve 5Å para la detección de H₂ y una columna PorePlot Q para CO₂ e hidrocarburos de cadena corta). La cuantificación se realizó mediante una calibración previa utilizando mezclas de gases comerciales con diferentes porcentajes de especies gaseosas (Fig. S11). Las frecuencias de recambio (TOFs) se calcularon utilizando la fórmula:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}(t) \times \text{MW}}{\text{ac} \times m \times t}$$

donde $n_{\text{H}_2}(t)$ es el número de moléculas de H₂ evolucionadas en un tiempo de reacción dado, t es el tiempo de reacción en horas, MW es el peso molecular, ac es el número de centros activos en la fórmula, m es la masa del fotocatalizador y t es el tiempo de irradiación.

Los pesos moleculares utilizados para MIP-177-LT y MIP-177-LT-AT fueron 2115.6 y 1845.6, respectivamente, con 12 centros activos correspondientes a iones de Ti. Para los fotocatalizadores de referencia (MIL-125(Ti) y UiO-66(Zr)), los pesos moleculares fueron 1664 y 1563, respectivamente, con centros activos (ac) de 8 y 6. Para TiO₂, el peso molecular fue 80 con ac=1.

8.5.2.1 Medidas de fotoestabilidad y fotocorriente para MIP-177-LT y MIP-177-AT.

Las pruebas de fotoestabilidad se realizaron en el mismo reactor dispersando 10 mg de fotocatalizador seco. La composición del gas

se analizó con microGC y se utilizaron filtros de corte de 360 y 400 nm para la irradiación.

Las mediciones de fotocorriente implicaron depositar una suspensión de 1 mg de MIP-177-LT, MIL-125(Ti) o UiO66-(Zr) en acetilacetona sobre un electrodo FTO recién limpiado en una superficie de 1x1 cm². Después de secar el solvente, el electrodo se introdujo en una celda de un solo compartimento con un alambre de Pt y AgCl/Ag como electrodos contra y de referencia, y una solución acuosa de Bu₄NPF₆ 0.1 M como electrólito. La celda se purgó exhaustivamente con Ar y se conectó a un potencióstato. El sesgo de polarización fue de -1 V y la celda se iluminó durante períodos de 10 segundos con la salida de una lámpara de xenón de 150 W, seguido de un período de 10 segundos en la oscuridad.

8.2.5.2 Eficiencia cuántica.

Se suspendieron 10 mg en agua milliQ, esta suspensión se excitó con una lámpara de Xenon de 150W a través de un monocromador Czerny Turner (modelo PTI 101). La densidad de potencia se calculó con un fotodiodo NewPort (88-UV-L), se procedió a la irradiación a distintas longitudes de onda comprendidas entre 200 a 800 nm. Se calculó los rendimientos cuánticos según las siguientes ecuaciones:

$$\phi = \frac{\text{N}^\circ \text{moléculas de Hx 2}}{\text{N}^\circ \text{de fotones incidentes}} \times 100$$

$$\text{Numero de fotones incidentes} = \frac{E \times \lambda \times \text{Área irradiada}}{c \times h}$$

$$\text{Área irradiada} = \frac{\pi \times d^2}{4}$$

8.3 Técnicas de caracterización

8.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio Philips CM 300 FEG operando a 100 kV. Las imágenes de alta resolución se obtienen con un microscopio JEOL JEM -2100 operando a voltajes de 200 kV. Al microscopio se le encuentra está acoplado a una unidad STEM junto con detectores de campo claro y campo oscuro (HAADF), facilitando la observación de contraste de fases.

Para la preparación de muestra se suspende la muestra en una disolución de disolvente orgánico (etanol), depositando una gota de la misma sobre una rejilla de cobre o níquel.

8.3.2 Microscopía electrónica de barrido (FESEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite observar y caracterizar de manera superficial los materiales no transparentes al rayo de electrones, obteniendo una descripción superficial de las partículas de dicho material, obteniendo parámetros importantes como la distribución de

partículas, información sobre su tamaño y morfologías, además de un procesamiento y análisis.

Las muestras son obtenidas con un microscopio JOEL JSM-5410 operando a 20 kV. Las imágenes de emisión de campo (FESEM), se realizaron con un Seiss Ultra 55. Los análisis elementales por EDX nos dan información sobre la composición, se realizan con un EDAX de Oxford Instruments que está acoplado al microscopio.

La preparación de las muestras se realiza depositando pequeñas cantidades sobre una cinta adhesiva conductora de sobre carta en un porta muestras de forma de botón.

8.3.3. Análisis elemental por combustión.

Técnica con la que se obtienen las proporciones de los elementos químicos que se encuentran en la muestra analizada mediante combustión en atmósfera de oxígeno midiendo los gases emitidos, para ello se utiliza un equipo EuroVector 3000. La exactitud del instrumento es del orden de 0.01%.

8.3.4 Análisis termogravimétrico.

Técnica utilizada para estudiar la descomposición térmica de las muestras analizadas y su estabilidad en función de la atmósfera y la temperatura. Las muestras son analizadas entre temperaturas de 25 a 900 °C con rampas de 10 °C/min. El equipo utilizado es una Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

Análisis por reducción programada por temperatura (TPR).

Técnica que se emplea para determinar la caracterización de muestras. Como dato principal se obtienen gráficos con temperaturas de reducción de los materiales a analizar como nanopartículas metálicas, agregados metálicos, aleaciones metálicas así como efecto sinérgicos con los sustratos en los que se encuentran agregadas. (datos específicos)

8.3.5 Difracción de rayos X. (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es un método fundamental utilizado para identificar las fases cristalina presentes en una muestra. Existe una interacción entre los rayos X monocromáticos de fotones con las estructuras cristalinas. Los patrones de rayos X se obtienen mediante un difractómetro Cubix-Pro de PANalytical con detector PANalytical X'Celerator. El haz de rayos X monocromático se produce mediante un anticátodo de Cu (longitud de onda de $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registran a temperatura ambiente en una rango de ángulos 2θ comprendido entre 2 y 90° .

8.3. Espectroscopia de plasma ICP-OES.

Plasmad de acoplamiento inductivo (ICP) utilizada para la determinación de especies metálicas en las muestras. Esta técnica se basa en la nebulización y posterior excitación de los átomos presentes en la muestra mediante un sistema acoplado de plasma, donde los átomos metálicos pasena de su estado fundamental a

su estado excitado, para su posterior relajación y retorno al estado fundamental, emitiendo un fotón de energía característica para cada átomo. Su intensidad de emisión es proporcional a su concentración en la muestra, con calibrados podemos determinar las concentraciones de cada elemento presente en la muestra. El equipo es Varían 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. La muestra se prepara disolviendo cierta cantidad del material (10-30mg) en agua regia (HCl:HNO₃ / 3:1) (8 mL) durante 6-12 h, por último se filtra la posible suspensión y se afora hasta 30 mL con agua Milli-Q.

