



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ Η₂ ΑΠΟ
ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΕ
ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΣΟΛΑΚΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

«Η παρούσα διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε με υποτροφία του ΙΚΥ, η οποία συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ Η₂ ΑΠΟ
ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΕ
ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΣΟΛΑΚΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών,
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32,
άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: **923⁴/ 29-01-2016**

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής

Επιτροπής: Επιβλέπουσα:

Λουλούδη Μαρία

Μέλη:

Κωνσταντίνου Ιωάννης

Δεληγιαννάκης Ιωάννης

Ημερομηνία ορισμού θέματος: **11-03-2016**

Θέμα: **«Καταλυτική Παραγωγή H₂ από Νανοδομημένα Υβριδικά Υλικά σε Χαμηλές Θερμοκρασίες»**

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1009⁴/ 21-11-2019

1. **Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια Τμ. Χημείας (επιβλέπουσα)**
2. **Κωνσταντίνου Ιωάννης, Καθηγητής Τμ. Χημείας**
3. **Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθηγητής Τμ. Φυσικής Π.Ι**
4. **Γαρούφης Αχιλλέας, Καθηγητής Τμ. Χημείας**
5. **Μαλανδρίνος Γεράσιμος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας**
6. **Παπαγεωργίου Γεώργιος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας**
7. **Μπουρλίνος Αθανάσιος, Αν. Καθηγητής Τμ. Φυσικής Π.Ι**

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό **«άριστα»** στις **18-12-2019**

Η Πρόεδρος του Τμήματος

Λουλούδη Μαρία

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ξανθή Τουτουτζόγλου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύχθηκαν νέοι αποδοτικοί μοριακοί καταλύτες μέσω υγρής χημείας, αλλά και παρασκευάστηκαν νανοκαταλύτες μέσω Τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP). Αυτοί μελετήθηκαν για τη παραγωγή H_2 , από Μυρμηκικό οξύ (FA, $HCOOH$) και νερό, υποστρώματα τα οποία είναι φθηνά, εύκολα διαθέσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον. Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν 2 οικογένειες καταλυτικών συστημάτων σε **ομογενή** και **ετερογενή** φάση τα οποία συνέβαλλαν στη διάσπαση των παραπάνω υποστρωμάτων, μέσω διαφορετικών μηχανισμών. Πιο συγκεκριμένα:

I. Αναπτύχθηκαν μοριακά καταλυτικά συστήματα, που περιείχαν σύμπλοκα Ru τα οποία έφεραν τετραδοντικούς και μονοδοντικούς υποκαταστάτες φωσφίνης (PPh_3 & PP_3) και αξιολογήθηκαν για τη παραγωγή H_2 , μέσω διάσπασης του FA. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσίασαν υψηλή εκλεκτικότητα, εφόσον δεν ανιχνεύτηκε CO, αλλά μόνο H_2 και CO_2 σε αναλογία 1/1. Ωστόσο, γνωρίζοντας την αναγκαιότητα της ύπαρξης συγκαταλύτη για την επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης στη παραγωγή H_2 από σύμπλοκα Ru, χρησιμοποιήθηκε ο στερεός συγκαταλύτης $H_2N@SiO_2$. Η χρήση αυτού συνέβαλλε ώστε για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία να αντικατασταθούν οι τεράστιες ποσότητες πρόσθετων που απαιτούνταν- συνήθεις αναλογίες ήταν $[Ru/αμίνη]>[1/40]$, ή $[FA/αμίνη = 5/2]$ με έναν στερεό συγκαταλύτη, ο οποίος βρισκόταν σε αναλογία $[Ru/-NH_2]=[1/1]$ ή $[FA/-NH_2=500/1]$. Αυτός αύξησε δραματικά την απόδοση- περίπου 700 % σε σύγκριση με αυτό που δεν χρησιμοποιήθηκε συγκαταλύτης- ενώ η ίδια ποσότητα της αντίστοιχης υγρής n-προπυλαμίνης, σημείωσε καταλυτική απόδοση περίπου 6 φορές μικρότερη. Μέσω θερμοδυναμικής μελέτης Arrhenius, αποκαλύφθηκε ότι η εξαιρετικά υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα οφείλονταν στην χαμηλότερη E_a , η οποία ήταν περίπου ~35% μικρότερη. Επιπλέον η φασματοσκοπία EPR απεκάλυψε ότι απαραίτητος ήταν ο συνδυασμός FA/αμίνης ή FA/ $H_2N@SiO_2$ για την αναγωγή των Ru(III) στα ενεργά καταλυτικά κέντρα Ru(II), τα οποία δημιουργούνταν τάχιστα στη περίπτωση των $H_2N@SiO_2$, σε σύγκριση με την υγρή NEt_3 ή n-προπυλαμίνη. Στο σημείο αυτό αποκαλύφθηκε ότι η υπεροχή των $H_2N@SiO_2$, έναντι των άλλων συγκαταλυτών βρισκόταν στο γεγονός ότι αυτά συμβάλλουν στη συνάθροιση FA και συμπλόκου στην επιφάνεια τους μέσω αλληλεπιδράσεων Ru...Ru (εμφανίζονται για $g=4$ στα φάσματα EPR) ενώ αποδεικνύονται μέσω αλλαγής των παραμέτρων (Δ/λ) και (V/λ). Έτσι επιταχύνθηκε δραματικά ο καταλυτικός κύκλος διάσπασης του FA. Δυο επόμενα καταλυτικά συστήματα που σχεδιάστηκαν ήταν τα σύμπλοκα $L1RuL2$ και $L1FeL2$, όπου ως L1 ήταν ένας φωσφινικός υποκαταστάτης και ως L2 υποκαταστάτες που έφεραν άτομα N και O. Τα καλύτερα αποτελέσματα, όπου και σημειώθηκαν έως και κατά 500% υψηλότερα TONs σε σύγκριση με τους καταλύτες οι οποίοι περιέχουν μόνο τον

υποκαταστάτη L1, ήταν η περίπτωση όπου ως L1 ήταν η τετραδοντική φωσφίνη PP_3 και ως L2 μια βάση του Schiff που στη παρούσα εργασία ονομάστηκε Lγ. Επιπλέον πειράματα συνεχούς τροφοδότησης FA, για τα καταλυτικά συστήματα $PP_3RuL\gamma$ και $PP_3FeL\gamma$ σε συνδυασμό με τη χρήση των σωματιδίων $NH_2@SiO_2$ ως συγκαταλύτη, σημείωσαν τιμές TONs= 17367 και TONs =29372 αντίστοιχα. Η υψηλή καταλυτική απόδοση αποδόθηκε στην αυξημένη δοτική ικανότητα των ατόμων N και O, διευκολύνοντας ακόμη περισσότερο την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου. Σημείο κλειδί της συγκεκριμένης μελέτης ήταν το γεγονός ότι και στις 2 περιπτώσεις των μετάλλων, η χρήση του L2, συνέβαλλε στη πτώση της E_a σχεδόν κατά 50%, αποδεικνύοντας ότι το φαινόμενο έχει κοινή θερμοδυναμική βάση. Γνωρίζοντας ότι το καθοριστικό βήμα για την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου στη διάσπαση του FA, είναι η απόσπαση του β-υδριδίου, από τη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου, και εφόσον και στις 2 περιπτώσεις των μετάλλων η E_a μειώνεται κατά τον ίδιο παράγοντα, αυτό αποτελεί μια ισχυρή απόδειξη ότι ο συνυποκαταστάτης μειώνει το ενεργειακό φράγμα του καθοριστικού βήματος διευκολύνοντας την εξέλιξη της αντίδρασης.

II. Στο δεύτερο καταλυτικό σύστημα εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, στη διάσπαση μίγματος $H_2O/Meθανόλης$, χρησιμοποιώντας νανοκαταλύτες M^0-TiO_2 , (όπου $M^0=Pt, Pd, Au, Ag$) τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω Τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP). Οι συγκεκριμένοι, αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικοί στη διάσπαση του υποστρώματος, με υψηλότερο ρυθμό παραγωγής να σημειώνεται στη περίπτωση του $Pt-TiO_2$ με ποσοστό φόρτωσης ευγενούς μετάλλου 5% w/w. Η αυξημένη καταλυτική απόδοση, ήταν αποτέλεσμα του μειωμένου μεγέθους των σωματιδίων, ενώ η αύξηση της φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου συνέβαλλε στη δημιουργία μικρότερων νανοσωματιδίων TiO_2 . Επιπλέον μέσω φασματοσκοπίας EPR, αποδείχθηκε ότι το μεγαλύτερο πληθυσμό οπών και ηλεκτρονίων (ειδικά επιφανειακών ηλεκτρονίων) φέρουν τα σωματίδια που έχουν ως εναποτιθέμενο μέταλλο την Pt, και ειδικότερα αυτών που έχουν παρασκευαστεί με 2 κεφαλές (Double Nozzle), κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την υψηλή απόδοση στη παραγωγή H_2 . Όπως αναλύθηκε διεξοδικά ο μηχανισμός παραγωγής H_2 ήταν άρρηκτα συνδεδεμένος με τη τιμή της Ενέργειας Fermi που πρέπει να ξεπεράσουν τα ηλεκτρόνια ώστε να φτάσουν στην επιφάνεια του μετάλλου. Ένα επιπλέον καταλυτικό σύστημα ήταν αυτό των $CdS/Pt-N-TiO_2$ και $CdS/Pt-N,F-TiO_2$ όπου και εξετάστηκαν για την ικανότητα διάσπασης του H_2O σε H_2 και O_2 , απουσία αποσβέστων ηλεκτρονίων και οπών. Είναι γεγονός ότι η ενίσχυση του TiO_2 με άτομα N, είχε θετική επίδραση στη κινητική διάσπασης του H_2O , ενώ στη περίπτωση των ενισχυμένων καταλυτών με άτομα F καταστέλλεται η φωτοκαταλυτική δράση. Μέσω φασματοσκοπίας EPR, από όπου και έγινε ποσοτική εκτίμηση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, αποδείχθηκε ότι στη περίπτωση του $CdS/Pt-N-TiO_2$, οι νέες ενεργειακές στάθμες που

δημιουργούνται, λόγω της ενίσχυσης του ημιαγωγού με το N, διευκόλυναν την ροή ηλεκτρονίων από τη Pt, στη ζώνη αγωγιμότητας του CdS. Επιπλέον η δημιουργία των κατιόντων Cd^{2+} εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης των CdS, μελετήθηκε μέσω Ανοδικής Αναδιαλυτικής Βολταμμετρίας (ASV), από όπου και αποδείχθηκε ότι καταστέλλεται η φωτοδιάβρωση του CdS, σημαντικά όταν το TiO_2 ενισχύεται με N. Συνεπώς η ευεργετική δράση του N ήταν διπλή: [i]αύξηση της καταλυτικής απόδοσης, μέσω της δημιουργίας μεγαλύτερου πλήθους ζευγών οπών και ηλεκτρονίων, [ii]αναστολή της φωτοδιάβρωσης. Τέλος ο μηχανισμός διάσπασης του H_2O , στηρίζεται στη δημιουργία Z-σχήματος των ετεροδομών CdS/Pt-N-TiO_2 και CdS/Pt-N-F-TiO_2 , γεγονός το οποίο διευκολύνει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου.

ABSTRACT

In the present PhD thesis, it was designed new effective molecular catalysts via wet chemistry methods, as long as nanoparticles with Flame Spray Pyrolysis (FSP). Those catalysts were studied for H₂ evolution, having as substrate Formic Acid (FA, HCOOH) or water. For this purpose, 2 independent catalytic systems have been created, in homogeneous and heterogeneous phase that contribute to the elimination of those substrates via different mechanisms. More specifically:

I. Molecular systems included Ruthenium complexes, with tetradentate and monodentate phosphine ligands (PPh₃ & PP₃) were evaluated for FA dehydrogenation. Those catalysts were highly selective as long as it was not detected CO, but only H₂ and CO₂ in ratio [1/1]. Knowing the necessity of cocatalyst existence in order to be succeeded higher yields by ruthenium complexes, we use the solid H₂N@SiO₂ nanoparticles. For the first time, it was replaced the high amounts of liquid bases- usual ratios of [Ru/amine]>[1/40] or [FA/amine =5/2]- with a solid cocatalyst where the ratio was [Ru/-NH₂]=[1/1] or [FA/-NH₂=500/1]. In this case it was succeeded at almost 700 % higher TONs in comparison with systems that did not have cocatalyst, while the same amount of corresponded liquid n-propylamine, had a H₂ yield at almost 6 times lower. Arrhenius analysis revealed that the higher FA dehydrogenation capacity, it was contributed to the lower Activation Energy E_a that it was ~35% lower. Moreover EPR spectroscopy revealed that it was necessary the combination of FA/amine or FA/H₂N@SiO₂, in order to be succeeded the reduction of Ru(III) to catalytically active centers Ru(II). It was proven that the key point of this study it was the self-assembly of FA and Ru complex to the surface of H₂N@SiO₂, via interaction of Ru...Ru (in the region of g=4 in EPR spectrum), calculating the EPR parameters (A/λ) and (V/A). So it was accelerated, dramatically the catalytic cycle of FA dehydrogenation. The next catalytic complexes that it was designed were the L1RuL2 and L1FeL2, where L1 phosphine ligand and L2 ligands that contain atoms of N and O. The best results were obtained (500% higher TONs in comparison with complexes that contained only L1 ligand) in the case of L1 = PP₃ and L2= Schiff base that it was named L_γ. Continuous FA feed experiments for PP₃RuL_γ and PP₃FeL_γ in combination with the NH₂@SiO₂ nanoparticles had a TONs value of 17367 and 29372, correspondingly. The higher hydrogen yield of L2 ligand it was as a result of electronegative atoms of N and O. It is deserve to mention that in both two cases of metals the L2 ligand contribute to the decrease of activation energy E_a by a factor of 50%, revealing the existence of a common thermodynamic base. Knowing that the rate limiting step for FA dehydrogenation is the β-hydride elimination, and proving that in both two cases of metals the E_a decrease by a same factor, we can assume that coligand contribute to be obtained a lower energy barrier in this point of FA dehydrogenation cycle

II. Nanoparticle photocatalytic systems, included semiconductors of M^0 -TiO₂ type (M^0 =Pt, Pd, Au, Ag), they were prepared via Flame Spray Pyrolysis (FSP) technology. Those were examined for the decomposition of H₂O/methanol mixture and they were very effective, succeeding high H₂ yields. The better catalyst was in the case of 5%Pt-TiO₂ sample, as a consequence of smaller particles' size, while the higher noble metal loading, the smaller size of nanoparticles TiO₂. EPR spectroscopy revealed that the biggest percentage of photogenerated holes and electrons (especially surface electrons) was in the case of Pt-TiO₂ samples that they were prepared with Double Nozzle FSP. Moreover, the hydrogen evolution mechanism was in close inspection with E_{Fermi} that electrons should overlap in order to be in noble metal's surface. The last catalytic system that it was studied was the CdS/Pt-N-TiO₂ and CdS/Pt-N,F-TiO₂ nanocatalysts and evaluated for their photocatalytic H₂/O₂ production *via* overall water splitting, with no external electron or hole acceptors. The 0.5CdS/Pt-N-TiO₂ material achieved the best catalytic performance with a photocatalytic production of 639 $\mu\text{mol/g/h}$ of H₂ in tandem with 319 $\mu\text{mol/g/h}$ of O₂. The photocatalytic H₂/O₂ production data show that N-incorporation in the TiO₂ lattice boosts overall water splitting, while F-incorporation inhibits the catalytic performance. Quantitative monitoring of the photogenerated Ti³⁺-surface and Ti³⁺-lattice electrons, as well as of the photogenerated holes (h^+) by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy show that CdS/Pt-N-TiO₂ achieves enhanced e^-/h^+ photogeneration due to interband states generated by N-doping, facilitating the flow of electrons *via* Pt to the valence band of CdS. The leaching of Cd²⁺ ions' due to photocorrosion of the CdS quantum dots, was monitored *in-situ* using Anodic Stripping Voltammetry (ASV). The Cd²⁺ leaching data reveal a severe inhibition of CdS photocorrosion of N-doped catalysts, CdS/Pt-N-TiO₂. This reveals a dual beneficial role of N-atoms [i] boosting the visible light photoactivity and [ii] inhibiting CdS photocorrosion. A consistent Z-scheme reaction mechanism is proposed for the catalytic H₂ production by CdS/Pt-N-TiO₂ and CdS/Pt-N-F-TiO₂ heterojunctions, taking into account the photoinduced e^-/h^+ dynamics as well as the interfacial {CdS} / {Pt-N/F-TiO₂} chemistry.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομημητικής κατάλυσης και υβριδικών υλικών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας κ. Λουλούδη Μαρία, σε συνεργασία με το εργαστήριο Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR) και Flame Spray Pyrolysis (FSP) του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, του οποίου υπεύθυνος Καθηγητής είναι ο κ. Δεληγιαννάκης Ιωάννης. Η παρούσα διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε με υποτροφία του ΙΚΥ, η οποία συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»

Φτάνοντας στο τέλος της διδακτορικής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια μου του τμήματος Χημείας κ. Λουλούδη Μαρία για την ανάθεση του θέματος, την επίβλεψη και συνεχή καθοδήγηση για την επιτυχή ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής. Την ευχαριστώ ολόψυχα για την αμέριστη επιστημονική και ηθική υποστήριξη, αλλά και για την κατανόηση και συμπαράσταση που επέδειξε στην αντιμετώπιση προσωπικών μου προβλημάτων.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Δεληγιαννάκη Ιωάννη για την καθοριστική συμβολή στην ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, με τις πολύτιμες συμβουλές, εύστοχες παρατηρήσεις και επιστημονικές παραινέσεις, σε ότι αφορά τη παρασκευή νανοϋλικών. Επίσης θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Κωνσταντίνου Ιωάννη, για τις υποδείξεις και παρατηρήσεις στο τομέα της φωτοκατάλυσης, καθώς και τη παροχή εξοπλισμού για τα πειράματα της φωτοδιάσπασης νερού.

Ευχαριστώ επιπλέον τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Γαρούφη Αχιλλέα, Καθηγητή του Τμ. Χημείας του Π.Ι., τον κ. Μαλανδρίνο Γεράσιμο, Αν. Καθηγητή του Τμ. Χημείας Π.Ι., τον κ. Παπαγεωργίου Γεώργιο Αν. Καθηγητή του Τμ. Χημείας Π.Ι., καθώς και τον κ. Μπουρλίνο Αθανάσιο, Αν. Καθηγητή του Τμ. Φυσικής Π.Ι., για την συνεισφορά τους στην αξιολόγηση της διδακτορικής μου διατριβής.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθους καρδιάς, όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Βιομημητικής Κατάλυσης, και υβριδικών υλικών, καθώς επίσης και του Εργαστηρίου FSP, του τμ.

Χημείας και Φυσικής, Στάθη Παναγιώτα, Μπλέτσα Ελένη, Μαυρογιώργου Αλεξάνδρα, Μουζουράκη Ελευθέριο, Γεωργίου Ιωάννη, Γεμετζή Κατερίνα, Μουλαρά Κωνσταντίνο, Ψαθά Παύλο, Ζήνδρου Αρετή, Θεοδωρακόπουλο Μαρίνο, για το ευχάριστο κλίμα, την τέλεια συνεργασία, αλλά και την παροχή βοήθειας, σε οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπιζα. Ιδιαίτερος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υπ. Διδάκτορα κ. Γεωργίου Ιωάννη για τη βοήθεια στη παρασκευή και χαρακτηρισμό υλικών του FSP, καθώς και τον Υπ. Διδάκτορα κ. Θεοδωρακόπουλο Μαρίνο για τη συνεργασία επί των καταλυτικών πειραμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στον Πνευματικό μου Πατέρα, π. Ευάγγελο για την αμέριστη συμπαράσταση, ηθική, ψυχολογική και πνευματική μου υποστήριξη καθόλη τη διάρκεια των ετών που βρίσκομαι στα Ιωάννινα, στις φίλες μου Ελένη, Ευαγγελία, Αλεξάνδρα, Χριστίνα και Αγγελική που στάθηκαν δίπλα μου στις δύσκολες στιγμές και στον σύντροφό μου Απόστολο για την ψυχική ενθάρρυνση. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω το ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος για τη δυνατότητα που μου προσέφερε να διαμένω στις φοιτητικές εστίες του Π.Ι., ώστε να ολοκληρώσω τις διδακτορικές μου σπουδές και ιδιαίτερα την υπεύθυνη διαμονών κ. Φώτου Ιωάννα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την αμέριστη συμπαράσταση και οικονομική υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

EYPETHPIO OPΩN

FA	Formic Acid (Μυρμηκικό οξύ)
DOE	U.S Department of Energy
FCV	Fuel Cell Vehicle (Κελί καυσίμου)
PEM	Proton Exchange Electrolysis (Μεμβράνες ανταλλαγής Ιόντων)
MOFs	Metal Organic Framework (Μεταλλοργανικά Πολυμεροί Ένταξης)
SWNTs	Single Walled Carbon NanoTubes (Μονοστρωματικοί Νανοσωλήνες Άνθρακα)
MWNTs	Multi Wall Carbon NanoTubes (Πολυστρωματικοί Νανοσωλήνες Άνθρακα)
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carriers (Υγροί οργανικοί φορείς H ₂)
IEA	International Energy Agency
CON	Catalyst cost normalized to TON
COF	Catalyst cost normalized to TOF
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
HexNMe₂	N,N-Dimethylhexanamine
HCOONa	Sodium Formate Acid (άλας του μυρμηκικού νατρίου)
NEt₃	Triethylamine
PNP³	2,6-bis(di-tert-butylphosphinomethyl)-pyridine
PNP	2,6-bis(di-iso-propylphosphinomethyl)-pyridine
Cp*	1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl
GNs-CB	Graphene nanosheet-Carbon Black
DPPM	1,1-bis(diphenylphosphino)methane
tos	toluene-4-sulfonate
mTPPTS	meta-trisulfonated triphenylphosphine, sodium salt
DMOA	dimethyloctylamine
BPY	2,2'-bipyridine
BPM	2,2'-bipyrimidine
triphos	1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane
NP₃	tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]amine
TPY	2,2':6',2''-terpyridine
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
PP₃	tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]-phosphine
PC	Propylene Carbonate

Περιεχόμενα

I. Εξώφυλλο.....	1
II. Περίληψη.....	6
III. Abstract.....	9
IV. Ευχαριστίες.....	11
V. Ευρετήριο Όρων.....	13
VI. Περιεχόμενα.....	14
1. ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	18
1.1 Εισαγωγή.....	18
1.2 Μέθοδοι αποθήκευσης.....	24
1.2.1 Φυσική αποθήκευση H ₂	25
1.2.2 Φυσική προσρόφηση H ₂ σε πορώδη υλικά.....	26
1.2.3 Αποθήκευση H ₂ με χημειορόφηση.....	29
2. ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ ΟΞΥ: ΕΝΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΣ ΦΟΡΕΑΣ H ₂	35
2.1 Εισαγωγή.....	35
2.2 Το μυρμηκικό οξύ σε καταλυτικά συστήματα- οικονομικά χαρακτηριστικά.....	36
2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	43
2.2.1. Ετερογενή καταλυτικά συστήματα.....	43
2.2.2 Ομογενή καταλυτικά συστήματα.....	52
2.2.2.1 Ευγενή μέταλλα μετάπτωσης.....	52
2.2.2.2 Μη-ευγενή μέταλλα μετάπτωσης.....	59
3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ HCOOH.....	66
3.1 Γενικά.....	66
3.2 Μηχανισμός εσωτερικής-εξωτερικής σφαίρας ένταξης.....	72
3.3 Ενεργοποίηση καταλύτη.....	74
3.4 Αποπρωτονίωση FA.....	76
4. ΑΡΧΕΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	81
4.1 Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια.....	81
4.1.1 Απορρόφηση φωτός.....	83
4.1.2 Μοριακή Διέγερση και Αποδιέγερση.....	83
4.2 Θεωρία Ημιαγωγών.....	85
4.2.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα ημιαγωγών- επίπεδο Fermi.....	85
4.2.2 Ενεργειακά επίπεδα.....	88
4.2.3 Επιφανειακές ιδιότητες.....	89
4.2.4 Επαφή μετάλλου- ημιαγωγού/ημιαγωγού- ηλεκτρολύτη.....	90
4.2.5 Επιθυμητές ιδιότητες ημιαγωγών.....	94
5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΗΣΗ H ₂ O ΓΙΑ ΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H ₂	101
5.1 Γενικά.....	101
5.2 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού σε H ₂ και O ₂ , χρησιμοποιώντας το TiO ₂	103
5.3 Λειτουργικές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν τον ρυθμό της αντίδρασης.....	107
5.3.1 Θερμοκρασία.....	107
5.3.2 Συγκέντρωση αντιδρώντων.....	109
5.3.3 Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας-πλήθος φωτονίων.....	111
5.3.4 pH διαλύματος.....	112
5.4 Μέθοδοι τροποποίησης φωτοκαταλυτικής ενεργότητας ημιαγωγών.....	113
5.4.1 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές.....	113
5.4.2 Προσθήκη «Θυσιαζόμενων ενώσεων» (Scavengers).....	114
5.4.3 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης (Doping).....	117
5.4.4 Δημιουργία Διεπαφής Μετάλλου-Ημιαγωγού.....	119
5.4.5 Συζευγμένοι ημιαγωγοί.....	121

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	124
6.1 «Προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω» (top- down approach)	124
6.2 «Προσέγγιση από κάτω προς τα επάνω» (bottom-up approach)	125
6.2.1 Τεχνικές παρασκευής σευγρή φάση	125
6.2.1.1 Μέθοδος λύματος- πηκτής (sol-gel)	125
6.2.1.2 Συγκαταβύθιση (precipitation)	126
6.2.1.3 Θερμική διάσπαση (Thermal decomposition)	127
6.2.1.4 Υδροθερμική- Διαλυτοθερμική μέθοδος (hydrothermal- solvothermal).....	128
6.2.2 Τεχνικές παρασκευής σε αέρια φάση	129
6.2.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)	129
6.2.2.2 Ψεκασμός αερολυμάτων	130
6.2.2.3 Παρασκευή νανοσωματιδίων με Τεχνολογία Πυρόλυσης Φλόγας (FSP).....	131
7. ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	135
8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΛΙΚΑ	137
8.1 Καταλυτική διάσπαση FA	137
8.1.1 Διαλύτες- Αντιδραστήρια- Υλικά	137
8.1.2 Πειραματικές διατάξεις οργάνων.....	140
8.1.3 Σύνθεση υβριδικών υλικών.....	141
8.1.4 Πειραματική πορεία.....	154
8.1.5 Αναλυτικός προσδιορισμός παραγόμενων αερίων	157
8.1.6 Υπολογισμός δεικτών TON & TOF	159
8.1.7 Μελέτη καταλυτικού μηχανισμού διάσπασης FA	159
8.1.7.1 Φασματοσκοπία UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών.....	159
8.1.7.2 Φασματοσκοπία EPR.....	161
8.2 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση H ₂ O σε H ₂ και O ₂	162
8.2.1 Διαλύτες- Αντιδραστήρια- Καταλύτες	162
8.2.2 Σύνθεση νανοφωτοκαταλυτών μέσω Τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP)	163
8.2.2.1 Πειραματική Διάταξη FSP (Τμήματος Φυσικής, Π.Ι).....	163
8.2.2.2 Περιγραφή συνθετικής πορείας	165
8.2.3 Περιγραφή πειραματικών συνθηκών	167
8.2.4 Αναλυτικός προσδιορισμός παραγόμενων αερίων	168
8.2.5 Υπολογισμός ενεργειακού χάσματος μέσω φασματοφωτομετρίας DRS UV/Vis.....	169
8.2.6 Μέτρηση φωτοεπαγόμενων h ⁺ , e ⁻ μέσω φασματοσκοπίας EPR.....	170
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	172
9. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ [Ru/φωσφίνη/FA/NEt ₃].....	174
9.1 Γενικά.....	174
9.2 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών.....	174
9.3 Καταλυτική αξιολόγηση των συστημάτων Ru-1-1-0-1, Ru-1-2-0-1, Ru-2-0-0-1.....	176
9.4 Μελέτη του μηχανισμού των συστημάτων Ru-1-1-0-1, Ru-1-2-0-1, Ru-2-0-0-1.....	179
9.4.1 Φασματοσκοπία EPR.....	179
9.4.1.1 Ανάλυση του φάσματος EPR Ru ^{III} χαμηλού spin.....	181
9.4.2 Φασματοσκοπία UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών.....	183
9. 5 Συμπεράσματα	185
10. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ [Ru/φωσφίνη/FA/ NH ₂ @ SiO ₂]	187
10.1 Βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών.....	187
10.2 Καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος Ru-1-1-0-2	189
10.2.1 n- προπυλαμίνη	189
10.2.2 H ₂ N@SiO ₂	189

10.3	Θερμοδυναμική κινητική	190
10.4	Συνεχής τροφοδότηση FA	192
10.5	Επανααηρησιμοποίηση $H_2N@SiO_2$	192
10.3	Μελέτη φυσικοχημικού μηχανισμού του συστήματος Ru-1-1-0-2	195
10.3.1	UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών	195
10.3.2	Φασματοσκοπία EPR	196
10.4	Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος του Ru-1-1-0-2	199
10.5	Γενικά συμπεράσματα- σύγκριση με την βιβλιογραφία	201
11	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Ru-1-1-1-2 και Fe-5-1-1-2	204
11.1	Επίδραση των υποκαταστατών L1 και L2 στη καταλυτική διάσπαση του FA	204
11.2	Θερμοδυναμική μελέτη Arrhenius των συστημάτων Ru-1-1-1-2 και Fe-7-1-1-2	210
11.3	Μελέτη φυσικοχημικού μηχανισμού του συστήματος Ru-1-1-0-2 και Fe-7-1-1-2	212
11.3.1	UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών	212
11.3.2	Φασματοσκοπία EPR	214
11.3.3	Φασματοσκοπία FT/IR, ATR, Raman	216
11.4	Συμπεράσματα Κεφαλαίου	218
12	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ M-TiO ₂ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H ₂	221
12.1	Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών	221
12.1.1	Επίδραση της φόρτωσης του μετάλλου-Pt	221
12.1.2	Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη	223
12.1.3	Επίδραση της συγκέντρωσης μεθανόλης	225
12.1.4	Επίδραση της αρχικής τιμής του pH του αιωρήματος	227
12.2	Χαρακτηρισμός παραγόμενων νανοϋλικών	230
12.2.1	Περίθλαση Ακτινών X (XRD)	230
12.2.2	Φασματοσκοπία Υπεριώδους –Ορατού σκόνης (UV/Vis DRS)	233
12.2.3	Φασματοσκοπία FT/IR	235
12.2.4	Φασματοσκοπία EPR	237
12.3	Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ από τη διάσπαση μίγματος H ₂ O/μεθανόλης	241
12.4	Προτεινόμενος μηχανισμός	244
12.5	Συμπεράσματα	245
13	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/TiO ₂ -N/CdS & Pt/TiO ₂ -N-F/CdS, ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ H ₂ O	248
13.1	Τεχνικές Χαρακτηρισμού	248
13.1.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD)	248
13.1.2	Φασματοφωτομετρία Ορατού –υπεριώδους στερεού (DRS UV/Vis)	251
13.1.3	Φασματοσκοπία EPR	253
13.1.4	Φωτοδυναμική των h^+/e^- του ημιαγωγού CdS _R /Pt-TiO ₂	254
13.2	Φωτοκαταλυτική διάσπαση H ₂ O σε H ₂ και O ₂	261
13.3	Φωτοδιάβρωση του CdS _R	263
13.4	Προτεινόμενος μηχανισμός	267
13.5	Συμπεράσματα –σύγκριση με τη βιβλιογραφία	269
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	276
	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ	280
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	284

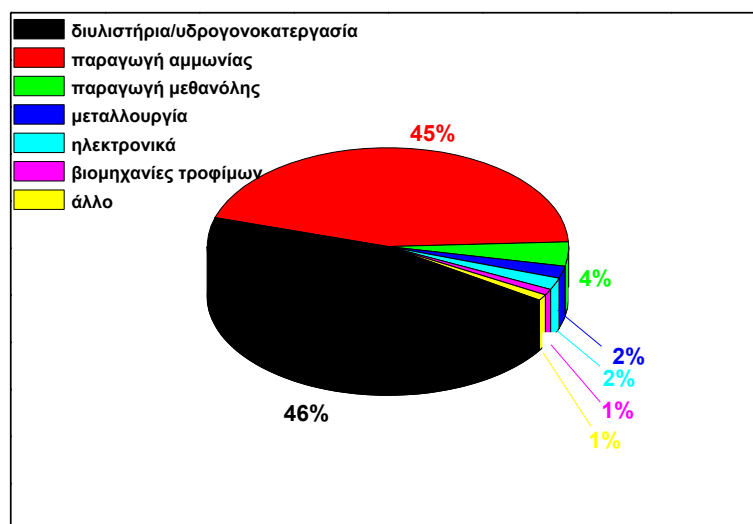
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1. ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΜΕΣΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.1 Εισαγωγή

Η αυξανόμενη τεχνολογική εξέλιξη της σύγχρονης εποχής, οδηγεί σε διαρκή εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, καθιστώντας επιτακτική την εξεύρεση μεθόδων για παραγωγή ενέργειας με μειωμένο κόστος και ταυτόχρονα φιλικών προς το περιβάλλον. Είναι γεγονός ότι η ενεργειακή ζήτηση έχει διπλασιαστεί τα τελευταία 30 χρόνια ~ περίπου 15 TW και αναμένεται να αυξηθεί στα 30 TW έως το 2050 [1] ενώ σήμερα ενεργειακή κατανάλωση καλύπτεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα (81%), όπου το 19% χρησιμοποιείται για την μεταφορά των οχημάτων [2]. Η παραγωγή H₂ αποτελεί τα τελευταία χρόνια στόχο της παγκόσμιας έρευνας και αγοράς, εφόσον πρόκειται για το ελαφρύτερο και εν δυνάμει άφθονο χημικό συστατικό, αποτελώντας το 75 % της μάζας του σύμπαντος. Το H₂ ως αέριο είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο, έχοντας κατά την καύση του, ως μοναδικό παραπροϊόν το νερό [3]. Η πλειοψηφία του H₂ που παράγεται, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση της αμμωνίας, της μεθανόλης και στα διυλιστήρια (υδρογονοκατεργασία) [4,5]. Για το έτος 2011 η κατανάλωση του H₂ ήταν περίπου 50 εκατομμύρια τόνοι, το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων κατευθύνεται στην παραγωγή της αμμωνίας και της μεθανόλης (Σχήμα 1.1) [6].



Σχήμα 1.1: Χρήσεις του H₂ παγκοσμίως [6].

Το ποσοστό που καταναλώνεται στη πετροχημική βιομηχανία, κατά το έτος 2011 αυξήθηκε σε 78 % και αναμένεται αυξηθεί περαιτέρω τα επόμενα χρόνια [6]. Αυξητικό παράγοντα αποτελεί και η

κατανάλωση πετρελαϊκών παραγώγων στις διαρκώς αναπτυσσόμενες οικονομίες όπως η Κίνα και η Ινδία [7].

Εκτός όμως από τη ζήτησή του στη χημική και πετροχημική βιομηχανία, το H₂ αποτελεί τον «ενεργειακό φορέα» του μέλλοντος. Λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας (120 MJ/Kg), όπου είναι 2.6 φορές μεγαλύτερη της βενζίνης, χρησιμοποιείται ως «ενεργειακός φορέας» και όχι ως καύσιμο, απαιτώντας μια πρωταρχική ενεργειακή πηγή [8]. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, η χρήση του H₂ σε οικιακές πηγές μπορεί να μειώσει την ζήτηση του πετρελαίου κατά 11.000.000 βαρέλια/ημερησίως έως το 2040, κάτι το οποίο θα απαιτούσε την μετατροπή των πρατηρίων καυσίμων σε σταθμούς H₂ [9]. Το DoE (Department of Energy) των ΗΠΑ, αναφέρει ότι η ογκομετρική πυκνότητα θα έπρεπε να είχε φτάσει τα 81 g/L H₂ έως το 2015, ενώ τα οχήματα θα πρέπει να έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν 5-6 kg H₂, ώστε να καλύψουν μια περιοχή 300-350 μιλίων [9]. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του H₂ ως ενεργειακού φορέα είναι [10] :

✓ Έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο ~ 120.7 x10³ MJ/kg και είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.

✓ Η καύση του είναι "καθαρή". Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 70% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου, σε αμελητέο βαθμό.

✓ Ο οικονομικά και οικολογικά πιο συμβατός από τους μέχρι τώρα εναλλακτικούς φορείς ενέργειας. Για παράδειγμα, τα ηλιακά συστήματα και τα αιολικά πάρκα απαιτούν μεγάλες επιφάνειες, εντατική συντήρηση και εξαρτώνται από τις καιρικές συνθήκες, απαιτώντας μεγάλες εκτάσεις, ενώ προσφέρουν μικρή αξιοπιστία. Αντίστοιχα τα υδροηλεκτρικά φράγματα αλλοιώνουν το φυσικό περιβάλλον.

Σε σύγκριση με τον ηλεκτρισμό, πλεονεκτεί καθώς μπορεί να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον, ενώ παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μέρη όπου η χρήση του ηλεκτρισμού είναι δύσκολη.

Πίνακας 1.1: Φυσικοχημικές παράμετροι πηγών ενέργειας [11].

<i>Παράμετρος</i>	<i>Υδρογόνο</i>	<i>Βενζίνη</i>	<i>Μεθάνιο</i>	<i>Μεθανόλη</i>
Σημείο βρασμού/Κ	20.3	350-400	111.7	337
Πυκνότητα (υγρή φάση) ^a /kg m ⁻³	70.8	~700	425	797
Πυκνότητα (αέρια φάση) ^b /kg m ⁻³	0.08	~4.7	0.66	-
Θερμότητα εξάτμισης/ kJ Kg ⁻¹	444	~300	577	1168
Ενεργειακή πυκνότητα ^c / MJ Kg ⁻¹	120	44.5	50.0	20.1
Ενεργειακή πυκνότητα ^d / MJ m ⁻³	8960	31170	21250	16020
Θερμοκρασία ανάφλεξης ^e	858	495	807	658

^a στο σημείο βρασμού

^b σε STP

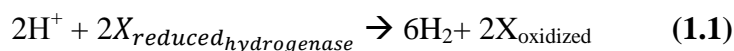
^c αγνοώντας την ενέργεια που απαιτείται κατά την καύση στο κινητήρα

^d σε υγρή μορφή

^e στην ατμόσφαιρα

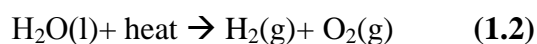
Σύμφωνα με τα υπάρχοντα στατιστικά στοιχεία, 48% του παραγόμενου H₂ προέρχεται από φυσικό αέριο, 30% από καύσιμα, 18 % από άνθρακα και 4% από ηλεκτρολυτικές διεργασίες [12]. Αναλυτικότερα, οι πηγές προέλευσης του H₂ μπορεί να είναι:

✓ **Βιολογικές πηγές:** Κυανοβακτήρια και μικροάλγη μέσω της δράσης του ενζύμου υδρογενάση μπορούν να παράγουν H₂ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (απόδοση 10-20%) [13]:



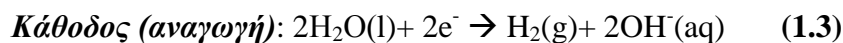
✓ **Άνεμος:** Με τη βοήθεια της αιολικής ενέργειας παράγεται ηλεκτρική ενέργεια, η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή H₂ διαμέσου ηλεκτρόλυσης [14]. Μembrάνες ανταλλαγής ιόντων (Proton Exchange Electrolysis, PEM) έχουν αντικαταστήσει τους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες (KOH) για καλύτερη απόδοση [14]. Ωστόσο η συγκεκριμένη μέθοδος, μειονεκτεί λόγω των διακυμάνσεων στην ταχύτητα του ανέμου, ενώ έχει και υψηλό κόστος.

