UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Propuesta TFG. Curso 2024/2025

GRADO: Grado en Ingeniería Electrónica Industrial

CÓDIGO DEL TFG: 205-011-2024/2025

1. DATOS BÁSICOS DEL TFG:

Título: Desarrollo de electrodos reticulares para el aprovechamiento de energía renovable por medio de catálisis tándem

Descripción general (resumen y metodología):

El uso excesivo de los combustibles fósiles y sus consecuencias ambientales derivadas ha despertado la necesidad de encontrar soluciones alternativas sostenibles basadas en recursos renovables, tarea en la que la investigación química juega un papel fundamental.

La generación de hidrógeno verde constituye hoy en día una de las estrategias más prometedoras para sustituir el uso de recursos fósiles como fuente de energía. La ruptura de la molécula de agua utilizando fuentes renovables como la energía solar plantea un proceso sostenible de generación de H_2 (y O_2) que puede ser posteriormente empleado directamente como combustible o agente reductor en procesos de síntesis industriales (p.ej. hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados). Sin embargo, el hidrógeno molecular plantea importantes desafíos en cuanto a su almacenamiento y transporte, ya que sus propiedades fisicoquímicas le confieren un gran carácter fugaz y explosivo, y dificultan su almacenamiento en estado líquido debido a su bajo punto de ebulición.

Una estrategia que permite evitar dichos inconvenientes asociados al hidrógeno es su generación in situ para su uso subsecuente en los procesos deseados. Compuestos como el agua se podrían emplear como portadores de hidrógeno, ya que su ruptura generaría in situ el hidrógeno necesario para el proceso de hidrogenación posterior, estableciendo así un proceso catalítico tándem. De esta forma, se pueden sintetizar los mismos productos de interés industrial que utilizan H_2 como materia prima pero evitando la necesidad de almacenar y transportar grandes cantidades de este gas. Además, esta estrategia también ofrece una alternativa al almacenamiento de H_2 gas, ya que se pueden generar productos portadores de hidrógeno líquidos a temperatura ambiente para un mejor transporte de energía. Esta alternativa tándem, relativamente inexplorada, se ha comenzado a aplicar en reacciones como la reducción electroquímica de N_2 a amoniaco, aunque su aplicación extendida en síntesis orgánica permanece inmadura.

Los materiales reticulares basados en redes metalorgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) son plataformas prometedoras para alcanzar dichos objetivos. El acoplamiento de MOFs activos en procesos de hidrogenación a electrodos activos en la reducción de protones a H_2 ofrece un sistema integrado para generación y aprovechamiento in situ de H_2 en procesos de síntesis orgánica de productos químicos finos y/o portadores líquidos de hidrógeno.

Metodología:

El estudiante estará inicialmente involucrado en la preparación y caracterización de redes metalorgánicas donde aprenderá en primer lugar las técnicas típicas de síntesis y purificación aplicadas en este campo, como síntesis solvotermal y cristalización. En segundo lugar, el estudiante estudiará las propiedades de estos compuestos mediante su caracterización estructural y espectroscópica empleando diversas técnicas analíticas, entre las que se incluyen difracción de rayos X, isotermas de adsorción o espectroscopía electrónica. Posteriormente, el estudiante abordará el anclaje de estos materiales en soportes de carbono (glassy carbon) para obtener los electrodos híbridos finales. El éxito de estos procesos se evaluará mediante técnicas de microscopía y análisis químico de la composición (p.ej. ICP-MS).

Tras confirmar la generación de los materiales específicos, el estudiante iniciará el estudio electroquímico de sus propiedades redox en diferentes condiciones de reacción, incluyendo

disolvente y pH. Esto incluye la evaluación de la estabilidad frente a potenciales catódicos y condiciones ácidas favorables para la reducción de protones a H2. Estos resultados permitirán el cálculo de las propiedades termodinámicas relevantes en las reacciones redox y darán paso a la evaluación de la reactividad electroquímica de hidrogenación de substratos orgánicos entre los que se explorará diferentes grupos funcionales como cetonas, alquenos, alquinos e iminas.