8.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

La microscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización superficial que puede detectar los elementos presente en 10 nm de profundidad en la superficie de la muestra analizada. Nos permite determinar los estados de oxidación de los elementos y la naturaleza de las aleaciones formadas durante la funcionalización. La muestra se obtiene irradiando con rayos X (la fuente es un tubo equipado con cátodo de Al o Mg). Los cátodos producen fotones de alta energía que irradia la muestra provocando la ionización de los electrones de la capa más interna de sus átomos. Nos permite determinar energías cinéticas y de enlace. Se utiliza un dispositivo SPECS equipado con un detector Phoibos que utiliza una fuente convencional de Al K α (1483.6 eV). Las muestras se depositan en una cámara de ultravacio (10⁻⁹ mbar). Se obtienen relaciones de intensidad de los componentes mediante el área de la señal correspondiente tras la sustracción del fondo con un ajuste no línea tipo Shirley y corregidos por la función de transmisión del espectrómetro. El tratamiento de datos se realiza mediante el software Casa.

8.3.8 Espectroscopia de resonancia magnética y nuclear.. (Líquido).

Método espectroscópico basado en la interpretación de las propiedades magnéticas de los núcleos que poseen un spin nuclear distinto a cero. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protones y Carbono 13 con spin 1/2 se midieron en un espectrómetro de la casa Bruker de 400 MHz. Para la preparación es necesaria la utilización de disolventes deuterados (D₂O) así como de patrones internos para la posterior cuantificación. Para el tratamiento de datos se utilizó el software MestreNova.

8.3.8 Espectroscopia de resonancia magnética y nuclear. (Sólido).

Los espectros de resonancia magnética nuclear es estado sólido de C 13 y P 31 fueron registradas utilizando un espectrómetro Bruker Avance 400 WB que opera a 100 MHz Y 162 MHz respectivamente, en condiciones de polarización cruzada.

8.3.9 Resonancia paramagnética electrónica.

8.3.9 Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis).

Esta técnica espectroscópica nos proporciona información sobre la diferencia de energía entre los orbitales frontera produciéndose saltos electrónicos. La absorción de los espectros ultravioleta

visible correspondientes a los espectros entre 200 y 800 nm se lleva a cabo con un espectrofotómetro Cary 5000 de la casa Varian.

8.3.10 Espectroscopia R.AMAN.

Técnica comúnmente utilizada para la caracterización de materiales carbonosos, con la ventaja de que se puede realizar directamente sobre zonas de material en concreto, además de no requerir ninguna preparación de muestra previa. El equipo capta la luz que se dispersa inelásticamente del haz monocromático al entrar en contacto el material, donde este experimenta pequeños cambios de frecuencia característicos del material analizado. El equipo usado es un Reinshaw in Via Raman Microscope con un láser de ion de argón de nm como fuente emisora. La superficie incidente es de $1 \mu\text{m}^2$. El equipo es capaz de registrar de 0 a 3500 cm^{-1} , con una resolución de $< 4 \text{ cm}^{-1}$. Para un análisis correcto se realizan medidas en distintas partes de la superficie del material comparando y promediando los espectros entre ellas.

8.3.11 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier medida por el método de reflexión de atenuación total (FTIR-ATR).

Técnica espectroscópica utilizada para determinar las distintas especies de compuestos presentes en una muestra (sólida, líquida o gas) La absorción de la radiación infrarroja por la muestra promueve la vibración molecular de las distintas especies, señal que queda registrada por el equipo.

El equipo utilizado es un Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR en un rango de 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

8.3.12. Isotermas de adsorción de CO₂ y N₂.

Las isotermas de adsorción nos proporcionan información de la afinidad a retener CO₂ y N₂, ζ porosidad y superficie específica de Se llevaron a cabo experimentos de adsorción de nitrógeno y CO₂ utilizando un dispositivo ASAP 2010 de Micromeritics.

8.3.13 Medidas de quimisorción y fisorción de H₂.

Las medidas de quimisorción y fisorción de H₂ es una herramienta que nos permite caracterizar la superficie de un material, así como evaluar la naturaleza de los sitios de adsorción en la superficie y sus interacciones químicas con el H₂. Mediante esta técnica podemos estimar cual será la afinidad de nuestro material al H₂ y hacernos una idea como reaccionará en presencia de este gas. El equipo se trata de un Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, actúa a una temperatura isoterma de 200 °C, inyectando un volumen de gas de 0 a 1,5 cc/g y trabaja a presiones de 0 a 842 mmHg.

8.4 Cromatografía de gases.

Técnica que nos permite separar las moléculas en una muestra a través de una columna que contiene una fase estacionaria. La separación se basa en la afinidad de estas con la fase estacionaria obteniendo espectros con distintos tiempos de retención dependiendo del compuesto. En la parte final del instrumento se encuentra el detector el cual podrá variar en función compuestos analizar, disolventes, sensibilidad y o robustez. Para una correcta determinación es preciso la realización de calibrados con patrón interno. El análisis vendrá dado por un cromatograma donde cada compuestos tendrá su tiempo de retención y donde el área de los picos dictará su concentración, el software dependerá de la casa a la que pertenezca el equipo.

8.4.1. Cromatógrafo de gases acoplado a un reactor de flujo en continuo.

8.4.1.1. Reacción de hidrogenación del CO con CNP

Cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2030N, equipado con un detector BID, de sus siglas en inglés, de alta sensibilidad (plasma), este detector combina la alta sensibilidad de un ionizador de helio con robustez y una excelente estabilidad a largo plazo. El GC se encuentra equipado con dos canales distintos cada uno con su sistemas de entrada de gas, válvulas y columnas. Cada canal está destinado para la separación de distintos tipos de compuestos, Por una parte, el canal de los llamados gases permanentes, gases ligeros como H₂, CO, CO₂ y CH₄, canal que está dotado con una columna SH-Rt-Q-BOND 0.32 mmID; 10 μm_df; 30 m, por otra parte el otro canal es capaz de separar hidrocarburos más pesados (de C₂s hasta C₈s), así como alcoholes orgánicos de cadena corta (metanol y etanol) mediante una columna Carboxen-1010; 0.32 mm ID; 15 μm; 30 m.