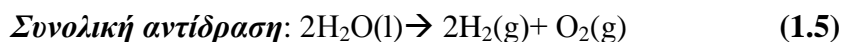
✓ **Θερμόλυση νερού:** Στη συγκεκριμένη μέθοδο γίνεται διάσπαση του νερού σε H₂ και O₂, χρησιμοποιώντας υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση [15]:



Δεν μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε βιομηχανική και εμπορική κλίμακα εξαιτίας του ιδιαίτερα υψηλού κόστους της διαδικασίας.

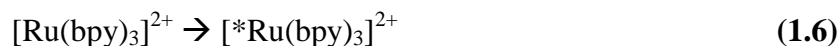
✓ **Ηλεκτρόλυση νερού:** Το H₂ μπορεί να παραχθεί μέσω της ηλεκτρολυτικής διάσπασης ενός μορίου νερού, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις [16]:



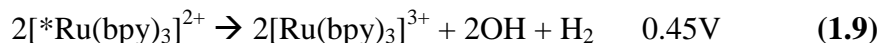
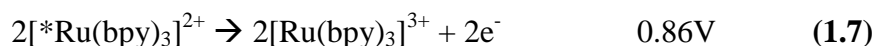


Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί παντού με αρκετή ευκολία, ωστόσο μειονεκτεί στο ότι η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται είναι πολύ μεγαλύτερη από το ποσοστό H_2 που θα παραχθεί, συνεπώς μη οικονομικά συμφέρουσα (παράγεται μόνο το 3.9%) [16]. Εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες πετυχαίνονται υψηλότερες αποδόσεις, ωστόσο ο περιορισμός σε εργαστηριακή κλίμακα, τη καθιστά δύσκολα εφαρμόσιμη σε κελιά καυσίμων.

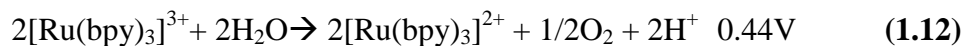
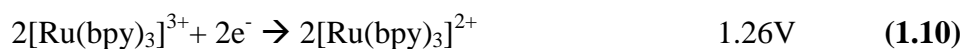
✓ **Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού:** Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να παράγει αέριο H_2 χρησιμοποιώντας $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως φωτοευαίσθητη ένωση. Η πορεία της αντίδρασης περιλαμβάνει τα κάτωθι στάδια [17]:

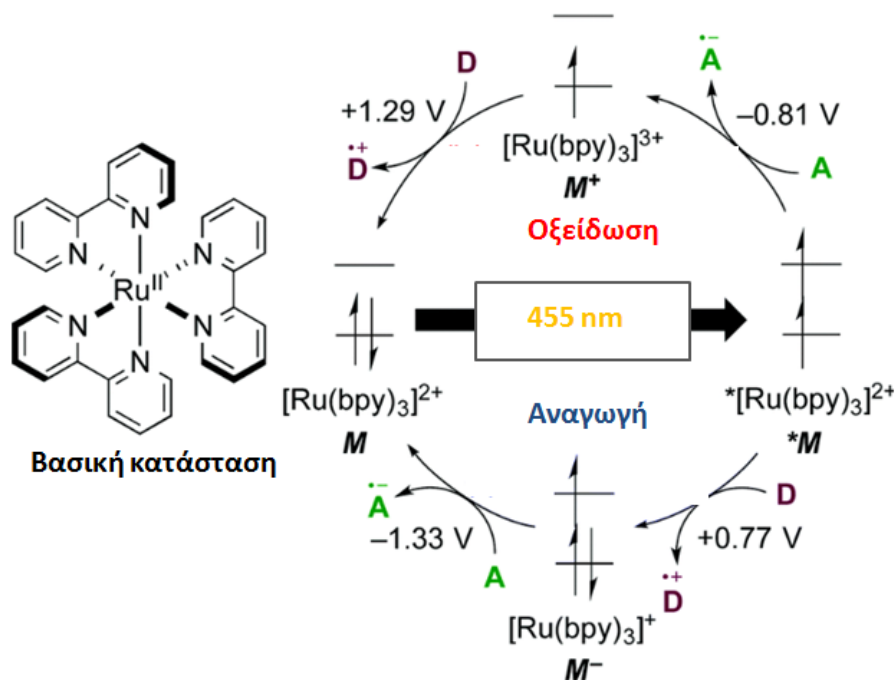


Το κατιόν της διεγερμένης κατάστασης έχει το κατάλληλο δυναμικό ώστε να προκαλέσει αναγωγή του νερού:



Το σύμπλοκο κατιόν $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ της παραπάνω αντίδρασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση του H_2O .



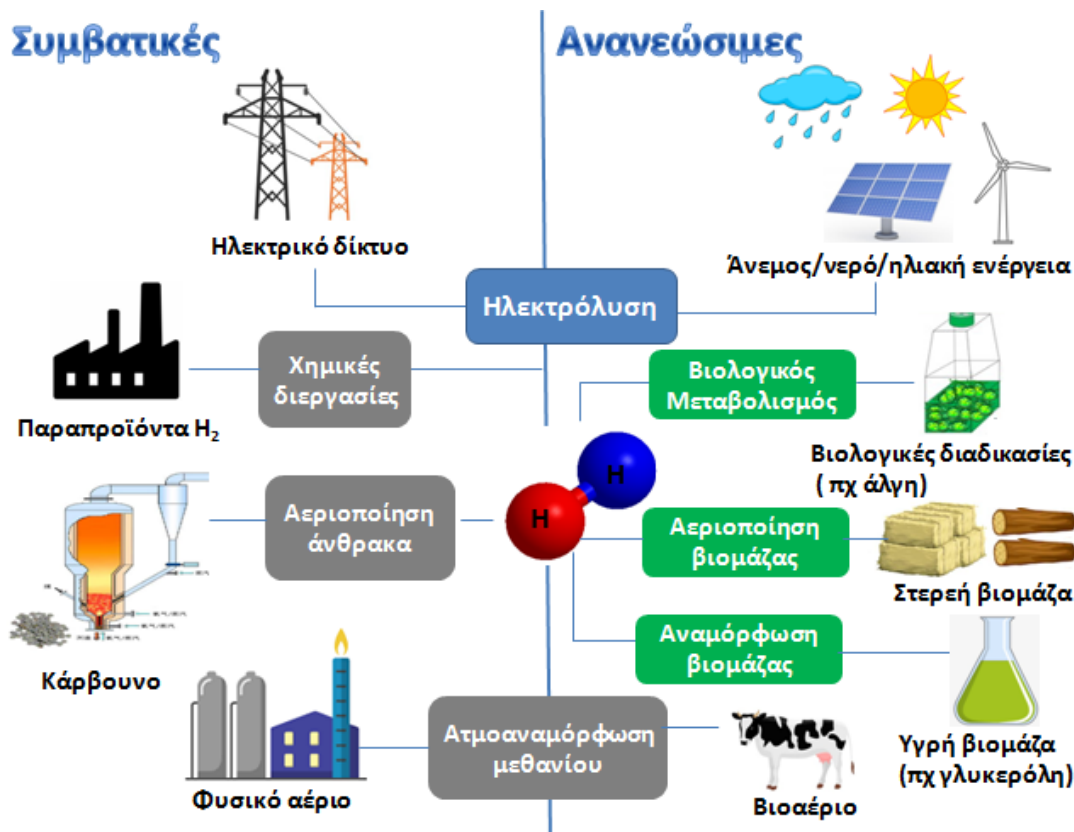


Σχήμα 1.2: Φωτο-οξειδοαναγωγικός κύκλος του συμπλόκου του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [17].

✓ **Αναμόρφωση φυσικού αερίου:** Η αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό είναι η πλέον σημαντική βιομηχανική διεργασία παραγωγής H_2 . Η διαδικασία συνοπτικά έχει ως εξής [18]: αρχικά το φυσικό αέριο αναμιγνύεται με ατμό, με λόγο ατμού προς άνθρακα τροφοδοσίας (S/C) υψηλότερο από το στοιχειομετρικά απαιτούμενο. Στη συνέχεια, εισάγεται, μετά από προθέρμανση, σε συστοιχία αυλωτών αντιδραστήρων σταθερής καταλυτικής κλίνης τοποθετημένων στο εσωτερικό φούρνου. Οι συνθήκες λειτουργίας του αναμορφωτή είναι $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$, σε πίεση $15\text{-}20\text{ atm}$ και αναλογίες ατμού προς άνθρακα τροφοδοσίας από 2.5 έως 4. Ταυτόχρονα ένα μέρος του φυσικού αερίου εισάγεται στο φούρνο μαζί με αέρα και η παραγόμενη θερμότητα διοχετεύεται στους αντιδραστήρες μέσω της εξωτερικής τους επιφάνειας. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά είναι καταλύτες νικελίου υποστηριγμένοι σε οξείδια του αργιλίου, του μαγνησίου, του πυριτίου ή σε μικτά οξείδια ασβεστίου-αργιλίου. Οι αντιδράσεις παραγωγής H_2 είναι η αναμόρφωση μεθανίου και η αντίδραση μετάθεσης νερού [18]:



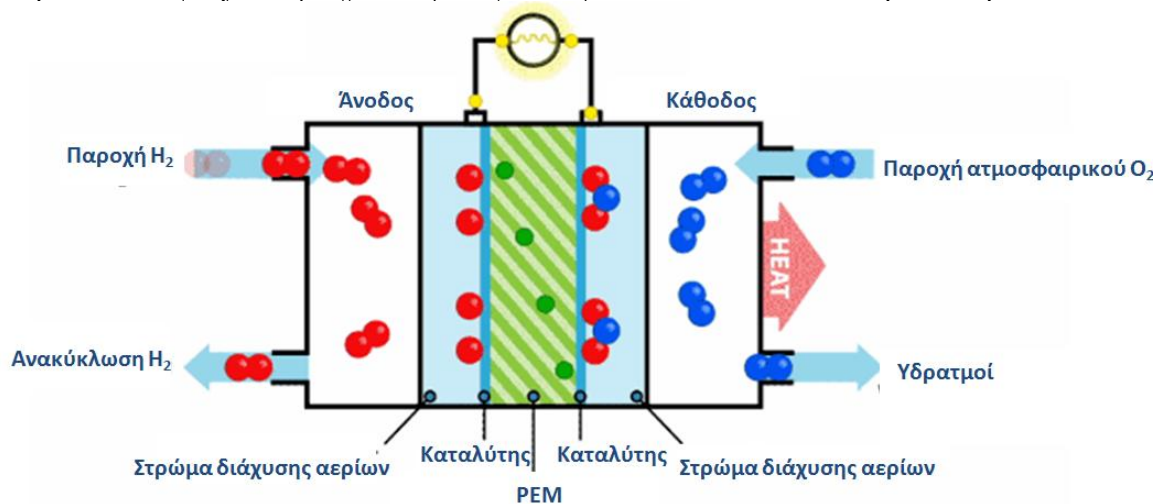
(1000°C , ως καταλύτης Ni)



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδων παραγωγής H₂ [18].

Το H₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατάλληλα τροποποιημένους καυστήρες, λέβητες και κινητήρες εσωτερικής καύσης [19]. Ιδανική ενεργειακή του εφαρμογή όμως είναι οι κυψέλες καυσίμου που αποτελούν μια τεχνολογία που επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρισμού από την ένωση υδρογόνου και του οξυγόνου του αέρα. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία αξιόπιστη και αποδοτική τεχνολογία παραγωγής ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον και προορίζονται κυρίως ως αντικαταστάτες για τις μηχανές εσωτερικής καύσεως σε αυτοκίνητα και λεωφορεία καθώς και ως γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [19]. Αυτές, παράγουν ηλεκτρισμό μετατρέποντας απευθείας την χημική ενέργεια του H₂ με απόδοση έως δύο φορές περισσότερο από τις παραδοσιακές τεχνολογίες καύσης. Ένα συμβατικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας βασισμένο σε καύση έχει απόδοση 33 – 35%, ενώ ένα σύστημα κυψέλης καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει απόδοση έως και 60% και ακόμα περισσότερο με συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Μια μηχανή εσωτερικής καύσης βενζίνης συμβατικού οχήματος έχει απόδοση λιγότερη από 20% στην μετατροπή της χημικής ενέργειας σε κινητική για ένα όχημα που κινείται κάτω από φυσιολογικές συνθήκες οδήγησης, ενώ οχήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που χρησιμοποιούν ηλεκτρικούς κινητήρες έχουν καλύτερη ενεργειακή απόδοση και αξιοποιούν 40 – 60% της χημικής ενέργειας, η οποία συνεπάγεται μείωση 50% στην κατανάλωση καυσίμου σε

σχέση με τα συμβατικά οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης [19]. Κατά την καύση του H_2 , συντελείται μια αντίδραση μεταξύ του μοριακού οξυγόνου και του υδρογόνου σχηματίζοντας νερό και θερμότητα. Η διεργασία της καύσης αποτελείται από δύο διαδικασίες που συμβαίνουν στις δύο αντίστοιχες μεριές του ηλεκτρολύτη διατηρώντας τα δύο αέρια χωριστά, αλλά επιτρέποντας την μεταφορά ιόντων από το ένα στο άλλο [20] (Σχήμα 1.4). Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την αντίδραση μεταφέρονται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα ένα μέρος της χημικής ενέργειας να μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική με θεωρητική απόδοση 83%, αλλά στην πραγματικότητα αυτή η απόδοση είναι μικρότερη [20]. Παρόλα αυτά, αν συγκριθεί με τις παραδοσιακές τεχνολογίες, οι κυψέλες καυσίμων είναι κατά πολύ περισσότερο αποδοτικές.



Σχήμα 1.4: Ηλεκτροχημική κυψέλη καυσίμου [20].

1.2 Μέθοδοι αποθήκευσης

Η έρευνα πάνω στην τεχνολογία αποθήκευσης H_2 , πραγματοποιείται σε ευρεία κλίμακα, προκειμένου να αναπτυχθούν ασφαλές, αξιόπιστα και χαμηλού κόστους υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στη τεχνολογία κελιών καυσίμου. Το H_2 θα πρέπει να είναι υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, ώστε να είναι χρήσιμο για μεταφορές και μπορεί να αποθηκευτεί σε συμπιεσμένη και υγρή μορφή. Οι μηχανισμοί αποθήκευσης/απελευθέρωσης του H_2 σε διάφορα υλικά, περιλαμβάνουν την μοριακή απορρόφηση, διάχυση, χημική πρόσδεση μέσω ομοιοπολικών δεσμών και δυνάμεων Van der Waals [12]. Επίσης μπορεί να απορροφηθεί σε μοριακή/ιονική μορφή σε κατάλληλες επιφάνειες, με τη βοήθεια πίεσης, θερμοκρασίας και ηλεκτροχημικού δυναμικού. Η διαδικασία αποθήκευσης H_2 , απαιτεί την πλήρωση κάποιων προϋποθέσεων όπως κατάλληλη θερμοδυναμική, γρήγορες κινητικές αντιδράσεων, υψηλές πυκνότητες, ασφαλής αποθήκευση και εύκολο χειρισμό.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται κάποιες προϋποθέσεις οι οποίες θα πρέπει να ισχύουν σε συστήματα αποθήκευσης H₂ [12].

Πίνακας 1.2: Τεχνοοικονομικά κριτήρια που θα πρέπει να πληρούν συστήματα H₂ σε διάφορες χρονικές περιόδους [21].

Παράμετρος αποθήκευσης	2005	2010	2015
Ειδικό ενεργειακό περιεχόμενο (Kg H ₂ /Kg)	0.045	0.06	0.09
Ενεργειακή πυκνότητα (Kg H ₂ /L)	0.036	0.045	0.081
Κόστος συστήματος αποθήκευσης (\$ kg/H ₂)	200	133	67
Κόστος κελιού καυσίμων (\$/ισοδύναμο γαλονιού βενζίνης)	3	1.5	1.5
Ελάχιστη/μέγιστη θερμοκρασία αποθήκευσης (°C)	-20/100	-30/100	-40/100
Ρυθμός αναγόμωσης (Kg H ₂ /min)	0.5	1.5	2
Ρυθμός απωλειών (g/h)	1	0.1	0.05

1.2.1 Φυσική αποθήκευση H₂

Συμπιεσμένο H₂: Πρόκειται για την φυσική αποθήκευση συμπιεσμένου H₂ σε αέρια μορφή σε βαρέλια υψηλών πιέσεων. Οι τρεις κύριοι τύποι δεξαμενών που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής [11,22,23]:

- ✓ από ατσάλι
- ✓ από αλουμίνιο εσώκλειστο σε fiberglass
- ✓ από πλαστικό εσώκλειστο σε fiberglass

Σε σταθερά συστήματα όπου το βάρος και το μέγεθος δεν είναι πρόβλημα, οι δεξαμενές από ατσάλι είναι μια πολύ καλή λύση, όμως για αυτοκινούμενα οχήματα οι παραδοσιακές ατσάλινες δεξαμενές είναι προβληματικές ως προς το βάρος και τον όγκο τους [11]. Τα τελευταία χρόνια, έχει υπάρξει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη ενός νέου τύπου, σύνθετης δεξαμενής όπου μπορεί να αποθηκευτεί το H₂ υπό πίεση 350 bar και να πληροί τους κανόνες ασφαλείας. Οι δεξαμενές αυτού του τύπου αποθηκεύουν το H₂ σε ποσοστό 10 - 12% κατά βάρος (wt) , ενώ υπάρχουν και αυτές που αποθηκεύουν υπό πίεση 700 bar, λύνοντας το πρόβλημα του όγκου, που απαιτούν οι μεγάλες χιλιομετρικές αποστάσεις. Επίσης έχουν σχεδιαστεί ελαφριές, σύνθετες δεξαμενές, οι οποίες εκμεταλλεύονται τον χώρο καλύτερα από τις συνήθεις δεξαμενές κυλινδρικού τύπου [23].

Υγροποιημένο H₂: Απαιτεί εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία αποθήκευσης (20 K), η οποία επιτυγχάνεται σε κρυογονικές δεξαμενές. Η ογκομετρική πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή του συμπιεσμένου, με τιμή στα 70.8 kg/m³. Εξατμίζεται και διαρρέει πολύ εύκολα από το σύστημα και με αποτέλεσμα χρειάζονται σχετικά μεγάλες ποσότητες ενέργειας

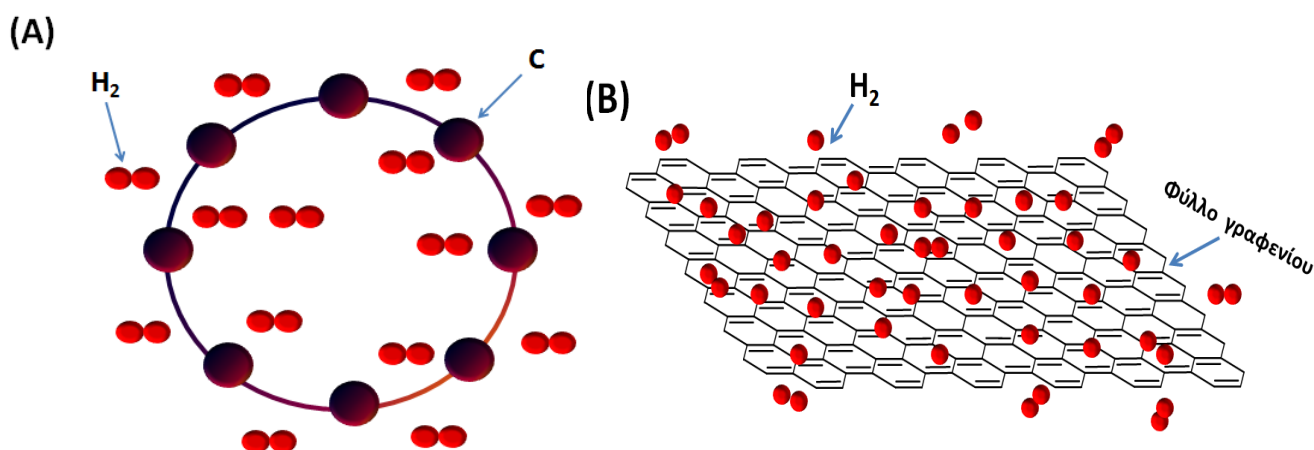
για να πραγματοποιηθεί η υγροποίηση του. Επιπλέον απαιτείται να δαπανηθεί το 30% της αποθηκευμένης ενέργειας για να διατηρηθεί σε υγρή κατάσταση [11,22].

1.2.2 Φυσική προσρόφηση H₂ σε πορώδη υλικά

Μια αποτελεσματική μέθοδος αποθήκευσης αποτελεί η φυσική προσρόφηση σε πορώδη υλικά των οποίων οι φυσικοχημικές ιδιότητες, φαίνονται στον Πίνακα 1.3. Πρόκειται για μια αντιστρεπτή διεργασία, όπου το αέριο μπορεί να προσροφηθεί και να απελευθερωθεί κατά την διάρκεια πολλών διαδοχικών κύκλων, χωρίς ο στερεός φορέας να αποσυντεθεί ή να χάσει την προσροφητική του ικανότητα. Η αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H = -10$ kJ/mol) και ικανοποιεί τις συνθήκες που απαιτούνται για τη διαδικασία μεταφοράς και αποθήκευσης [24]. Ενώ η προσροφητική ικανότητα αυτών των υλικών είναι εξαιρετικά χαμηλή, εξαιτίας των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προσροφητικού και του αερίου, ωστόσο η δυνατότητα μείωσης της θερμοκρασίας ή αύξησης της πίεσης, μπορούν να επιδράσουν θετικά στην δυναμική του συστήματος. Τα πιο διαδεδομένα αποτελεσματικά προσροφητικά μέσα στην τεχνολογία H₂ είναι τα υλικά άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες, οξείδιο του γραφενίου), ζεόλιθοι, μεταλλοργανικά πολυμερή συναρμογής (MOFs, COFs, MMOMs) και οργανομεταλλικά σύμπλοκα [24].

Υλικά άνθρακα: Οι νανοσωλήνες, τα φουλερένια, το γραφένιο, και οι άμορφοι άνθρακες περιέχουν υψηλό ποσοστό πόρων και μεγάλες ειδικές επιφάνειες, όπου το H₂ προσροφάτε στις επιφάνειες, μέσω δεσμών Van der Waals (~6 kJ/mol) [25]. Τις τελευταίες 2 δεκαετίες οι νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα έχουν ελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την ανάπτυξη αυτών, σαν υλικά αποθήκευσης [25]. Το 1997 οι Heben και συνεργάτες μέτρησαν πρώτοι την προσροφητική ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα σε μοριακό H₂ που ήταν περίπου ~ 0.2% wt [26]. Άλλοι ερευνητές απέδειξαν ότι το μέγιστο φόρτωσης μπορεί να φτάσει μέχρι και το 2.7 % wt με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων [27]. Επιπλέον, μεγάλο ρόλο παίζει και το μέγεθος των πόρων για την δημιουργία ισχυρών δεσμών μεταξύ υλικού και H₂. Αποτελέσματα ερευνών έδειξαν ότι μικροί πόροι (<1nm), οδηγούν σε αποτελεσματική αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητικού- H₂ ακόμη και σε χαμηλές πιέσεις [28,29]. Πιο συγκεκριμένα, ο Xu και συνεργάτες απέδειξαν ότι νανοπορώδες υλικό άνθρακα συνδυασμένο με ζεολιθικό πολυμερές συναρμογής (MOF), λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας (3405 m²/g), μπορεί να φτάσει τη δυνατότητα αποθήκευσης στη τιμή των 2.77 % wt, υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης [30]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα με μονοστρωματική ή πολυστρωματική δομή (SWNTs & MWNTs), λόγω του υψηλού αριθμού ενεργών θέσεων και μεγάλης ειδικής επιφάνειας έχουν προσροφητική ικανότητα μέχρι και 6% wt [31]. Επιπλέον η τροποποίηση τους με μέταλλα αλκαλίων

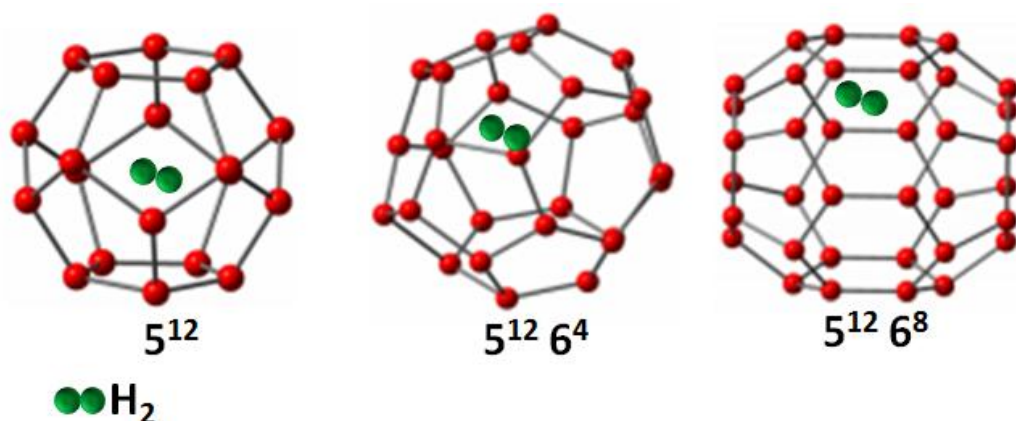
και μετάπτωσης, μπορούν να αυξήσουν την ισχύ δέσμευσης μεταξύ υλικού και H_2 . Οι Chen και συνεργάτες, ανέφεραν ότι για τους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα, όπου είχε εναποτεθεί Li ή K, η ικανότητα ρόφησης του H_2 είχε φτάσει περίπου το 20 και 14 % wt, αντιστοίχως [32]. Στα γραφίτικά υλικά άνθρακα, η προσροφητική τους ικανότητα μπορεί να μεταβληθεί, προσαρμόζοντας την απόσταση μεταξύ των διαφορετικών στρωμάτων, ή απλά τροποποιώντας τα με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, αυξάνοντας την αποθηκευτική ικανότητα έως και 2.6% wt σε θερμοκρασία δωματίου [32].



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδων αποθήκευσης H_2 σε (A) Νανοσωλήνες άνθρακα (B) Φύλλο γραφενίου [32].

Μεταλλοργανικά Πολυμερή Ένταξης (MOFs) : Τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά πορωδών υλικών έχει κάνει δυναμική εμφάνιση στην ερευνητική κοινότητα. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά ως μεταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (Metal-Organic Frameworks, MOF) ή μεταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά συγκεκριμένης στρατηγικής (Isoreticular Metal-Organic Frameworks, IRMOFs) τα οποία ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία υλικών των Πολυμερών Ένταξης (Coordination Polymers). Η πρώτη έρευνα πραγματοποιήθηκε το 2003 από τους Yaghi και συνεργάτες, όπου το υλικό MOF-5 & IRMOF-6 είχε ικανότητα αποθήκευσης H_2 1% wt/ 25° C/20 bar & 4.5% wt/ -195° C/ 0.8 bar αντιστοίχως [33]. Σε άλλες έρευνες βελτιώθηκε η προσροφητική τους ικανότητα στα 3.8% wt/ -196° C, εισάγοντας μέταλλα χρωμίου και αλουμινίου. Μέταλλα όπως Nb(II) και Cu(II), έδωσαν ποσοστό προσροφημένου H_2 στα 6.7% wt & 7% wt [34]. Οι Long και συνεργάτες, παρασκεύασαν ένα νέο είδος MOF που αποτελούνταν από δενταγμένες υπομονάδες Mg, κυβικής γεωμετρίας, φτάνοντας την ικανότητα προσρόφησης στα 6.9% wt/ -196° C [35].

Clathrates (Υδρίδια H₂): Πρόκειται για ενώσεις εγκλεισμού, οι οποίες φιλοξενούν μόρια στους πολυεδρικούς κλωβούς, αποτελούμενοι από νερό, συνδεδεμένα με δεσμούς H₂ [36]. Υπάρχουν 2 τύποι κυβικής γεωμετρίας (Τύπος I,II) και ο τύπος H¹⁶, καθένας από τους οποίους έχει διαφορετικές κρυσταλλογραφικές ιδιότητες και κοιλότητες με διαφορετικό σχήμα και μέγεθος [37]. Σε μελέτη του 1999, οι Dydan και συνεργάτες ανακάλυψαν ότι το αέριο H₂ σχηματίζει σταθερές δομές σε υψηλές πιέσεις (> 15000 bar) [38], ενώ οι Mao και συνεργάτες έδειξαν ότι το ποσοστό προσροφημένου H₂ σε τέτοιες δομές μπορεί να φτάσει το 5.3% wt [39]. Τέλος αποδείχθηκε ότι το clathrate τύπου II, μπορεί να φιλοξενήσει μέχρι 2 μόρια H₂, ενώ ο τύπος H¹⁶ μέχρι 6 [40].



Σχήμα 1.6: Πιθανές θέσεις εγκλωβισμού μοριακού H₂ σε δομές clathrate [36].

Πίνακας 1.3: Φυσικοχημικές παράμετροι συστημάτων αποθήκευσης H₂ [25].

Μέσο αποθήκευσης	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (Bar)	Προσοροφητική ικανότητα (wt%)
Συμπιεσμένο αέριο H ₂	25	200	16
		>700	28
Νανოსωλήνες Ανθρακα	27	1	0.2
Οξείδια γραφενίου	25	50	2.6
PIM ^a	-196	10	2.7
HCPs ^b	-196	15	3.7
COFs ^c	-196	70	7.2
Ζεόλιθοι	25	100	1.6
	-196	16	2.07
MOFs ^d	25	50	8
Clathrate (υδρίδια)	-196	70	16.4
	-3	120	4

^a Polymers of Intrinsic Microporosity

^b Hyper Cross-linked Polymers

^c Covalent Organic Frameworks (Ομοιοπολικά Σκελετικά Υλικά)

^d Metal Organic Frameworks (Μεταλλοργανικά Πολυμερή Ένταξης)

1.2.3 Αποθήκευση H₂ με χημειορόφηση

Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους αποθήκευσης, στη χημική αποθήκευση περιέχεται το H₂ σε ενώσεις με μορφή χημικών δεσμών, συμπλόκων ή είναι ενσωματωμένο σε μικρά οργανικά μόρια [25]. Η απελευθέρωση του μοριακού H₂ γίνεται, όταν η πηγή του υλικού υπόκειται σε θερμική ή καταλυτική αποδόμηση. Πρόσφατες μελέτες που διεξήχθησαν, στηρίχθηκαν στην διερεύνηση κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην έκβαση της αντίδρασης [25]. Οι Scholl και συνεργάτες, μελέτησαν την αποτελεσματικότητα 16 εκατομμυρίων ενώσεων μετάλλων, σε συνδυασμό με κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Βρήκαν ότι το λιγότερο 43 αντιδράσεις, συνέβαλλαν στην έκβαση του τελικού αποτελέσματος, με απόδοση 6% wt H₂ και ενθαλπία των αντιδράσεων που κυμαίνονταν μεταξύ 15-75 kJ/mol [41]. Σε άλλη έρευνα, βρέθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της εναπόθεσης μετάλλων Mn, Sc, Yt, σε βοροϋδρίδια μετάλλων μαγνησίου, έγκειται στην αποτελεσματική διάχυση του H₂ στις κενές θέσεις που δημιουργούνται [42]. Οι Ozolins και συνεργάτες, κατασκεύασαν θεωρητικά μοντέλα της δομής μεταλλικών υδριδίων, βοροϋδριδίων και βορανίων, καθώς και την ικανότητά τους να δεσμεύουν μοριακό H₂ [43].

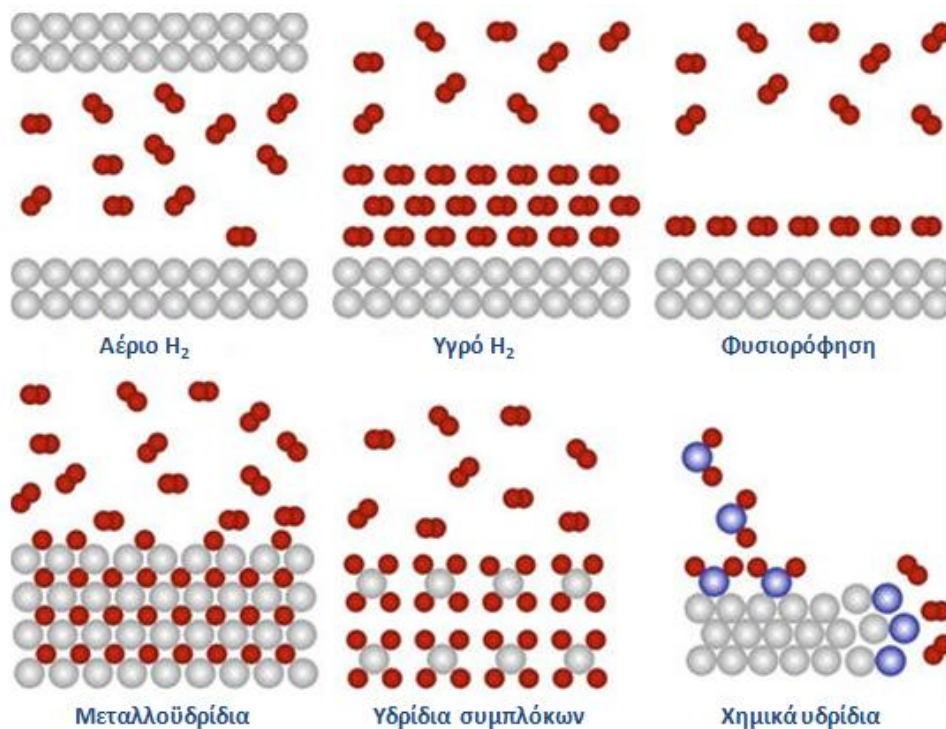
Ανάλογα με τη φάση που βρίσκεται το μέσο αποθήκευσης διακρίνονται 2 κατηγορίες [12]:

[1] **Στερεά χημικά μέσα αποθήκευσης**, όπου περιλαμβάνονται τα μεταλλικά υδρίδια, υδρίδια συμπλόκων, βοροϋδρίδια, υδρίδια συμπλόκων μετάπτωσης

[2] **Υγρά χημικά μέσα αποθήκευσης**, οι οποίοι είναι οι υγροί οργανικοί φορείς H₂ (LOHC), η υδραζίνη, οι αλκοόλες και το μυρμηκικό οξύ.

Υδρίδια: Μερικά μέταλλα και κράματα μετάλλων έχουν την ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο κάτω από ήπιες πιέσεις και θερμοκρασίες δημιουργώντας υδρίδια [12]. Τα υδρίδια είναι ενώσεις, οι οποίες περιέχουν H₂ μαζί με ένα ή περισσότερα άλλα στοιχεία, τα οποία έχουν την ικανότητα να το απορροφούν και αργότερα να το απελευθερώνουν με την εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας, με ικανότητα δέσμευσης μεταξύ 5-7 % wt [44]. Σε αυτοκινούμενα οχήματα το πρόβλημα με τα υδρίδια μετάλλων είναι το υψηλό βάρος τους, σε σχέση με την ποσότητα H₂ που αποθηκεύεται. Πλήθος ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στο προαναφερθέν πρόβλημα χωρίς την εύρεση αποτελεσματικής λύσης και αυτό έχει οδηγήσει τους ερευνητές να στραφούν προς νέες ιδέες για την αντιμετώπιση του προβλήματος, οι οποίες περιλαμβάνουν την μείωση στο βάρος του κράματος και την εύρεση κατάλληλης μεθόδου για την επίτευξη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων σε H₂ [12]. Επιπλέον προσπάθειες γίνονται και για την εύρεση φθηνότερων μεταλλικών κραμάτων που

θα έχουν την ικανότητα να απορροφούν ικανοποιητικές ποσότητες H_2 το οποίο θα απελευθερώνουν σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες [12].



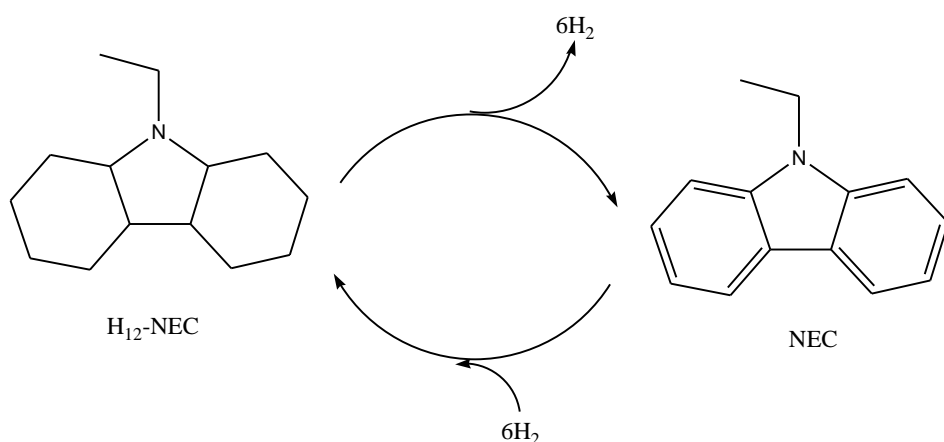
Σχήμα 1.7: Οι έξι βασικοί τρόποι αποθήκευσης H_2 [12]

Το πρόγραμμα στα υδρίδια μετάλλων της International Energy Agency (IEA) έχει ορίσει στόχο την 5% κατά βάρος αποθήκευση H_2 και απελευθέρωσή του σε θερμοκρασίες $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ [45]. Έχουν μελετηθεί κατά κόρον υδρίδια $NaAlH_4$, AlH_3 , $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$, NH_3BH_3 , $LiBH_4$, τα οποία μπορούν να φτάσουν και έως 9% wt, ενώ η εναπόθεση μετάλλων μετάπτωσης σε αυτά όπως Pd καθώς και τα οξείδια αυτών, συνδυασμένα με χημικά πρόσθετα, μπορούσαν να αυξήσουν σημαντικά την απόδοση της αντίδρασης [45-47]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη του υδριδίου του καλίου, KH, σε σύστημα [αμίδιο του μαγνησίου/υδρίδιο του λιθίου], συμβάλλοντας σημαντικά στην εξασθένιση του δεσμού N-H και Li-N και ευνοώντας την προσρόφηση του H_2 σε ήπιες συνθήκες [48]. Επιπλέον, το μέγεθος των νανοκρυστάλλων μαγνησίου, αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα για τη κινητική της αντίδρασης, η οποία βελτιώνεται σημαντικά στη περίπτωση των πόρων με μικρότερη διάμετρο [49]. Επίσης η ερευνητική ομάδα των Chrysler, ανακάλυψε ότι το $NaBH_4$ μπορεί να αποδεσμεύσει μεγάλες ποσότητες H_2 , οι οποίες θα βρίσκονται σε στερεή φάση, ενώ σε υγρή μορφή, παρείχε το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, αντιδρώντας απευθείας στα κελιά καυσίμου, χωρίς τη βοήθεια καταλυτών λευκόχρυσου [12]. Είναι γεγονός ότι τα μεταλλοϋδρίδια είναι ικανά να καλύψουν τις απαιτήσεις στη τεχνολογία αποθήκευσης του H_2 , αλλά η εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα, χρήζει περαιτέρω έρευνας. Μειονεκτήματα αυτών είναι

ότι αντιδρούν βίαια όταν εκτεθούν σε περιβάλλον υγρασίας, έχουν δυσκολία στον χειρισμό και έχουν πολλές προσμίξεις, προκαλώντας δυσλειτουργία στα κελιά καυσίμων [12]. Τα αμινοβοράνια είναι τοξικά, δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού και ανεπιθύμητα παραπροϊόντα [50]. Τα βοροϋδρίδια, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούν για την αφυδρογόνωση τους, των χαμηλών κινητικών αντιδράσεων και της τεχνολογίας που απαιτείται για τον διαχωρισμό τους από το βόριο, καθίσταται ιδιαίτερα δαπανηρή η χρήση τους [51].