Por último, el estudiante explorará la generación de compuestos orgánicos de interés basándose en los resultados preliminares de la etapa anterior mediante el proceso planteado de electrocatálisis tándem. Estos experimentos incluyen la optimización de condiciones de reacción considerando aspectos como: tipo de substrato, potencial redox, disolvente, tamaño y estructura del MOF. Además, esto permitirá al estudiante adquirir habilidades en los procedimientos de purificación y análisis de los productos de reacción como cromatografía de gases y líquidos.

El estudiante participará tanto de los procesos creativos del proyecto como la búsqueda de plataformas prometedoras, como en los de análisis de datos y discusión de resultados, lo que dará lugar a una experiencia completa de la actividad científica en el campo de la investigación química.

Tipología: Trabajos experimentales, de toma de datos de campo o de laboratorio.

Objetivos planteados:

Objetivo general del TFG: que el estudiante obtenga una visión completa del desarrollo de un trabajo de investigación en el campo de la electrocatálisis para aplicaciones energéticas y proporcionar una formación completa en cuanto a técnicas experimentales y metodologías de análisis de datos y discusión de resultados.

Para ello, este proyecto consta de tres objetivos científicos específicos:

1-Desarrollar y caracterizar nuevos materiales híbridos de electrodos carbonosos y redes metalorgánicas.

2-Estudiar las propiedades estructurales y electroquímicas de estos materiales.

3-Aplicar estos nuevos electrodos en procesos tándem de catálisis que integren evolución de H2 e hidrogenación de compuestos orgánicos.

Bibliografía básica:

Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance. Chem. Rev. **2017**, 117 (21), 13230–13319

Murray, P. R. D.; Cox, J. H.; Chiappini, N. D.; Roos, C. B.; McLoughlin, E. A.; Hejna, B. G.; Nguyen, S. T.; Ripberger, H. H.; Ganley, J. M.; Tsui, E.; Shin, N. Y.; Koronkiewicz, B.; Qiu, G.; Knowles, R. R. Photochemical and Electrochemical Applications of Proton-Coupled Electron Transfer in Organic Synthesis. Chem. Rev. **2022**, 122 (2), 2017–2291

Derosa, J.; Garrido-Barros, P.; Li, M.; Peters, J. C. Use of a PCET Mediator Enables a Ni-HER Electrocatalyst to Act as a Hydride Delivery Agent. J. Am. Chem. Soc. **2022**, 144 (43), 20118–20125

Derosa, J.; Garrido-Barros, P.; Peters, J. C. Electrocatalytic Ketyl-Olefin Cyclization at a Favorable Applied Bias Enabled by a Concerted Proton–Electron Transfer Mediator. Inorg. Chem. **2022**, 61 (17), 6672–6678

Derosa, J.; Garrido-Barros, P.; Peters, J. C. Electrocatalytic Reduction of C–C π-Bonds via a Cobaltocene-Derived Concerted Proton–Electron Transfer Mediator: Fumarate Hydrogenation as a Model Study. J. Am. Chem. Soc. **2021**, 143 (25), 9303–9307

Chalkley, M. J.; Garrido-Barros, P.; Peters, J. C. A molecular mediator for reductive concerted proton-electron transfers via electrocatalysis. Science **2020**, 369 (6505), 850

Recomendaciones y orientaciones para el estudiante:

Plazas: 1

2. DATOS DEL TUTOR/A:

Nombre y apellidos: PABLO GARRIDO BARROS

Ámbito de conocimiento/Departamento: QUÍMICA INORGÁNICA

Correo electrónico: pgarridobarros@ugr.es

3. COTUTOR/A DE LA UGR (en su caso):

Nombre y apellidos:

Ámbito de conocimiento/Departamento:

Correo electrónico:

4. COTUTOR/A EXTERNO/A (en su caso):

Nombre y apellidos:

Correo electrónico:

Nombre de la empresa o institución:

Dirección postal:

Puesto del tutor en la empresa o institución:

Centro de convenio Externo:

5. DATOS DEL ESTUDIANTE:

Nombre y apellidos:

Correo electrónico: