

## INDICE

### **CAPITULO 1** 1

- 1.1 Cambio en el modelo de energía. 2
- 1.3 El hidrógeno como vector de energía. 11
- 1.4 Almacenamiento de hidrógeno en compuestos químicos. 19
- 1.5. Consideraciones generales. 31
- 1.6 Referencias 33

### **CAPITULO 2** 40

- 2.1 Objetivos. 41

### **CAPÍTULO 3** 45

- 3.1. Introducción 47
- 3.2 Resultados y discusión 50
  - 3.2.1. Caracterización de los precursores supramoleculares formados en las mezclas de melamina-ácido fosfórico. (MPA). 50
  - 3.2.2. Caracterización de los materiales carbono fosforo nitrógeno (CPNx, donde x es la relación molar inicial M:PA). 53
  - 3.2.3 Medidas de adsorción. 56
  - 3.2.4 Estabilidad térmica de las muestras CPN. 58
  - 3.2.5. Otras propiedades estructurales y morfológicas del material CPN1. 59
  - 3.2.6 Uso de los materiales CPNx como soportes en catálisis heterogénea. 63
  - 3.2.7. Actividad catalítica de la muestra CuFe/CPN1. 66
- 3.3 Conclusiones. 70
- 3.4 Referencias. 71

### **CAPITULO 4** 75

- 4.1 Introducción 77
- 4.2 Resultados y discusión. 82
  - 4.2.1 Preparación de muestras. 82
  - 4.2.2 Actividad catalítica. 93
  - 4.2.3 Cálculos teóricos 102
    - 4.2.3.1 Mecanismo a través de formiato. 111

4.2.3.2. Ruta RWGS + CO + Hidro	113
4.3 Conclusiones.	116
4.4. Referencias.	118
<b>CAPITULO 5</b>	123
5.1 Introducción.	125
5.2 Resultados y discusión.	129
5.2.1 Actividad Catalítica	147
5.4 Conclusiones.	160
5.5 Referencias	163
<b>CAPITULO 6</b>	169
6.1 Introducción.	170
6.2 Resultados y discusión.	173
6.2.1 Actividad catalítica.	188
6.3 Conclusiones	197
6.4 Referencias.	198
<b>CAPITULO 7</b>	201
7.1 Introducción	203
7.2 Resultados y discusión.	210
7.2.1 Estabilidad fotocatalítica.	214
7.2.2 Liberación de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de FA.	218
7.2.3 Comparación de la actividad fotocatalítica en la liberación de H <sub>2</sub> del MIP-77-lt con otros materiales.	227
7.2.4 Influencia de la concentración de FA.	231
7.2.5 Mecanismo de reacción.	234
7.2.6 Cálculos sobre mecanismo de reacción.	238
7.2.6. Fotorespuesta del MIP-177-LT.	243
7.2.8 Sustratos.	245
7.3 Conclusiones.	248
7.4 Referencias	250

## **CAPÍTULO 8** 255

- 8.1. Síntesis de materiales 257
  - 8.1.1 Síntesis de los agregados de carbono, nitrógeno y fósforo. 257
  - 8.1.2 Deposición de Fe y Cu en el CNP. 258
  - 8.1.3 Síntesis de las muestras Cu@(N)C y Cu-ZnO@C. 258
  - 8.1.4 Síntesis de muestras Pt/Ni@(N)G. 259
  - 8.1.5 Síntesis de las muestras de Fe/Cu@(N)C. 260
  - 8.1.5. Síntesis de MIP-177-LT y MIP-177-AT. 262
- 8.2. Procedimientos de reacción. 263
  - 8.2.1. Reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante reactor de lecho fijo con flujo en continuo empleando Cu/Fe CNP1 como catalizador. 263
  - 8.2.2. Reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante reactor de lecho fijo con flujo en continuo Cu@(N)C y Cu-ZnO@C. 264
  - 8.2.3 Reacciones de hidrogenación-deshidrogenación del N-etilcarbazol. 265
  - 8.2.4 Reformado del metanol en fase acuosa. 266
  - 8.2.5 Descarboxilación fotocatalítica del ácido fórmico con MIP-177-LT y MIP-177-AT. 266
- 8.3 Técnicas de caracterización 269
  - 8.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). 269
  - 8.3.2 Microscopía electrónica de barrido (FESEM). 269
  - 8.3.3. Análisis elemental por combustión. 270
  - 8.3.4 Análisis termogravimétrico. 270
  - 8.3.5 Análisis por reducción programada por temperatura (TPR). 271
  - 8.3.6 Difracción de rayos X. 271
  - 8.3.7 Espectroscopia de plasma ICP-OES. 271
  - 8.3.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. 272
  - 8.3.9 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en disolución. 273
  - 8.3.10 Espectroscopia de resonancia magnética y nuclear en estado sólido por ángulo mágico. 273
  - 8.3.11 Resonancia paramagnética electrónica. 273
  - 8.3.12 Espectroscopia óptica de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis). 273

8.3.13 Espectroscopía Raman.	274
8.3.14 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier medida por el método de reflexión de atenuación total (FTIR-ATR).	274
8.3.15 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> .	275
8.3.16 Medidas de fisisorción y quimisorción de H <sub>2</sub> .	275
8.4 Técnicas de análisis.	275
8.4.1 Cromatografía de gases.	275
8.4.2 Cromatógrafo de gases acoplado a un reactor de flujo en continuo.	276
8.4.3 Sistema de cromatografía de gases con equipo de inyección automática.	277
8.4.4 Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).	277
8.4.5 Cromatógrafo de gases para detección de gases permanentes (microGC).	278
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.	279
8.5.1. Modelos computacionales y métodos empleados para el Cu@(N)C y Cu/ZnO@C.	279
8.5.2 Estimación de coeficientes de difusión en las condiciones de reacción. Prueba de la ausencia de control de velocidad por difusión.	280
8.5.3 Medida de las energías de activación aparente.	284
8.5.3 Métodos de simulación DFT para el MIP-177.	285
8.6 Referencias	287
<b>CAPITULO 9</b>	288
9.1 Conclusiones	290
9.2 Conclusions	293
Lista de publicaciones	306