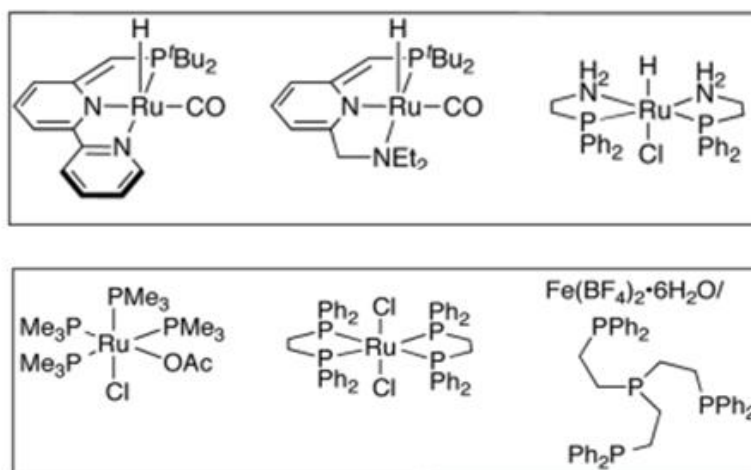
Υγροί οργανικοί φορείς H_2 (LOHC): Πρόκειται για οργανικές χημικές ενώσεις οι οποίες είναι ικανές να αποθηκεύουν μεγάλα ποσά H_2 , με 6% wt ενεργειακό περιεχόμενο. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν το μεθυλοκυκλοεξάνιο [52] BN-μεθυλοκυκλοεπτάνιο [53] N-αιθυλπερυδροκαρβαζόλιο (H_{12} -NEC) [54]. Ειδικά το H_{12} -NEC μπορεί να απελευθερώσει 6 ισοδύναμα H_2 (5.8% wt), παράγοντας N-αιθυλοκαρβαζόλιο (NEC) όπως φαίνεται στο *Σχήμα 1.8* στους $170^\circ C$. Με την βοήθεια καταλύτη Pd ακινητοποιημένου σε άνθρακα το NEC αφυδρογονοποιείται παρουσιάζοντας δείκτη TOF = $60 h^{-1}$ [54].

Υδραζίνη: Λόγω του ότι είναι εκρηκτική και τοξική, δεν μπορεί να θεωρηθεί από μόνη της φορέας αποθήκευσης H_2 , ενώ η σύνθεσή της σε βιομηχανική κλίμακα είναι εφικτή μόνο από την οξείδωση της αμμωνίας [25]. Οι Xu και συνεργάτες, παρήγαγαν H_2 , έχοντας ως υπόστρωμα την υδραζίνη με τη βοήθεια νανοκαταλυτών Rh, Pd, Ni [55, 56] και διμεταλλικών κέντρων Rh-Ni [57] Ni-Pt [58] Ni-Ir [56] Ni-Fe [59] τα οποία παρουσίασαν πολύ καλύτερη απόδοση έναντι των μονομεταλλικών. Εξάιρεση αποτέλεσε ο καταλύτης Ni σε υψηλότερη θερμοκρασία, έναντι των άλλων, ενώ νανοσωματίδια Rh-Ni υποστηριγμένα σε γραφένιο, είχαν την ιδιαίτερα υψηλή τιμή TON=120000 στην αντίδραση αναγωγικής απόσπασης της υδραζίνης [60].



Σχήμα 1.8: Αποθήκευση H_2 βάση του υγρού οργανικού φορέα H_{12} -NEC [54].

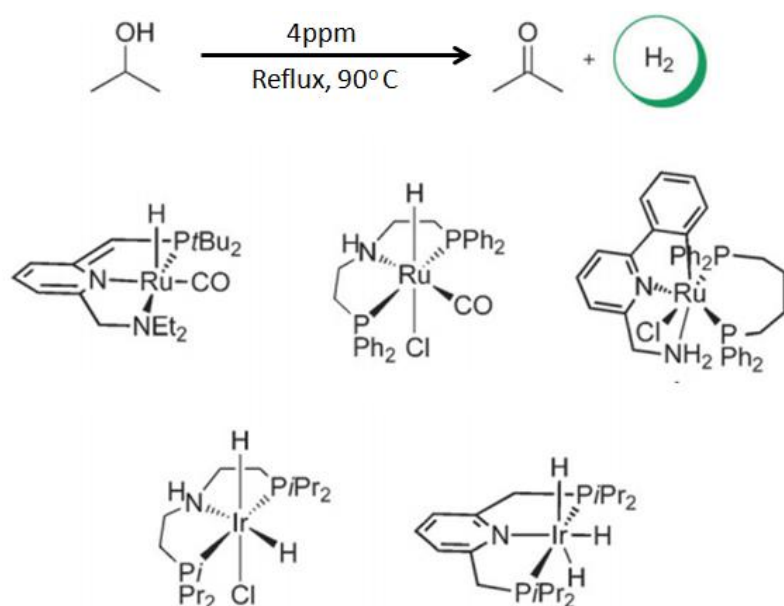
Αλκοόλες: Η διαδικασία ατμο-αναμόρφωσης (gas-reforming) αλκοολών, όπως μεθανόλης και αιθανόλης είναι ευρέως γνωστή και χρησιμοποιούμενη στην επιστημονική κοινότητα. Μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου αποτελούν η χρήση υψηλών θερμοκρασιών, η μεγάλη παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων, η αδυναμία επαναχρησιμοποίησης των χημικών συστημάτων κ.ά. [25]. Επιπλέον η χρήση των αλκοολών ως υγρών οργανικών φορέων, έχει επιτυχώς αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια [61]. Η αφυδρογόνωση των αλκοολών μέσω ομογενούς καταλυτικής διεργασίας είναι γνωστή από το 1970, από τους Charman και συνεργάτες οι οποίοι ανέφεραν την αναγωγική απόσπαση της αιθανόλης, 2-προπανόλης, και 2-βουτανόλης σε H_2 με τη βοήθεια διμεταλλικού καταλύτη Rh-Sn σε όξινο περιβάλλον [62]. Επιπλέον, οι Dobson & Robinson, χρησιμοποιώντας σύμπλοκα Ru & Os αφυδρογόνωσαν πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες [63]. Αργότερα ανακαλύφθηκε ότι η οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης επιταχύνονται με τη βοήθεια UV ακτινοβολίας. Η χρήση υδριδο-συμπλόκων Rh σε συνδυασμό με ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος έδινε προϊόντα όπως H_2 , CO, CH_4 και ακετόνη [64]. Οι Blum και Shvo, ανέπτυξαν τη μέθοδο μετατροπής των αλκοολών σε εστέρες και H_2 με τη χρήση συμπλόκων Ru(0)τετρακυκλόνης, δίνοντας έμφαση στην επίδραση του υποκαταστάτη [65]. Ωστόσο η συμβολή των υποκαταστατών στην απόδοση της αντίδρασης μελετήθηκε εκτενέστερα με την ανάπτυξη καταλυτών τύπου pincer (P-N-P) από τους Milstein και συνεργάτες [66]. Αργότερα ο Beller, διερεύνησε την επίδραση καταλυτών Ru-Pincer στη διάσπαση 2-προπανόλης, αναπτύσσοντας ένα βέλτιστο σύστημα συγκεντρώσεως καταλύτη 4 ppm και παράγοντας ακετόνη και H_2 , με δείκτη ρυθμού αναστροφής (TOF) $\sim 8382 h^{-1}$. Επιπλέον η αφυδρογόνωση της αιθανόλης σε αιθανικό αιθυλεστέρα, και ακεταλδεΐδη, χωρίς τη χρήση βάσης, επιτεύχθηκε με δείκτη TOF= $1483 h^{-1}$ [67].



Σχήμα 1.9: Σύμπλοκα RuPNP και IrPNP που χρησιμοποιήθηκαν από τους Beller και τους συνεργάτες του για την αναγωγική απόσπαση της 2 –προπανόλης [67].

Η ίδια ερευνητική ομάδα στη συνέχεια, μετέτρεψε την μεθανόλη σε H₂, έχοντας ως μοναδικό παραπροϊόν το CO₂, χρησιμοποιώντας την ίδια γενιά καταλυτών. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν 1.6 ppm καταλύτη σε μεθανολικό διάλυμα NaOH, παρουσιάζοντας TOF~ 4719 h⁻¹, τιμή η οποία ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με άλλα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν [68]. Επιπλέον η αντίστροφη διαδικασία μετατροπής του CO₂ και H₂ σε αλκοόλη, διερευνήθηκε εκτενέστατα από τον Milstein και συνεργάτες με τη χρήση συμπλόκων Ru- PNP [69], σε ήπιες συνθήκες, ενώ ο Leitner, έκανε την ίδια διαδικασία με τη χρήση πρόδρομων ενώσεων Ru-tripodal, οι οποίοι είχαν επίσης στη σφαίρα ένταξης τους άτομα N και P [69].

Μυρμηκικό οξύ (HCOOH): Πρόκειται για το απλούστερο καρβοξυλικό οξύ, και προέρχεται από την καύση της βιομάζας. Έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, το οποίο ανέρχεται στη τιμή των 4.4 % w/w, περιέχοντας 43.8 g H₂/ Kg ή 52 g/L [70,71]. Ως υποψήφιος ενεργειακός φορέας είχε πρώτα ανακαλυφθεί το 1978, διαμέσου της ηλεκτροχημικής αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα [72]. Επιπλέον παρουσιάζει πλεονεκτήματα, διότι έχει υψηλή σταθερότητα, χαμηλά επίπεδα τοξικότητας, ενώ είναι μη εύφλεκτο και βιοδιασπώμενο [73]. Τέλος, μέσω καταλυτικής διεργασίας το παραγόμενο H₂ και CO₂ μπορεί να αναγεννήσει το μυρμηκικό οξύ [25].



Σχήμα 1.10: Σύμπλοκα Ru-PNP των Meilstein και συνεργατών για την μετατροπή του CO₂ & H₂ σε μεθανόλη [69].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

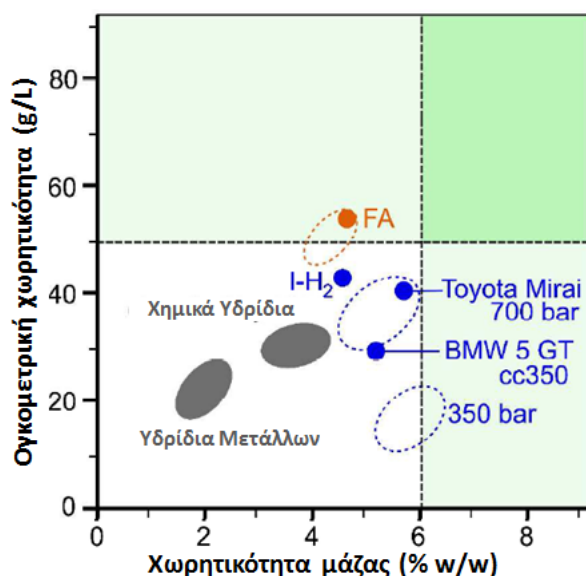
ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ ΟΞΥ: ΕΝΑΣ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΣ ΦΟΡΕΑΣ Η₂

2. ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ ΟΞΥ: ΕΝΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΣ ΦΟΡΕΑΣ H₂

2.1 Εισαγωγή

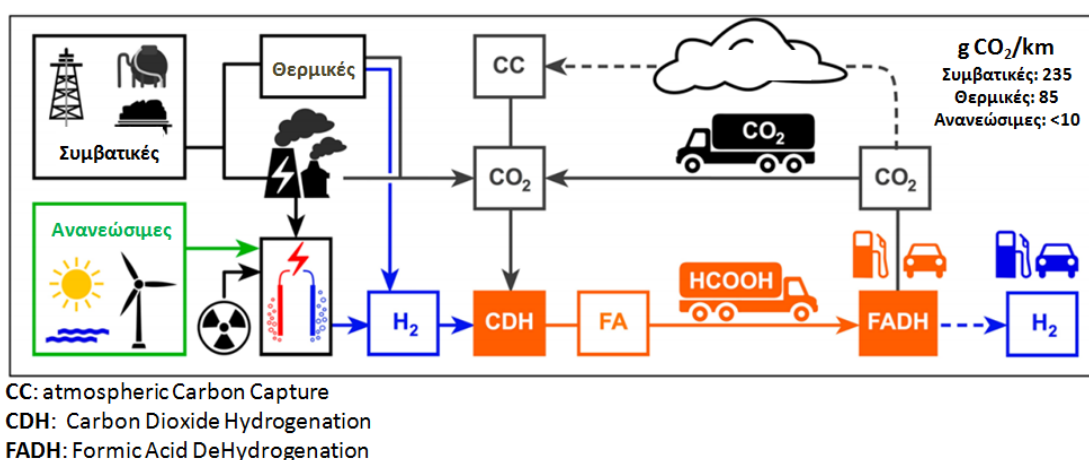
Το *μυρμηκικό οξύ* (HCOOH, *FORMIC ACID FA*) αποτελεί το απλούστερο καρβοξυλικό οξύ ($pK_a = 3.75$), είναι ένα άχρωμο υγρό σε κανονικές θερμοκρασίες και πίεση [74]. Σε βιομηχανική κλίμακα το μυρμηκικό οξύ προκύπτει από την υδρόλυση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα, όπου παρέχεται από την αποκαρβοξυλίωση της μεθανόλης ή ως παραπροϊόν στην παραγωγή του οξικού οξέος, όπου το 2013 η παγκόσμια παραγωγή του ανήρθε σε 720 τόνους [75]. Για την ασφαλή μεταφορά του χρησιμοποιούνται υλικά όπως ανοξείδωτο ατσάλι, υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο [76]. Η δυνατότητα της αποθήκευσης H₂ με τη μορφή μυρμηκικού, το οποίο προέρχονταν από την αναγωγή του CO₂, προτάθηκε αρχικά από τους Williams και συνεργάτες το 1970 [76]. Σε σύγκριση με το συμπιεσμένο H₂ του οποίου η ογκομετρική πυκνότητα είναι 16 g/L, το μυρμηκικό περιέχει πολύ υψηλότερη τιμή ~53 g/L ή 4.4% w/w [74]. Παρόλο που αυτή η τιμή είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή που έχει θέσει ως στόχο η DoE (U.S Department of Energy), της οποίας η τιμή είναι 5.5 % w/w, ωστόσο σε σύγκριση με τους υπόλοιπους φορείς H₂, το FA, φαίνεται να είναι το καλύτερο μέσο ενέργειας στα μέσα μεταφοράς [77]. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα το FA, φαίνεται να είναι σε υψηλή θέση ως φορέας H₂ [78].



Σχήμα 2.1: Σύγκριση του FA με άλλους φορείς H₂. Οι διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν τους στόχους της DoE έως το 2010 [78].

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, το συμπιεσμένο H₂ (700bar) ως τρόπος αποθήκευσης, ανέρχεται στη τιμή των 5.5% w/w, το οποίο μεταφράζεται σε τιμές ενεργειακών

πυκνοτήτων 1.9 kW×h/kg και 1.4 kW×h/L [78]. Τα χημικά υδρίδια ως φορείς H₂, μπορούν να φτάσουν έως και 20 % w/w, ωστόσο λόγω του ότι είναι μη αντιστρεπτή διεργασία, περιορίζει το εύρος των χρήσεων τους [78]. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις το FA ως υγρός φορέας H₂, προσφέρεται ως εναλλακτική λύση. Παρόλο που περιέχει μόνο 4.4 % w/w H₂, εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας ~ 1.22 g/ml, έχει τιμή ογκομετρικής χωρητικότητας που ανέρχεται στα 53 g H₂/L [78]. Σε τιμές ενεργειακής πυκνότητας σημαίνει 1.77 KW×.h/L, το οποίο ξεπερνάει αυτή των εμπορικών δεξαμενών που περιέχουν συμπιεσμένο H₂ (πχ 1.4 KW×h/L της Toyota Mirai) [79]. Επιπλέον λόγω του ότι υπάρχει η δυνατότητα αναγέννησης του FA μέσω της αντίδρασης του CO₂ και H₂, το FA μπορεί να συμβάλλει στην μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα [78].



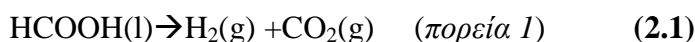
Σχήμα 2.2: Το FA ως φορέας ενέργειας στο τομέα των μεταφορών [78].

Προκειμένου να υπάρχει ένα αποτελεσματικό σύστημα αποθήκευσης και μεταφοράς H₂ διαμέσου του FA, πρέπει να υπάρχει ισορροπία μεταξύ *υδρογόνωσης* του CO₂ και *αφυδρογόνωσης* του FA [79]. Σε μεσαίας ισχύος κελιά καυσίμου (Fuel Cell Vehicle, FCV), ανάλογα με το μέσο αποθήκευσης H₂ οι εκπομπές CO₂ κυμαίνονται μεταξύ 235 g/km (ηλεκτρόλυση νερού για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας), 85 g/km (θερμικές διεργασίες, όπως αναμόρφωση μεθανίου, αεριοποίηση βιομάζας), και λιγότερο από 10 g/km (ηλεκτρόλυση νερού για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές) [79].

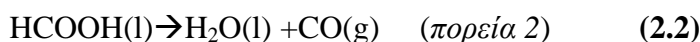
2.2 Το μυρμηκικό οξύ σε καταλυτικά συστήματα- οικονομικά χαρακτηριστικά

Απουσία κατάλληλου καταλύτη το FA μπορεί να ακολουθήσει 2 πιθανές πορείες αφυδρογόνωσης, (βλ. επίσης Πίνακα 2.3) [80]:

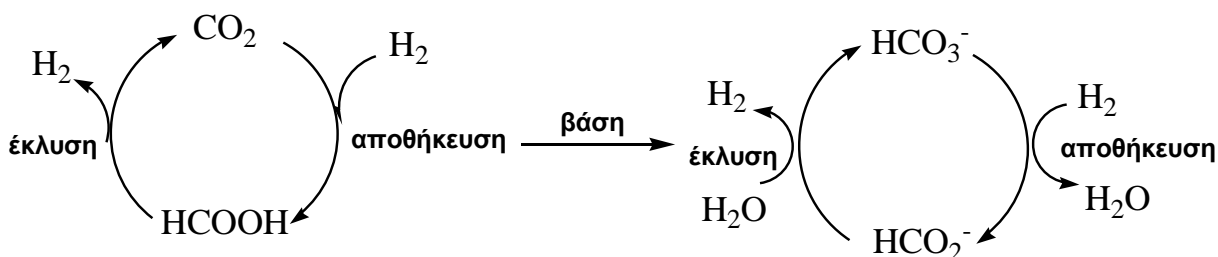
✓ *Αφυδρογόνωση* (αποκαρβοξυλίωση), παράγοντας H₂ και CO₂ ($\Delta G^{\circ} = -32.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^{\circ} = 31.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^{\circ} = 216 \text{ J/mol K}$)



✓ **Υδρογόνωση** (αποκαρβονυλίωση), δίνοντας ως προϊόντα H_2O και CO ($\Delta G^0 = -12.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0 = 29.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^0 = 139 \text{ J/mol K}$)



Το κατά πόσο θα ακολουθηθεί η πρώτη ή η δεύτερη πορεία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του υποστρώματος, η παρουσία ακαθαρσιών, η επιφάνεια του αντιδραστήρα κ.ά, και οι καταλυτικές συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν [80]. Η πορεία σύνθεσης του FA, περιλαμβάνει την αναγωγή $2 e^-$ από το CO_2 , η οποία παρόλο που ευνοείται θερμοδυναμικά, ωστόσο είναι μπλοκαρισμένη κινητικά [81]. Η παρουσία βασικών συνθηκών και το ποσοστό διαλυτοποίησης των πρωταρχικών υλικών σε κατάλληλο διαλύτη μπορούν να ευνοήσουν θετικά την έκβαση της αντίδρασης. Οι διαλύτες μπορούν να επηρεάσουν τη σταθεροποίηση των ενδιάμεσων σταδίων [81]. Σε H_2O , ένας συνδυασμός από ενεργά ενδιάμεσα είδη σχηματίζονται σε ισορροπία με το CO_2 , ενώ κάτω υπό βασικές συνθήκες το FA βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή συζυγούς βάσης- φορμικού ανιόντος [81]. Ωστόσο σύμφωνα με τους Zaidman και συνεργάτες, η αποθήκευση του H_2 μπορεί να γίνει και με τη μορφή $\text{HCO}_2^-/\text{HCO}_3^-$ [82].



Σχήμα 2.3: Αντιστρεπτοί καταλυτικοί κύκλοι αποθήκευσης H_2 , βασισμένοι στο ζεύγος FA/ CO_2 (αριστερά) & φορμικό/διττανθρακικό ανιόν (δεξιά) [81].

Πίνακας 2.1: Θερμοδυναμικά δεδομένα ισορροπίας H_2 , βασισμένα στα παράγωγα του ζεύγους FA/ CO_2 , τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία σε υδατικό περιβάλλον [81].

Αντίδραση	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔG^0 (kJ/mol)
$\text{HCOOH(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$	+31.2	+215	-32.9
$\text{HCOOH(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \text{CO(g)}$	+28.7	+138	-12.4
$\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{HCOOH(l)}$	-31.2	-215	+32.9
$\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} + \text{NH}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{HCO}_2^-\text{(aq)} + \text{NH}_4^+\text{(aq)}$	-84.3	-250	-9.5
$\text{CO}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(aq)} + \text{NH}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{HCO}_2^-\text{(aq)} + \text{NH}_4^+\text{(aq)}$	-59.8	-81	-35.4

$\text{MHCO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{MHCO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-20.5	-66.4	-0.72
$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \leftrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$	-	-	-
$\text{HCOOH}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	-	-	-

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ένα καταλυτικό σύστημα ώστε να μετατρέπει αποτελεσματικά το FA σε H_2 , είναι [78]:

✓ **Εκλεκτικότητα:** Όταν το FA δρα ως φορέας ενέργειας, η *Αντίδραση (2.2)* δεν θα πρέπει να πραγματοποιείται καθόσον το CO καταστέλλει την απόδοση της παραγωγής αλλά και δηλητηριάζει τα κελιά καυσίμου. Στη τεχνολογία της παραγωγής κελιών καυσίμου, η *δηλητηρίαση των καταλυτών Pt από CO*, αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα και δεν πρέπει να ξεπερνάει το όριο των 10 ppm [83-85]. Ένας άλλος παράγοντας, που καθορίζει την εκλεκτικότητα του καταλύτη είναι το αν βρίσκεται στην ομογενή ή ετερογενή φάση [78]. Αν και οι ετερογενείς καταλύτες μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από τα προϊόντα της αντίδρασης, ωστόσο προσφέρουν πολύ χαμηλές εκλεκτικότητες, με ποσότητες CO που ξεπερνούν τα 1000 ppm [86].

Τα **ομογενή καταλυτικά** συστήματα συμβάλλουν ώστε να ευνοηθεί η **πορεία 1**, ελαχιστοποιώντας τη πιθανότητα παραγωγής CO. Σε ένα πραγματικό σύστημα, δε θα απαιτείται τίποτα περισσότερο από ένα μικρό αντιδραστήρα, όπου ο ρυθμός τροφοδότησης του FA θα είναι ίσος με τον βαθμό κατανάλωσής του ενώ ο καταλύτης θα παραμένει στην ομογενή φάση. Από τη στιγμή που η αναλογία H_2/CO_2 παραμένει 1/1, μια μεμβράνη διαχωρισμού των 2 αερίων είναι κατάλληλη για τη παρεμπόδιση της συσσώρευσης του CO_2 στην άνοδο, συμβάλλοντας στην υψηλή αποδοτικότητα του συστήματος.

✓ **Δραστηκότητα:** Υποθέτοντας ότι ένα κελί καυσίμου μπορεί να έχει μέγιστη αποδοτικότητα 58%, ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 πρέπει να είναι περίπου [78]:

$$\text{reaction rate}_{\text{FC}_{\text{H}_2}} = 0.713 \text{ mmol} \times \frac{\text{s}}{\text{kW}}$$

Από τη στιγμή που στα κελιά καυσίμου δεν υπάρχει δυνατότητα διατήρησης του H_2 σε αέρια μορφή, θα πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα *συνεχούς τροφοδότησης FA* στον κινητήρα. Λαμβάνοντας υπόψη μια τιμή παράγοντα διατήρησης $\text{RF}=200\%$, η επιθυμητή ποσότητα καταλύτη υπολογίζεται ως εξής [78]:

$$n_{\text{cat}} = \frac{[r_{\text{FC}(\text{H}_2)} \times \text{RF}]}{\text{TOF}_{\text{cat}}} = 1.43 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{kW}} \right) / \text{TOF}_{\text{cat}} \quad (2.3)$$

✓ **Χρόνος ζωής καταλύτη:** Η σταθερότητα του καταλύτη θα καθορίσει την απόσταση που θα διανύσει ο κινητήρας και συνεπώς τα χρονικά διαστήματα κατά τα οποία θα καθορίσουν την ανατροφοδότηση σε FA. Η διαθέσιμη απόσταση την οποία μπορεί να διανύσει ο κινητήρας είναι ευθέως ανάλογη με τον δείκτη TON και της ποσότητας του καταλύτη. Συνεπώς ο χρόνος ζωής του καταλύτη, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [78]:

$$d_{service} = \frac{TON_{cat}}{\frac{TOF_{cat} \times [r_{FC}(H_2) \times (RF - 100\%)]}{n_{H_2}}} \quad (2.4)$$

Για μια μέση κατανάλωση H_2 $n_{H_2} = 36 \text{ mmol}/(\text{kW} \times \text{km})$ ο χρόνος ζωής του καταλύτη θα είναι [79]:

$$d_{service} = 0.2 \text{ km s}^{-1} \frac{TON}{TOF}, [s^{-1}] \quad (2.5)$$

✓ **Σταθερότητα στο νερό και στα οξέα:** Ως γνωστόν το FA σε κάθε μορφή υγρής συσκευασίας του περιέχει μη-μηδενική ποσότητα νερού, συνεπώς οι ομογενείς καταλύτες θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί σε αυτό. Προκειμένου να εξαιρεθούν προβλήματα που σχετίζονται με την εξάτμιση πτητικών οργανικών διαλυτών λόγω υψηλών θερμοκρασιών, θα ήταν επιθυμητό ένα καταλυτικό σύστημα το οποίο θα λειτουργούσε σε υδατικό περιβάλλον [78]. Βιβλιογραφικά, υπάρχει μια γκάμα συμπλόκων τα οποία ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στην παρουσία νερού [87-89]. Επιπλέον ερευνητικό ενδιαφέρον αποκτούν, οι καταλύτες οι οποίοι θα είναι σταθεροί σε χαμηλές τιμές pH και υψηλές πιέσεις. Πρόσφατα, ένα καταλυτικό σύστημα Ir, παρουσίασε αυξημένη σταθερότητα σε πολύ υψηλές τιμές πιέσεων (>120 MPa), γεγονός το οποίο είναι πολύ θετικό για την εφαρμογή του σε πρατήρια FA [90].

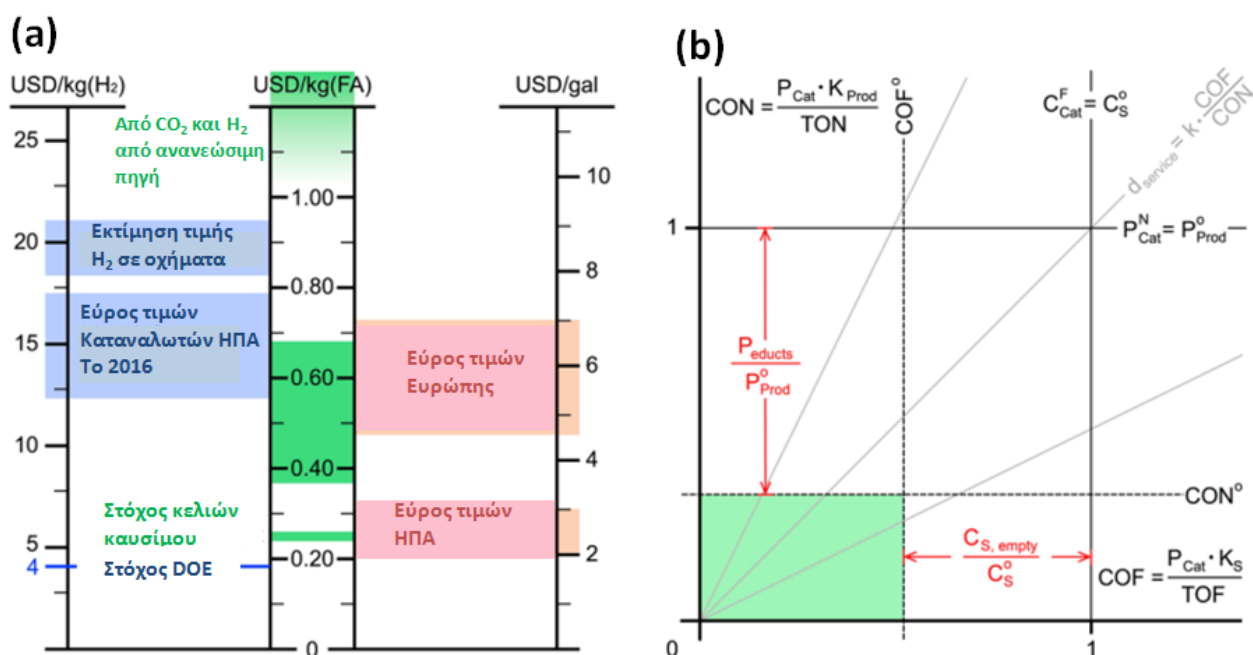
✓ **Οικονομικοί παράγοντες:** Ενώ το FA ως φορέας ενέργειας συνδυάζει πολλά πλεονεκτήματα, ωστόσο η ένταξή του στην αγορά ενέργειας θα πρέπει εκτός από την υψηλή τιμή ενεργειακού περιεχομένου να έχει και χαμηλό κόστος το οποίο θα μπορεί να ανταποκρίνεται σε πραγματικό καταναλωτικό περιβάλλον [78]. Όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω Σχήμα 2.3, η αγορά του FA θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 400-650 USD/kg, ώστε να συνδυάζει ικανοποιητικές τιμές τόσο σε σταθμούς της Αμερικής αλλά και της Ευρώπης. Σε μια τιμή πώλησης κάτω των 300 USD/t, θα κυμαίνεται σε ικανοποιητικές τιμές μεταξύ της βενζίνης που είναι 190 USD/t, φτάνοντας τους στόχους της DoE των 4 USD/kg H_2 [91]. Ενώ η διανομή του FA ως καύσιμο, είναι ευθέως ανάλογη με τα λειτουργικά κόστη του οχήματος, η ανάλυση των οικονομικών παραγόντων των καταλυτών είναι πιο περίπλοκη.

Σύμφωνα με τους Erriguer και συνεργάτες του για την οικονομική αξιολόγηση των καταλυτών προτείνονται 2 εξισώσεις [78]:

$$CON = \frac{P_{cat}}{TON \times K_{Prod}}, \text{ όπου } K_{Prod} = (P_{Prod}^0)^{-1} \times M_{w_{cat}} / M_{w_{Prod}} \quad (2.6)$$

$$COF = \frac{P_{cat}}{TOF \times K_S}, \text{ όπου } K_S = (r_{FC(H_2)} / C_S) \times M_{w_{cat}} / M_{w_{Prod}} \quad (2.7)$$

Όπου P_{prod} είναι η τιμή του προϊόντος (H_2) και C_s ο στόχος του επιθυμητού κόστους. Γνωρίζοντας αυτές τις 2 τιμές, μπορούν οι δείκτες CON (Catalyst cost normalized to TON) & COF (Catalyst cost normalized to TOF) να υπολογιστούν εύκολα για διάφορα καταλυτικά συστήματα.



Σχήμα 2.3: (a) Σύγκριση τιμών μεταξύ H_2 , FA και βενζίνης, εφαρμοζόμενες σε οχήματα. (b) Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις οι δείκτες CON, COF, αντιπροσωπεύουν τα σημεία του διαγράμματος όπου το κόστος των καταλυτών συνεισφέρει στην στοχευόμενη τιμή του προϊόντος (CON) ή στα πρωτεύοντα κόστη του συστήματος (COF). P_{educts} : Οι τιμές των πρώτων υλών, $C_{S, empty}^0$: Κόστος του συστήματος παραγωγής H_2 απουσία καταλύτη (συνήθως βαρέλια, αντλίες, μετατροπέας FA και σύστημα ελέγχου) [78].

Τα όρια του προϊόντος (στη συγκεκριμένη περίπτωση H_2), καλύπτοντας όλο το καταλυτικό σύστημα (βαρέλια, μετατροπέας, σύστημα ελέγχου), επιτρέπουν μια οικονομική σύγκριση μεταξύ των υπάρχουσών τεχνολογιών. Οι διάφορες περιοχές στο διάγραμμα καθορίζονται με το αν το κόστος των καταλυτών συνάδει με τα αντίστοιχα κριτήρια. Οι καταλύτες με υψηλότερη τιμή ξεπερνάν τις στοχευόμενες τιμές των δεικτών CON & COF ($CON > CON^0$, $COF > COF^0$) (Σχήμα 2.3 (b)). Η πράσινη περιοχή στο διάγραμμα καθορίζει τους οικονομικούς στόχους των καταλυτών οι

οποίοι θα πληρούν όλα τα παραπάνω κριτήρια, π.χ. η κατασκευή ενός ηλεκτροχημικού κελιού FA (FVC), σε ανταγωνιστικές τιμές με τα υπάρχοντα κελιά καυσίμου (PVC) [78].

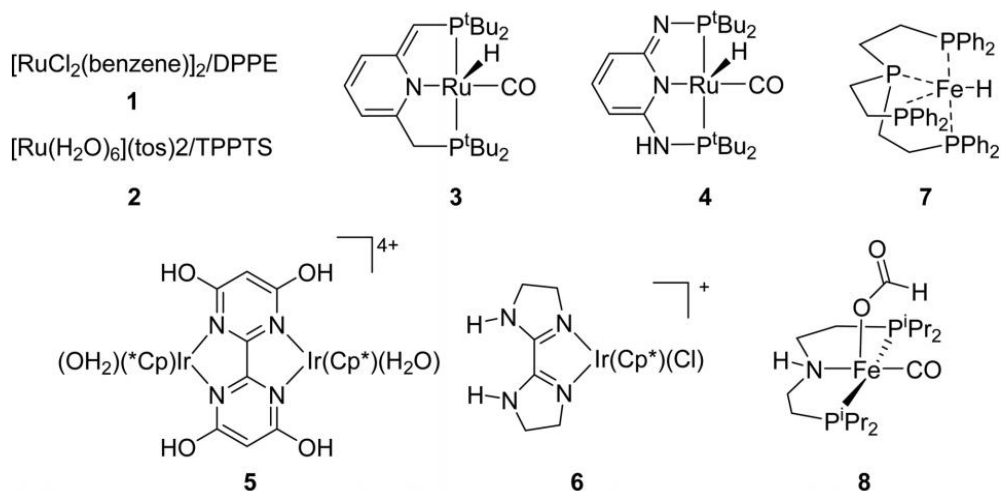
Όπως απεικονίζεται παρακάτω έχει γίνει ανάλυση του κόστους 8 καταλυτικών συστημάτων (Πίνακας 2.1) [78]. Στο σύστημα **1** η προσθήκη 6 ισοδύναμων του υποκαταστάτη DPPE σε καθαρή HexNMe₂ αύξησε, δραματικά, τους δείκτες TON & TOF σε σύγκριση με αυτούς που χρησιμοποιήθηκε το 5HCO₂H X 4 HexNMe₂ σε θερμοκρασία δωματίου [92,93]. Το κατιονικό σύστημα Ru **2** κρατάει την αποτελεσματικότητά του για πάνω από ένα εκατομμύριο κύκλους σε υδατικό διάλυμα HCOOH/HCOONa, ωστόσο ο δείκτης TOF ήταν τουλάχιστον 2 φορές μικρότερος (230 h⁻¹, 100° C) από αυτό του Ir στους 80° C [94]. Χρησιμοποιώντας τον καταλύτη Ru-PNP σε συνδυασμό με την λιγότερο πτητική αμίνη HexNMe₂ ο δείκτης TON βελτιώθηκε από 326.000 (NEt₃) σε 706.500, έχοντας παρόμοιες τιμές TOF [95]. Ο καταλύτης PNP³-Ru αν και ήταν λιγότερο αποτελεσματικός **4**, η διάρκεια ζωής του ήταν 150 h [96]. Τα κατιονικά σύμπλοκα Cr* Ir **5** [97] και **6** [98], ήταν πολύ αποτελεσματικά σε υδατικό διάλυμα HCOOH/HCOONa, ωστόσο το σύμπλοκο **6**, είχε την μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, εφόσον είχε τιμή TOF= 487.000 h⁻¹. Μέταλλα φθηνά όπως ο Fe [99], παρουσίασαν εξίσου υψηλή αποτελεσματικότητα με τα ευγενή μέταλλα Ru, Ir, παράγοντας υψηλά ποσοστά H₂. Στο σύμπλοκο **8**, η χρησιμοποίηση του οξέος κατά Lewis LiBF₄, αύξησε δραματικά την τιμή TOF, ωστόσο ο ρυθμός παραγωγής παρέμενε μειωμένος [99].

Πίνακας 2.2: Επιλεγμένοι καταλύτες με υψηλούς δείκτες TON, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία [78].