8.4.1.2. Reacción de hidrogenación del CO con Cu y Cu/ZnO @C

Las muestras de gas provenientes de la salida del reactor se pasaron a través de una línea de transferencia mantenida a 110 °C para ser analizadas mediante un instrumento de cromatografía de gases Agilent 7890A con detección TCD. La separación de productos se realizó utilizando columnas PLOT capilares: tamiz molecular (RT-Molsieve 5A - Restek, para CO, CO² e hidrocarburos ligeros) y divinilbenceno (SupelQ - Supelco, para metanol) con gas portador H² (velocidades lineales entre 30 y 41 cm/s). Cada muestra de gas se inyectó a través de una válvula de 6 vías controlada remotamente (A4C6WE - Vici, termotestada a la misma temperatura que la línea de transferencia), con un bucle de inyección de 90 µL.

8.4.2. Cromatografía de gases (con sistema de autoinyección).

El equipo (GC) utilizado es un cromatógrafo Varian 3900 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna HP5 (policiloxano metilado con (5% - fenil) de Agilent), columna con versatilidad para poder separar una amplia variada de compuestos. En este caso, este equipo fue utilizado para separar muestras de distintas especies de N-Etil Carbazol así como para determinar sus concentraciones en las muestras.

8.4.3. Cromatografía de gases acoplado a una espectrómetro de masas (GC-MS).

Los análisis por cromatografía de gases acoplado a una masas, se lleva a cabo por un Agilent 6890 equipado por un HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0,25 μm) junto con un detector selectivo de masas 5973. Este equipo nos da información extra sobre las masas moleculares de los compuestos detectados, rompiendo la molécula en cuestión en distintos fragmentos que nos darán pistas de que compuesto se trata. En nuestro caso pudimos identificar las distintas especies hidrogenadas de Etil Carbazol presentes en la muestra con alta precisión.

8.4.5 Cromatógrafo de gases para detección de gases permanentes (microGC).

La reacción de descarboxilación de ácido fórmico fue monitoreada tomando periódicamente muestras de gas del reactor que fueron inyectadas en un Agilent 490 MicroGC equipado con dos canales y detectores de conductividad térmica. Un canal permite analizar H_2 , O_2 , N_2 y CO con una columna MolSieve 5Å, mientras que el otro canal muestra CO_2 , CH_4 e hidrocarburos de cadena corta utilizando una columna Pore Plot Q. Los gases fueron cuantificados calibrando el instrumento mediante el análisis de mezclas de gases. El límite de detección del micro-GC para la reacción se estima que está por debajo de $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{catalizador}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

8.5. Modelos computacionales y métodos para la obtención de Densidades Funcionales de los catalizadores estudiados.

8.5.1. Modelos computacionales y métodos empleados para el Cu y Cu/ZnO @C.

Se realizaron cálculos periódicos de DFT (Teoría de Funcionales de Densidad) utilizando el módulo Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [1][1], con el funcional de intercambio-correlación descrito por Perdew-Burke-Ernzerhof (versión revisada para sólidos) en la aproximación de gradiente generalizado (GGA-PBESol) [2][2]. Se incorporó el esquema de correcciones de dispersión de Tkatchenko y Scheffler (TS) [3][3] junto con la funcionalidad de intercambio y correlación para mejorar las propiedades estructurales y vibratorias. Las láminas estaban separadas por 15 Å a lo largo de [001], perpendicular a la superficie.

Se utilizó un método de campo autoconsistente (tolerancia 1.0×10^{-7} eV/átomo) junto con conjuntos de funciones de onda plana con una energía de corte de 500 eV en el espacio recíproco. Todas las estructuras se optimizaron geométricamente hasta que la energía convergió a 1.0×10^{-6} eV/átomo, la fuerza máxima a 0.025 eV/Å y el desplazamiento máximo a 5.0×10^{-3} Å.

Los estados de transición de cada reacción elemental en el proceso de hidrogenación del CO₂ se obtuvieron mediante los métodos completos lineales sincrónicos (LST) y de tránsito sincrónico cuadrático (QST) [4][4]. La energía de adsorción de especies sobre los modelos ZnCu/N-C se calculó como $E_b = E_{total} - E_A - E_{sur}$, donde E_{total} representa la energía total de la superficie catalítica con la molécula adsorbida, y E_A y E_{sur} son las energías de la molécula de adsorbato aislada y la superficie limpia, respectivamente. La energía de una molécula aislada (E_A) se calcula colocándola en la misma caja de red (aproximadamente

15×15×18 Å³). Las barreras de energía de activación (E_a) de cada paso de las reacciones elementales se definen como $E_a = E_{TS} - E_{IS}$, donde E_{IS} y E_{TS} son la energía total del estado inicial (IS) y el estado de transición (TS), respectivamente.

8.5.1.2 Estimación de coeficientes.

La mezcla de reacción se trató como un gas real de seis componentes (CO_2 , H_2 , CH_4 , CO , CH_3OH , H_2O). Los cálculos se realizaron utilizando un algoritmo descrito en un informe anterior de nuestro grupo [5][5]. Los valores calculados de los coeficientes de difusión para los reactivos en la mezcla gaseosa de reacción (D_{CO_2} , m y D_{H_2} , m) se presentan en la [Tabla S3](#)

1 Estimación de coeficientes de Difusión.

El criterio adimensional de Weisz-Prater [6, 7][6, 7] se define como:

where:

$$N_{W-P} = \frac{r \rho_{\text{cat}} R_p^2}{C_s D_{\text{eff}}} \leq 0.3$$

r - es la velocidad de reacción expresada por unidad de masa de catalizador, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot(\text{g}^{-1})_{\text{cat}}$

ρ_{cat} - es la densidad del catalizador empacado, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

R_p - es el radio de partícula del catalizador, cm

C_s es la concentración del reactante en la superficie de las partículas de catalizador, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

D_{eff} - es el coeficiente de difusión efectiva, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Los valores promedio del tamaño de partícula es de 200 μm para los cálculos teóricos¹ del texto principal. Las densidades del catalizador empacado se estimaron pesando un volumen conocido (alrededor de 2 mL) de catalizador sólido, y los valores obtenidos son (en orden, de la muestra de catalizador 1 a 6): 0.119; 0.110; 0.106, 0.112, 0.121 y 0.120 g/cm^3 .

La concentración de los reactivos en la superficie del catalizador se considera la misma que en la mezcla gaseosa debido a los valores de velocidad espacial utilizados durante los experimentos. Se utilizaron valores de temperatura crítica, presión y volumen críticos (T_c , P_c , V_c) para determinar las constantes de van der Waals a y b de los gases puros, que se sumaron de acuerdo con las reglas de mezcla descritas por Hirschfelder et al. [8][8] para obtener las constantes a y b de las mezclas gaseosas de reacción de seis componentes. El volumen molar se calculó a partir de la ecuación de estado de van der Waals para las condiciones experimentales (P , T) de cada prueba catalítica, teniendo en cuenta la composición de la fase gaseosa dentro del reactor (determinada por cromatografía de gases). Se obtuvieron valores ligeramente mayores en comparación con la aplicación de la ecuación de estado de gas ideal, lo que indica una prevalencia muy pequeña de fuerzas intermoleculares repulsivas. La relación entre la fracción molar del reactante y el volumen molar da como resultado las concentraciones de los reactivos enumeradas en la [Tabla S3](#).

Todos los valores del criterio de Weisz-Prater ([Tabla S3](#)) son considerablemente menores que 0.3, lo que indica que no hay

limitaciones de transferencia de masa que afecten las reacciones catalíticas en curso.

Tabla S.3. Valores de concentración de los reactivos en fase gas (C), coeficiente de difusión (D) de los reactivos en la mezcla gaseosa, valor de transformación de CO2 media, (\bar{r}) y criterio de Weisz-Prater (N) para una P=40 bar, CO₂:H₂ (vol) = 1:4, Ratio de flujo de 4mL/min en función de la temperatura de reacción.

MUE	T	C _{CO2} ·1	C _{H2} ·1	D _{CO2,m}	D _{H2,m}	\bar{r}_{CO_2}	\bar{r}_{CO_2}	N _{W-P}	N _{W-P}
STRA	(°C)	0 ⁴	0 ⁴	(cm ² /s)	(cm ² /s)	(mol CO ₂ /s·g _{(Cu+Zn) cat})	(mol CO ₂ /s·mol _{(Cu+Zn) cat})	CO ₂	H ₂
1	150	2.27	9.09	0.035	0.142	0	0	--	--
	200	2.03	8.12	0.043	0.172	1.93·10 ⁻⁸	1.56·10 ⁻⁵	5.17·10 ⁻¹⁸	1.29·10 ⁻¹⁸
	250	1.66	6.68	0.050	0.203	1.41·10 ⁻⁷	1.14·10 ⁻⁴	3.93·10 ⁻¹⁷	9.70·10 ⁻¹⁸
	300	2.19	9.01	0.056	0.233	6.01·10 ⁻⁷	4.84·10 ⁻⁴	1.13·10 ⁻¹⁶	2.66·10 ⁻¹⁷
2	150	2.02	8.11	0.035	0.141	9.38·10 ⁻⁸	4.27·10 ⁻⁵	2.83·10 ⁻¹⁷	7.05·10 ⁻¹⁸
	200	1.66	6.69	0.042	0.171	1.82·10 ⁻⁷	8.28·10 ⁻⁵	5.54·10 ⁻¹⁷	1.36·10 ⁻¹⁷
	250	2.12	8.86	0.045	0.189	1.25·10 ⁻⁶	5.69·10 ⁻⁴	2.81·10 ⁻¹⁶	6.38·10 ⁻¹⁷

3	300	1.61	7.62	0.044	0.205	$3.32 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-15}$	$1.82 \cdot 10^{-16}$
	150	1.84	7.34	0.035	0.142	0	0	--	--
	200	1.66	6.68	0.042	0.171	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	$3.48 \cdot 10^{-17}$	$8.53 \cdot 10^{-18}$
	250	1.57	6.53	0.045	0.189	$1.21 \cdot 10^{-5}$	$7.73 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-16}$	$5.88 \cdot 10^{-17}$
4	300	1.83	8.55	0.045	0.206	$3.11 \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$5.70 \cdot 10^{-16}$	$1.06 \cdot 10^{-16}$
	150	2.02	8.10	0.035	0.140	$1.51 \cdot 10^{-7}$	$9.30 \cdot 10^{-5}$	$2.44 \cdot 10^{-17}$	$6.07 \cdot 10^{-18}$
	200	1.82	7.30	0.042	0.169	$2.94 \cdot 10^{-7}$	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$4.42 \cdot 10^{-17}$	$1.08 \cdot 10^{-17}$
	250	1.74	7.23	0.047	0.196	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$6.14 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-16}$	$3.22 \cdot 10^{-17}$
5	300	1.32	6.27	0.044	0.204	$3.92 \cdot 10^{-6}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$7.78 \cdot 10^{-16}$	$1.39 \cdot 10^{-16}$
	150	2.27	9.09	0.035	0.141	$3.04 \cdot 10^{-7}$	$1.94 \cdot 10^{-5}$	$7.64 \cdot 10^{-18}$	$1.90 \cdot 10^{-18}$
	200	2.02	8.11	0.042	0.171	$1.06 \cdot 10^{-6}$	$6.79 \cdot 10^{-5}$	$2.50 \cdot 10^{-17}$	$6.19 \cdot 10^{-18}$
	250	1.78	7.24	0.048	0.196	$6.38 \cdot 10^{-6}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-16}$	$3.61 \cdot 10^{-17}$
	300	1.50	6.41	0.049	0.212	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$5.11 \cdot 10^{-16}$	$1.12 \cdot 10^{-16}$

Los valores promedio de las tasas de transformación de CO₂ se calculan teniendo en cuenta solo la carga de metal de los catalizadores (ignorando el soporte carbonáceo). La [Tabla S3](#) enumera dos series de valores: una expresada en moles de CO₂ transformado por unidad de tiempo y por gramos de metal (utilizada en el cálculo del criterio de Weisz-Prater) y otra donde la cantidad de metal se expresa en moles (convirtiéndose así en una tasa promedio expresada en s⁻¹, que corresponde a la frecuencia de conversión promedio - TOF).

b) Calibración de la composición de la mezcla en equilibrio.

Los datos de equilibrio se determinaron mediante la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema utilizando un módulo RGIBBS en AspenPlus®, considerando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong sin correcciones adicionales en los coeficientes de fugacidad. Solo se consideraron la síntesis de metanol y la reacción inversa de cambio de agua y gas como vías de conversión de CO₂. Los resultados se presentan en la Tabla 4.7 del texto principal

8.5.3 Estimación de la energía de activación aparente.

Estimación de la energía de activación aparente: A partir de las tasas de transformación enumeradas en la Tabla 4.3, se pueden trazar gráficos de Arrhenius que permiten evaluar los valores de la energía de activación aparente para cada catalizador estudiado (Figura 4.7).

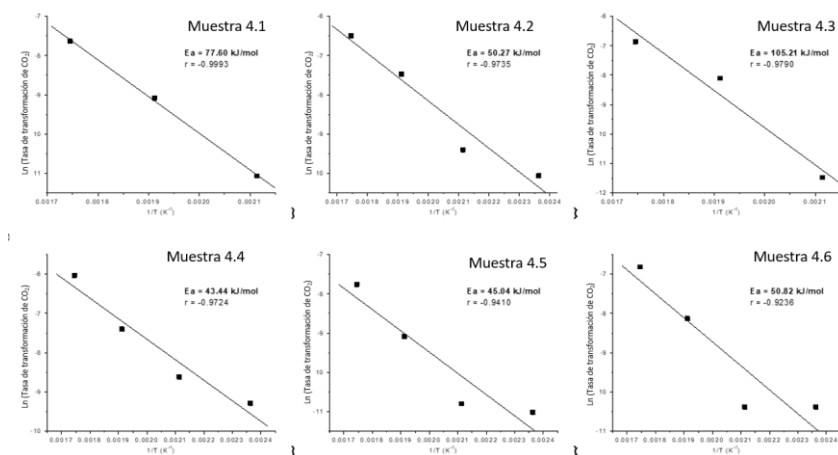


Figura 8.1. Gráficos de Arrhenius para las muestras de 4.1-4-6, el valor de la energía de activación aparente se encuentra indicado en cada gráfico junto con el coeficiente de correlación y su regresión lineal.

8.5.3 Métodos de simulación DFT para el MIP-177.

Todas las simulaciones de DFT se llevaron a cabo utilizando el paquete Viena Ab-initio Simulation Package (VASP-5.4.4) [9, 10][1, 2], y se adoptó el método de proyectores de onda aumentada (PAW) para describir el pseudopotencial. La funcional de intercambio-correlación de electrones se trató mediante la funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof dentro del esquema de aproximación de gradiente generalizado (GGA) [11][3]. Se estableció un corte de energía de onda plana en 500 eV con una precisión de energía (fuerza) de 10–5 eV (0.02 eV por Å). La interacción de van de Waals también se incluyó utilizando el método DFT-D3 de Grimme [12][4]. La zona de Brillouin se muestreó con una cuadrícula de puntos Monkhorst–Pack de 1 × 1 × 1 para los cúmulos MIP-177(Ti)-LT, y una cuadrícula de 3 × 2 × 1 para el cristal TiO₂(110), que tiene cinco capas, con las tres capas inferiores fijas durante todos los cálculos. El programa LOSTER se utilizó para estudiar las Poblaciones Hamiltonianas Orbitales Cristalinas (COHP) y proporcionar una descripción precisa de las

interacciones entre los átomos de Ti de MIP-177(Ti)-LT e intermediarios adsorbidos [13][5]. Para evaluar la fuerza de adsorción de intermediarios y el rendimiento catalítico de cada paso elemental, la energía libre de Gibbs (ΔG) en relación con la energía libre total se corrigió de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta E_{DFT} + \Delta E_{ZPE} - T \times \Delta S$$

donde ΔE_{DFT} , ΔE_{ZPE} , T y ΔS son la energía electrónica del cálculo DFT, la energía de punto cero, la temperatura ambiental (298.15 K) y la entropía, respectivamente. Definimos la energía de adsorción (E_{ads}) de las especies intermedias de la siguiente manera:

$$E_{ads} = E_{total} - E_{substrato} - E_{mole'cula}$$

Donde E_{total} es la energía total del sistema de adsorción, $E_{substrato}$ es la energía del sustrato limpio y $E_{mole'cula}$ es la energía de una molécula aislada.

- [1] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of physics: condensed matter*, 14 (2002) 2717.
- [2] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Physical review letters*, 100 (2008) 136406.
- [3] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data, *Physical review letters*, 102 (2009) 073005.
- [4] T.A. Halgren, W.N. Lipscomb, The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states, *Chemical Physics Letters*, 49 (1977) 225-232.
- [5] A. Primo, J. He, B. Jurca, B. Cojocaru, C. Bucur, V.I. Parvulescu, H. Garcia, CO₂ methanation catalyzed by oriented MoS₂ nanoplatelets supported on few layers graphene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 245 (2019) 351-359.
- [6] H. Fogler, Diffusion and reaction, *Elements of chemical reaction engineering*, (2006) 813-852.
- [7] M.A. Vannice, W.H. Joyce, *Kinetics of catalytic reactions*, Springer 2005.
- [8] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley New York 1954.
- [9] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [12] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of computational chemistry*, 27 (2006) 1787-1799.
- [13] S. Maintz, V.L. Deringer, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT*, Wiley Online Library, 2016.

CAPITULO 9

Conclusiones

9.1 Conclusiones

Tal como se indicó en el Capítulo 2 de objetivos, la presente Tesis Doctoral ha ido encaminada al desarrollo de catalizadores tanto de hidrogenación, que permitirían el almacenaje de hidrógeno en forma de metanol o como heterociclos nitrogenados hidrogenados, como la liberación posterior de este hidrógeno a partir del metanol o de los heterociclos hidrogenados. De esta manera se ha contribuido a la implementación del hidrógeno como vector de energía.

Los objetivos planteados han sido conseguidos en un gran porcentaje, habiendo desarrollado catalizadores más eficientes que los del estado del arte tanto para la hidrogenación como para la deshidrogenación.

En particular se han alcanzado las siguientes conclusiones para cada uno de los objetivos específicos planteados:

Se ha conseguido preparar un catalizador que no contiene metales a base únicamente de carbono, nitrógeno y fósforo que siendo estable térmicamente es capaz de promover la hidrogenación selectiva de CO_2 a metanol. Aunque el hecho de que este material no contenga metales puede considerarse como un hito, todavía existe espacio para mejorar la actividad de estos materiales CNP, bien mediante la optimización de los elementos y su estructura o bien mediante la incorporación en el mismo de otros elementos dopantes.

Se ha preparado un catalizador a base de Cu metálico y ZnO sobre una matriz gráfica. La síntesis en un solo paso no conduce a la formación de nanopartículas bimetálicas de Cu y Zn debido a la evaporación de este último metal. Sin embargo, es posible introducir adecuadamente el ZnO en un etapa posterior a la pirólisis, este catalizador de Cu/ZnO@C ha resultado más eficiente

para la hidrogenación de CO_2 a metanol que el análogo descrito por BASF soportado sobre Al_2O_3 , lo que supone una mejora sustancial son respecto al estado del arte.

Se ha establecido que cantidades mínimas de Pt, del orden de unas decenas de ppms, aumentan al actividad catalítica de las nanopartículas de Ni en reacciones de hidrogenación del N-etilcarbazol y en la deshidrogenación de las mezclas resultantes. Ello ha permitido preparar un catalizador a base de Ni con una alta actividad catalítica en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.

Se ha desarrollado un catalizador a base de metales de transición abundantes como son el Cu y el Fe que soportados sobre una matriz de carbono grafitico es capaz de efectuar la descomposición completa del metanol en agua en hidrógeno y CO_2 en fase líquida y a temperaturas inferiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. El catalizador de Cu-Fe es estable en las condiciones de reacción y puede ser reutilizado en ciclos sucesivos.

El MOF MIP-177-LT, particularmente tras ser lavado con ácido HCl después de su síntesis, ha resultado ser un fotocatalizador eficiente para la descomposición de ácido fórmico a hidrógeno sin la presencia indeseada de CO. Este fotocatalizador es 30 veces más activo que el TiO_2 para el mismo proceso y no decae en actividad fotocatalítica con su reuso. La evidencia conseguida apoya que esta elevada actividad deriva de la imprimación de centros donde se adsorbe el formato junto al punto donde se generan electrones en la irradiación.

Como conclusión general, la presente Tesis Doctoral ha permitido avanzar significativamente con respecto al estado del arte en la preparación de catalizadores a base de matriz de carbono y conteniendo aleaciones de metales abundantes para el almacenamiento y liberación a voluntad de hidrógeno. Estos resultados obtenidos, particularmente el material Cu/ZnO@C con actividad para la síntesis del metanol y el MIP-177(Ti) para la descomposición fotocatalítica de fórmico a hidrógeno, constituyen resultados muy relevantes que son potencialmente transferibles para su aplicación a mayor escala.

9.2 Conclusions

As indicated in Chapter 2 of objectives, this Doctoral Thesis has been aimed at the development of catalysts for both hydrogenation, which would allow hydrogen storage in the form of methanol or hydrogenated nitrogen heterocycles, and the subsequent release of this hydrogen from methanol or hydrogenated heterocycles. In this way, contribution has been made to the implementation of hydrogen as an energy vector. The stated objectives have been largely achieved, with more efficient catalysts developed than those in the state of the art for both hydrogenation and dehydrogenation.

Specific conclusions have been reached for each of the stated objectives:

A catalyst has been prepared that contains no metals and is based solely on carbon, nitrogen, and phosphorus, which, while thermally stable, is capable of selectively promoting the hydrogenation of CO₂ to methanol. Although the fact that this material does not contain metals can be considered a milestone, there is still room for improvement in the activity of these CNP materials, either through optimization of the elements and their structure or through the incorporation of other doping elements.

A catalyst based on metallic Cu and ZnO on a graphitic matrix has been prepared. Single-step synthesis does not lead to the formation of bimetallic Cu and Zn nanoparticles due to the evaporation of the latter metal. However, it is possible to introduce ZnO properly in a later stage after pyrolysis; this Cu/ZnO@C catalyst has proven to be more efficient for the hydrogenation of CO₂ to methanol than the analog described by BASF supported on Al₂O₃, representing a substantial improvement over the state of the art.

It has been established that minimal amounts of Pt, on the order of tens of ppms, increase the catalytic activity of Ni nanoparticles in

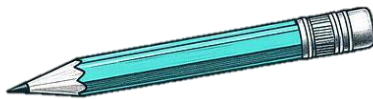
N-ethylcarbazole hydrogenation reactions and in the subsequent deshydrogenation of the resulting mixtures. This has allowed for the preparation of a Ni-based catalyst with high catalytic activity in hydrogenation and dehydrogenation reactions.

A catalyst based on abundant transition metals such as Cu and Fe, supported on a graphitic carbon matrix, has been developed, capable of completely decomposing methanol into water, hydrogen, and CO₂ in the liquid phase at temperatures below 250 °C. The Cu-Fe catalyst is stable under reaction conditions and can be reused in successive cycles.

The MOF MIP-177-LT, particularly after being washed with HCl acid after its synthesis, has proven to be an efficient photocatalyst for the decomposition of formic acid into hydrogen without the unwanted presence of CO. This photocatalyst is 30 times more active than TiO₂ for the same process and does not degrade in photocatalytic activity with reuse. The evidence obtained supports that this high activity derives from the priming of centers where formate is adsorbed along with the point where electrons are generated upon irradiation.

In conclusion, this Doctoral Thesis has significantly advanced the state of the art in the preparation of carbon matrix-based catalysts containing alloys of abundant metals for the storage and release of hydrogen at will. These results, particularly the Cu/ZnO@C material with activity for methanol synthesis and the MIP-177(Ti) for the photocatalytic decomposition of formic acid into hydrogen, constitute highly relevant findings that are potentially transferable for application on a larger scale.

Resumen de la tesis Doctoral



La presente tesis doctoral aborda el almacenamiento y producción de hidrógeno verde en compuestos químicos, tales como el metanol, ácido fórmico o en heterociclos aromáticos nitrogenados, mediante el desarrollo de (foto)catalizadores que sean eficientes para la formación de estos compuestos orgánicos líquidos por hidrogenación selectiva del CO₂ o para la liberación de hidrógeno. Ambos tipos de procesos son necesarios para la implementación del H₂ verde como vector energético sin huella de carbono.

De esta manera el objetivo común a todos los capítulos de la presente Tesis es el desarrollo (foto)catalizadores innovadores que exhiban una mayor actividad y selectividad en estos procesos respecto al estado del arte y que operen en condiciones más convenientes. Específicamente las reacciones estudiadas han sido la hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol, ciclos de hidrogenación/deshidrogenación del N-etilcarbazol y de sus derivados parcial o totalmente hidrogenados, el reformado en fase acuosa del metanol y la fotodescarboxilación del ácido fórmico. La tesis describe la preparación, estudio de actividad y estabilidad, la determinación de los centros activos y cálculos sobre los mecanismos de reacción para estos procesos.

Así, tras el capítulo I de Introducción describiendo el contexto y la motivación del presente estudio de investigación y la situación actual en las reacciones de interés, el capítulo II enumera los objetivos específicos de la presente Tesis Doctoral. Los capítulos del III al VII presentan los resultados experimentales de la investigación llevados a cabo en la Tesis.