Καταλυτικό σύστημα	Συνθήκες λειτουργίας	Κόστος* (\$/mol)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	Me ₂ NHex (25° C)	60000	800000	47970
2	HCOOH/HCOONa (H ₂ O, 100° C)	250000	3000000	230
3	DMF/NHex ₃ (90° C)	150000	706500	256000
4	DMSO/NEt ₃ (90° C)	35000	1100000	7333
5	HCOOH/HCOONa (H ₂ O, 80° C)	98000	308000	25700
6	HCOOH/HCOONa (H ₂ O, 80° C)	125000	2400000	171000
7	Propylene carbonate (80° C)	62000	92417	9425
8	Dioxane (80° C)	11000	983642	196728

*Η εκτίμηση του κόστους έγινε με βάση τις τιμές του εμπορίου, υποθέτοντας αρχική ποσότητα των 100 g και λαμβάνοντας υπόψη τις αποδόσεις όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Έχει παραληφθεί το κόστος των διαλυτών και του εργατικού δυναμικού.



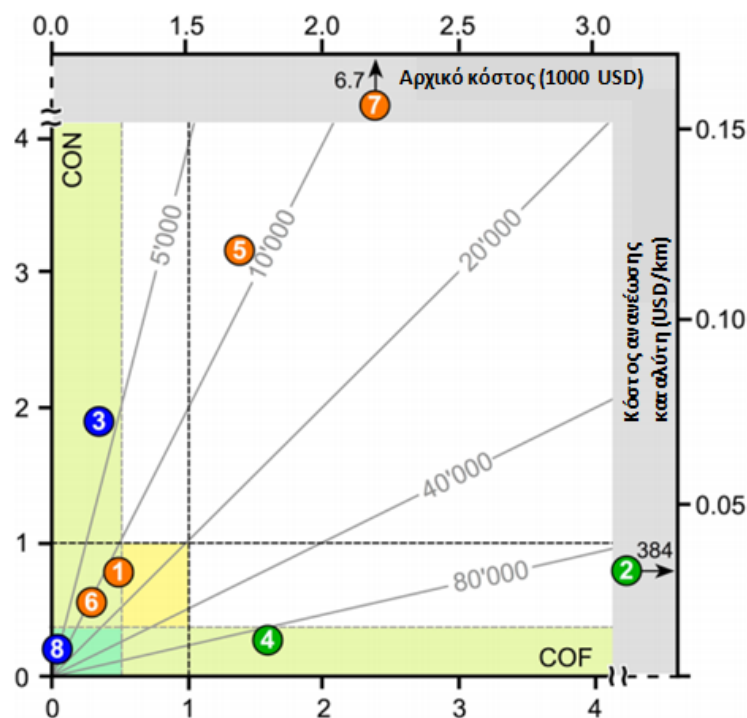
Σχήμα 2.4: Δομές επιλεγμένων καταλυτών με υψηλούς δείκτες TON [78], όπως αναφέρονται στον Πίνακα 2.2.

Παρατηρώντας το Σχήμα 2.4, το σύμπλοκο **8** είναι το φθηνότερο, πληρώνοντας όλα τα οικονομικά κριτήρια, ενώ τα καταλυτικά συστήματα Ru **1** και **3** καθώς και το Ir **6** συναντούν το κατώφλι του δείκτη COF (0,5). Ο συνδυασμός χαμηλής τιμής και υψηλού TON του συμπλόκου **4**, το καθιστούν κάτω από το όριο του CON (0,35). Συνεπώς από το Σχήμα 2.4 μπορούν τα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα να καταμεριστούν σε *τρεις ευρύτερες περιοχές* [78]:

✓ Αυτά με *χαμηλούς δείκτες TON & TOF* (σύμπλοκα **3** και **8**), όπου τυπικά χρειάζονται να αντικατασταθούν σε σύντομα χρονικά διαστήματα (ίσως σε κάθε σταθμό ανατροφοδότησης σε FA).

✓ Αυτά με μεγαλύτερη ικανότητα συντήρησης (d_{service}), χρειάζονται αντικατάσταση σε μικρότερα χρονικά διαστήματα (καταλύτες **1**, **5**, **6** και **7**).

✓ Τα σύμπλοκα **2** και **4** με *μεγαλύτερες τιμές TON & TOF*, ίσως διατηρηθούν σε όλη τη διάρκεια ζωής του οχήματος, ωστόσο καθιστούν το κόστος κατασκευής του κελιού καυσίμου πολύ υψηλό.



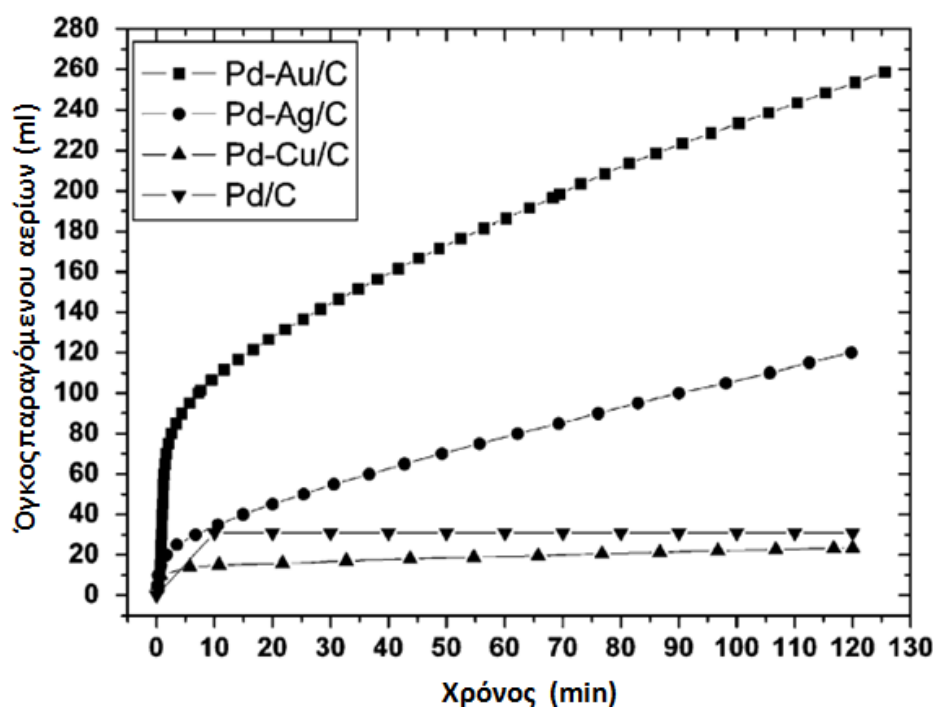
Σχήμα 2.4: Γραφική παράσταση των δεικτών CON & COF, υπολογισμένα για τα καταλυτικά συστήματα του Πίνακα 2.2 [78].

2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.2.1. Ετερογενή καταλυτικά συστήματα

Η αναγωγική διάσπαση του FA, χρησιμοποιώντας ετερογενή καταλυτικά συστήματα, έχει πραγματοποιηθεί σε μια ευρεία γκάμα ερευνών, κυρίως, στην αέρια φάση [100]. Αυτές περιλαμβάνουν μέταλλα [101-103], μεταλλικά οξείδια [104-106], ή καταλύτες ακινητοποιημένους πάνω σε κάποιο υποστηρικτικό υλικό [107-109]. Ωστόσο, οι περισσότερες έρευνες αναφέρονται σε συστήματα όπου το FA βρίσκεται στην υγρή μορφή.

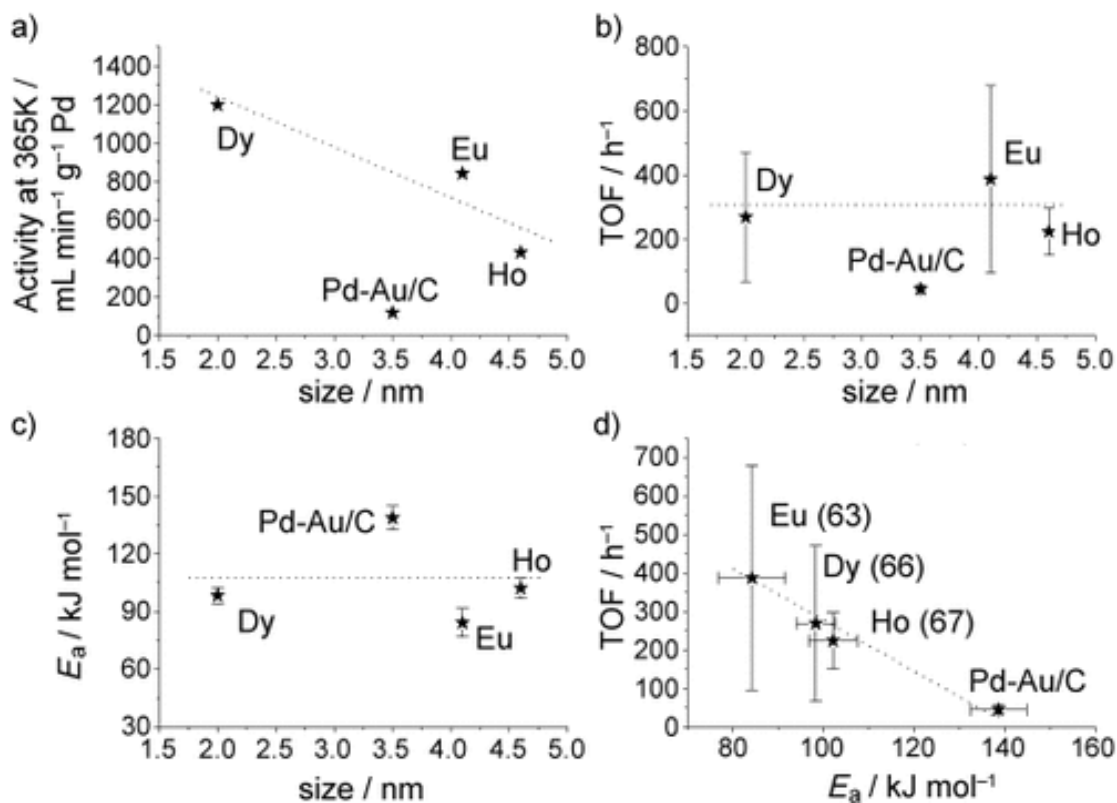
Ο Xing και συνεργάτες, βρήκαν ότι οι καταλύτες Pd-Au/C και Pd-Au@Au/C, παρουσιάζουν υψηλή απόδοση στη διάσπαση του FA, έχοντας ως βάση το άλας του μυρμηκικού οξέος (Sodium Formate, SF) [110]. Η καταλυτική δραστηριότητα ακολουθούσε τη σειρά Pd/C < Pd-Cu/C < Pd-Ag/C < Pd-Au/C. Η υψηλότερη ικανότητα παραγωγής H₂ των συστημάτων Pd-Ag/C και Pd-Au/C, οφείλονταν στην μεγαλύτερη αντοχή των Ag και Au στη δηλητηρίαση από CO (Σχήμα 2.5) [110]. Η προσθήκη του CeO₂(H₂O)_x, παρήγαγε ενδιάμεσα κατιονικά ενεργά Pd, τα οποία συνέβαλλαν στην οξείδωση του CO, και της μεθανόλης [111].



Σχήμα 2.5: Όγκος παραγόμενων αερίων, έπειτα από την πάροδο 2h, χρησιμοποιώντας 30 mg Pd-Me/C (20 wt% Pd, $n_{Pd}/n_{Me} = 3/1$, όπου Me = Cu, Ag and Au), στους 365 K και 5.00 ml διαλύματος FA-SF (9.94-3.33 M) [110].

Αργότερα η ίδια ερευνητική ομάδα, συνέθεσε διμεταλλικά συστήματα Pd-Au@Au, με δομή κελύφους-πυρήνα (core-shell), υποστηριζόμενα σε άνθρακα. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσίασαν υψηλή απόδοση, εκλεκτικότητα και σταθερότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχοντας μεγαλύτερη παραγωγή προϊόντος εν σχέση με τα μονομεταλλικά συστήματα [110]. Εισάγοντας και μέταλλα σπάνιων γαιών στους υπάρχοντες διμεταλλικούς καταλύτες αύξησαν ακόμη περισσότερο την απόδοση, ακολουθώντας τη σειρά **Pd-Au/C < Pd-Au-Ho/C < Pd-Au-Dy/C < Pd-Eu-Dy/C** (Σχήμα 2.6) [112].

Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) αυτών που περιείχαν τις σπάνιες γαίες ήταν πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με τα Pd-Au/C συστήματα ($E_a = 84.2 \pm 7.4$ kJ/mol). Όπως απεικονίζεται και παρακάτω ο υψηλότερος δείκτης TOF, συνδυάζεται με χαμηλότερη E_a στην περίπτωση του Eu [112].

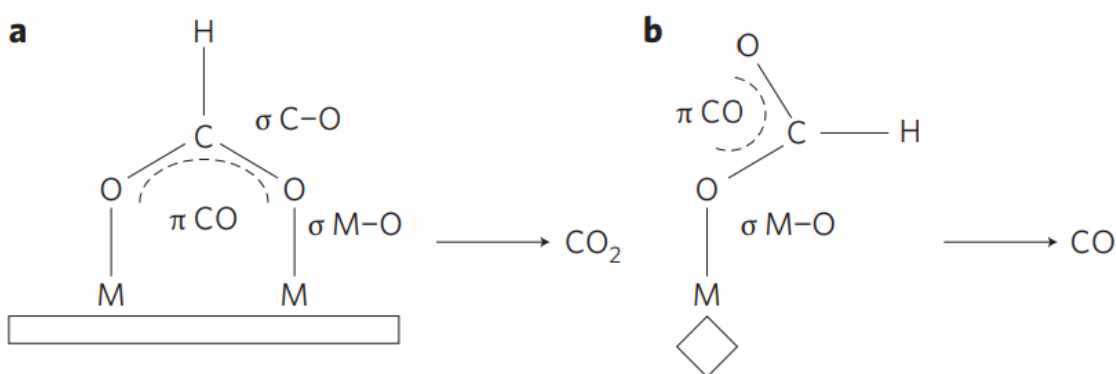


Σχήμα 2.6: Συσχέτιση μεταξύ **a)** μεγέθους και καταλυτικής δραστηριότητας στους 365 K **b)** μεγέθους και TOF **c)** μεγέθους και E_a και **d)** E_a και TOF. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν τον ατομικό αριθμό του στοιχείου. Το Dy, Eu, και Ho αντιπροσωπεύουν τα τριμεταλλικά καταλυτικά συστήματα Pd–Au–Dy/C, Pd–Au–Eu/C, and Pd–Au–Ho/C, αντιστοίχως [112].

Άλλοι ερευνητές βρήκαν ότι καταλύτες που περιείχαν **μέταλλα/μεταλλικά οξείδια** Pt, Ru, Bi (PtRuBiOx), είχαν πολύ χαμηλή E_a ~ 37.2 kJ/mol και δείκτη ρυθμού αναστροφής TOF=312 h⁻¹ [113].

Στη συνέχεια οι Tsang και συνεργάτες, παρασκεύασαν νανοσωματίδια κελύφους –πυρήνα, όπου στο εσωτερικό τους περιείχε κάποιο στοιχείο μετάπτωσης και στο εξωτερικό Pd [114,115]. Σε πειράματα καταλυτικής παραγωγής H₂ από FA σε νερό και σε θερμοκρασία δωματίου, την υψηλότερη απόδοση την παρουσίασε ο καταλύτης Ag@Pd με μέγεθος 8nm, και το λεπτότερο πάχος Pd (1,2 στρώματα). Οι δείκτες ήταν TOF=125 h⁻¹ στους 293 K και 252 h⁻¹ στους 323 K. Στους 293 K το μίγμα της αντίδρασης ήταν 1/1 καθ’ όλη τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης, χωρίς την παραγωγή CO. Αυτό ανιχνεύονταν όταν η κατάλυση πραγματοποιούνταν σε τιμές θερμοκρασιών μεγαλύτερες των 323 K. Θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από το λεπτότερο περίβλημα Pd στην εσωτερική διάμετρο έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην έκβαση της αντίδρασης [115]. Όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα η δομή της επιφάνειας του σωματιδίου παίζει πρωταρχικό ρόλο εάν η διάσπαση του FA θα ακολουθήσει τη διαδρομή

διάσπασης προς CO_2 και H_2 ή CO και H_2O . Πειράματα ισοτοπικής κινητικής έδειξαν ότι ο λόγος $k_{\text{C-H}}/k_{\text{C-D}}= 1.5$, δείχνει ότι το καθοριστικό βήμα για τη διάσπαση του FA είναι η σχάση του δεσμού C–H, η οποία επηρεάζεται από τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη [114]. Μέσω φασματοσκοπίας ^{13}C NMR, αποδείχθηκε ότι η προσρόφηση του FA επάνω στην επιφάνεια μπορεί να γίνει με 3 διαφορετικούς τρόπους, α) γεφυρωτά (διδοντικά) β) γραμμικά (μονοδοντικά) γ) πολυγραμμικά (πολυδοντικά). Ο α) τρόπος συμβάλλει στη διάσπαση του FA προς H_2 και CO_2 ενώ ο β) και γ) τρόπος προς H_2O και CO (Σχήμα 2.7) [114].



Σχήμα 2.7: Η καταλυτική αφυδρογόνωση του FA, δείχνει ισχυρή εξάρτηση από τη επιφάνεια του νανοσωματιδίου [114].

Σε άλλη ερευνητική εργασία οι Yan και συνεργάτες του, μελέτησαν εκτεταμένα την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA, χρησιμοποιώντας μονο/δι/τριμεταλλικά νανοσωματίδια, βασισμένα σε διαφορετικά υλικά άνθρακα ως υποστηρικτικά υλικά [116]. Η σύνθεση *in situ* των Pd/C με κιτρικό οξύ, συνέβαλλε σε υψηλά ποσοστά παραγωγής H_2 και CO_2 , χωρίς την εμφάνιση ανεπιθύμητου CO . Η παρουσία του κιτρικού οξέος κατά τη διάρκεια σχηματισμού των νανοσωματιδίων Pd, πάνω στο υποστηρικτικό υλικό άνθρακα, αύξησε αποτελεσματικά την απόδοση της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου (μετατροπή υποστρώματος 85%, σε 160 min, TOF=64mol H_2 /καταλύτη/ h^{-1}) (Σχήμα 2.8) [116]. Ακινητοποιώντας νανοπλειάδες Au@Pd κελύφους –πυρήνα σε ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου (Au@Pd/N-mrGO), ο δείκτης ρυθμού αναστροφής ήταν 49,8 h^{-1} , τιμή πολύ υψηλότερη σε σχέση με τα αντίστοιχα κράματα ή τους μονομεταλλικούς καταλύτες [117].

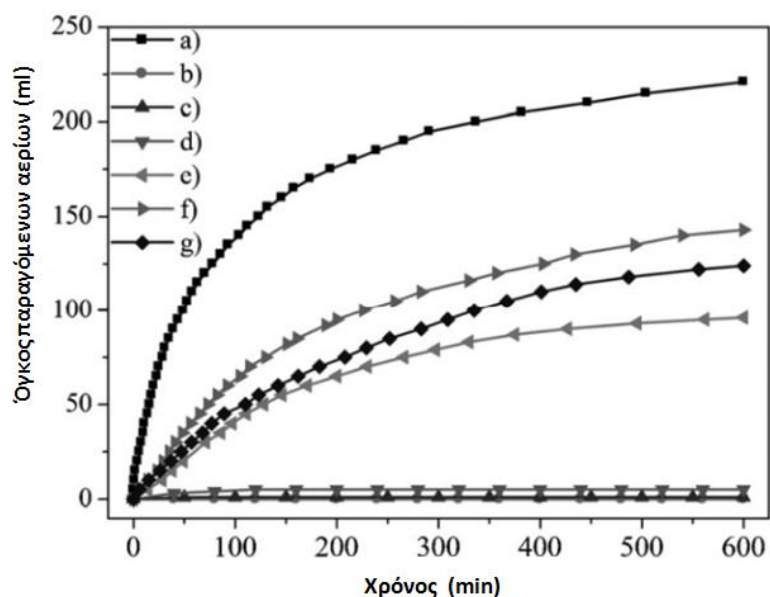


Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd σε επιφάνεια άνθρακα [116].

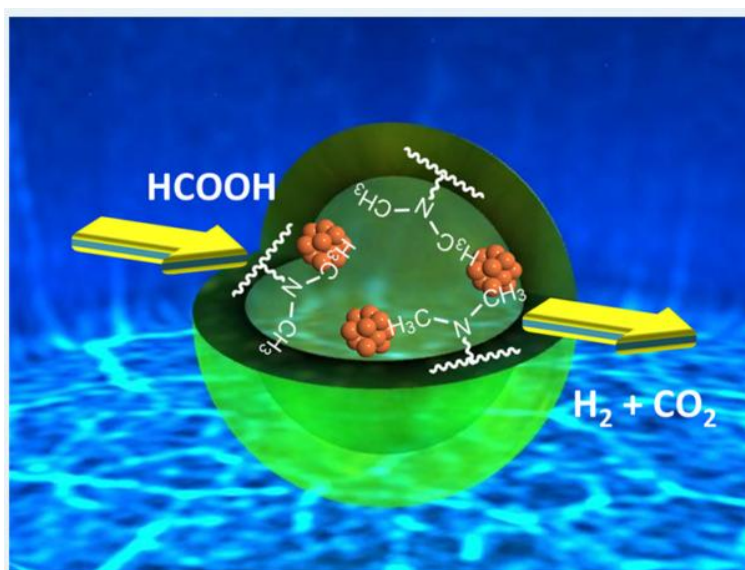
Η ίδια ερευνητική ομάδα φτιάχνοντας νανοκράματα $\text{Co}_{0.3}\text{Au}_{0.35}\text{Pd}_{0.35}$, ακινητοποιημένα πάνω σε άνθρακα, πέτυχαν την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA με 100% εκλεκτικότητα [118]. Όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω διάγραμμα παραγωγής αερίων το κράμα $\text{Co}_{0.3}\text{Au}_{0.35}\text{Pd}_{0.35}/\text{C}$, παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα, σε σύγκριση με τα μονο/δι μεταλλικά συστήματα, τα οποία παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο (Σχήμα 2.9) [118].

Οι Cai και συνεργάτες του συνθέτοντας νανοσωματίδια Pd με πλούσιο ηλεκτρονιακό φορτίο, ακινητοποιημένα σε νιτρίδιο του άνθρακα ($\text{Pd}@\text{CN}$), πέτυχαν πολύ υψηλές αποδόσεις στη παραγωγή H_2 από FA [119]. Οι αντίστοιχοι νανοκαταλύτες $\text{Pd}@\text{carbon}$, ήταν λιγότερο αποτελεσματικοί σε σύγκριση με με αυτούς των $\text{Pd}@\text{CN}$, κάτι το οποίο οφείλονταν στην ιδιότητα του CN να δρα ως ημιαγώγιμο υποστηρικτικό υλικό μεταξύ των νανοσωματιδίων Pd, συμβάλλοντας στον σχηματισμό ετεροδομών που διευκόλυναν την μεταφορά φορτίου [119].

Ένα διαφορετικό υποστηρικτικό υλικό ήταν πολυμερές αποτελούμενο από οργανική ρητίνη επικαλυμμένη με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, το οποίο κάλυπτε μεταλλικά νανοσωματίδια Pd (Σχήμα 2.10) [120]. Με αυτό επιτεύχθηκε υψηλό ποσοστό H_2 , χρησιμοποιώντας FA, απουσία συγκαταλυτών ή προσθέτων, και με παραγωγή $\text{CO} < 5 \text{ ppm}$, καθιστώντας το κατάλληλο για την χρήση του σε κελιά καυσίμων [120]. Ο συνδυασμός με μεταλλικά σωματίδια Ag, έφερε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα.



Σχήμα 2.9: Καμπύλη παραγωγής αερίων προϊόντων από FA (0.5 M, 10 ml), συναρτήσεως του χρόνου υπό την παρουσία καταλυτών (a) Co_{0.33}Au_{0.35}Pd_{0.35}/C (b) Co/C (c) Au/C (d) Co_{0.30}Au_{0.70}/C (e) Pd/C (f) Co_{0.30}Pd_{0.70}/C (g) Au_{0.50}Pd_{0.50}/C (nmetal/nFA=0.02) στους 298 K [118].



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση νανοσωματιδίων Pd, υποστηριγμένα σε οργανική ρητίνη, που έφερε ενεργές λειτουργικές ομάδες $-N(CH_3)_2$ [120].

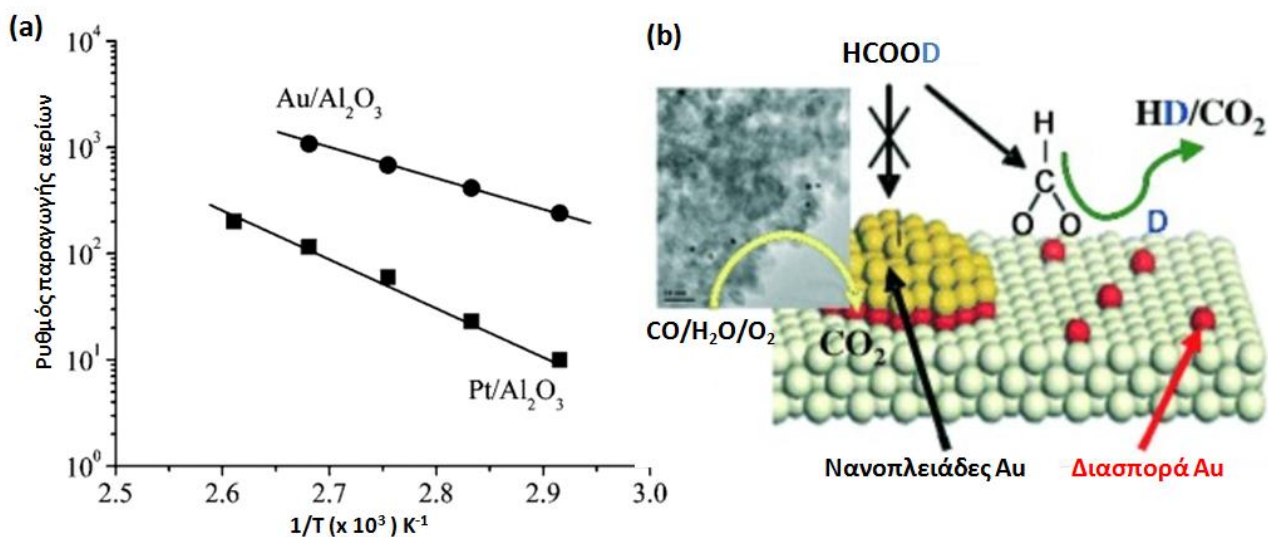
Αποτελεσματικοί νανοκαταλύτες Au-Pd υποστηριγμένοι σε μεταλλικά οργανικά πολυμερή ένταξης (MOFs)- MIL-101, συντέθηκαν από τους Xu και συνεργάτες [121]. Αυτοί προσπάθησαν ώστε να βελτιώσουν τη πρόσδεση των μεταλλικών πρόδρομων ενώσεων και του οργανικού υποστηρικτικού υλικού με προσθήκη ενεργών λειτουργικών ομάδων αιθυλενοδιαμίνης (ED). Μεταξύ των συντιθέμενων καταλυτών, οι Au-Pd/MIL-101 & Au-Pd/ED-MIL-101, παρουσίασαν την μεγαλύτερη απόδοση [121], από όπου και εξαιτίας του υψηλού πορώδους τους, διευκολύνθηκε η προσρόφηση του FA, στη δομή αυτών[121].

Οι Zhang και συνεργάτες συνέθεσαν τα διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα Pd-Ni, ακινητοποιώντας τα πάνω σε φύλλα γραφενίου συνδυασμένα με ενεργό άνθρακα (Graphene nanosheet-Carbon Black (GNs-CB) [122]. Όπως ήταν αναμενόμενο τα νανοσωματίδια Pd-Ni που είχαν ακινητοποιηθεί στο υποστηρικτικό υλικό GNs-CB είχαν πολύ αυξημένη απόδοση σε σχέση με τα μη –υποστηριζόμενα. Ο GNs-CB, συνέβαλλε στην καλύτερη διασπορά των μετάλλων, αλλά και στη σταθερότητα κατά την διάρκεια της αντίδρασης, εισάγοντας μια νέα γενιά υλικών υποστήριξης για τη διάσπαση του FA [122].

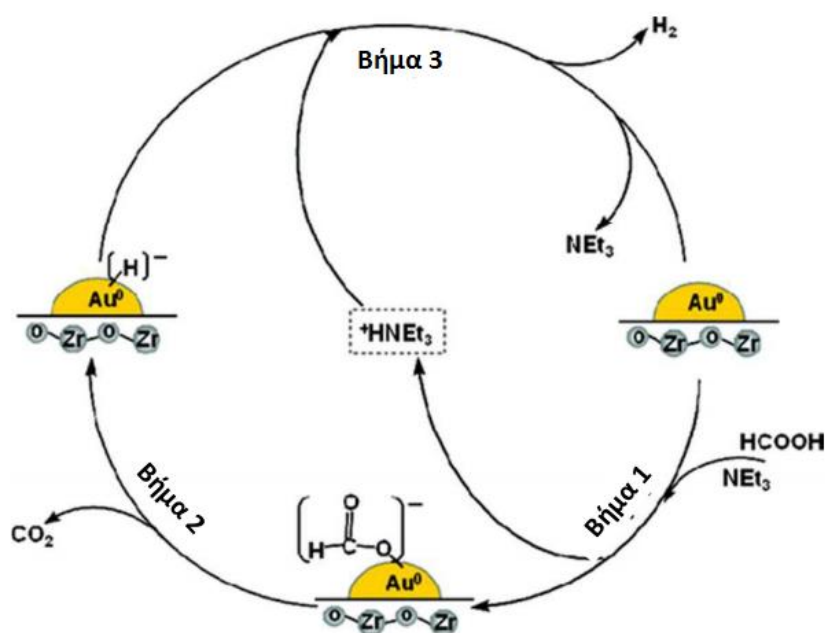
Η πρώτη αναφορά σε νανοκαταλύτες Au για τη διάσπαση του FA έγινε από τους Ojeda & Iglesia το 2009 [123]. Αυτοί ήταν προσδεμένοι ομοιοπολικά σε επιφάνεια Al_2O_3 , και παρουσίασαν μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής H_2 (ρυθμός/Ατομο μετάλλου), σε σχέση με τις αντίστοιχες νανοπλειάδες (cluster) Pt [123]. Ο μηχανισμός διάσπασης του FA περιελάμβανε είτε την διάσπαση του φορμικού ανιόντος, είτε την διαδοχική σχάση των δεσμών O-H ή C-H και την επαναπρόσδεση του ατόμου H σε απομονωμένες θέσεις (Σχήμα 2.11) [123].

Νανοσωματίδια Au υποστηριζόμενα σε ZrO_2 , διέσπασαν εκλεκτικά το FA/ NEt_3 σε H_2 και CO_2 , έχοντας υψηλούς δείκτες TOF/TONs. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, η ικανότητα προσρόφησης του φορμικού ανιόντος στην επιφάνεια των Au/ ZrO_2 είναι πολύ ισχυρή, συμβάλλοντας στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης (Σχήμα 2.12) [124].

Οι Yurderi και συνεργάτες του συνέθεσαν τριμεταλλικούς καταλύτες Pd-Ni-Ag, με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης μετάλλου (Ni, Ag, Pd) ή και διμεταλλικών (Pd-Ni, Ni-Ag, Pd-Ag), υποστηριζόμενους πάνω σε ενεργό άνθρακα, μέσω της υγρής εναπόθεσης (wet impregnation), χωρίς την χρήση σταθεροποιητών ή άλλων προσθέτων [125]. Βρέθηκε ότι οι καταλύτες Pd-Ni-Ag/C, μπορούν να συμβάλλουν αποτελεσματικά στη διάσπαση του FA με 100% εκλεκτικότητα και δραστηριότητα $TOF=85\ h^{-1}$ στους 323 K.

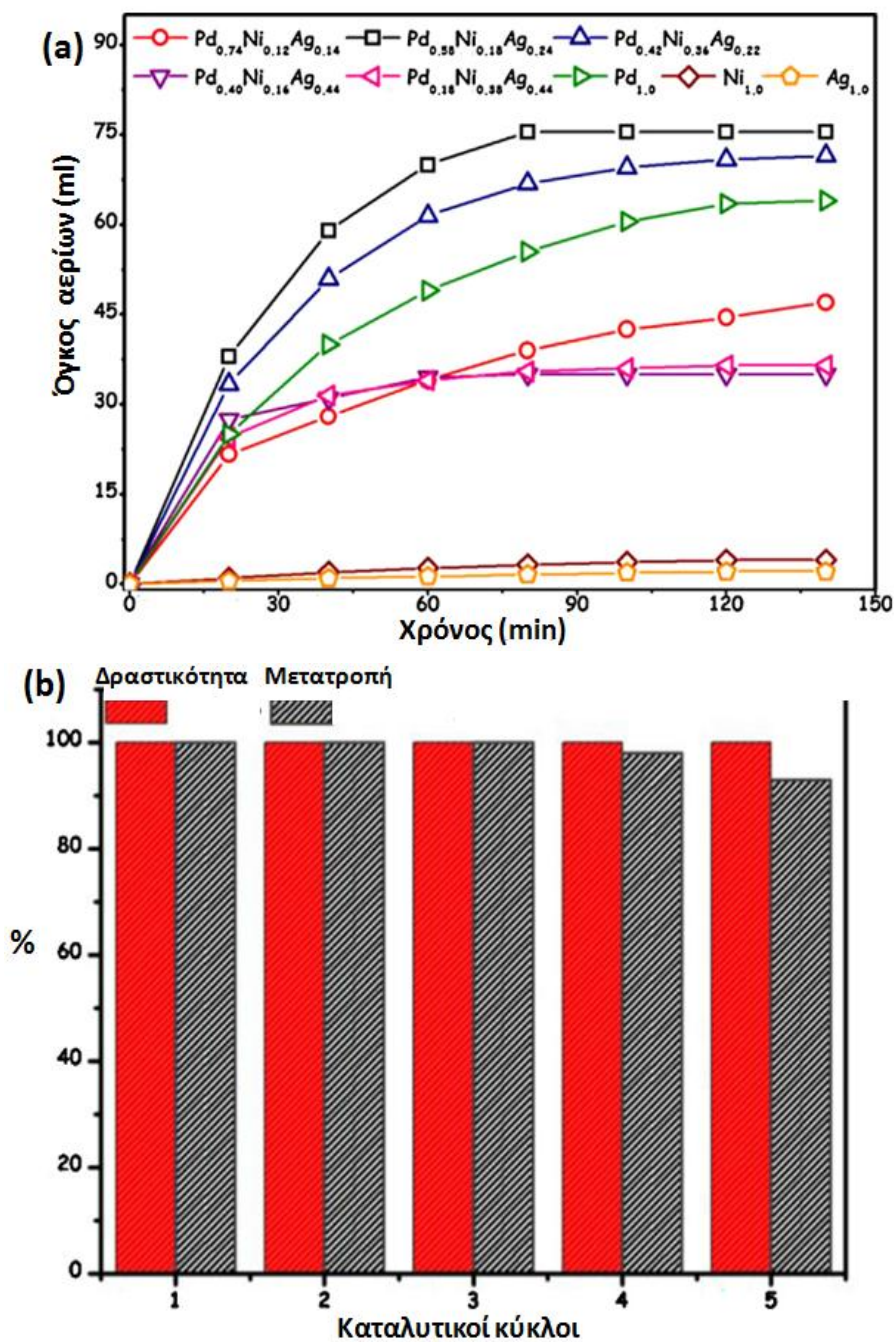


Σχήμα 2.11: (a) Διάγραμμα Arrhenius, των μεταλλικών σωματιδίων Au/Al₂O₃ και Pt/Al₂O₃ για τη καταλυτική αφυδρογόνωση του FA (mol/h/g) (b) Σχηματική αναπαράσταση διάσπασης HCOOH, από νανοπλειάδες Au και η διασπορά αυτών στο υποστηρικτικό υλικό Al₂O₃ [123].



Σχήμα 2.12: Πιθανή καταλυτική πορεία διάσπασης μυρμηκικού οξέος (5:2 FA/NEt₃) από νανοσωματίδια Au/ZrO₂ [124].

Επιπλέον οι καταλύτες Pd-Ni-Ag/C, παρουσιάζοντας υψηλή σταθερότητα και εκλεκτικότητα, επαναχρησιμοποιήθηκαν έως και 5 φορές με πτώση της απόδοσης μόνο 5% (Σχήμα 2.13) [125]. Μέσω της εύρεσης των θερμοδυναμικών όρων ($\Delta S = -190$ J/molK, $\Delta H = 17.8$ kJ/mol και $E_a = 20.5$ kJ/mol), προτάθηκε και ο πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης.



Σχήμα 2.13: (a) Διάγραμμα παραγωγής αερίων για (1) μονομεταλλικούς (Pd_{0.91}/C, Ag_{0.90}/C, Ni_{0.88}/C), (2) διμεταλλικούς (Pd_{0.55}Ni_{0.45}/C, Pd_{0.52}Ag_{0.48}/C, Ni_{0.58}Ag_{0.42}/C), και τριμεταλλικούς (3) (Pd_{0.74}Ni_{0.12}Ag_{0.14}/C, Pd_{0.42}Ni_{0.36}Ag_{0.22}/C, Pd_{0.40}Ni_{0.16}Ag_{0.44}/C, Pd_{0.18}Ni_{0.38}Ag_{0.44}/C) καταλύτες. (b) μετατροπή υποστρώματος και παραμένουσα καταλυτική δραστηκότητα για τον καταλύτη Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους [125].

Ο Πίνακας 2.3 συνοψίζει τα κυριότερα ετερογενή καταλυτικά συστήματα, για την διάσπαση του FA σε υδατικό περιβάλλον. Τα περισσότερα αναφέρονται σε συστήματα, τα οποία περιέχουν μονο/δι/τρι μεταλλικά νανοσωματίδια.

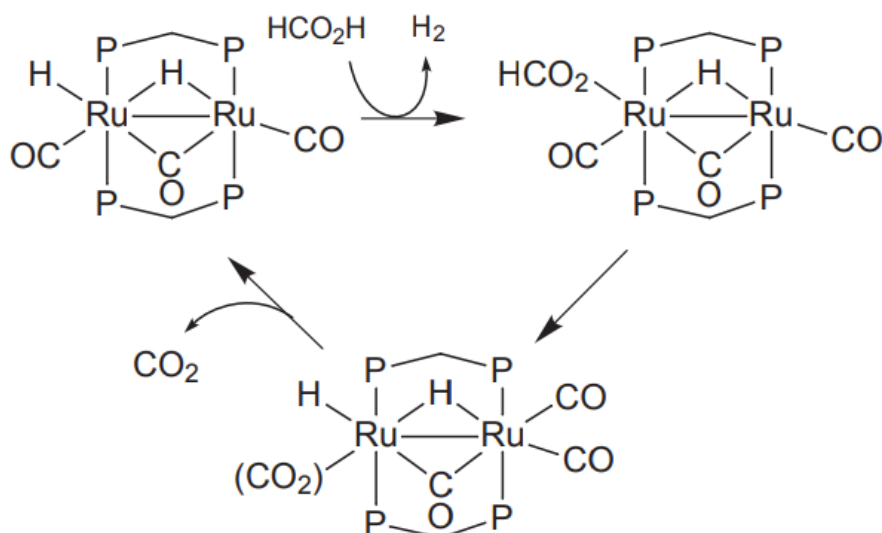
Πίνακας 2.3: Ετερογενή καταλυτικά συστήματα για τη παραγωγή H₂ από FA, σε υδατικό περιβάλλον

<i>Καταλύτης</i>	<i>TOF (h⁻¹)</i>	<i>T (K)</i>	<i>Αναφορά</i>
PdAu@Au	-	365	[110]
PdAu/C	27	365	[111]
PdAu/C-CeO ₂	227	365	[111]
Pd-Au-Dy/C	269	365	[112]
Pd-Au-Eu/C	387	365	[112]
Pd-Au-Ho/C	224	365	[112]
PtRuBiO _x	312	353	[113]
PtRuBiO _x	125	293	[113]
Ag@Pd/C (Core shell)	626	363	[114, 115]
Pd/C	64	298	[116]
Au@Pd/N-mrGO	89.1	298	[117]
CO _{0.3} Au _{0.35} Pd _{0.35}	80	298	[118]
Pd@CN (N doped)	49.8	288	[119]
Pd/-N(CH ₃) ₂ FeBr	820	348	[120]
PdAu/MIL-101	-	363	[121]
PdNi@Pd/GNs-CB	577	300	[122]
PdNi/GNs-CB	529	300	[122]
Au/Al ₂ O ₃	-	353	[123]
Au/ZrO ₂	1590	323	[124]
Pd-Ni-Ag/C	85	323	[125]

2.2.2 Ομογενή καταλυτικά συστήματα

2.2.2.1 Ευγενή μέταλλα μετάπτωσης

Η πρώτη αναφορά στην καταλυτική αφυδρογόνωση του FA έγινε το 1967 από τους Coffey και συνεργάτες του, οι οποίοι δοκίμασαν διάφορα μέταλλα μετάπτωσης με υποκαταστάτες φωσφόρου στους 118° C [126]. Οι αρχικοί ρυθμοί διάσπασης του FA από το σύμπλοκο [IrH₃(PPh₃)₃] ανέρχονταν στα 80 mol/Lt (TOF=8900 h⁻¹). Στις δεκαετίες που ακολούθησαν, εξετάστηκαν σύμπλοκα Ir, Rh, Ru, παρουσιάζοντας ωστόσο χαμηλές αποδόσεις [126]. Το 1998 η ερευνητική ομάδα του Pudephatt, παρασκεύασε το διμερές σύμπλοκο [Ru(μ-CO)(CO)₄(μ-DPPM)₂], το οποίο είχε δείκτη TOF=500 h⁻¹ σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 2.14) [127].



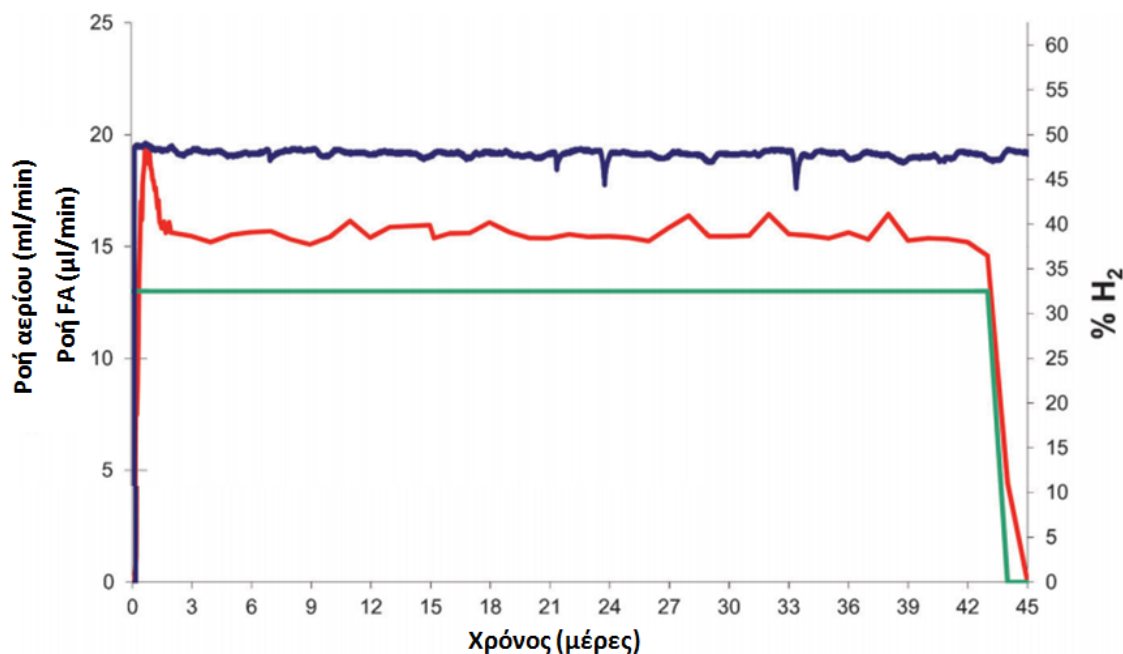
Σχήμα 2.14: Μηχανισμός διάσπασης FA από το διμερές σύμπλοκο $[\text{Ru}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-DPPM})_2]$ [127].

Αργότερα ο Laurency, ανέφερε ότι ένα υδατικό διάλυμα FA/SF, μπορεί εκλεκτικά να δώσει H_2 και CO_2 , χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ ή το εμπορικά διαθέσιμο $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{mTPPTS}$, σε μια γκάμα θερμοκρασιών [128]. Αργότερα το εν λόγω πειραματικό σύστημα εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα σε γεννήτρια FA και εξωτερική ισχύ 1 kW, πιλοτικό πρόγραμμα το οποίο βρίσκεται υπό εξέλιξη για την εφαρμογή του σε λεωφορεία FA (Σχήμα 2.15) [129]. Προκειμένου να σχηματιστούν τα ενεργά ενδιάμεσα από το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$, η πάροδος ενός μέσου χρονικού διαστήματος ήταν απαραίτητη. Σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας του καταλύτη ο δείκτης TON ξεπέρασε τους 40.000 καταλυτικούς κύκλους σε θερμοκρασία 120°C και χρονικό διάστημα 90 h, χωρίς τη δημιουργία CO [129].

Προσφάτως, η ερευνητική ομάδα του Fink & Laurency, εξέτασαν την αφυδρογόνωση του FA από μια σειρά καταλυτών Rh(III) και Ir(III), φέροντας διδοντικούς υποκαταστάτες αζώτου, οι οποίοι ήταν πλούσιοι ηλεκτρονιακά. Αυτοί είχαν μέγιστη τιμή $\text{TOF}=3278\text{ h}^{-1}$, στους 90°C , υπό την παρουσία του συμπλόκου $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1,2\text{-diaminocyclohexane})\text{Cl}]\text{Cl}$ [130]. Ο ανάλογος καταλύτης Rh, είχε πολύ χαμηλότερη απόδοση και στη συνέχεια αποσυντέθηκε, με την εξέλιξη της αντίδρασης.

Το 2008, οι Beller και συνεργάτες του μελέτησαν εκτενέστατα την καταλυτική απόδοση συστημάτων στην παραγωγή H_2 , χρησιμοποιώντας μείγμα FA- αμινών [131]. Ωστόσο ήδη από το 2000 η ερευνητική ομάδα του Puddephatt, είχε παρατηρήσει την ευεργετική δράση των αμινών ως συγκαταλύτες, στα σύμπλοκα $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ και $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}$ σε DMF στους 40°C [132]. Αργότερα η πτητική NEt_3 , η οποία θα μπορούσε να δημιουργήσει αδρανοποίηση της δράσης του καταλύτη, αντικαταστάθηκε με την N,N-διμεθυλ-εξυλαμίνη, η οποία για το σύμπλοκο $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}$, έδωσε $\text{TON}=260000$ και $\text{TOF}=900\text{h}^{-1}$ [92]. Ακολούθως, σε συνεργασία με

την ερευνητική ομάδα του Laurenczy, εξετάστηκε η εφαρμογή του συγκεκριμένου καταλυτικού συμπλόκου σε σύστημα συνεχόμενης παραγωγής H₂, το οποίο σε συνδυασμό με χρήση διαφόρων αμινών, έδωσε TON=1.000.000, ενώ βρίσκονταν σε διαρκή λειτουργία για περισσότερο από 45 μέρες [93].

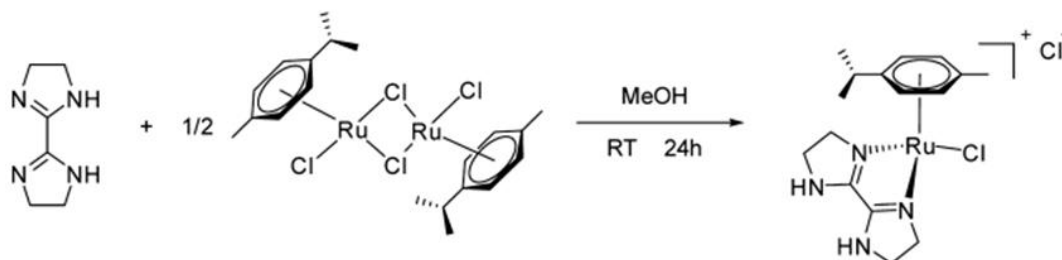


Σχήμα 2.15: Σύστημα συνεχόμενης τροφοδότησης FA (45 μέρες) (α) ροή FA (—) (β) ρυθμός παραγωγής αερίου (—) (γ) περιεχόμενο σε H₂ % (—). Συνθήκες αντίδρασης: 9.55 mmol [RuCl₂(benzene)]₂ (19.1 mmol [Ru]) και 115 mmol DPPE (Ru/DPPE=1:6), 20 mL DMOA, 25°C, 300 rpm [93].

Ακολούθησαν μελέτες από τους Fukuzumi και συνεργάτες του, οι οποίοι παρασκεύασαν ένα υδρόφιλο σύμπλοκο Ροδίου [Cp*Rh(H₂O)-(BPY)]²⁺, το οποίο είχε ικανοποιητική απόδοση ακόμη και σε θερμοκρασία 25° C, με την παρουσία HCOONa [133]. Ο υψηλότερος δείκτης TOF = 28 h⁻¹, επιτεύχθηκε στην περίπτωση που το pH= 3.8 ήταν ίσο με το pK_a του FA, ενώ σε τιμές μεγαλύτερες από αυτό, η δημιουργία του ενδιάμεσου [Cp*Rh(HO)-(BPY)]⁺, οδήγησε στην απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας [134]. Υψηλότερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του διμεταλλικού συμπλόκου [Cp*Ir(H₂O)-(BPM)Ru(BPY)₂](SO₄)₂ και του μονομεταλλικού Ir, με τιμές TOF=426 h⁻¹ και 2000 h⁻¹, αντιστοίχως [134].

Ακόμη μεγαλύτερης αποτελεσματικότητας ομογενείς καταλύτες αναπτύχθηκαν από τους Huang & Himeda, με τη δημιουργία του διμερούς συμπλόκου Ru, το οποίο έφερε υποκαταστάτες (η⁶) *p*-κουμενίου, χλωρίου και 2,2 διμιδαζολίου. Με την χρήση αυτών, επιτεύχθηκαν δραστηριότητες μεγαλύτερες των 12000 h⁻¹, στα πρώτα 10 λεπτά της αντίδρασης σε θερμοκρασία 90° C, και

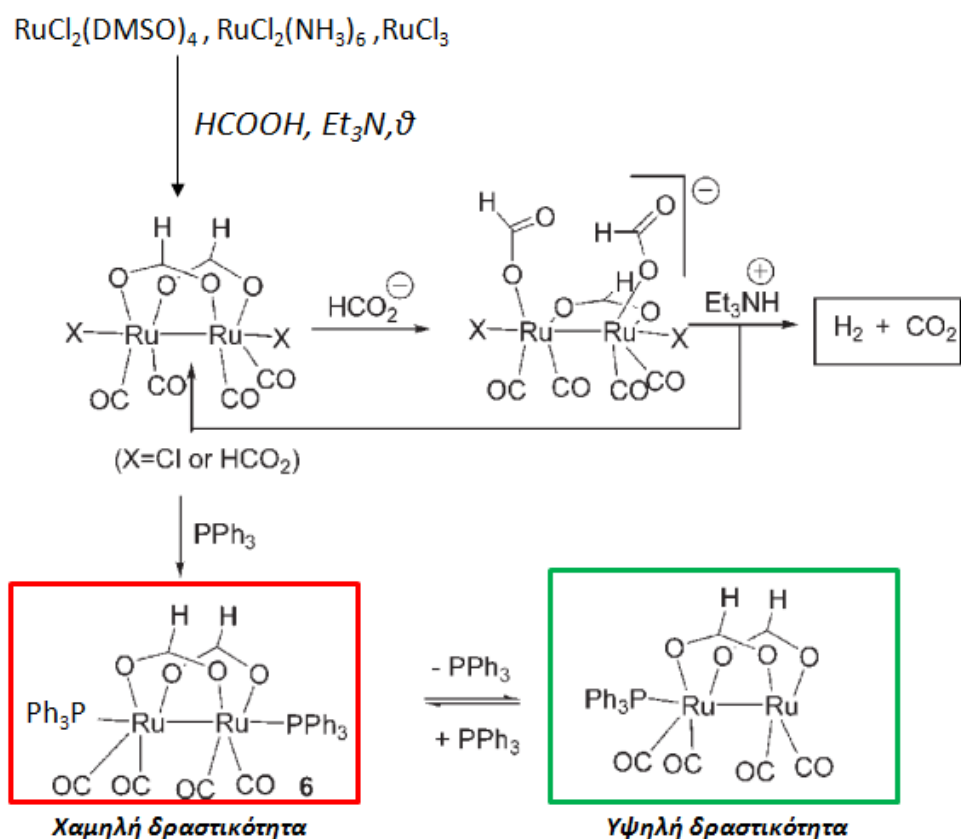
βέλτιστη αναλογία $\text{HCOONa}/\text{HCOOH} = 1/5$. Χωρίς την χρήση HCOONa ο καταλύτης παρέμενε ενεργός, ωστόσο με χαμηλότερη απόδοση, $\text{TOF} = 3750 \text{ h}^{-1}$. Με τη χρήση υψηλών πιέσεων ($>260 \text{ bar}$), ο καταλύτης μπορούσε για 35 h να κάνει 35000 καταλυτικούς κύκλους (Σχήμα 2.16) [135].



Σχήμα 2.16: Σύνθεση του συμπλόκου που χρησιμοποιήθηκε από τους Huang & Himeda [135].

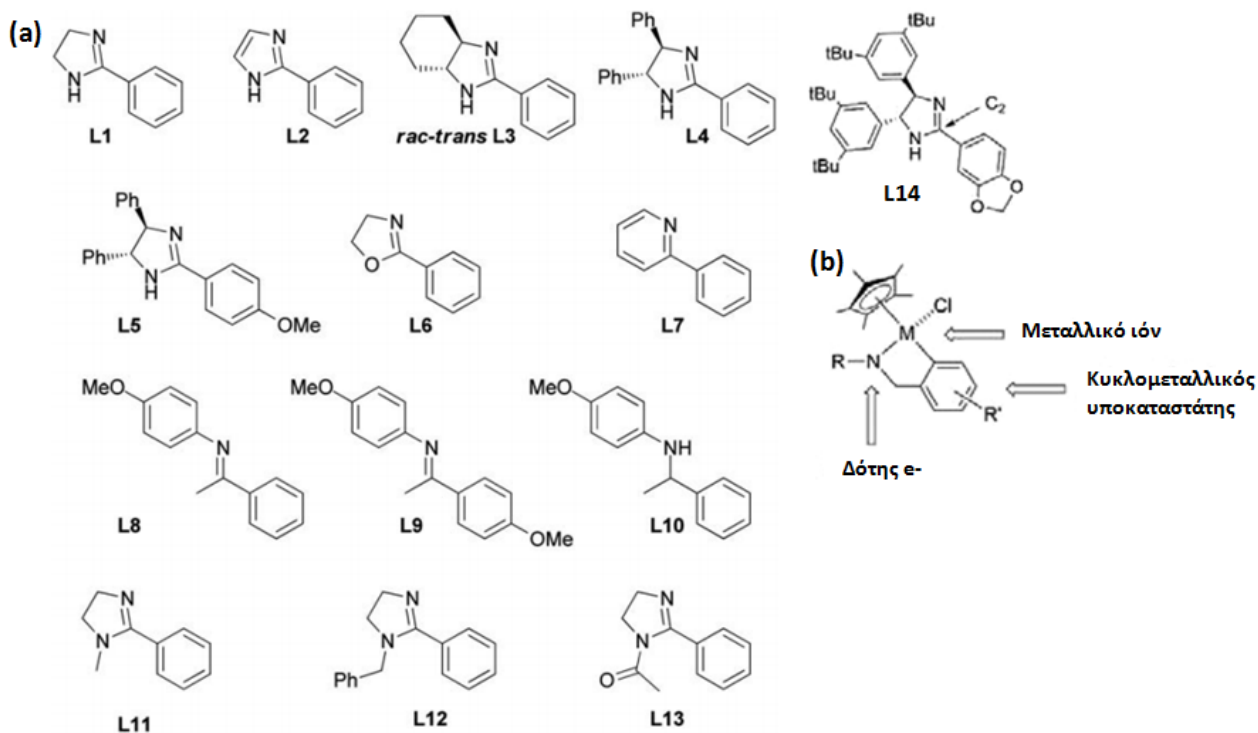
Βασιζόμενοι στον μηχανισμό μεταφερόμενης υδρογόνωσης (transfer hydrogenation) [136-138] η ερευνητική ομάδα του Wills, εξέτασε την αφυδρογόνωση του FA, παρουσία τριαιθυλαμίνης, χρησιμοποιώντας σύμπλοκα Ru. Ανάμεσα σε αυτά, τα πιο αποτελεσματικά ήταν τα $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, $\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_6$ και το άνυδρο RuCl_3 [139]. Το τελευταίο, σε σύστημα συνεχούς τροφοδότησης υποστρώματος, έπειτα από 4 προσθήκες FA, παρουσίασε τιμή $\text{TOF} > 18000 \text{ h}^{-1}$, στους 120° C . Η αυξημένη απόδοση αποδόθηκε στο ενεργό ενδιάμεσο $\text{Ru}_2(\text{HCO}_2)_2(\text{CO})_4$, του οποίου ο σχηματισμός ευνοείται σε θερμοκρασίες $>100^\circ \text{ C}$ [139]. Ωστόσο, μειονέκτημα του συγκεκριμένου συστήματος αποτελούσε η παραγωγή CO (200 ppm), ανεπιθύμητο για τα κελιά καύσιμου. Η διατήρηση μιας συνεχούς καταλυτικής δραστηριότητας επιτεύχθηκε με τη δημιουργία συνεχούς τροφοδότησης FA, όπου η NEt_3 αντικαταστάθηκε με την υψηλού σημείου βρασμού DMOA [140].

Το 2011, οι Nozaki και συνεργάτες, παρασκεύασαν σύμπλοκο Ir τύπου Pincer, το οποίο νωρίτερα ήταν εξαιρετικά δραστικό για την παραγωγή CO_2 . Ενώ ήταν ανενεργό σε υδατικό διάλυμα NaOH , υπόστρωμα μυρμηκικού τριαιθυλαμμωνίου σε *tert*βουτανόλη, έδωσε τιμή δείκτη $\text{TOF} = 120000 \text{ h}^{-1}$, κατά τη διάρκεια του πρώτου λεπτού της αντίδρασης, τιμή η οποία μειώθηκε στα 1200 h^{-1} μετά από 4 h (Σχήμα 2.17) [141].



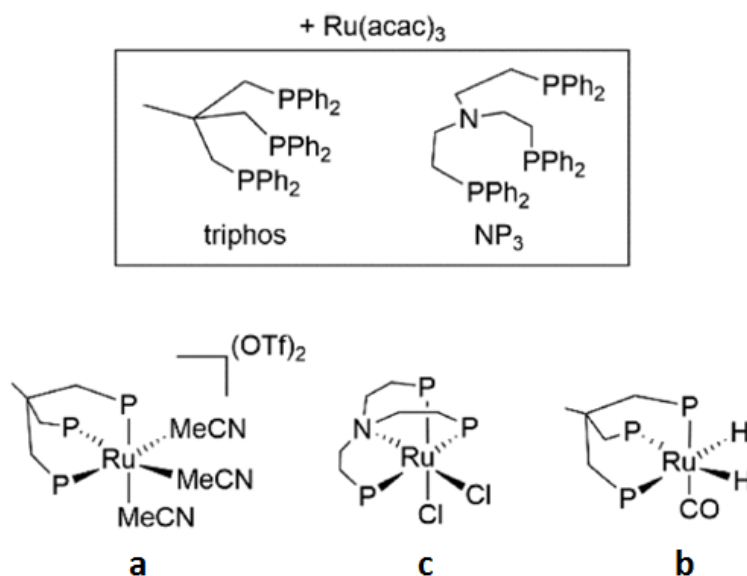
Σχήμα 2.17: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός για τη διάσπαση του FA από σύμπλοκα $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, $\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_6$ και RuCl_3 [141].

Το 2013, η ερευνητική ομάδα του Χiao, εξέτασε συστηματικά την επίδραση κάθε υποκαταστάτη (κυκλομεταλλικού αζώτου ως δότη ηλεκτρονίων) που αποτελούσε το συμπλόκο Ir, στην διάσπαση του αζεοτροπικού μίγματος 5FA/2NEt₃ στους 25° C [142]. Οι καταλύτες που αποτελούνταν από ομάδες ιμιδαμίνης (**L1-L4**), είχαν απόδοση ~ 500-1000 h⁻¹, ενώ αυτοί με N-ετεροκυκλικές αμίνες (**L5, L6**), ιμίνες (**L7, L8**) και κορεσμένες βενζυλαμίνες (**L9**) ήταν ανενεργοί. Ομοίως η αντικατάσταση των N-H ομάδων με άλλες οι οποίες λειτουργούσαν ως δότες (**L10, L11**) ή δέκτες ηλεκτρονίων (**L12**), οδήγησαν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Η εισαγωγή ογκωδών υποκαταστατών (**L3, L4**), οδήγούσε σε αύξηση του χρόνου ζωής των συμπλόκων, αντιθέτως με αυτούς που είχαν λιγότερες στερικές παρεμποδίσεις (**L1-L3**). Επιπλέον η επίδραση του κυκλομεταλλικού υποκαταστάτη (**L13**), είχε θετική επίδραση στην απόδοση της αντίδρασης με μέγιστη τιμή TOF=1960 h⁻¹ για το σύμπλοκο **L8**. Η βέλτιστη θέση για τον κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη βρέθηκε στη θέση C2 του ιμιδαζολικού δακτυλίου, με υψηλότερη τιμή TOF=2570 h⁻¹ [**Cp*IrCl(L14)**] (Σχήμα 2.18) [142].



Σχήμα 2.18: (a) Δομή υποκαταστατών και (b) κυκλομεταλλικών καταλυτών για τη διάσπαση του FA, που χρησιμοποιήθηκαν από τους Χiao και συνεργάτες [142].

Η ερευνητική ομάδα του Gonsalvi σε συνεργασία με του Beller, διερεύνησε την καταλυτική αφυδρογόνωση μιγμάτων FA/αμινών, παρουσία συμπλόκων Ru(II), τα οποία παρασκευάζονταν *in situ* με απλή μίξη πρόδρομων ενώσεων Ru(acac)₃ και των υποκαταστατών triphos ή NP₃ [143]. Στους 40^o C τα μεταλλικά σύμπλοκα [Ru(κ³-triphos)-(MeCN)₃](OTf)₂ και [Ru(κ⁴-NP₃)Cl₂], παρουσίαζαν μέτρια καταλυτική δραστηριότητα, ενώ η δημιουργία αυτών *in situ* στο μίγμα της αντίδρασης ήταν αδύνατη λόγω της αδυναμίας του μετάλλου να αναχθεί από την (III) στην (II) οξειδωτική κατάσταση ή της ένταξης του υποκαταστάτη στο μέταλλο [143]. Αντιθέτως, στους 80^o C, η καταλυτική δραστηριότητα του συμπλόκου C στην αφυδρογόνωση του μίγματος FA/DMOA (11/10), παρουσίασε TOF=1000 h⁻¹- τιμή 3 φορές μεγαλύτερη από αυτήν που επιτεύχθηκε μέσω της *in situ* δημιουργίας του συμπλόκου. Η δραστηριότητα βελτιώθηκε ακόμη περισσότερο με την αύξηση της αναλογίας FA/μέταλλο =10000 με δείκτη TOF=1504 h⁻¹. Το σύμπλοκο C ήταν εξαιρετικά σταθερό ακόμη και για 8 συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους (μετατροπή υποστρώματος ~100%), ωστόσο η πτώση της τιμής TOF σε κάθε καταλυτικό κύκλο διέφερε με τελική τιμή εκείνης στα 377 h⁻¹ (Σχήμα 2.19) [143].

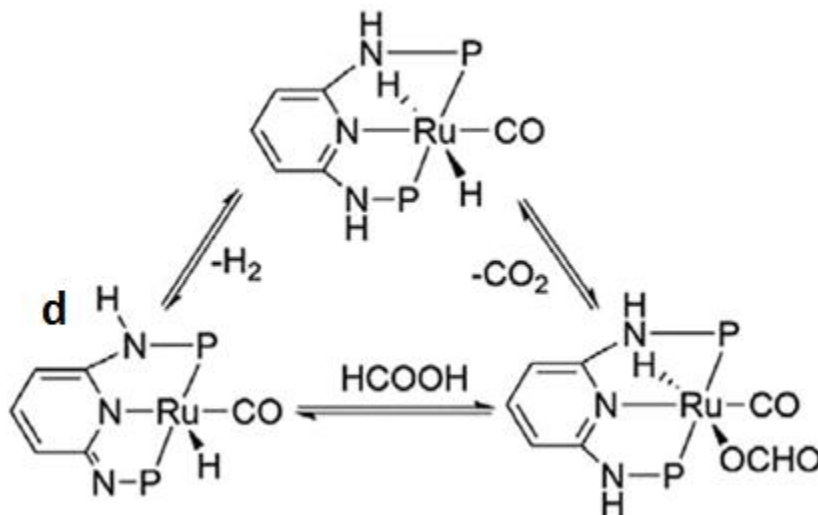


Σχήμα 2.19: Καταλύτες Ru, σχηματιζόμενοι in situ, για την διάσπαση του FA, από τους Gonsalvi και Beller [143].

Πολύ διαδεδομένα στην καταλυτική αφυδρογόνωση/υδρογόνωση του FA είναι τα σύμπλοκα τύπου pincer. Πιο συγκεκριμένα οι Pidko και συνεργάτες του παρασκεύασαν καταλύτες Ru-PNP, οι οποίοι περιείχαν υδριδο-καρβονυλο- και χλωρο-υποκαταστάτες στην σφαίρα ένταξής τους. Αυτοί παρουσίασαν υψηλή απόδοση, σε θερμοκρασία 90° C, παρουσία τριεξυλαμίνης σε DMF, με τιμή TOF=256000, και TON>706500, χωρίς την ανίχνευση ανεπιθύμητου CO [95]. Ωστόσο όταν χρησιμοποιούνταν λιγότερο πυρινόφιλη βάση (DBU), η κινητική διάσπασης του FA είχε σημαντικές διακυμάνσεις και απώλειες στην απόδοση. Συνεπώς, το είδος της βάσης το οποίο χρησιμοποιούνταν έπαιξε καθοριστικό ρόλο στον μηχανισμό της αντίδρασης: οι πιο ήπιες βάσεις (NEt₃) ευνοούν την σχάση του δεσμού C-H, ενώ οι ισχυρότερες βάσεις (DBU) το σχηματισμό ενός μορίου H₂ [95].

Κινούμενοι σε αυτά τα πλαίσια των ερευνών, η ομάδα του Zheng και Huang, δοκίμασε 3 καταλύτες Ru-PNNNP², οι οποίοι περιείχαν στην σφαίρα ένταξής τους μια ομάδα μη αρωματικής πυριμιδίνης και μια ομάδα ιμίνης [144]. Όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα το σύμπλοκο **d**, φαίνεται να παρουσιάζει υψηλή απόδοση σε DMSO στους 50° C, με τιμές TON & TOF= 95000 & 2380 h⁻¹, αντίστοιχα. Όπως διαπίστωσαν οι ερευνητές η αντίδραση φαίνεται να επηρεάζεται από την επιλογή του διαλύτη, εφόσον σε τολουόλιο, ακετονιτρίλιο, DMF και THF, συνέβαινε αποδιάταξη του καταλυτικού συμπλόκου [144]. Η εισαγωγή NEt₃ και αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στους 90°C, ήταν ευνοϊκή για την κινητική της αντίδρασης, με αύξηση του δείκτη TON & TOF έως και 3 φορές περισσότερο~11.000.000 & 7.333 h⁻¹ [144]. Η χρήση διαφορετικών βάσεων ή υψηλότερων συγκεντρώσεων FA ήταν μη ευνοϊκή για τη διάρκεια ζωής του καταλύτη, εξαιτίας της

υδρόλυσης του δεσμού N-P. Μέσω φασματοσκοπίας NMR και UV-Vis βρέθηκε ότι η αποπρωτονίωση της ομάδας ιμίνης, η απώλεια της αρωματικότητας της πυριμιδίνης και η ένταξη του ανιόντος φορμικού, ήταν καθοριστικά στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης (Σχήμα 2.20) [144].



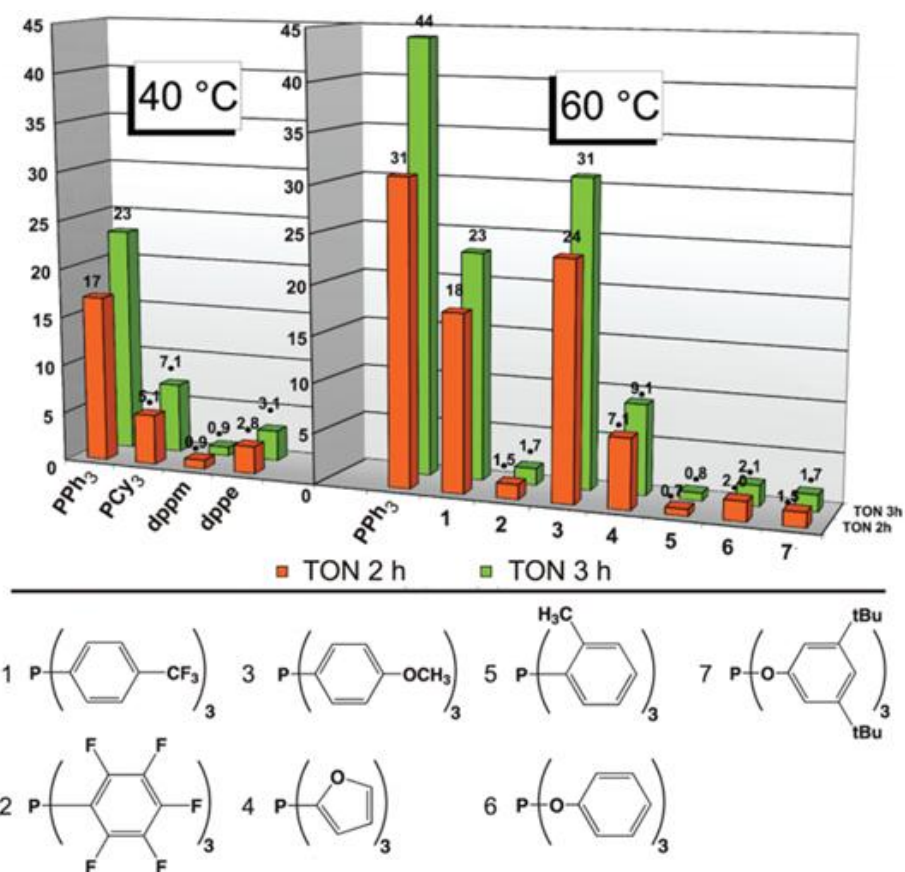
Σχήμα 2.20: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός για τη παραγωγή H₂ από τη διάσπαση FA, με τη χρήση καταλύτη Ru τύπου Pincer (**d**) [144].

2.2.2.2 Μη-ευγενή μέταλλα μετάπτωσης

Το πρώτο σύμπλοκο για την καταλυτική διάσπαση του FA, που περιείχε μη ευγενές μέταλλο (Fe), παρασκευάστηκε το 2010 από τους Beller και συνεργάτες του, το οποίο περιείχε υποκαταστάτες N και P [145]. Τα πρώτα πειράματα, πραγματοποιήθηκαν με τον καταλύτη [Fe(CO)₁₂] παρουσία PPh₃ και TPY (Fe/PPh₃/ TPY= 1/1/1), για το μίγμα [FA/NEt₃]= [5/2], σε διαλύτη DMF και θερμοκρασίες > 100° C [145]. Επιπλέον βελτιώθηκε ακόμη περισσότερο η απόδοση με τη χρήση ορατής ακτινοβολίας (300 W Xenon), ακόμη και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η παρουσία φωτός ήταν απαραίτητη για την δημιουργία των ενεργών ενδιάμεσων [FeH(CO)₃(PPh₃)], αυξάνοντας την ταχύτητα του καταλυτικού κύκλου [145]. Όσο αφορά τους υποκαταστάτες N, οι τιμές TON που σημειώθηκαν έπειτα από την πάροδο 2 h ήταν 50 με 6,6''-(βρωμο)-2,2':6',2''-tert-πυριδίνη ή 6,6''-(φαινυλ)-2,2':6',2''-tert-πυριδίνη (PhTPY) αντί για TPY (TON=31). Παρά το γεγονός ότι το καταλυτικό σύστημα [Fe(CO)₁₂]/ PPh₃/ PhTPY δεν ήταν σταθερό, σημείωσε τιμή TOF=200 h⁻¹ στους 60° C [145]. Βασιζόμενοι σε μελέτες DFT και μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών βρέθηκε ότι ο κύριος λόγος της αυξημένης απόδοσης ήταν ο ρόλος των υποκαταστατών N, οι οποίοι προσωρινά βοηθούσαν στη σταθερότητα του συμπλόκου (Σχήμα 2.21) [145]. Αργότερα ένα πιο σταθερό σύμπλοκο συντέθηκε με αντικατάσταση των PPh₃ με βενζυλ-

φωσφίνη, σημειώνοντας TON=1266 ([Fe(CO)₁₂]/ βενζυλ-φωσφίνη/TPY), έπειτα από 51 h αντίδρασης [146].

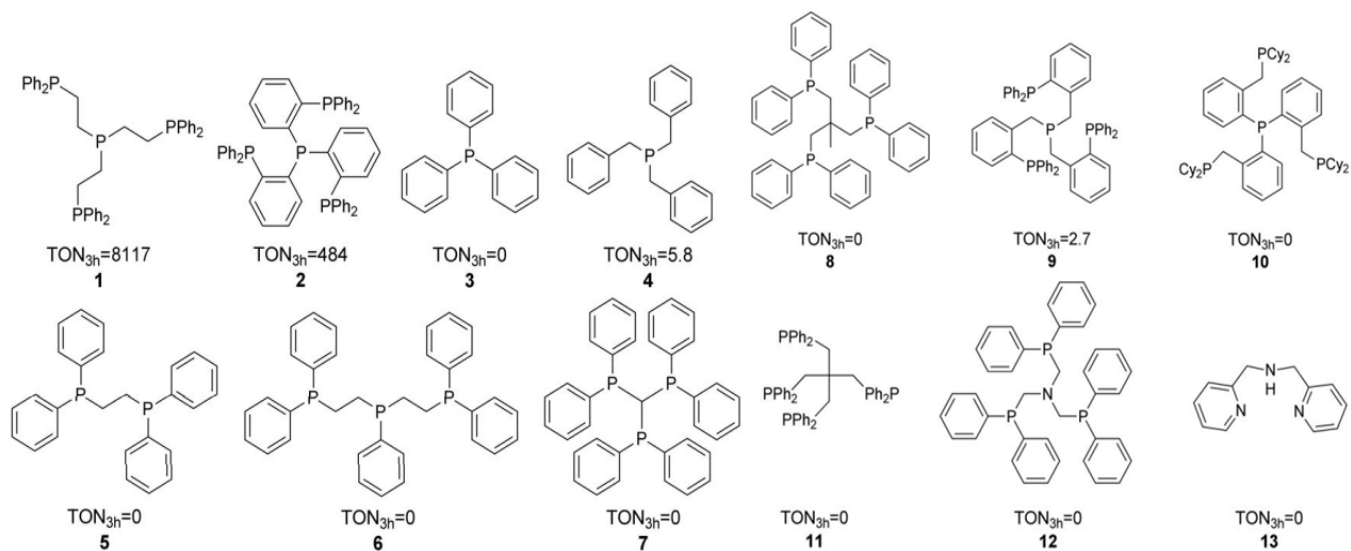
Η πιο σημαντική ανακάλυψη στο χώρο της καταλυτικής παραγωγής H₂ επιτεύχθηκε το 2011 από την ερευνητική ομάδα του Beller, οι οποίοι με απλή ανάμειξη των Fe(BF₄)₂·6H₂O και PP₃, σε διαλύτη, φιλικό προς το περιβάλλον, ανθρακικό προπυλένιο (propylene carbonate), πέτυχε αποδόσεις με TOF>9425 h⁻¹ και TON=92000 σε θερμοκρασία 80° C [147]. Βρέθηκε ότι πρόδρομες ενώσεις Fe(II) και Fe(III), με εξαίρεση αυτούς που περιείχαν Cl, ήταν το ίδιο αποτελεσματικοί στην απόδοση της αντίδρασης ενώ αυτοί που ο Fe ήταν σε οξειδωτική κατάσταση 0 είχαν 2 φορές, σχεδόν, μικρότερη απόδοση [148]. Η χρήση Fe(BF₄)₂·6H₂O με 2 ισοδύναμα PP₃, σε θερμοκρασία 40° C είχαν TON(3h)~1900, ενώ σε αντίστοιχες καταλυτικές συνθήκες με πρόδρομες ενώσεις Co(BF₄)₂·6H₂O ή [Mn(acac)₃], η παραγωγή προϊόντος ήταν σχεδόν μηδενική [148].



Σχήμα 2.21: Επίδραση υποκαταστατών φωσφίνης στην απόδοση της αντίδρασης διάσπασης FA σε H₂ και CO₂. Συνθήκες αντίδρασης 20 μmol Fe₃(CO)₁₂/φωσφίνη/tpy (Fe/φωσφίνη/tpy =1:1:1) σε 5 mL of 5FA/2NEt₃, 1 mL DMF, χρήση λάμπας 300 W Xe, χρόνος αντίδρασης 3 h [147].

Σύμφωνα με τους συγγραφείς, ο υποκαταστάτης PP₃ έχει διπλό ρόλο: 1) παρέχει αυξημένη σταθερότητα στο μεταλλικό κέντρο 2) δρα ως πρόσθετο βάσης (παρόμοια δραστηριότητα είχε η χρήση

50 ισοδύναμων φορμικού αμμωνίου αντί της χρήσης PP_3) [148]. Ωστόσο σε αντίθεση με τα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα Fe [145,146], το συγκεκριμένο δεν ενεργοποιούνταν με τη χρήση ορατής ακτινοβολίας [148]. Επιπλέον η χρήση αμινών ή ισχυρών οξέων απενεργοποιούσε τη δράση του καταλύτη, εξαιτίας της ανικανότητας του υποκαταστάτη να ενταχθεί στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου (Σχήμα 2.22) [148].