Así, el capítulo III describe la preparación de un soporte a base de elementos abundantes como son el C, el N y el P sobre el que se deposita nanopartículas de Ni y que presenta actividad en la hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol. De forma análoga, el capítulo IV estudia la actividad catalítica de un catalizador a base de

nanopartículas de Cu con nanopartículas de ZnO embebidas en una matriz de carbono grafitico dopado con N que compara favorablemente con el catalizador de referencia en la hidrogenación selectiva de CO₂ a metanol. La matriz carbonosa presenta en este caso una gran capacidad de mantener la distribución homogénea de las nanopartículas metálicas, lo que determina una gran estabilidad en las condiciones de reacción. Los resultados de los ensayos catalíticos han mostrado que ambos catalizadores a base de Ni o de Cu/ZnO poseen una eficiencia a metanol alta que los hace competitivos frente a catalizadores comerciales.

Utilizando como soporte carbonos grafiticos dopados con nitrógeno ha sido también posible preparar en el capítulo V un catalizador a base de nanopartículas de Ni conteniendo cantidades minúsculas del orden de partes por millón de Pt que muestra una actividad mejorada en la hidrogenación de N-etilcarbazol y en la deshidrogenación de los heterociclos total o parcialmente hidrogenados. De esta manera es posible llevar a cabo ciclos de almacenamiento de hidrógeno en el N-etilcarbazol hasta un 7.6 % y liberación posterior del mismo con el mismo catalizador. De esta manera se consigue un aprovechamiento óptimo del Pt que es un metal noble y costoso, pero que en muy bajas proporciones ejerce un efecto notable.

El capítulo VI describe la preparación y propiedades de un catalizador a base de una aleación de Cu-Fe en forma de nanopartículas soportadas en una matriz de carbono grafitico dopado con N capaz de llevar a cabo el reformado del metanol en fase acuosa de manera altamente eficiente a temperaturas y presiones relativamente moderadas, siendo estable tras múltiples reusos y donde los metales empleados son abundantes y asequibles.

Por último, el capítulo VII describe el uso de un material reticular metal-orgánico denominado MIP-177 para la descarboxilación fotoquímica del ácido fórmico en condiciones de temperatura y presión ambiente promovida por la acción de la luz UV-Vis. En este contexto, el MIP-177 ha demostrado ser un fotocatalizador con un diseño de centros especialmente adecuado para esta reacción, gracias a la imprimación del formiato, que en el sitio activo de su estructura tridimensional, obteniendo rendimientos catalíticos y cuánticos sin precedentes.

Los detalles experimentales, la síntesis de los materiales y los procedimientos de reacción se indican en el capítulo VIII de la Tesis. Finalmente el capítulo IX resume las conclusiones a las que se ha llegado en el presente estudio y que representa un avance sustancial respecto al estado del arte.

Resum de la tesi

La present tesi doctoral aborda l'emmagatzematge i producció d'hidrogen verd en compostos químics, com el metanol, àcid fòrmic o en heterocicles aromàtics nitrogenats, mitjançant el desenvolupament de (foto)catalitzadors que siguin eficients per a la formació d'aquests compostos orgànics líquids per hidrogenació selectiva del CO₂ o per a la lliberació d'hidrogen. Ambdós tipus de processos són necessaris per a la implementació de l'H₂ verd com a vector energètic sense empremta de carboni.

D'esta manera, l'objectiu comú a tots els capítols de la present tesi és el desenvolupament de (foto)catalitzadors innovadors que exhibisquen una major activitat i selectivitat en ests processos respecte a l'estat de l'art i que operen en condicions més convenients. Específicament, les reaccions estudiades han sigut l'hidrogenació selectiva de CO₂ a metanol, cicles d'hidrogenació/deshidrogenació del N-etilcarbàzol i dels seus derivats parcial o totalment hidrogenats, el reformament en fase aquosa del metanol i la fotodescarboxilació de l'àcid fòrmic. La tesi descriu la preparació, estudi d'activitat i estabilitat, la determinació dels centres actius i càlculs sobre els mecanismes de reacció per a ests processos.

Així, després del capítol I d'Introducció que descriu el context i la motivació del present estudi de recerca i la situació actual en les reaccions d'interés, el capítol II enumera els objectius específics de la present tesi doctoral. Els capítols del III al VII presenten els resultats experimentals de la investigació realitzada en la tesi.

D'esta manera, el capítol III descriu la preparació d'un suport a base d'elements abundants com són el C, el N i el P sobre el qual es dipositen nanopartícules de Ni i que presenta activitat en l'hidrogenació selectiva de CO₂ a metanol. D'una manera anàloga, el capítol IV estudia l'activitat catalítica d'un catalitzador a base de

nanopartícules de Cu amb nanopartícules de ZnO emmagatzemades en una matriu de carboni gràfic dopat amb N que compara favorablement amb el catalitzador de referència en l'hidrogenació selectiva de CO₂ a metanol. La matriu carbonosa presenta en este cas una gran capacitat de mantindre la distribució homogènia de les nanopartícules metàl·liques, la qual cosa determina una gran estabilitat en les condicions de reacció. Els resultats dels assajos catalítics han mostrat que ambdós catalitzadors a base de Ni o de Cu/ZnO posseeixen una eficiència a metanol alta que els fa competitiu enfront de catalitzadors comercials.

Utilitzant com a suport carbons gràfics dopats amb nitrogen ha sigut també possible preparar en el capítol V un catalitzador a base de nanopartícules de Ni que contenen quantitats minúscules de l'ordre de parts per milió de Pt que mostra una activitat millorada en l'hidrogenació de N-etilcarbàzol i en la deshidrogenació dels heterocicles totalment o parcialment hidrogenats. D'esta manera és possible dur a terme cicles d'emmagatzematge d'hidrogen en el N-etilcarbàzol fins a un 7,6 % i lliberació posterior del mateix amb el mateix catalitzador. D'esta manera esconsegueix un aprofitament òptim del Pt que és un metall noble i costós, però que en proporcions molt baixes exerceix un efecte notable.

El capítol VI descriu la preparació i propietats d'un catalitzador a base d'una aleació de Cu-Fe en forma de nanopartícules suportades en una matriu de carboni gràfic dopat amb N capaç de dur a terme el reformament del metanol en fase aquosa de manera altament eficient a temperatures i pressions relativament moderades, sent estable després de múltiples reutilitzacions i on els metalls emprats són abundants i assequibles.