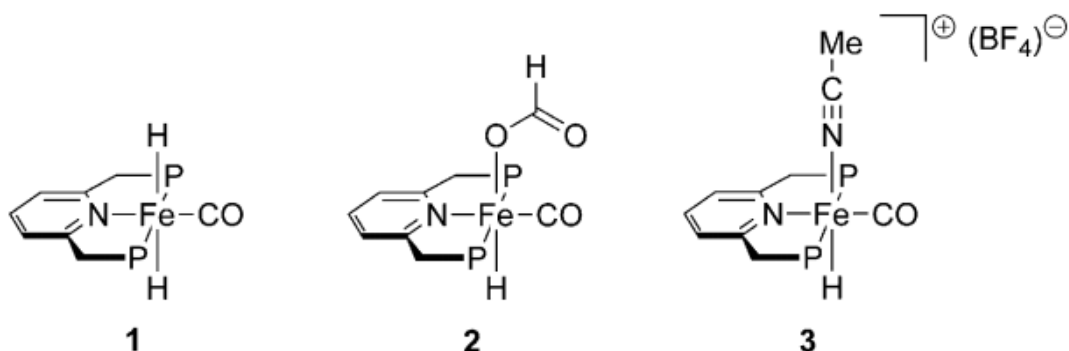


Σχήμα 2.22: Μονο- και πολυ- δοντικοί υποκαταστάτες N, P (>2 ισοδύναμα), οι οποίοι εξετάστηκαν σε συνδυασμό με 5.3 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για τη διάσπαση του FA σε διαλύτη ανθρακικό προπυλένιο στους 60° C. Ph=phenyl, Cy=cyclohexyl [148].

Σε επόμενη ερευνητική εργασία, οι Milstein και συνεργάτες, χρησιμοποίησαν σύμπλοκα Fe-PNP^3 τύπου rincer (σύμπλοκα 1-3 Σχήμα 2.22) παρουσία NEt_3 [149]. Ανάμεσα στους διαλύτες που εξετάστηκαν για την καταλυτική αφυδρογόνωση του $\text{FA}/\text{NEt}_3 = 2/1$, ήταν το THF, 1,4 διοξάνη και το DMSO, οι οποίοι οδήγησαν σε υψηλότερες αποδόσεις, ενώ σε αιθανόλη και ακετονιτρίλιο, συνέβη πτώση της αντίδρασης της κινητικής, εξαιτίας της αποδιάταξης του καταλύτη. Επιπλέον η συγκέντρωση της βάσης, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της αντίδρασης με τιμή $\text{TOF} = 500 \text{ h}^{-1}$ (50% αμίνη στους 40° C). Σε πείραμα συνεχούς τροφοδότησης FA, η τιμή TON ξεπέρασε τους 100000 κύκλους, με συνεχόμενη λειτουργία του καταλύτη για 10 μέρες, κάτι το οποίο ισοδυναμεί με την κατανάλωση 1 mol FA (Σχήμα 2.23) [149].

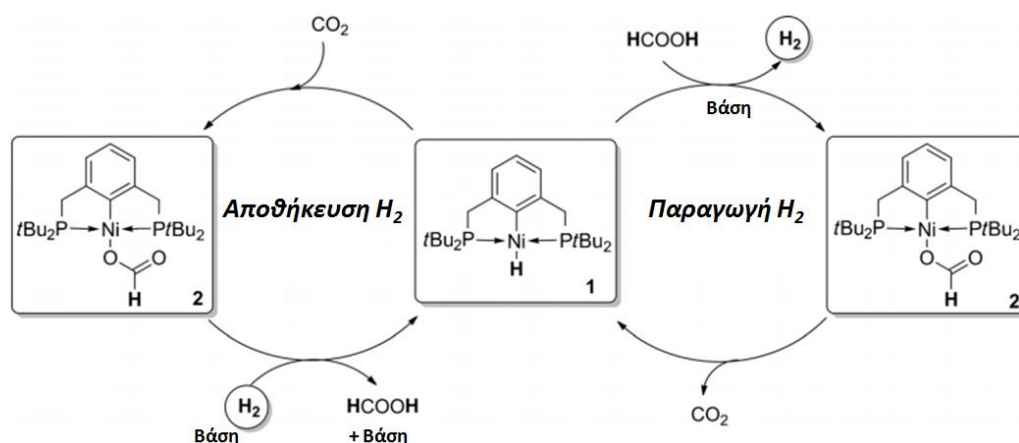
Αργότερα συντέθηκε ο οργανομεταλλικός καταλύτης $[(\text{PCP})\text{Ni}(\text{H})]$, μέσω αντίδρασης με το LiBH_4 σε THF στους 50° C [150]. Κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης, απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε το ενεργό ενδιάμεσο $[(\text{PCP})\text{Ni}(\text{H}_2\text{BH}_2)]$. Όπως ταυτοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας NMR, η προσθήκη του μίγματος $[\text{FA}/\text{NEt}_3] = [1/1]$, αντικατέστησε τον υδριδο-υποκαταστάτη με ανιόν φορμικού στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου (Σχήμα 2.24). Δεν σημειώθηκε

καμία καταλυτική δραστηριότητα απουσία βάσης, ενώ η αντικατάσταση της NEt_3 με διμεθυλ-N-οκτυλαμίνη (FA/αμίνη=11/10), αύξησε την τιμή του δείκτη $\text{TON}=626$ μετά από 3 h.



Σχήμα 2.23: Σύμπλοκα Fe-PNP³ που παρασκευάστηκαν από τους Milstein και συνεργάτες [149].

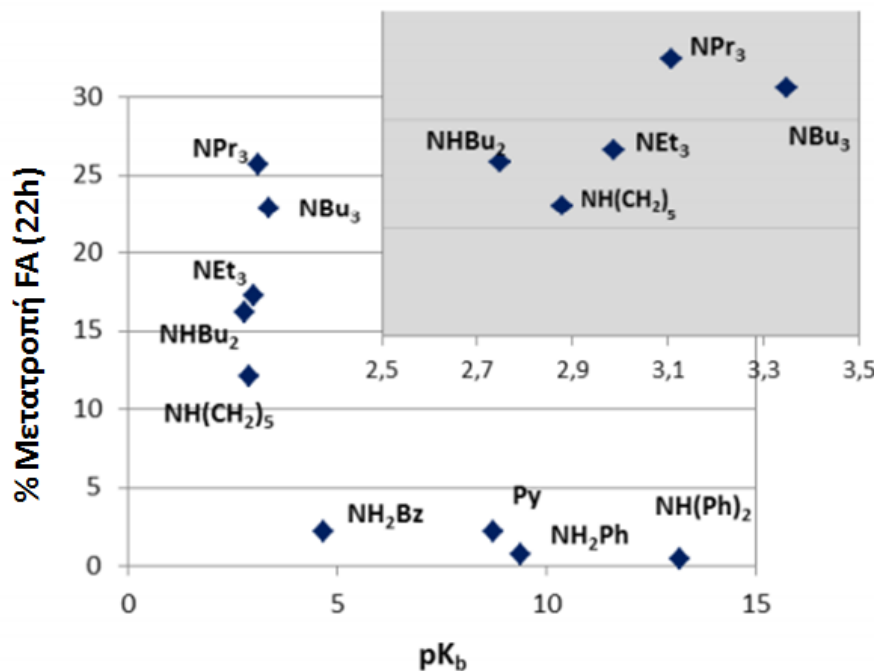
Η αντικατάσταση του ανθρακικού προπυλενίου ως διαλύτη με διγλύμη ή διοξάνη, είχε ως συνέπεια την πτώση της απόδοσης κατά 65 %. Όταν ο υδριδο-υποκαταστάτης αντικαταστάθηκε με ιόντα Br, B, ή φορμικού σε διαλύτη ανθρακικό προπυλένιο, η απόδοση μειώθηκε κατά 85%, σε σύγκριση με τις αρχικές καταλυτικές συνθήκες [150].



Σχήμα 2.24: Καταλυτικά συστήματα Ni για την παραγωγή/αποθήκευση H_2 [150].

Η περίπτωση των μοριακών καταλυτών Cu για την καταλυτική διάσπαση του FA, μελετήθηκε εκτεταμένα από την ερευνητική ομάδα του Zaccheria [151]. Οι πρόδρομες ενώσεις $\text{Cu}(\text{Acac})_2$, $\text{Cu}(\text{OOCH})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuO , στους 95°C , παρουσίασαν κατά μέσω όρου τιμές δείκτη $\text{TON}=20$ & $\text{TOF}=1\text{ h}^{-1}$, στην διάσπαση του μίγματος FA/ $\text{NEt}_3=1/1$, με αυτές των CuCl_2 και σκόνης Cu, ήταν σχεδόν ανενεργές. Καθοριστικό ρόλο έπαιξε η τιμή της βασικότητας των αμινών, με τα πειράματα βελτιστοποίησης των συνθηκών να δείχνουν ότι η μειωμένη στερεοχημική παρεμπόδιση και η αυξημένη πυρηνοφιλία είχε θετική επίδραση στην έκβαση της αντίδρασης. Η αντικατάσταση της NEt_3 με την τριβουτυλαμίνη, βελτίωσε σημαντικά την μετατροπή του υποστρώματος από 17.2

% σε 25.6% μετά από 22 h στους 95° C, έχοντας ως πρόδρομη ένωση το $[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$, με 0.93% φόρτωσης του μετάλλου. Η αναγωγή του Cu(II), εξαιτίας των βασικών συνθηκών, στον ανενεργό καταλυτικά Cu(I), μπορούσε να αποφευχθεί με την έκθεση αυτού στον αέρα [151]. Τέλος, η χρήση της πρόδρομης ένωσης CuI, λόγω του ότι ήταν λιγότερο επιρρεπής στην αναγωγή του μετάλλου, επηρέασε θετικά το καταλυτικό αποτέλεσμα με 66% μετατροπή και TON=72 στις 48 h αντίδρασης.



Σχήμα 2.25: Επίδραση της τιμής pK_b διαφόρων αμινών στη μετατροπή του FA, από σύμπλοκα Cu. Εσωτερική εικόνα περιέχει τιμές pK_b μεταξύ 2.5-3.5 [151].

Πίνακας 2.3: Ομογενή μοριακά σύμπλοκα για τη παραγωγή H₂ από FA

<i>Καταλύτης</i>	<i>Υπόστρωμα</i>	<i>Διαλύτης</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Χρόνος αντίδρασης (h)</i>	<i>TON</i>	<i>TOF</i>	<i>Αναφορά</i>
[Ru(Cl) ₂ (C ₆ H ₆) ₂]/DPPE	HCO ₂ H	Me ₂ NHex	40	264	260000	900	[92]
[Ru(Cl) ₂ (C ₆ H ₆) ₂]/DPPE	HCO ₂ H	Me ₂ NHex	80	-	-	47970	[93]
[(PNP ³)Ru(H)Cl(CO)]	HCO ₂ H/NHex ₃	DMF	90	3	706500	256000	[95]
[(PNNNP ²)RuH ₂ (CO)]	HCO ₂ H/NEt ₃	DMSO	90	150	1100000	7300	[96]
[(Cp*Ir) ₂ (THBPM)Cl ₂]Cl ₂	HCO ₂ H/ NaOOCH	H ₂ O	90	0.25	165000	228000	[97]
[IrH ₃ (PPh ₃) ₃]	HCO ₂ H	AcOH	118	-	>11000	8900	[126]
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	HCO ₂ H/NEt ₃	DMF	40	0.3	891	2688	[129]
[Cp*Rh(H ₂ O)(BPY)] ²⁺	HCO ₂ H/ NaOOCH	-	25	-	-	28	[133]
[Cp*Ir(H ₂ O)(BPM)Ru(BPY) ₂](SO ₄) ₂	HCO ₂ H/ NaOOCH	H ₂ O	25	-	-	426	[134]
[(PNP ¹)IrH ₃]	HCO ₂ H/NEt ₃	^t BuOH	80	0.017	5000	120000	[141]
[Cp*Ir(L30)Cl]	HCO ₂ H/NEt ₃	-	40	0.003	-	147000	[142]
[Fe ₃ (CO) ₁₂]/PPh ₃ /PhTPY	HCO ₂ H/NEt ₃	DMF	60	-	-	200	[145]
[Fe ₃ (CO) ₁₂]/benzylphosphine/TPY	HCO ₂ H/NEt ₃	DMF	60	51	1266	25	[146]
Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃	HCO ₂ H	PC	80	16	>92000	5800	[147]
[(PNP ³)Fe(H) ₂ (CO)]	HCO ₂ H/NEt ₃	1,4 dioxane	40	240	100000	420	[149]
[(PCP ¹)Ni(H)]	HCO ₂ H/nOctNMe ₂	PC	80	3	630	210	[150]
Cu(OAc) ₂	HCO ₂ H	NEt ₃	95	22	20	1	[151]

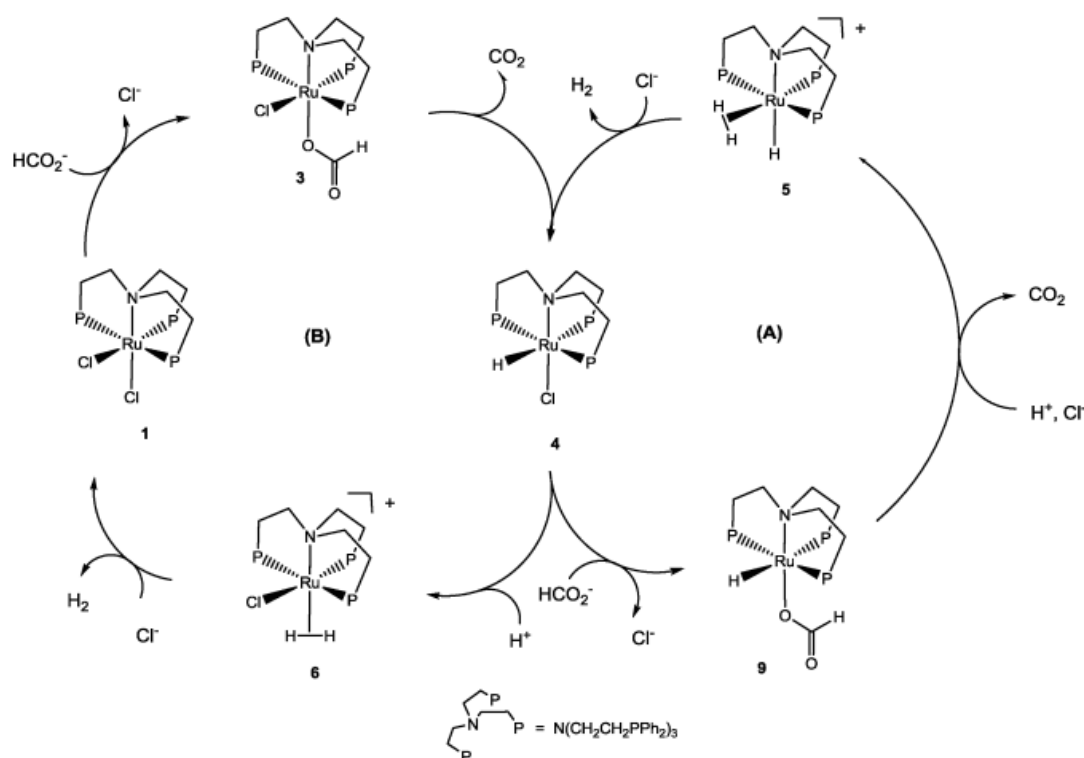
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΗCOOH

3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΗCΟΟΗ

3.1 Γενικά

Σύμφωνα με τα υπάρχοντα καταλυτικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για τη διάσπαση του FA, φαίνεται ότι η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια εξέλιξης του καταλυτικού κύκλου [152-154]. Αυτό επιβεβαιώνεται μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών (NMR, UV-Vis, EPR), αλλά και με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών [155]. Παρατηρώντας το παρακάτω σχήμα, θα μπορούσαμε να πούμε τα εξής όσο αναφορά τις γενικές αρχές που διέπει η καταλυτική αφυδρογόνωση του FA από μεταλλικά σύμπλοκα (Ως παράδειγμα αναφέρεται το σύμπλοκο Ru-PNP).



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση των 2 κυριότερων καταλυτικών κύκλων που μπορούν να συμβούν κατά τη διάσπαση του FA [155].

Ένας καταλυτικός μηχανισμός για τη διάσπαση του FA από μοριακούς καταλύτες θα μπορούσε να διαχωριστεί σε 3 κυριότερα σημεία [155]:

✓ **Ενεργοποίηση FA:** Η οποία περιλαμβάνει την δημιουργία του φορμικού ανιόντος και μπορεί να συμβεί είτε με τον ιονισμό του αντίστοιχου άλατος ($\text{HCOONa} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$) σε νερό ή με την αποπρωτονίωση του FA σε απρωτικούς διαλύτες

✓ **Ενεργοποίηση καταλύτη & σχηματισμός** υδριδο-συμπλόκου: Μέσω αρχικής ένταξης ενός φορμικού ανιόντος στο σύμπλοκο [PNP-Ru] ή τον σχηματισμό ενός υδριδο-υποκαταστάτη [PNP-Ru-H] μέσω αλληλεπίδρασης του μοριακού καταλύτη PNP-Ru με H_2 , εφόσον χρησιμοποιηθούν υψηλές πιέσεις.

✓ **Παραγωγή H_2** : μπορεί να γίνει μέσω 2 εναλλακτικών δρόμων: του κύκλου 1 και 2 όπως απεικονίζεται και παραπάνω.

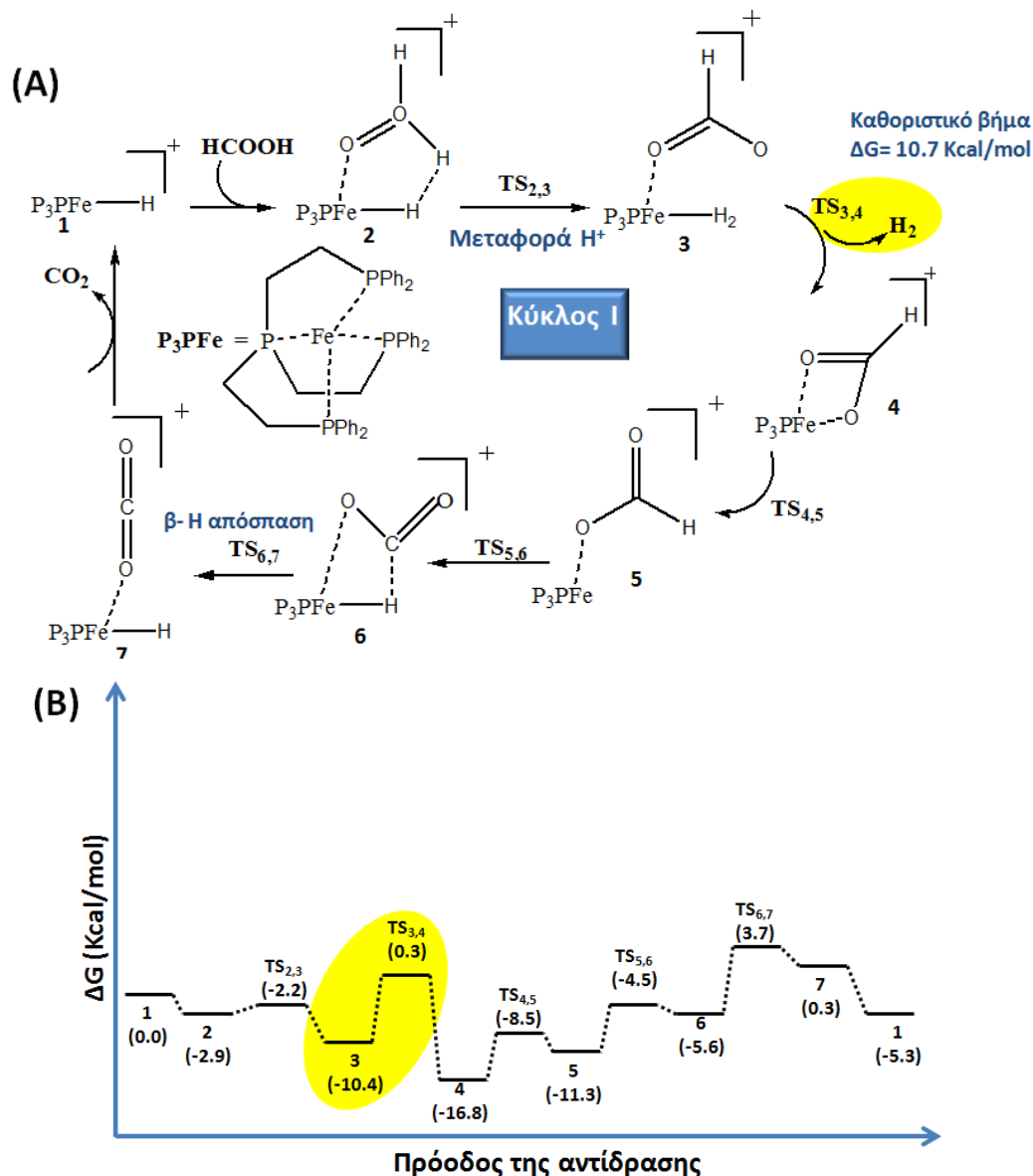
Η έναρξη του **κύκλου I** γίνεται με την απευθείας αντίδραση του μονοϋδριδικού συμπλόκου [PNP-Ru] με ένα μόριο $HCOOH$, μέσω σχηματισμού μιας μεταβατικής κατάστασης [H-Ru PNP]-OCH(OH). Στη συνέχεια, ακολουθεί το βήμα σχηματισμού του δι-υδριδίου, με επακόλουθη τη δημιουργία ενός μορίου H_2 και την απελευθέρωση αυτού. Επιπλέον, προτείνεται στην βιβλιογραφία και η χηλική ένταξη του φορμικού ανιόντος στο μέταλλο, η δημιουργία ενός υδριδίου και η απελευθέρωση ενός μορίου CO_2 . Ωστόσο πρόκειται για βήματα τα οποία περιλαμβάνουν πολλά ενδιάμεσα στάδια (Σχήμα 3.2) [155].

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι, το καθοριστικό βήμα του σχηματισμού του [H-RuPNP], μπορεί να πραγματοποιηθεί με την επώαση του καταλύτη σε υψηλές πιέσεις, όπως περιγράφει ο Fellay και συνεργάτες [156]. Αυτή η στρατηγική μπορεί να θεωρηθεί ως ένα βήμα ενεργοποίησης του καταλύτη, όπως φαίνεται και στο σχήμα. Απουσία αυτού του βήματος, ίχνη φορμικού ανιόντος μπορούν να συμβάλλουν στη δημιουργία των ενεργών ενδιάμεσων [H- RuPNP] [155].

Ο κύκλος II ξεκινάει με την ενεργοποίηση/αποπρωτονίωση FA, η οποία συμβάλλει στη δημιουργία του μονοϋδριδικού συμπλόκου [H-RuPNP]. Το φορμικό ανιόν μπορεί να εισέρθει στον καταλυτικό κύκλο μέσω της ένταξής του στα σύμπλοκα μονοϋδριδίου [H- RuPNP]. Ακολουθεί ο σχηματισμός ενός διυδριδο-συμπλόκου, με β-απόσπαση H και η δημιουργία ενός “χαλαρού” δεσμού μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και ενός μορίου $O=C=O$ [155]. Στο επόμενο στάδιο ακολουθεί η απελευθέρωση του CO_2 και αναμένεται η ένταξη του μοριακού H_2 . Ο κύκλος ολοκληρώνεται με την απελευθέρωση αερίου H_2 [155].

Οι Yang και συνεργάτες [154], πραγματοποίησαν μια θεωρητική μελέτη η οποία αναφέρεται στην καταλυτική διάσπαση του FA από το σύστημα [Fe/PP₃]. Στους υπολογισμούς παραλήφθηκε η συνεισφορά του διαλύτη, για την εξήγηση των δυο καταλυτικών κύκλων. Στον *κύκλο I*, το καθοριστικό βήμα είναι η απόσπαση του β-υδριδίου, του οποίου το συνολικό ενεργειακό κόστος

είναι 20.5 Kcal/mol= 85.8 kJ/mol, ενώ για τον κύκλο II, το οποίο χρησιμοποιεί ως υπόστρωμα το φορμικό ανιόν είναι ελαφρώς μεγαλύτερο ~ 22.8 Kcal/mol= 95.4 kJ/mol [154].



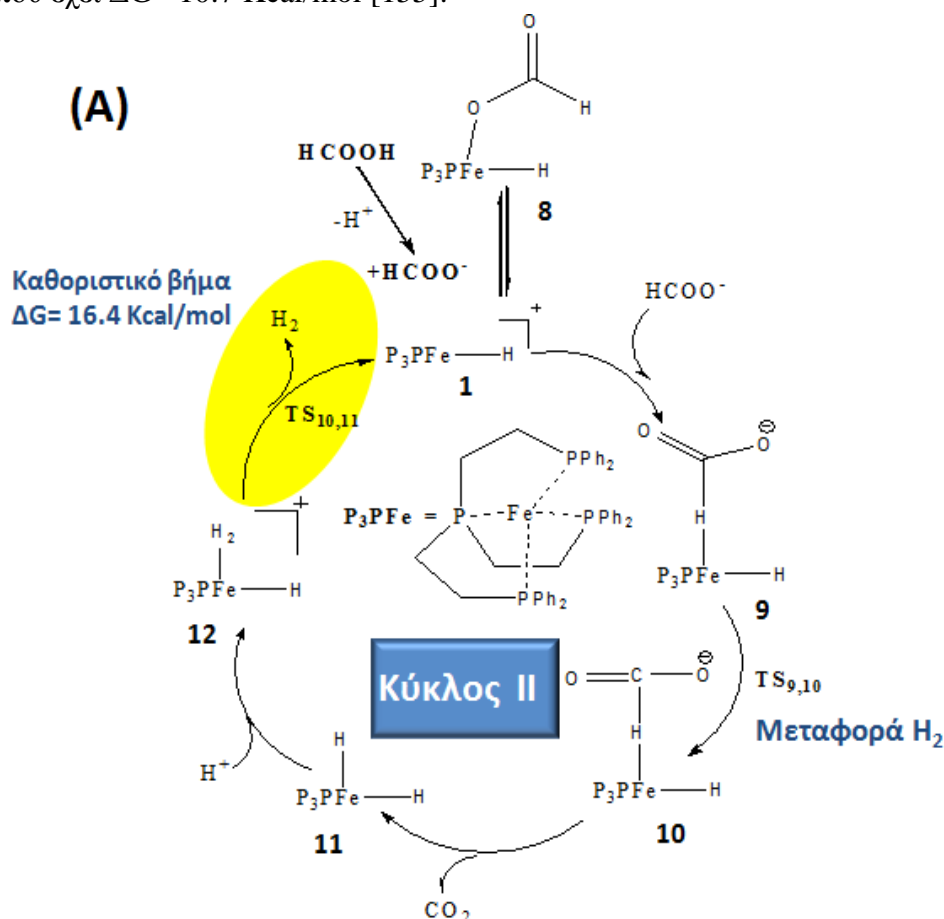
Σχήμα 3.2: (A) Καταλυτικός κύκλος (Κύκλος I) για το σύστημα [Fe/PP₂/FA] (B) ενεργειακό προφίλ με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών. Το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης βρίσκεται στη μεταβατική κατάσταση 3,4 (κίτρινο πλαίσιο) και είναι η απελευθέρωση ενός H-H από τη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου [154].

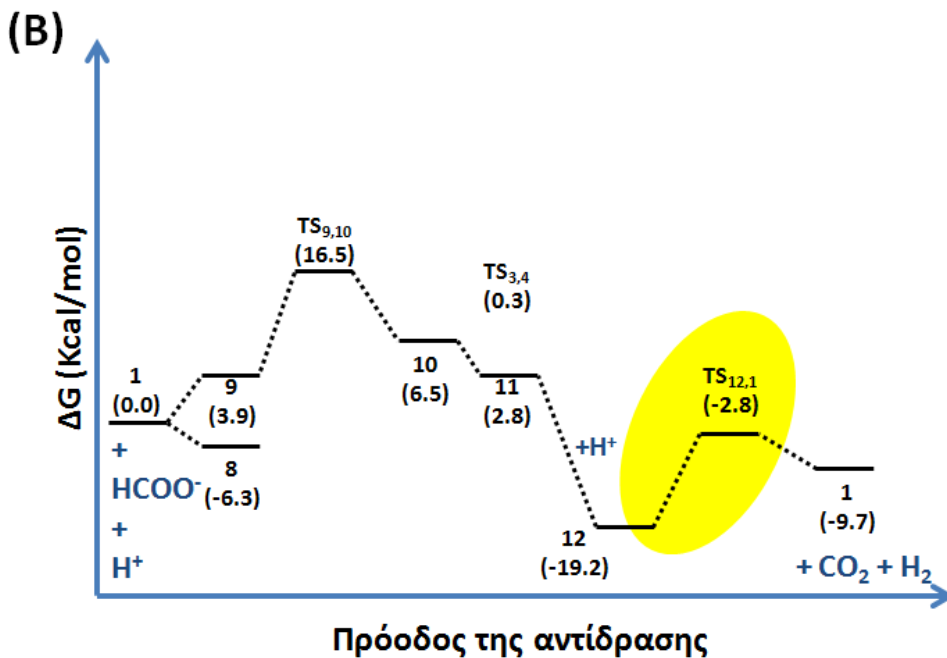
Σε θερμοδυναμικούς όρους φαίνεται ότι ο κύκλος I, ευνοείται περισσότερο από τον II, ωστόσο σε πραγματικά καταλυτικά συστήματα είναι εφικτό να συνυπάρξουν και οι 2 καταλυτικοί κύκλοι. Στον κύκλο I η διδοντική ένταξη του HCOOH στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου ευνοείται ισχυρά από τη τιμή $\Delta G = 16.8 \text{ Kcal/mol} = -70.3 \text{ kJ/mol}$ (ενεργό *ενδιάμεσο 4*). Σε αντίθεση η μεταβατική κατάσταση 3,4, π.χ. η απελευθέρωση ενός μορίου H₂ από το ενεργό *ενδιάμεσο 3*, δεν ευνοείται θερμοδυναμικά εφόσον είναι $\Delta G = +0.3 - (-10.4) = 10.7 \text{ Kcal/mol}$. Συνεπώς σύμφωνα με

αυτούς τους υπολογισμούς η απελευθέρωση του μοριακού υδρογόνου από την σφαίρα ένταξης του μετάλλου είναι το καθοριστικό βήμα του κύκλου I [154].

Αντιθέτως στον κύκλο II, η ενδομοριακή μεταφορά ενός H (μεταβατική κατάσταση 9,10), δεν προτιμάται εφόσον το ενεργειακό φράγμα έχει $\Delta G = +16.5 - 3.9 = 13.4$ Kcal/mol. Σε αυτή την περίπτωση το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης είναι η μεταβατική κατάσταση 12,1, δηλαδή η απελευθέρωση πάλι του ενταγμένου μοριακού υδρογόνου ($\Delta G = -2.8 - (-19.2) = 16.4$ Kcal/mol)[154].

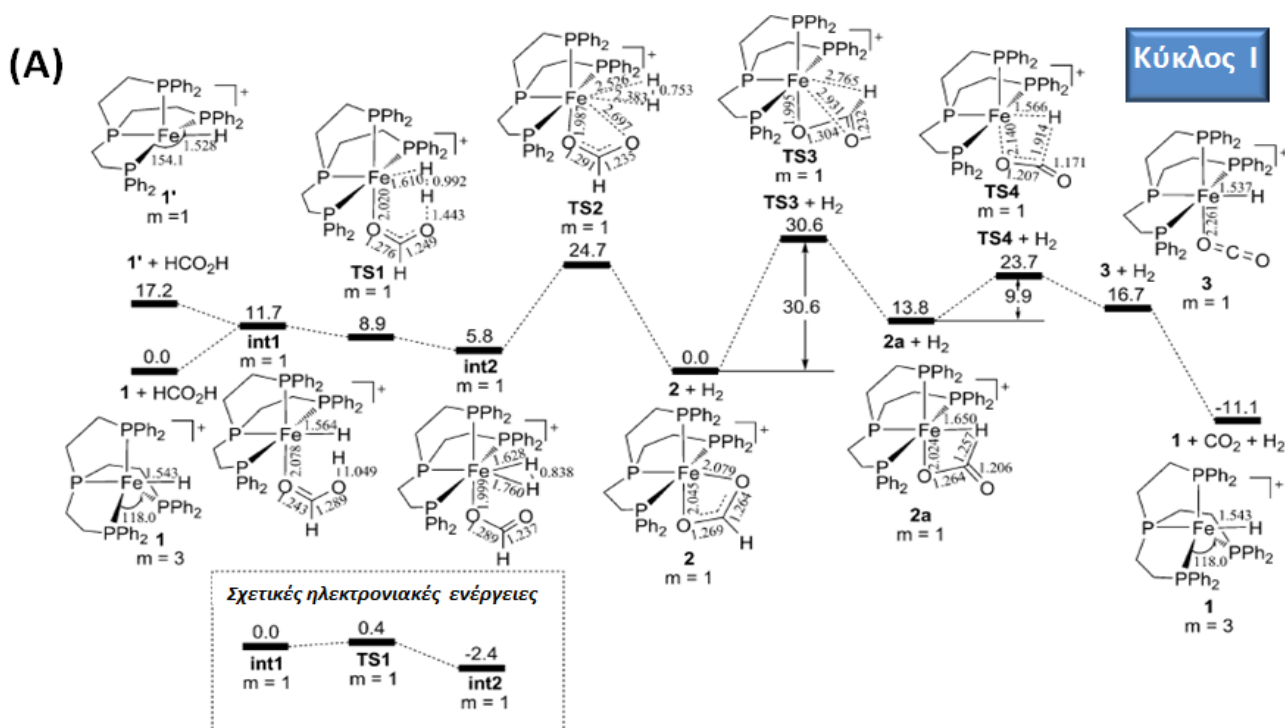
Βασιζόμενοι σε αυτούς τους υπολογισμούς θα μπορούσε να ειπωθεί ότι και στους 2 κύκλους το καθοριστικό στάδιο είναι η απελευθέρωση ενός μορίου H-H από τη σφαίρα ένταξης του Fe. Ο κύκλος II, απαιτεί μεγαλύτερο θερμοδυναμικό κόστος με $\Delta G = 16.4$ Kcal/mol σε σύγκριση με τον κύκλο I που έχει $\Delta G = 10.7$ Kcal/mol [155].

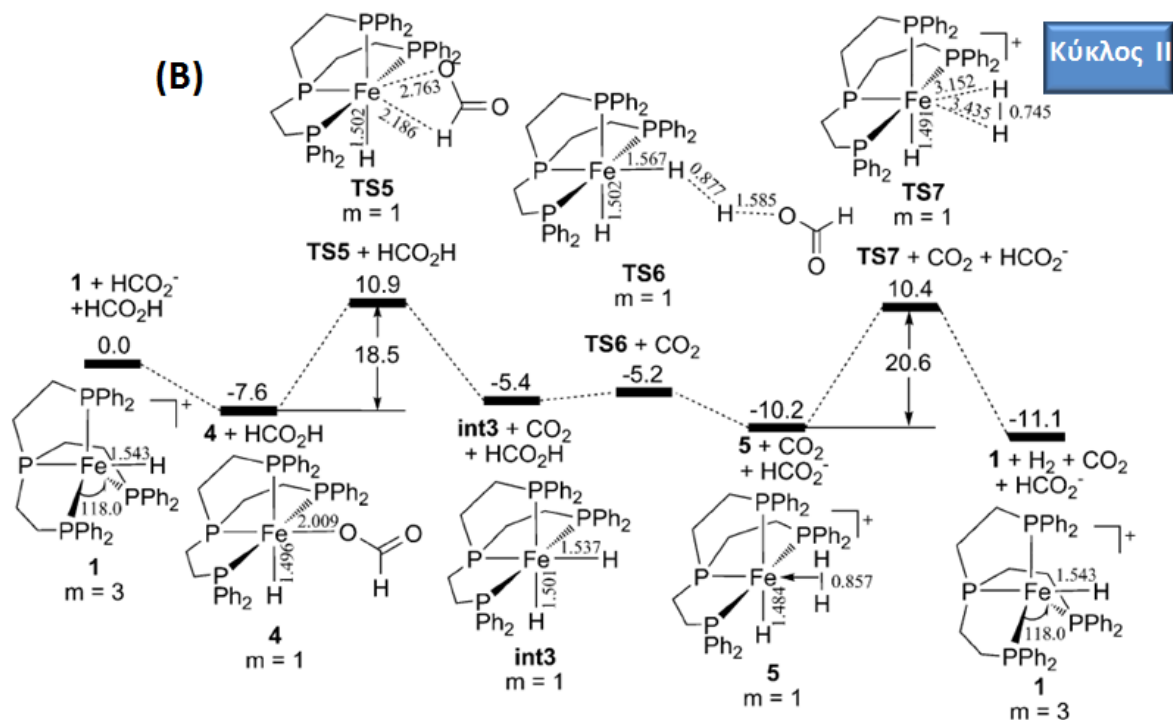




Σχήμα 3.3: (A) Καταλυτικός κύκλος (*Κύκλος II*) για το σύστημα [Fe/PP₂/FA] (B) ενεργειακό προφίλ με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών. Το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης βρίσκεται στη μεταβατική κατάσταση 12,1 (κίτρινο πλαίσιο), το οποίο αφορά την απελευθέρωση ενός μορίου H-H από τη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου [154].

Αντιθέτως, η ερευνητική ομάδα του Ahlquist [157] έδειξε ότι ο κύκλος II, ευνοείται περισσότερο έναντι του κύκλου I, εφόσον χρειάζεται 86.2 kJ/mol έναντι των 128 kJ/mol. Οι διαφορές ανάμεσα στους 2 κύκλους προέρχονται από την αδυναμία των υπολογιστικών μεθόδων να ενσωματώσουν αστάθμιστους πειραματικούς παράγοντες όπως οι επιδράσεις του διαλύτη, ιονισμός του FA κ.ά.

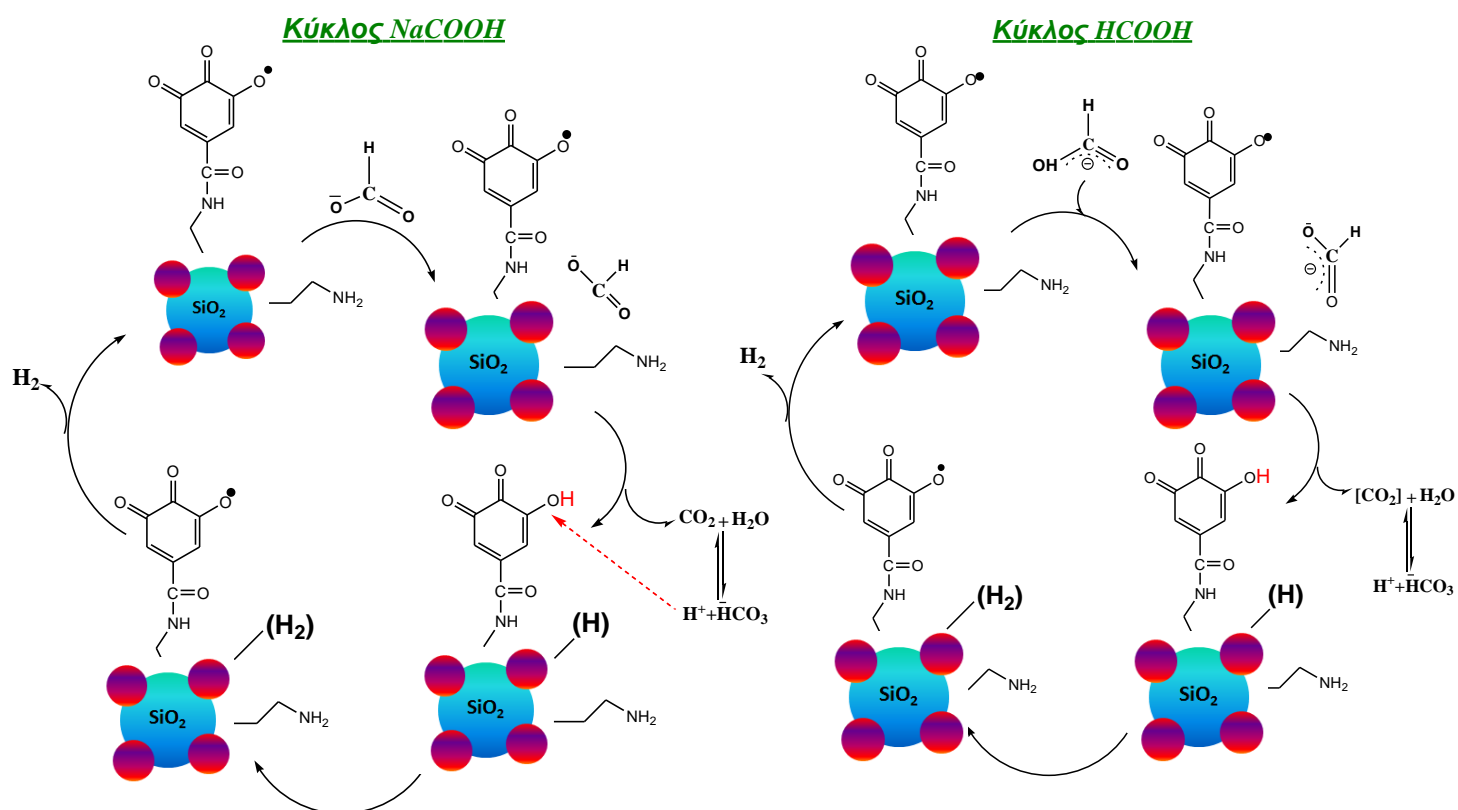




Σχήμα 3.4: Θεωρητικοί υπολογισμοί ενεργειακού προφίλ για τον (A) Κύκλο I & (B) Κύκλο II από τους Ahlquist και συνεργάτες [157].

Παίρνοντας υπόψη αληθινά πειραματικά δεδομένα, φαίνεται ότι στο αν θα επικρατήσει ο *Κύκλος I* ή ο *Κύκλος II*, εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους όπως το είδος του συμπλόκου, ο διαλύτης, η ύπαρξη H₂O, ή συγκαταλυτών [155]. Υπό αυτό το πρίσμα, η ομάδα μας το 2014, έδειξε ότι νανοσωματίδια SiO₂, μπορούν να δράσουν ως συγκαταλύτες στο σύστημα Fe/PP₃, μειώνοντας την E_a από 77 kJ/mol σε 36 kJ/mol. Αυτό αποδίδεται στην αποπρωτονίωση του FA (ενεργοποίηση υποστρώματος) η οποία προηγείται της εισαγωγής του στον καταλυτικό κύκλο, διευκολύνοντας τον σχηματισμό του διυδριδίου. Συνεπώς, φαίνεται σε αυτή την περίπτωση να επικρατεί ο κύκλος II [158].

Σε επόμενη ερευνητική εργασία της ομάδας μας, αποδείξαμε πειραματικά την συνύπαρξη του κύκλου I και II για την καταλυτική διάσπαση μίγματος FA/SF με νανοσωματίδια Pd [159]. Όπως απεικονίζεται και στον παρακάτω καταλυτικό κύκλο η περίσσεια ανιόντος φορμικού είναι απαραίτητη για ικανοποιητική απόδοση του καταλυτικού συστήματος, τονίζοντας την επικράτηση του κύκλου II. Η αποπρωτονίωση του FA μπορεί να επιτευχθεί από ακινητοποιημένες λειτουργικές ομάδες επάνω στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης, οι οποίες δρουν συγκαταλυτικά όπως γαλλικό οξύ [159].



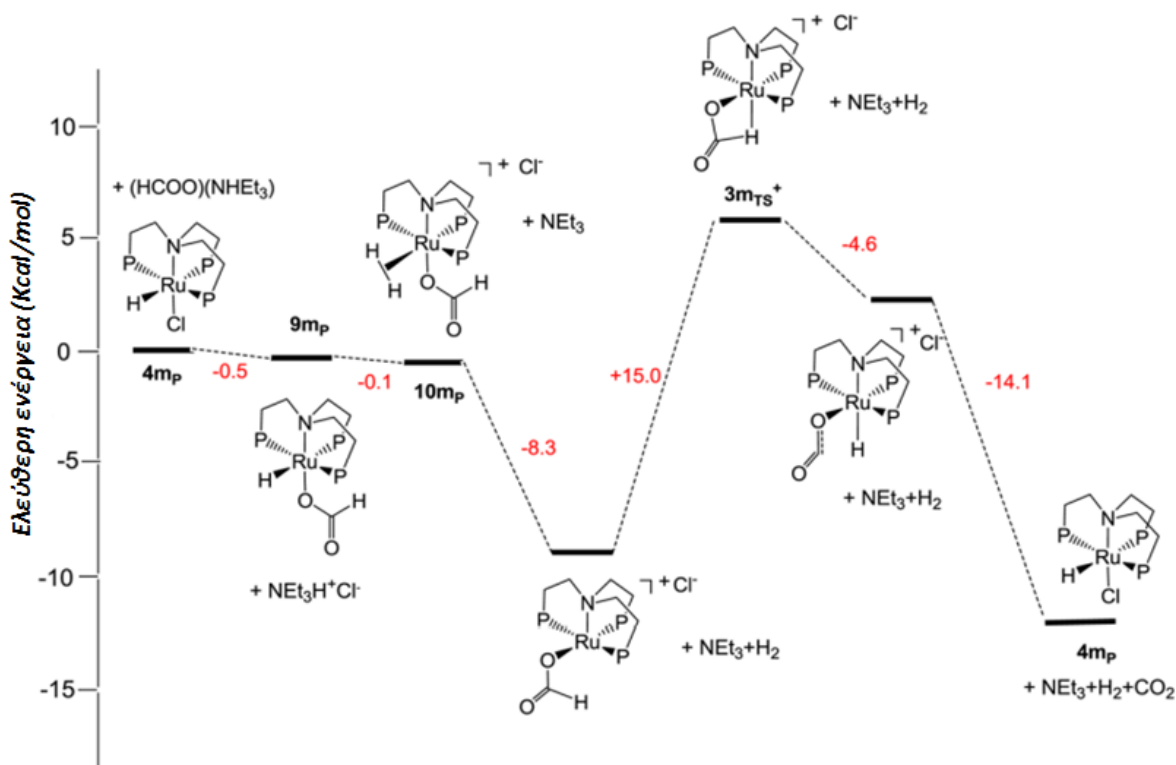
Σχήμα 3.5: Προτεινόμενοι καταλυτικοί κύκλοι για τη διάσπαση του FA από νανοσωματίδια Pd@SiO₂-GA, όπως προτείνεται από την ομάδα μας [159].

Ένας διαφορετικός καταλυτικός μηχανισμός προτάθηκε από τον Himeda, ο οποίος καθόρισε ως το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης την απόσπαση ενός β-διυδριδίου που προέρχεται από την HO-ομάδα του υποκαταστάτη του μετάλλου [160]. Στον συγκεκριμένο μηχανισμό, σημαντικό ρόλο παίζει το pH του διαλύματος - σε τιμές pH=1, η απόδοση της αντίδρασης ήταν πολύ υψηλή με τιμή δείκτη TON=10000, ενώ για τιμές pH=5, πολύ χαμηλότερη τιμή ~ TON=200 [160].

3.2 Μηχανισμός εσωτερικής-εξωτερικής σφαίρας ένταξης

Το 2013 ο Beller και οι συνεργάτες του μελέτησαν μέσω φασματοσκοπίας NMR, και θεωρητικών υπολογισμών 2 διαφορετικά σύμπλοκα Ru, [Ru(κ^4 -NP₃)Cl₂] (**1**) & [Ru(κ^3 -triphos)(MeCN)₃](PF₆)₂(2PF₆) (**2**) [NP₃=N(CH₂CH₂PPh₂)₃, triphos=MeC(CH₂PPh₂)₃] [161]. Βρέθηκε ότι τα ενεργά ενδιάμεσα για την διάσπαση του FA σε H₂ και CO₂ μπορεί να περιείχαν είτε τον σχηματισμό συμπλόκων [Ru-υδριδίου] ή [Ru-φορμικού ανιόντος]. Στην πρώτη περίπτωση η συναρμογή του υδριδίου γινόταν εσωτερικά της σφαίρας ένταξης του μετάλλου (inner sphere), ενώ στη δεύτερη το φορμικό ανιόν εντάσσονταν ως υποκαταστάτης, εξωτερικά του συμπλόκου (outerphere) [161]. Το αν ένα καταλυτικό σύστημα ακολουθούσε τη μια ή την άλλη πορεία είχε να

κάνει με τις ελεύθερες θέσεις του συμπλόκου και τη γεωμετρία του υποκαταστάτη (στερικές παρεμποδίσεις).

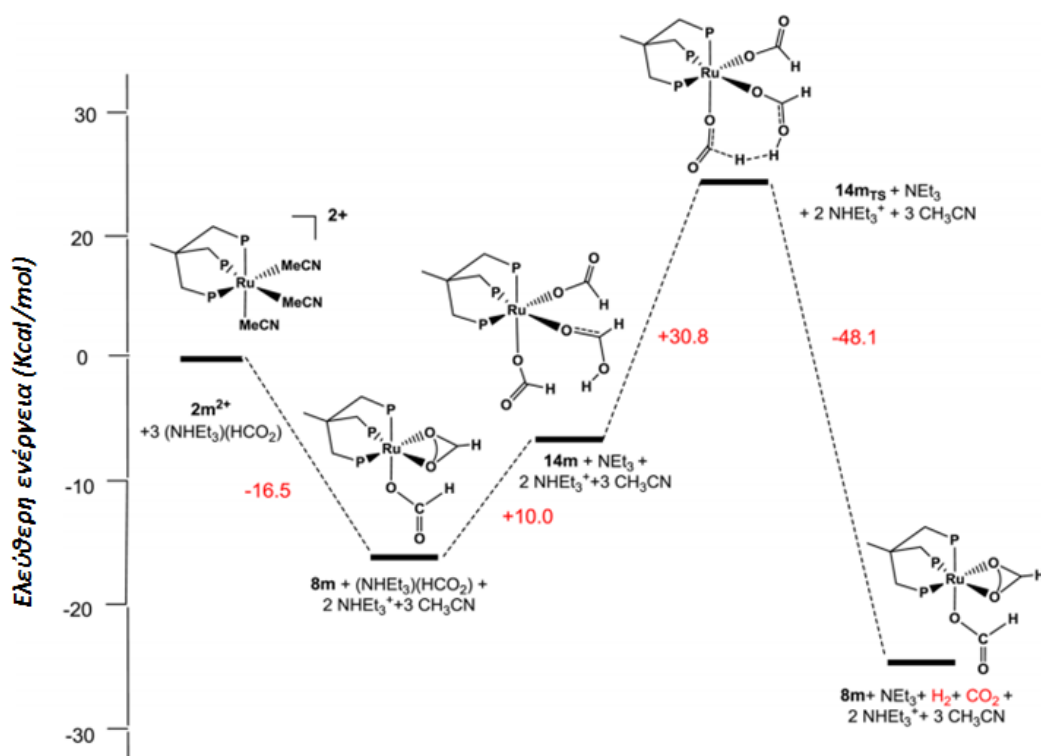


Σχήμα 3.6: Ενεργειακό προφίλ μηχανισμού εσωτερικής σφαίρας ένταξης για το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\kappa^4\text{-NP}_3)\text{Cl}_2]$ [161].

Όπως απεικονίζεται και παραπάνω, το πρώτο βήμα του καταλυτικού μηχανισμού περιλαμβάνει την υποκατάσταση του Cl^- από HCOO^- στο $4\mathbf{m}_p$, ώστε να δώσει το προϊόν $9\mathbf{m}_p$. Το ενεργειακό κόστος αυτού του βήματος είναι -0.53 kcal/mol στους 233 K. Στη συνέχεια η πρωτονίωση του $9\mathbf{m}_p$ οδηγεί στο σχηματισμό του $[\text{Ru}(\kappa^4\text{-NP}_3)(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^1\text{-OOCH})]$ ($10\mathbf{m}_p$) [161]. Σε αυτό το στάδιο η πηγή οξύτητας μπορεί να προέρχεται από $[\text{NHEt}_3]^+$ ή από ίχνη HCOOH που δεν αντέδρασαν, ενώ ο υποκαταστάτης $\eta^2\text{-H}_2$ είναι σε θέση trans ως προς P. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η αντικατάσταση ενός μορίου H_2 ακολουθείται από τη δημιουργία του πενταενταγμένου ενδιάμεσου $[\text{Ru}(\kappa^4\text{-NP}_3)(\eta^1\text{-OOCH})]$ (ενεργειακό κέδρος = 8.3 kcal/mol). Έπειτα η β -απόσπαση ενός υδριδίου οδηγεί στη μεταβατική κατάσταση $3\mathbf{m}_{\text{TS}}^+$ ($\Delta G = +15.0$ kcal/mol), και στο σχηματισμό του δεσμού Ru-H με παράλληλη απόσπαση ενός μορίου CO_2 ($\Delta G = -4.6$ kcal/mol). Τέλος η ενσωμάτωση του Cl^- στη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου δίνει το αρχικό προϊόν $4\mathbf{m}_p$ [161].

Στον άλλο μηχανισμό, ο οποίος αντιπροσωπεύεται στο σύμπλοκο $[\text{Ru}(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2(2\text{PF}_6)$ (εξωτερικής σφαίρας ένταξης), το σημείο κλειδί βρίσκεται στην διάσπαση του δεσμού

C-H, του ενταγμένου φορμικού ανιόντος στο **8m**. Έπεται η απευθείας απόσπαση H₂ η οποία προέρχεται από την άμεση αλληλεπίδραση με τα όξινα H⁺ στο διάλυμα [161]. Υπό αυτή την προσέγγιση (αλληλεπίδραση με κατιόν αμμωνίου), ένα μόριο O₂ από τον υποκαταστάτη [η²-HCOO⁻], του **8m**, υφίσταται πρωτονίωση, προκαλώντας διάνοιξη του χηλικού δακτυλίου και αλλάζοντας την υποκατάσταση από τη θέση η² στην η¹, συμπληρώνοντας την γεωμετρία ένταξης (αριθμός 6) με ένα ακόμη μόριο FA. Συνεπώς, σχηματίζεται η δομή [Ru(κ³-triphosMe)(η¹-OC(OH)H)(η¹-OOCH)₂] (**14m**) με ενεργειακό κόστος +10.5 kcal/mol. Η μεταβατική κατάσταση **14m_{TS}** ακολουθεί, όπου το όξινο πρωτόνιο (H1) της ομάδας η¹-OC(OH)H αλληλεπιδρά με το υδρογόνο (H2) του ενταγμένου φορμικού ανιόντος (H1...H2=0.871 Å). Η ενέργεια αυτού του σταδίου ήταν ίση με +30.8 kcal/mol, συνυπολογιζόμενης της απελευθέρωσης του H₂ και CO₂ και της δημιουργίας εκ νέου του προϊόντος **8m** με ΔG= -48.1 kcal/mol [161].



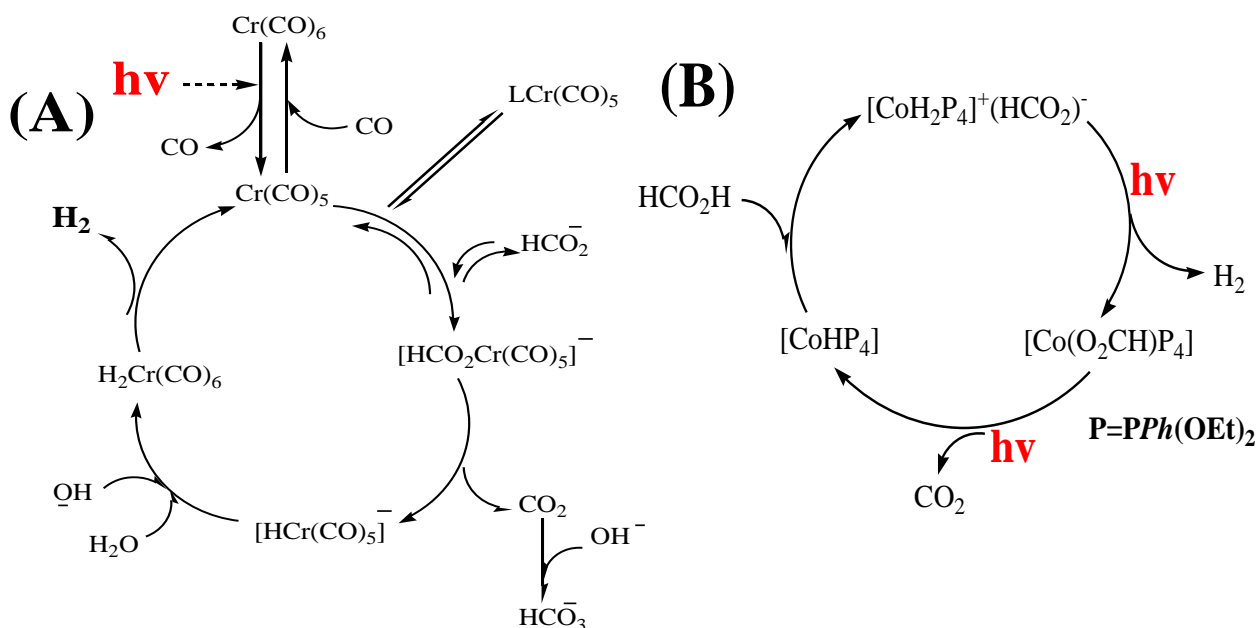
Σχήμα 3.7: Ενεργειακό προφίλ μηχανισμού εξωτερικής σφαίρας ένταξης για το σύμπλοκο [Ru(κ³-triphos)(MeCN)₃]-[PF₆]₂(2PF₆) [161].

3.3 Ενεργοποίηση καταλύτη

Οι δυο κυριότεροι τρόποι ενεργοποίησης του καταλύτη μπορούν να διακριθούν σε 2 κατηγορίες: 1) προσχηματισμένα σύμπλοκα [RuPNP] 2) σύμπλοκα δημιουργούμενα in situ, πριν την έναρξη της αντίδρασης, με ανάμειξη της πρόδρομης ένωσης με τον υποκαταστάτη [155]. Σε αυτή τη κατηγορία, ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα επώασης του καταλύτη με το ανιόν

φορμικού είναι απαραίτητη. Εναλλακτικά η δημιουργία του ενεργού συμπλόκου [RuPNP -H] μπορεί να γίνει με επώαση σε υψηλές πιέσεις H₂ [155].

Επιπλέον η ενεργοποίηση του καταλύτη θα μπορούσε να γίνει με τη βοήθεια UV ακτινοβολίας, η οποία θα μπορούσε να προσφέρει ένα ή πολλαπλά φωτόνια. Η ερευνητική ομάδα του Linn σε πείραμα καταλυτικής διάσπασης FA/HCOONa από σύμπλοκο Cr(CO)₆, διαπίστωσε ότι η χρήση ορατής ακτινοβολίας μπορεί να προωθήσει τον καταλυτικό κύκλο μέσω της δημιουργίας του ενεργού ενδιάμεσου Cr(CO)₅ [162].

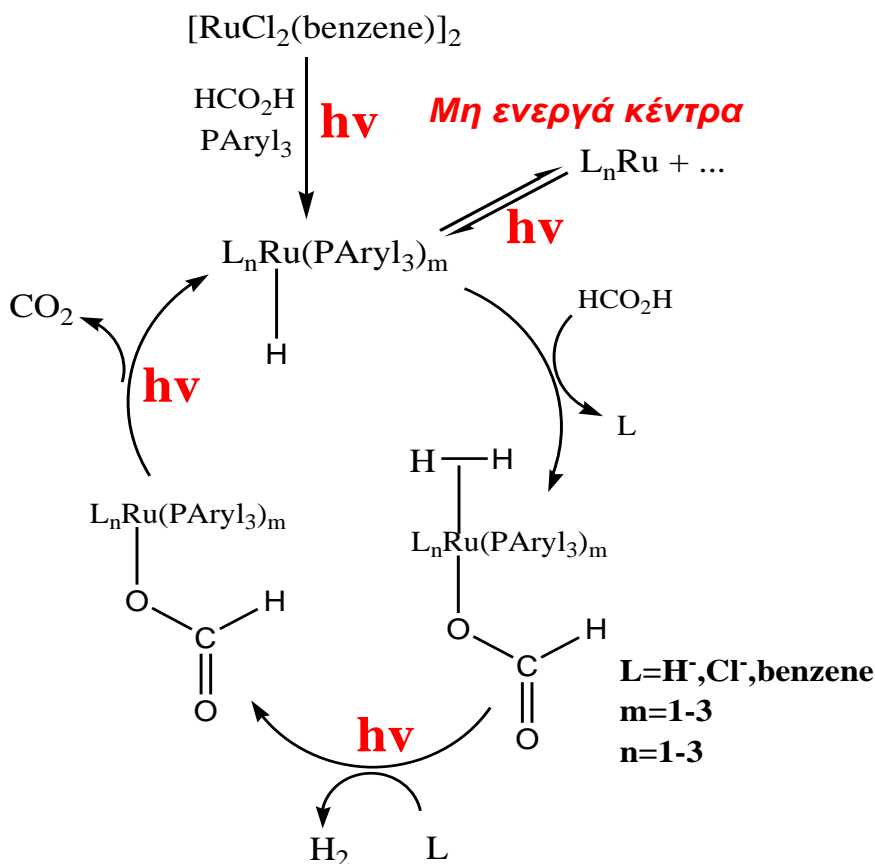


Σχήμα 3.8: Καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης FA, (A) με τη χρήση ενός φωτονίου, (B) πολλαπλών φωτονίων [162].

Στις αρχές του 1990 ο Onishi και οι συνεργάτες του δοκίμασαν την επίδραση UV ακτινοβολίας στη διάσπαση του FA από σύμπλοκο [CoH(PPh(OEt)₂)₄] [163]. Όπως απεικονίζεται και παρακάτω η καταλυτική παραγωγή εξαρτάται από το αν θα σχηματιστεί το ενεργό κέντρο [Co(O₂CH){PPh(OEt)₂]₄, από τη δράση του πρώτου φωτονίου. Στη συνέχεια ένα δεύτερο φωτόνιο απελευθερώνει ένα μόριο CO₂ με τη παράλληλη δημιουργία του [COHP₄] [163].

Σε επόμενη ερευνητική εργασία, ο Beller εξέτασε την αποτελεσματικότητα της UV ακτινοβολίας στη διάσπαση του FA από σύμπλοκο Ru και υποκαταστάτες φωσφίνης ([Ru(Paryl)₃]_m), από όπου και διαπιστώθηκε η αύξηση του δείκτη TON κατά 200% [164]. Βάση του προτεινόμενου καταλυτικού μηχανισμού, ο οποίος εμπλέκει 4 φωτόνια, ενώ όπως απεικονίζεται και παρακάτω η πρόδρομη ένωση [RuCl₂(benz)₂]₂, αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο για να δώσει ένα

υδριδο- σύμπλοκο του Ru, ενώ παράλληλα καταστέλλεται η απενεργοποίηση του καταλύτη [164]. Ένα δεύτερο φωτόνιο απελευθερώνει ένα μόριο H₂ ενώ ένα τρίτο συμβάλλει στην απόσπαση του CO₂ από το φορμικό ανιόν.



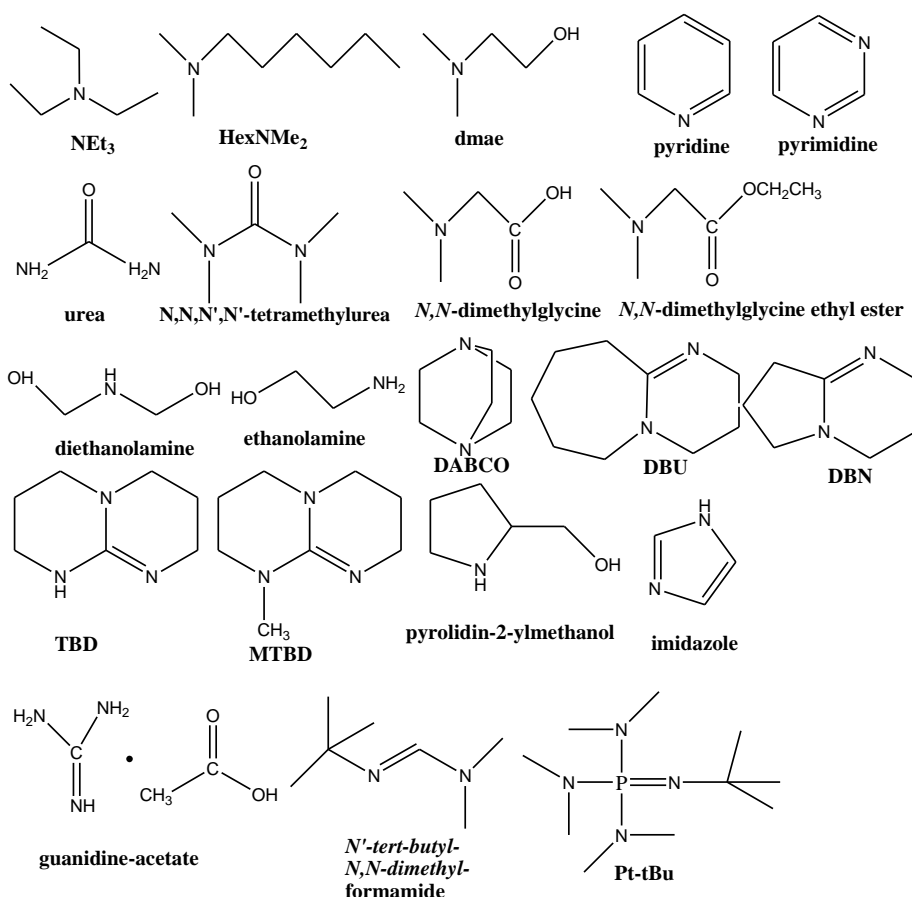
Σχήμα 3.9: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA από σύμπλοκο [RuCl₂(benz)₂]₂, με τη χρήση UV ακτινοβολίας [164].

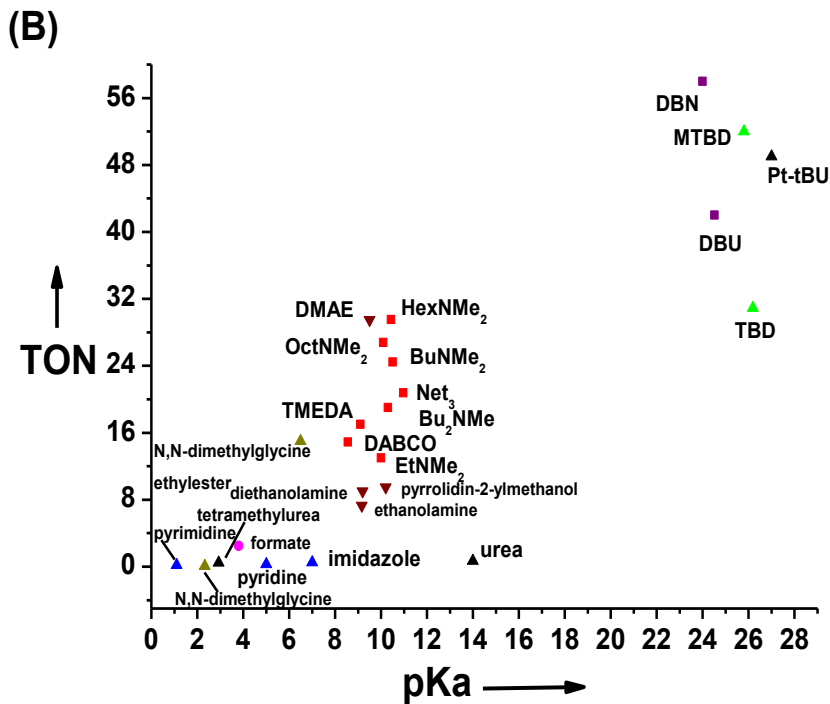
3.4 Αποπρωτονίωση FA

Ομογενείς συγκαταλύτες: Όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο η αποπρωτονίωση του FA είναι υποχρεωτική για την εξέλιξη του Κύκλου II. Επιπλέον ο σχηματισμός του πρώτου μεταλλικού υδριδίου, μπορεί να γίνει μέσω της ένταξης ενός ανιόντος HCOO⁻ στο σύμπλοκο L_nM [155]. Συνεπώς η ύπαρξη μορίων HCOO⁻ είναι καθοριστικής σημασίας τόσο για την εξέλιξη του Κύκλου I, όσο και για την εξέλιξη του Κύκλου II. Συνεπώς λόγω της αναγκαιότητας αποπρωτονίωσης του FA, έχουν εξεταστεί διάφορα είδη πρόσθετων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι το HCOONa σε μικρές ποσότητες μπορεί να βοηθήσει στην εξέλιξη του κύκλου II, ωστόσο η χρήση του σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να παράγει διττανθρακικά ανιόντα καταστέλλοντας την καταλυτική αντίδραση και μπλοκάροντας τα ενεργά κέντρα του καταλύτη [159].

Σε άλλες περιπτώσεις, μπορεί η ανιονική μορφή ενός υποκαταστάτη να δράσει ως βάση σε κατάλληλο pH διαλύματος, καθιστώντας μη απαραίτητη τη χρήση άλλων προσθέτων [160]. Τέλος, η ενεργοποίηση του FA μπορεί να γίνει με τη χρήση οργανικών βάσεων. Η επίδραση αυτών μελετήθηκε διεξοδικά το 2009 από την ερευνητική ομάδα του Boddien σε σύμπλοκα Ru [165]. Όπως απεικονίζεται και παρακάτω, πρωτεύον ρόλο για την απόδοση του συστήματος έπαιξε το pK της βάσης, ενώ καλύτερη απόδοση είχαν τριτοταγείς αμίνες (NEt₃) σε σύγκριση με πυριδίνες και ουρία [165]. Ωστόσο καθοριστικής σημασίας στην έκβαση της αντίδρασης είναι η ποσότητα της βάσης που θα χρησιμοποιηθεί σε σχέση με το υπόστρωμα, όπου πλέον αυτή παύει να ενεργεί συγκαταλυτικά αλλά θεωρείται ως πρόσθετο. Συνεπώς, η χρήση αυτών σε υπερβολικές ποσότητες, καθιστά απαραίτητη τη σταθερότητα αυτών, ειδικά σε συστήματα συνεχόμενης παραγωγής H₂. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι χρήσιμη λιγότερο πτητικών αμινών (πχ HexNMe₂), με υψηλότερο σημείο βρασμού είναι απαραίτητη [165].

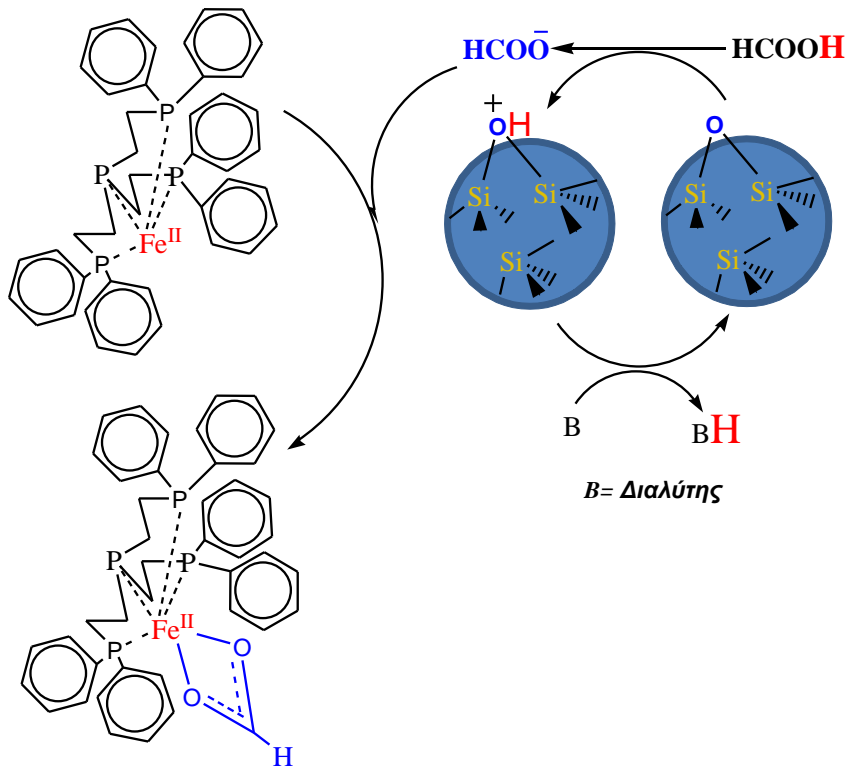
(A)





Σχήμα 3.10: (A) Οργανικά μόρια ως συγκαταλύτες για την αφυδρογόνωση του FA (B) Συσχέτιση τιμής TON και pKa για οργανικά πρόσθετα [165].

Ετερογενείς συγκαταλύτες: Ως εναλλακτική λύση για την αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων αμινών ως πρόσθετα, η ερευνητική ομάδα μας, εξέτασε την συγκαταλυτική επίδραση νανοσωματιδίων SiO₂, στην αντίδραση διάσπασης του FA [158]. Χρησιμοποιούμενα σε μικρές ποσότητες, εκκινούσαν την αποπρωτονίωση του FA, επιταχύνοντας τη δημιουργία μονοϋδρικού συμπλόκου του Κύκλου I και αυξάνοντας την τιμή δείκτη TOF από 1206 h⁻¹, σε 1388 h⁻¹ [158]. Αιτία αυτού του φαινομένου ήταν ότι οι γέφυρες Si-O-Si, προωθούσαν την αποπρωτονίωση, λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας τους να αποσπούν H⁺ [158]. Η ακινητοποίηση ενεργών λειτουργικών ομάδων (-NH₂, -imidazole, -Cl) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO₂, επέδρασε θετικά στην απόδοση της αντίδρασης με αύξηση TOF από 2412 h⁻¹, σε 16432 h⁻¹ [166].



Σχήμα 3.11: Μηχανισμός συγκαταλυτικής δράσης νανοσωματιδίων SiO₂ [158].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΡΧΕΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

4. ΑΡΧΕΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

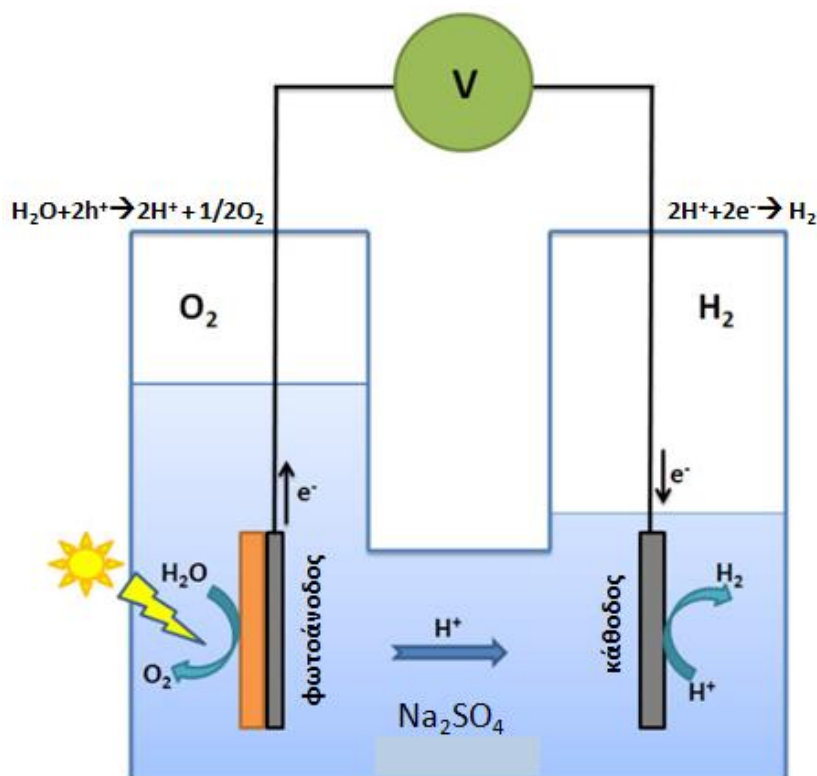
4.1 Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια

Κάθε χημική διεργασία, η οποία πραγματοποιείται με ταυτόχρονη αποθήκευση ελεύθερης ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια [167]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες φωτοχημικές διαδικασίες, κατά τις οποίες πραγματοποιείται απευθείας μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική. Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες διαδικασίες χαρακτηρίζονται ως «μετατροπείς κβάντων»-ηλεκτροχημικό κελί- στις οποίες πραγματοποιείται ηλεκτρονική διέγερση ενός μέσου από φωτόνια κατάλληλης ενέργειας [167]. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις φωτοχημικές και τις θερμικές διεργασίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική.

Στην φωτοχημεία, η απορρόφηση του φωτός πραγματοποιείται είτε από ένα μεμονωμένο μόριο είτε από έναν ημιαγωγό, που βρίσκονται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις ενώ διεγείρονται επιλεκτικά. Αποτέλεσμα της διέγερσης αυτής είναι η μετάπτωση των μορίων του από τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση [167]. Δυστυχώς όμως, όπως όλες οι διεργασίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική, έχουν θεωρητικά όρια απόδοσης, τα οποία σχετίζονται με την φύση της διεργασίας, έτσι και η απόδοση των φωτοχημικών διεργασιών καθορίζεται από διάφορους θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες. Στον Πίνακα 4.1, περιλαμβάνονται μερικές από τις διεργασίες, οι οποίες αποτελούν κύριο αντικείμενο έρευνας της φωτοχημείας, διότι σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις, οι οποίες ικανοποιούν τα θερμοδυναμικά κριτήρια για υψηλή αποτελεσματικότητα της δράσης του ηλιακού φωτός. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι πρώτες ύλες των αντιδράσεων αυτών (το νερό και τα διάφορα αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα) είναι φθηνές, ανεξάντλητες και ευρέως διαθέσιμες.