Finalment, el capítol VII descriu l'ús d'un material reticular metàl·lic-orgànic denominat MIP-177 per a la descarboxilació fotoquímica de l'àcid fòrmic en condicions de temperatura i pressió ambient

promoguda per l'acció de la llum UV-Vis. En este context, el MIP-177 ha demostrat ser un fotocatalitzador amb un disseny de centres especialment adequat per a esta reacció, gràcies a la imprimació del formiat, que en el lloc actiu de la seua estructura tridimensional, obtenint rendiments catalítics i quàntics sense precedents.

Els detalls experimentals, la síntesi dels materials i els procediments de reacció s'indiquen en el capítol VIII de la tesi. Finalment, el capítol IX resumeix les conclusions a les quals s'ha arribat en este estudi i que representa un avanç substancial respecte a l'estat de l'art.

Tesis Summary

The present doctoral thesis addresses the storage and production of green hydrogen in chemical compounds, such as methanol, formic acid, or nitrogen-containing aromatic heterocycles, through the development of (photo)catalysts that are efficient for the formation of these liquid organic compounds by selective hydrogenation of CO₂ or for the release of hydrogen. Both types of processes are necessary for the implementation of green H₂ as an energy vector without a carbon footprint.

Thus, the common objective of all chapters of this Thesis is the development of innovative (photo)catalysts that exhibit higher activity and selectivity in these processes compared to the state of the art and operate under more convenient conditions. Specifically, the studied reactions have been the selective hydrogenation of CO₂ to methanol, hydrogenation/dehydrogenation cycles of N-ethylcarbazole and its partially or fully hydrogenated derivatives, aqueous-phase reforming of methanol, and photodescarboxylation of formic acid. The thesis describes the preparation, activity and stability studies, determination of active sites, and reaction mechanism calculations for these processes.

After the Introduction chapter describing the context and motivation of the present research study and the current situation in the reactions of interest, Chapter II lists the specific objectives of this doctoral thesis. Chapters III to VII present the experimental results of the research conducted in the Thesis.

Chapter III describes the preparation of a support based on abundant elements such as C, N, and P onto which Ni nanoparticles are deposited, showing activity in the selective hydrogenation of CO₂ to methanol. Similarly, Chapter IV studies the catalytic activity of a catalyst based on Cu nanoparticles with ZnO nanoparticles embedded in a graphitic carbon matrix doped with N, which

compares favourably with the reference catalyst in the selective hydrogenation of CO₂ to methanol. In this case, the carbon matrix has a great capacity to maintain the homogeneous distribution of the metallic nanoparticles, resulting in great stability under reaction conditions. Catalytic test results have shown that both Ni-based and Cu/ZnO-based catalysts have a high methanol efficiency that makes them competitive against commercial catalysts.

Using nitrogen-doped graphitic carbons as support, it has also been possible to prepare in Chapter V a catalyst based on Ni nanoparticles containing tiny amounts of Pt in the order of parts per million, showing improved activity in the hydrogenation of N-ethylcarbazole and in the dehydrogenation of partially or fully hydrogenated heterocycles. This allows for hydrogen storage cycles in N-ethylcarbazole up to 7.6% and subsequent release using the same catalyst. This achieves optimal utilization of Pt, which is a noble and costly metal but exerts a notable effect even in very low proportions.

Chapter VI describes the preparation and properties of a catalyst based on a Cu-Fe alloy in the form of nanoparticles supported on a nitrogen-doped graphitic carbon matrix capable of carrying out the aqueous-phase reforming of methanol highly efficiently at relatively moderate temperatures and pressures, being stable after multiple reuses and where the metals employed are abundant and affordable.

Finally, Chapter VII describes the use of a metal-organic framework material named MIP-177 for the photochemical decarboxylation of formic acid under ambient temperature and pressure conditions promoted by UV-Vis light. In this context, MIP-177 has proven to be a photocatalyst with a center design particularly suitable for this reaction, thanks to the formate priming, achieving unprecedented catalytic and quantum yields.

Experimental details, material synthesis, and reaction procedures are indicated in Chapter VIII of the Thesis. Finally, Chapter IX summarizes the conclusions reached in this study, representing a substantial advancement over the state of the art.

Lista de publicaciones

**Carbon-Phosphorus-Nitrogen Materials as Highly Thermally Stable Catalyst Supports for CO₂ Hydrogenation to Methanol*

Adi Azoulay, Alberto Garcia Baldovi, Josep Albero, Noa Azaria, Jonathan Tzadikov, Ayelet Tashakory, Neeta Karjule, Shmuel Hayun, Hermenegildo García, Menny Shalom.

ACS Applied Energy Materials (**Capítulo 3**)

**Nanometric Cu-ZnO Particles Supported on N-Doped Graphitic Carbon as Catalysts for the Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol.*

Lu Peng, Bogdan Jurca, Alberto Garcia-Baldovi, Liang Tian, German Sastre, Ana Primo, Vasile Purvulescu *, Hermenegildo Garcia *

Nanomaterials (**Capítulo 4**)

**Positive influence of minute Pt addition on the activity of Ni supported on defective graphene for*

hydrogenation/dehydrogenation of N-ethylcarbazole as liquid organic carrier.

A Garcia-Baldovi, L Peng, A Dhakshinamoorthy, AM Asiri, A Primo, Hermenegildo Garcia.

Catalysis Communications. **(Capítulo 5).**

**Aqueous Phase Methanol Reforming Catalyzed by Fe–Cu Alloy Nanoparticles Wrapped on Nitrogen-Doped Graphene.*

Alberto García-Baldoví, Lu Peng, Andrea Santiago-Portillo, Abdullah M Asiri, Ana Primo, Hermenegildo García.

ACS Applied Energy Materials. **(Capítulo 6).**

**Active site imprinting on Ti oxocluster metal–organic frameworks for photocatalytic hydrogen release from formic acid*

Alberto García-Baldoví, Raquel Del Angel, Georges Mouchaham, Shanping Liu, Dong Fan, Guillaume Maurin, Sergio Navalón, Christian Serre, Hermenegildo Garcia

Energy & Environmental Science. **(Capítulo 7).**

Otras Publicaciones:

**Photocatalytic CO₂ reduction to Methanol. How can the dilemma be solved?*

Alberto Garcia-Baldovi, Abdullah M Asiri, Hermenegildo Garcia.

Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.

**Enhanced Fatty Acid Photodecarboxylation over Bimetallic Au–Pd Core–Shell Nanoparticles Deposited on TiO₂*

Huiru Yang, Liang Tian, Abdessamad Grirrane, Alberto García-Baldoví, Jiajun Hu, German Sastre, Changwei Hu, Hermenegildo García.

ACS catalysis.