Από τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, η παραγωγή H_2 μέσω της φωτοδιάσπασης του H_2O , φαίνεται να αποτελεί μια από τις πιο ελκυστικές διεργασίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, αφού το H_2 είναι ένα εξαιρετικά οικολογικό καύσιμο, με μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας (Βλέπε Παράγραφο 1.1). Όπως φαίνεται και από τις τιμές ΔG^0_{298} και ΔH^0_{298} , η φωτοδιάσπαση του H_2O φαίνεται να έχει την χαμηλότερη τιμή από όλες τις ηλεκτρολυτικές διεργασίες, συνεπώς θα ικανοποιεί τα θερμοδυναμικά κριτήρια για αποτελεσματική δράση του φωτός. Για όλους αυτούς τους λόγους, η συγκεκριμένη αντίδραση αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής και τεχνολογικής έρευνας από τις αρχές τις δεκαετίας του 1970, οπότε οι Fujishima και Honda ανέφεραν για πρώτη φορά την δυνατότητα παραγωγής H_2 και O_2 από την

διάσπαση του H₂O, σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, με χρήση ηλεκτροδίου TiO₂ και ακτινοβολίας στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους [168].



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση του πρώτου φωτοηλεκτροχημικού κελιού για τη διάσπαση του H₂O [168].

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικοί όροι των βασικών ηλεκτροχημικών διεργασιών [193].

Αντίδραση	ΔG°_{298} (kcal/mol)	ΔH°_{298} (kcal/mol)	n^a	ΔE° (ανά ηλεκτρόνιο)
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_2$	56.71	68.25	2	1.23
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)}$	195.54	212.8	8	1.06
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2\text{O}_{2(g)}$	167.92	173.64	6	1.21
$3\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)}$	318.34	336.82	12	1.15
$3/2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 1/2\text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{NH}_3_{(g)} + 3/4\text{O}_{2(g)}$	81.09	91.44	3	1.17
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_{4(l)} + \text{O}_{2(g)}$	181.33	148.74	4	1.97

n : αριθμός ηλεκτρονίων που θα πρέπει να μεταβούν για κάθε παραγόμενο μόριο καυσίμου σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση

ΔE° : αποθηκευμένη ενέργεια ανά μεταφερόμενο ηλεκτρόνιο

4.1.1 Απορρόφηση φωτός

Όλες οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες, περιλαμβάνουν την αρχική απορρόφηση φωτονίων από κάποια πηγή ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τη παραγωγή πολύ δραστικών, ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων [169]. Η «πορεία» της φωτοχημείας ελέγχεται από τα χαρακτηριστικά του συστήματος απορρόφησης του φωτός [170]. Ένα μόριο μπορεί να μεταπηδήσει από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική του κατάσταση σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση με την απορρόφηση ενός κβάντου φωτός. Η απαραίτητη συνθήκη είναι η φωτονική ενέργεια, $h\nu$ να αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στη θεμελιώδη και τη διεγερμένη του κατάσταση [170].

Αυτή η διαφορά ενέργειας, για τα συνηθισμένα οργανικά και ανόργανα μόρια που έχουν χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις, αντιστοιχεί σε φως στην ορατή και στην εγγύς-υπεριώδη περιοχή [170]. Όταν ικανοποιείται αυτή η συνθήκη, μια διαδικασία ηλεκτρονικής διέγερσης ελέγχεται από τους κανόνες επιλογής [169-172]. Στην πραγματικότητα, οι κανόνες επιλογής συχνά καταρρέουν, εξαιτίας της απλότητας των μοριακών κβαντομηχανικών διατυπώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξή τους [171]. Είναι γεγονός ότι, μια μετάπτωση που είναι θεωρητικά απαγορευμένη, στην πραγματικότητα εμφανίζεται παρόλο που είναι ασθενής. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι, η ίδια η αντίδραση θα είναι πολύ πιο έντονη, αν κάθε απορροφούμενο φωτόνιο μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός μορίου προϊόντος (*υψηλή κβαντική απόδοση*) [172]. Επομένως, μόρια με σχετικά μικρή απορρόφηση δεν είναι απαραίτητα «φτωχά» φωτοχημικά αντιδραστήρια.

4.1.2 Μοριακή Διέγερση και Αποδιέγερση

Οι επιτρεπτές διαδικασίες ηλεκτρονικής διέγερσης και αποδιέγερσης για ένα μόριο παριστάνονται σχηματικά στο διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων του Σχήματος 4.2. Το ενεργειακό επίπεδο της απλής θεμελιώδους κατάστασης ενός μορίου παριστάνεται ως S_0 και δείχνει την *ενέργεια του μορίου σε θερμοκρασία δωματίου*. Οι θεμελιώδεις δονητικές καταστάσεις των τριών διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων για το μόριο παριστάνονται ως S_2 και S_1 για τις απλές καταστάσεις (*singlet states*) και T_1 για την *τριπλή κατάσταση (triplet state)* [171]. Η τριπλή κατάσταση για το μόριο είναι λίγο χαμηλότερης ενέργειας από την απλή διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων του μορίου είναι σημαντικά στην περίπτωση της φωτοευαισθητοποίησης ημιαγωγών μέσω της διέγερσης ενός μορίου χρώματος [171]. Η απορρόφηση ακτινοβολίας καταλήγει σε διέγερση του μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια από τις διεγερμένες απλές καταστάσεις, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2. Η διέγερση στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_2 (που απαιτεί μικρότερο μήκος κύματος από αυτό για τη διέγερση σε S_1). Οι κανόνες επιλογής για μια διαδικασία ηλεκτρονικής διέγερσης υποδηλώνουν

ότι απευθείας φωτοδιέγερση από την απλή θεμελιώδη κατάσταση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση είναι απαγορευμένη λόγω spin [172]. Η απορρόφηση ενός φωτονίου ακτινοβολίας λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα, με μια τάξη μεγέθους 10^{-15} s. Το μόριο μπορεί να χάσει την ενέργειά του με δυο τρόπους [171]:

1) Η διαδικασία μπορεί να συμβεί αμέσως, με την εκπομπή ενός φωτονίου της ίδιας ενέργειας (*φθορισμός συντονισμού, resonance fluorescence*)

2) Ή να χάσει την ενέργεια δόνησης με συγκρούσεις με γειτονικά του μόρια και να πέσει στην χαμηλότερη στάθμη δόνησης της S_2 (*δόνηση χαλάρωσης, vibrational relaxation*).

Γενικά, θα υπάρχουν διεγερμένες στάθμες στην επόμενη χαμηλότερη απλή κατάσταση S_1 , που θα έχουν ενέργειες συγκρίσιμες με τη χαμηλότερη κατάσταση της S_2 [172]. Έτσι η μετάβαση από την S_2 στην S_1 ευνοείται πολύ και ονομάζεται *εσωτερική μετατροπή (internal conversion)* [171, 172]. Η χρονική κλίμακα για την εσωτερική μετατροπή είναι 10^{-14} έως 10^{-13} s. Το μόριο τότε χάνει γρήγορα ενέργεια με πρόσθετες συγκρούσεις, ώσπου να φτάσει στη χαμηλότερη στάθμη της χαμηλότερης διεγερμένης απλής κατάστασης S_1 . Σε αυτό το σημείο, μπορεί να συμβούν τα εξής [172]:

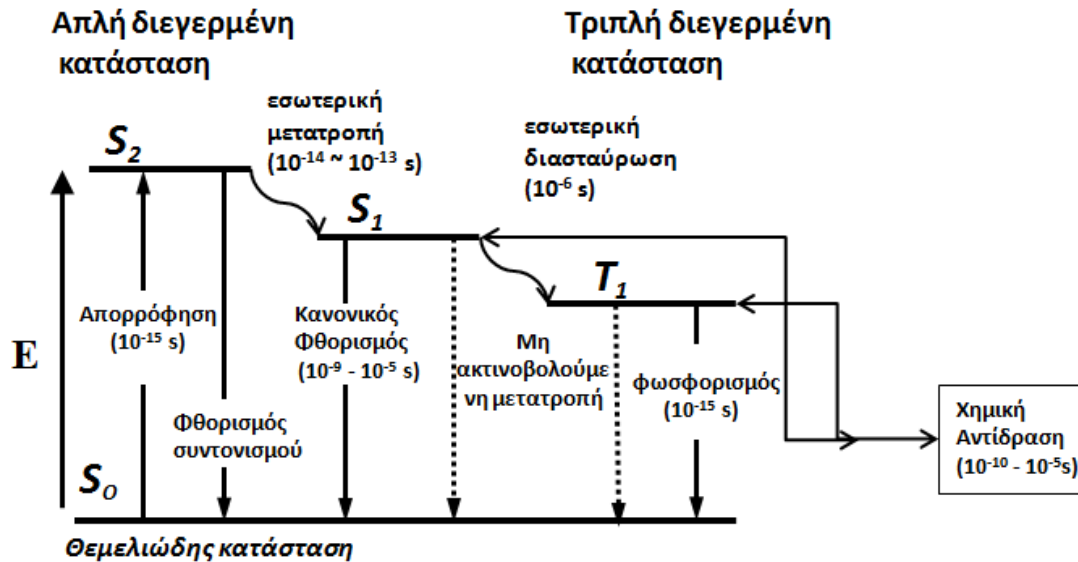
(A) Το μόριο, μπορεί απλά να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση με άλλες συγκρούσεις αποδίδοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας

(B) Μπορεί να επιστρέψει αμέσως από τη στάθμη S_1 στη θεμελιώδη κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο (*κανονικός φθορισμός, normal fluorescence*). Η διάρκεια φθορισμού είναι ίση με το χρόνο ζωής της διεγερμένης απλής κατάστασης (10^{-9} έως 10^{-5} s).

(Γ) Το μόριο μπορεί να μεταπέσει από την απλή κατάσταση στην αντίστοιχη τριπλή $S_1 \rightarrow T_1$, ένα φαινόμενο που ονομάζεται *εσωτερική διασταύρωση (intersystem crossing)* και συμβαίνει σε χρόνο 10^{-6} s. Η διασταύρωση έχει ως συνέπεια την αποσύζευξη δυο ηλεκτρονίων και το να βρεθεί το μόριο σε μια διεγερμένη στάθμη δόνησης. Μια δόνηση επαναφοράς θα φέρει το μόριο γρήγορα στη χαμηλότερη στάθμη T_1 . Πολύ λίγα μόρια παρουσιάζουν την εσωτερική διασταύρωση, αλλά ο χρόνος ζωής αυτής της κατάστασης T_1 είναι σχετικά μεγάλος (10^{-6} έως 10 s).

(Δ) Τέλος, είναι δυνατόν, το μόριο να επιστρέψει από τη τριπλή κατάσταση στη θεμελιώδη με εκπομπή φωτονίου (*φωσφορισμός, phosphorescence*). Η διάρκεια φωσφορισμού εξαρτάται από το χρόνο ζωής της T_1 και μπορεί να διαρκέσει έως 10^{-15} s.

Η επαναφορά των διεγερμένων απλών και τριπλών καταστάσεων μπορεί επίσης να συμβεί από διάσπαση των διεγερμένων ειδών με σκοπό να σχηματίσουν νέα χημικά είδη. Τέτοιες αντιδράσεις περιλαμβάνουν *φωτο-επαγόμενη διάσπαση*, *ενδομοριακό μετασχηματισμό* και *ενεργειακή μεταφορά*.



Σχήμα 4.2: Διαδικασίες διέγερσης-αποδιέγερσης σε ένα μόριο [171,172].

4.2 Θεωρία Ημιαγωγών

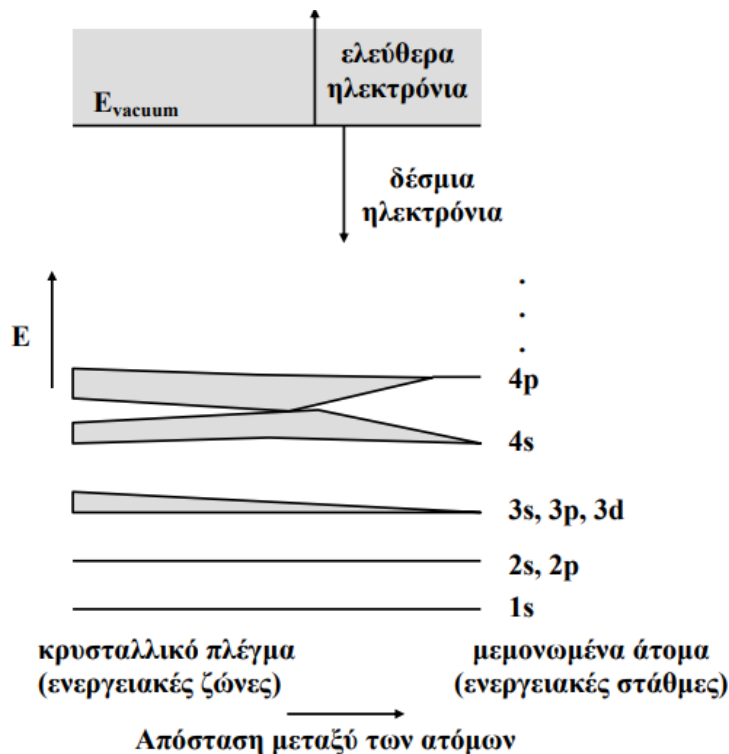
4.2.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα ημιαγωγών- επίπεδο Fermi

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή E_n ($n=1,2,3,\dots$). Ένα γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελείται από δυο καταστάσεις (Σχήμα 4.3) [170]:

- 1) Τη θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb
- 2) Την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα.

Οι δυο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση *μηδενικής ενέργειας* E_{vacuum} . Στη θεμελιώδη κατάσταση η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική σε σχέση με τη στάθμη κενού. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διακριτές, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονιακών καταστάσεων [171]. Στην περίπτωση όπου N άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού, οι

αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, και οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων [172]. Όμως η απαγορευτική αρχή του Pauli που ορίζει ότι δυο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, υπαγορεύει το διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε N το πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένες στάθμες [173]. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, άλλες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες (**Σχήμα 4.3**). Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται **ενεργειακή ζώνη** [173]. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από **ενεργειακά χάσματα** (*bandgap energy*), E_g , τα οποία είναι απαγορευμένες ενέργειες στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς. Σε συνθήκες $T=0$ K, η ζώνη που είναι πλήρης καλείται **ζώνη σθένους** (*valence band, VB*) και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, ενώ η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, είναι γνωστή ως **ζώνη αγωγιμότητας** (*conduction band, CB*). Όταν για ένα συγκεκριμένο στερεό, οι ζώνες αυτές αλληλεπικαλύπτονται, το στερεό είναι ένα **μέταλλο** ενώ αν αυτές οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους με ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, το οποίο ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (*bandgap*), τότε το στερεό είναι είτε **ημιαγωγός** είτε **μονωτής** [173].



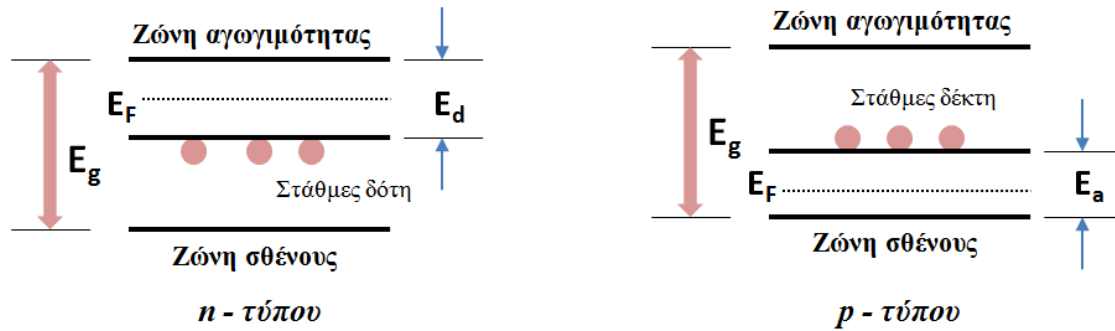
Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού [173].

Οι αγωγοί μπορούν να διαχωριστούν σε ενδογενείς (intrinsic) και εξωγενείς (extrinsic). Στους ενδογενείς ημιαγωγούς στο απόλυτο 0 (0°K) όλα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς [173]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες κάποιοι ομοιοπολικοί δεσμοί “σπάνε” και δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές, ενώ κάποια από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές επανασυνδέονται. Η επανασύνδεση (Recombination) χρονικά εκτείνεται από μερικά nanoseconds έως microseconds, όπου απελευθερώνεται θερμική ενέργεια [167].

n- τύπου ημιαγωγός: Στη περίπτωση των εξωγενών ημιαγωγών για $T > 0\text{K}$, κάποια ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου γίνονται ευκίνητα και συνεισφέρουν μαζί με τις θετικές οπές της ζώνης σθένους στην ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου, δημιουργώντας μια στάθμη δότη (donor level), σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη που προέρχονται από την περίσσεια των θετικών ιόντων ή την πρόσμιξη, μπορούν να μετακινηθούν ευκολότερα (μικρότερη ενέργεια E_d) στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας αποτελούν φορείς πλειονότητας και υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές της ζώνης σθένους (φορείς μειονότητας), όπου η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου [173].

p-τύπου ημιαγωγός: Η περίσσεια αρνητικών ιόντων ή η έλλειψη θετικών ιόντων ή η πρόσμιξη ατόμου με μικρότερο σθένος ή κατιόντος μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου δημιουργεί στάθμη δέκτη (acceptor level) σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν ευκολότερα (μικρότερη ενέργεια E_g) στη στάθμη δέκτη από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας θετικές οπές. Οι θετικές οπές της ζώνης σθένους (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (φορείς μειονότητας). Έτσι, η αγωγιμότητα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου [173].

Επίπεδο Fermi: Το επίπεδο Fermi ή ενέργεια επιπέδου Fermi (Fermi energy level), E_F , ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ακριβώς ίση με $\frac{1}{2}$ [170]. Στους ημιαγωγούς n-τύπου και σε χαμηλές θερμοκρασίες, το επίπεδο Fermi βρίσκεται σχεδόν στο μέσον της απόστασης της στάθμης δότη από τη ζώνη αγωγιμότητας (Σχήμα 4.5) και μετατοπίζεται προς τη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ στους p-τύπου ημιαγωγούς είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους. Στους ημιαγωγούς n-τύπου και p-τύπου, η θέση του επιπέδου Fermi μπορεί να μετατοπιστεί κατά την επαφή του ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει φορτισμένα είδη [170] (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών n-p τύπων [174].

4.2.2 Ενεργειακά επίπεδα

Στους ημιαγωγούς η έννοια του επιπέδου Fermi είναι ισοδύναμη με την έννοια του χημικού δυναμικού (μ_e) ή του ηλεκτροχημικού δυναμικού ($\tilde{\mu}_e$) και η ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων είναι ίδια σε όλη την έκταση του ημιαγωγού. Το επίπεδο Fermi έχει ενέργεια που ισούται με το ηλεκτροχημικό δυναμικό $\tilde{\mu}_e$ του ημιαγωγού [173]:

$$E_F = \tilde{\mu}_e \quad (4.1)$$

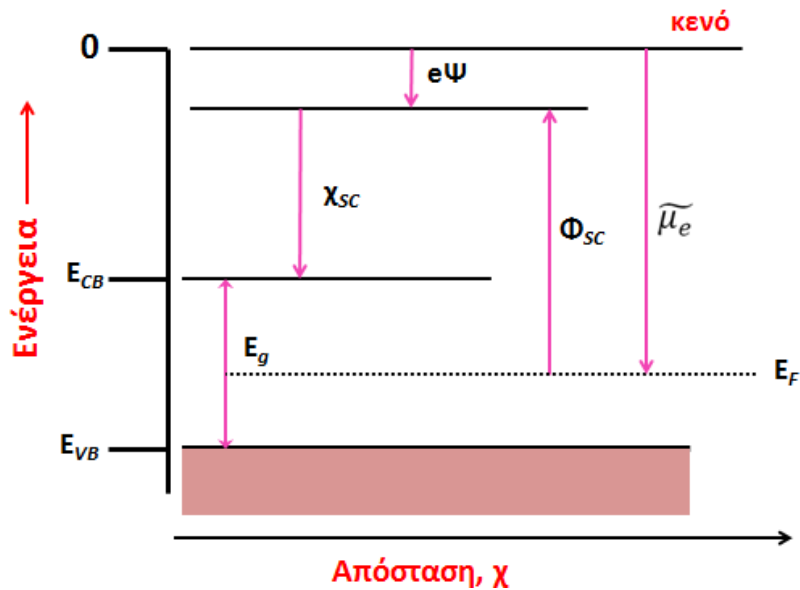
Έργο εξόδου (Φ_{SC}): Το ελάχιστο έργο που απαιτείται για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από μια καθαρά φορτισμένη μακροσκοπικά επιφάνεια ενός ημιαγωγού σε ένα σημείο έξω από αυτόν και ορίζεται από τη διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (Ψ), έξω από την επιφάνεια του ημιαγωγού [173].

$$\Phi_{SC} = -\tilde{\mu}_e - e\Psi \quad (4.2)$$

Ηλεκτρονιακή συγγένεια (χ_{SC}): Είναι η διαφορά μεταξύ του κατώτερου άκρου της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού και του ηλεκτροστατικού δυναμικού ακριβώς έξω από τον ημιαγωγό [173].

$$\chi_{SC} = -\tilde{E}_{CB} - e\Psi \quad (4.3)$$

Στο Σχήμα 4.5 φαίνονται όλα τα φυσικά μεγέθη που προαναφέρθηκαν, όπου ως επίπεδο αναφοράς για την ενέργεια λαμβάνεται το επίπεδο του κενού.



Σχήμα 4.5: Ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα ενός ημιαγωγού [173].

4.2.3 Επιφανειακές ιδιότητες

Εντοπισμένες επιφανειακές καταστάσεις (surface localized states): Δημιουργούνται εξαιτίας του τερματισμού της περιοδικής δομής στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού η οποία έχει ως αποτέλεσμα την εξάλειψη της συμμετρίας [175]. Αυτές μπορούν να εισαχθούν από [173]:

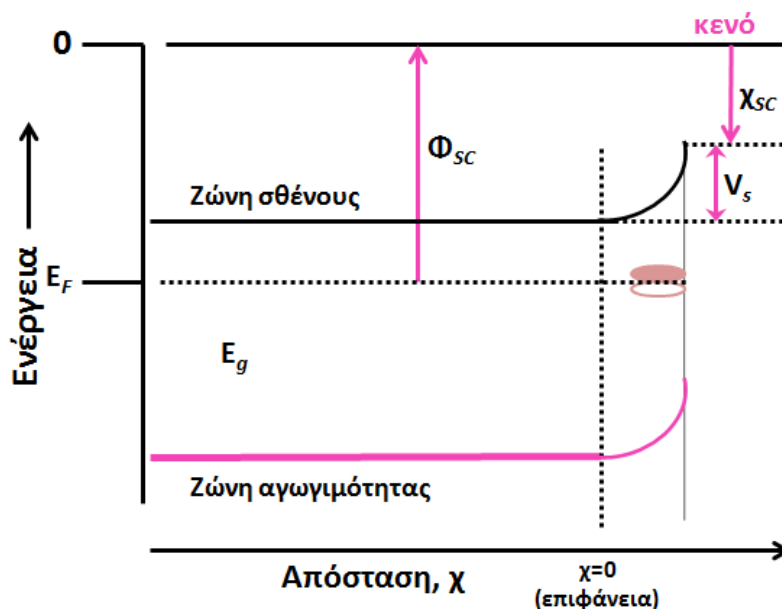
- ✓ τη παρουσία ελεύθερων δεσμών των επιφανειακών ατόμων
- ✓ τον σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ επιφανειακών ατόμων (τα οποία ελαχιστοποιούν την επιφανειακή ενέργεια)
- ✓ δομικές ατέλειες της επιφάνειας,
- ✓ την ύπαρξη ακαθαρσιών (impurities),
- ✓ δεσμούς μεταξύ των επιφανειακών ατόμων και αυτών μιας άλλης φάσης (π.χ. ηλεκτρολύτης).

Στοιβάδα φορτίου ή στρώμα διαχωρισμού (*space charge region, SCR*): Η παρουσία επιφανειακών καταστάσεων, οι οποίες δημιουργούνται στην απαγορευμένη ζώνη των ημιαγωγών, προκαλεί μεταφορά φορτίων μεταξύ της κυρίως μάζας του ημιαγωγού και της επιφάνειάς του, έτσι ώστε να επέρχεται τελικά θερμική ισορροπία [170]. Η πυκνότητα φορτίου στην περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού αποκλίνει από την πυκνότητα φορτίου στην κατάσταση ισορροπίας με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας φορτισμένης περιοχής στο εσωτερικό του ημιαγωγού, η οποία αποτελεί τη στοιβάδα φορτίου [170].

Ηλεκτροστατικό δυναμικό (V_s): Κατά το σχηματισμό της στοιβάδας φορτίου παράγεται ηλεκτροστατικό δυναμικό V_s , το οποίο προκαλεί αλλαγή στην κλίση των ζωνών κοντά στην

επιφάνεια του ημιαγωγού (band bending) [173]. Στην επιφάνεια ενός n-τύπου ημιαγωγού οι ζώνες έχουν κλίση προς τα επάνω (Σχήμα 4.6) ενώ σε ένα p-τύπου ημιαγωγό οι ζώνες έχουν κλίση προς τα κάτω. Αποτέλεσμα της ύπαρξης των επιφανειακών καταστάσεων και της κλίσης των ζωνών είναι ότι το έργο εξόδου ενός ημιαγωγού, ο οποίος έχει προκύψει με την προσθήκη κάποιου ενισχυτή είναι σχεδόν ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση αυτού [173].

Pinning του επιπέδου Fermi: Η ενίσχυση ενός ημιαγωγού με δότη ηλεκτρονίων οδηγεί σε ανύψωση του επιπέδου Fermi με παράλληλη μείωση του έργου εξόδου. Ωστόσο αυτό αναιρείται από την αύξηση της ενέργειας που απαιτείται για την διαφυγή ενός ηλεκτρονίου μέσω της στοιβάδας φορτίου οπότε, το έργο εξόδου είναι σχεδόν ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση του ενισχυτή [174].



Σχήμα 4.6: Αναπαράσταση της κλίσης των ζωνών στην επιφάνεια ημιαγωγού n- τύπου [174].

4.2.4 Επαφή μετάλλου- ημιαγωγού/ημιαγωγού- ηλεκτρολύτη

Σε κάθε σύστημα όπου υπάρχει επαφή ενός ημιαγωγού με ένα μέταλλο ή με ένα ρευστό υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία, δηλαδή το ηλεκτροχημικό δυναμικό του συστήματος να είναι ομοιογενές. Συνεπώς, όταν αρχικά το χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων είναι διαφορετικό στις δύο φάσεις πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου μεταξύ του ημιαγωγού και του μέσου (είτε μέταλλο είτε ρευστό) μέχρι το δυναμικό του συστήματος να εξισωθεί. Για το σύστημα ημιαγωγού/μέταλλο το χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων καθορίζεται από το επίπεδο Fermi, ενώ για το σύστημα ημιαγωγού/ρευστού καθορίζεται από το

δυναμικό οξειδοαναγωγής E_{redox} των οξειδοαναγωγικών ζευγών που προκύπτουν παρουσία κάποιου ηλεκτρολύτη [175,176].

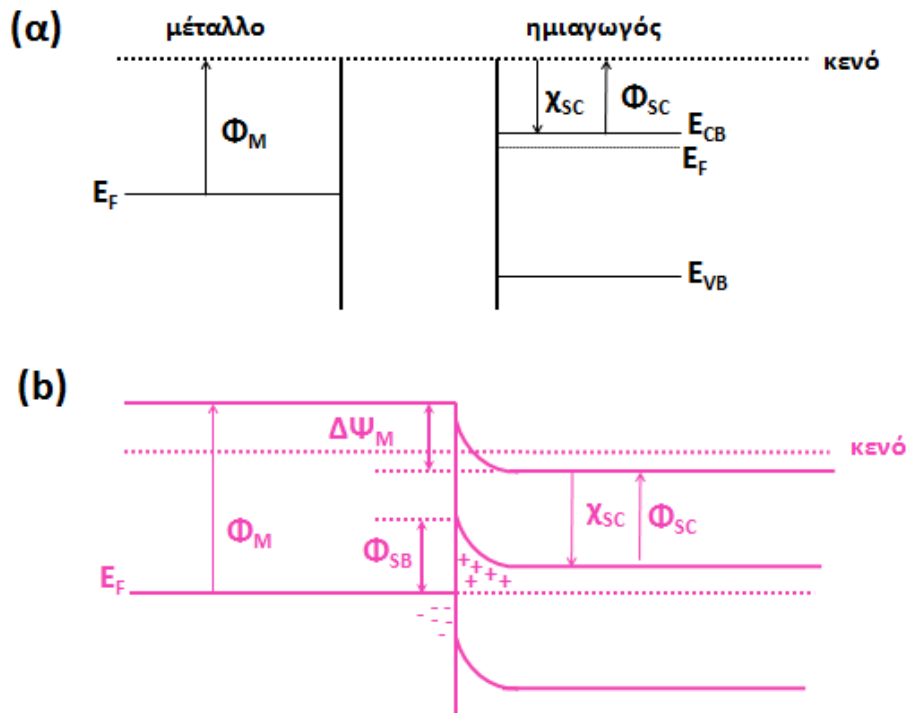
Επαφή μετάλλου – ημιαγωγού: Η επαφή ανάμεσα σε έναν ημιαγωγό και ένα μέταλλο με διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, οδηγεί στην μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό (μικρότερο έργο εξόδου) προς το υλικό με το μικρότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό (μεγαλύτερο έργο εξόδου), μέχρι να επιτευχθούν συνθήκες ισορροπίας και να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (επίπεδο Fermi) [175]. Μετά την ισορροπία το κοινό ηλεκτροχημικό δυναμικό θα έχει μία ενδιάμεση τιμή μεταξύ των αρχικών τιμών για τα δύο διαφορετικά επίπεδα Fermi. Η επαφή μετάλλου-ημιαγωγού διακρίνεται σε επαφή Schottky ή ωμική επαφή ανάλογα με τις σχετικές τιμές των έργων εξόδου [175].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αν ένας n-τύπου ημιαγωγός με έργο εξόδου (work function) Φ_s , έρθει σε επαφή με ένα μέταλλο με έργο εξόδου Φ_M , και είναι $\Phi_M > \Phi_s$, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο και συγκεντρώνονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού. Κατά την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, μειώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε μια περιοχή του ημιαγωγού κοντά στην διεπιφάνεια, φορτίζοντας την περιοχή αυτή θετικά, ενώ η επιφάνεια του μετάλλου έχει απόκτηση περίσσεια αρνητικού φορτίου. Οι ζώνες του ημιαγωγού κλίνουν προς τα κάτω, προς την κατεύθυνση της επιφάνειας και η στιβάδα λέγεται ότι είναι εκκενωμένη [177] (Σχήμα 4.7).

Η στιβάδα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζεται φράγμα Schottky (Schottky barrier- φράγμα δυναμικού) Φ_b και δίνεται από τη σχέση [178]:

$$\Phi_b = \Phi_M - \chi_{SC} \quad (4.4)$$

Όπου Φ_M είναι το έργο εξόδου του μετάλλου Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται μια ιδανική επαφή διεπιφάνειας μετάλλου- ημιαγωγού, π.χ. δεν υπάρχουν επιφανειακές καταστάσεις στον ημιαγωγό. Το φράγμα Schottky που παράγεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια ικανή «παγίδα» ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στη φωτοκατάλυση [178].



Σχήμα 4.7: Απεικόνιση του έργου εξόδου ενός μετάλλου (Φ_M) και ενός ημιαγωγού (Φ_{SC}), με $\Phi_M > \Phi_{SC}$, (α) πριν και (β) μετά την επαφή [179].

Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη: Στη περίπτωση όπου ένας ημιαγωγός έρθει σε επαφή με ένα ρευστό, δημιουργείται μεταφορά φορτίου από τα δύο σώματα προς τη διεπιφάνειά τους έως ότου επιτευχθεί ηλεκτροστατική ισορροπία, έως ότου τα ενεργειακά επίπεδα των δύο σωμάτων (ημιαγωγού και ρευστού) εξισωθούν και αποκτήσουν την ίδια ενέργεια Fermi [180,181].

Η τάση που έχουν οι 2 φάσεις να αποκτούν ή να χάνουν ηλεκτρόνια είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την έκβαση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Για n- τύπου ημιαγωγούς υπάρχουν 4 πιθανές διαμορφώσεις της στοιβάδας φορτίου που μπορεί να σχηματιστούν (Σχήμα 4.8) [180-182]:

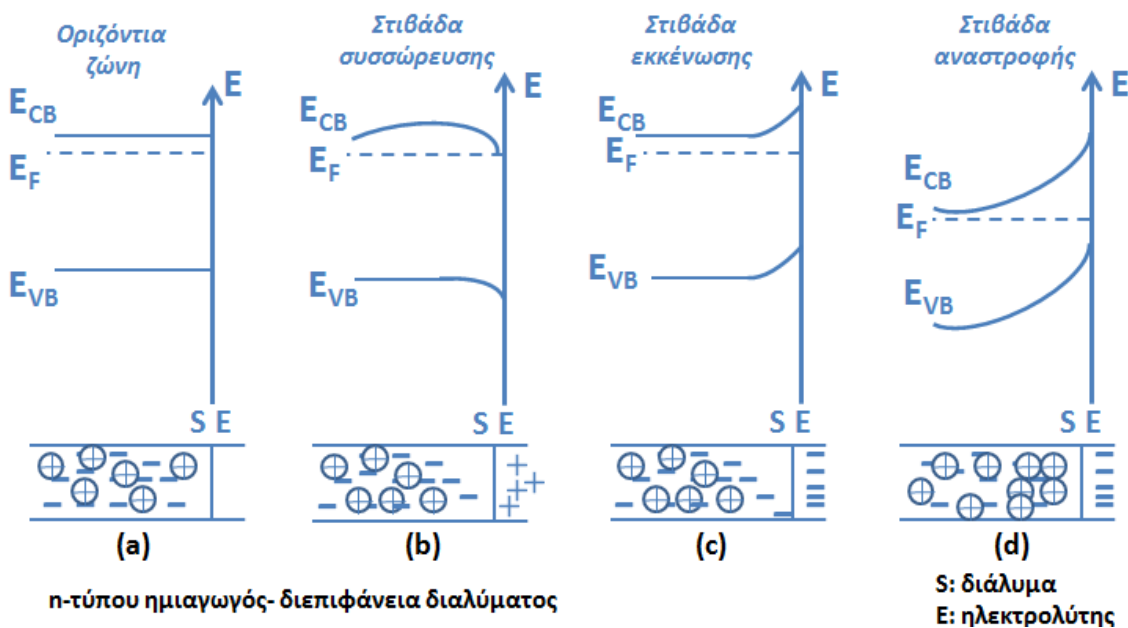
1) Απουσία στοιβάδας φορτίου το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία και το σύστημα βρίσκεται στο *δυναμικό οριζόντιας ζώνης (flat band potential)* (Σχήμα 4.8(a)).

2) Στη περίπτωση της ύπαρξης θετικού φορτίου στη διεπιφάνεια η συγκέντρωση του φορέα πλειονότητας των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια αυξάνει, μέσα στην περιοχή της στιβάδας φορτίου, σχηματίζοντας *στιβάδα συσσώρευσης (accumulation layer)* (Σχήμα 4.8(b)), όπου οι ζώνες του ημιαγωγού κλίνουν προς τα επάνω, καθώς η μια κινείται προς την κατεύθυνση της επιφάνειας.

3) Αντιθέτως, όταν αρνητικά φορτία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια του συστήματος, η συγκέντρωση του φορέα πλειονότητας των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια είναι μικρότερη από

αυτή στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Σε αυτήν την περίπτωση η στιβάδα φορτίου που σχηματίζεται ονομάζεται *στιβάδα εκκένωσης (depletion layer)*, Σχήμα 4.8(c)) και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας κλίνουν προς τα επάνω στην κατεύθυνση της διεπιφάνειας του συστήματος.

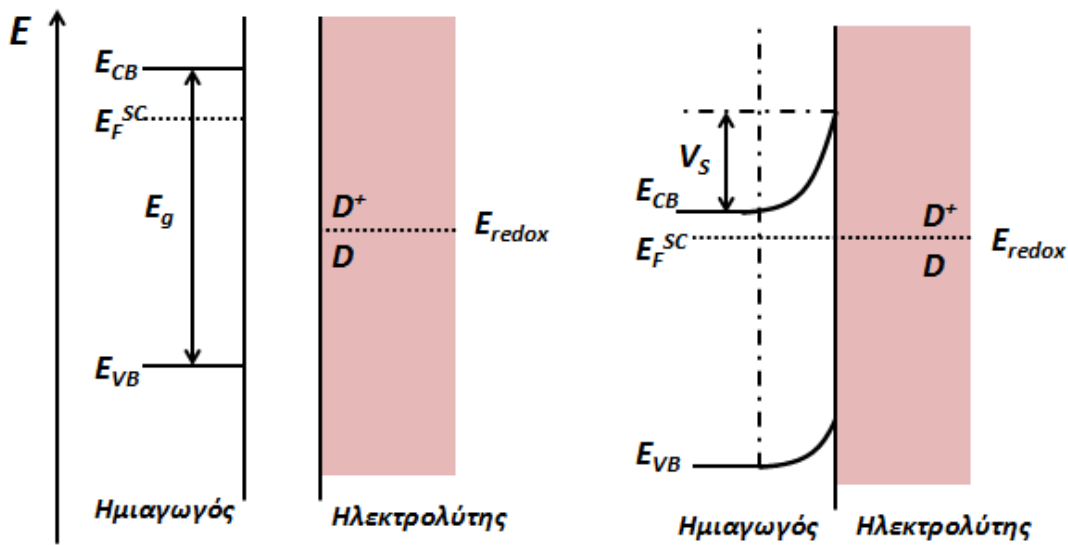
4) Τέλος στη περίπτωση της στιβάδας αναστροφής (inversion layer) (Σχήμα 4.8(d)), η εκκένωση του φορέα πλειονότητας φορτίου εκτείνεται βαθιά μέσα στον ημιαγωγό και το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους από ότι στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού εμφανίζεται να είναι *p*-τύπου ενώ το κυρίως σώμα (*bulk*) παρουσιάζει συμπεριφορά *n*-τύπου, σχηματίζοντας *στιβάδα αναστροφής*.



Σχήμα 4.8: Σχηματισμός στιβάδας φορτίου και κλίσης ζώνης σε *n*-τύπους ημιαγωγούς [180,182].

Υπαρξη οξειδαναγωγικών ζευγών D/D^+ [181]. Στη περίπτωση όπου υπάρχουν οξειδαναγωγικά ζεύγη D/D^+ στον ηλεκτρολύτη, η *στιβάδα εκκένωσης* σχηματίζεται με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.9. Όταν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι ενεργειακά ψηλότερα από το δυναμικό του ζεύγους D/D^+ (E_{redox}), δημιουργείται μετακίνηση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς τον ηλεκτρολύτη. Τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια δεν ανεβάζουν σημαντικά το ηλεκτροχημικό δυναμικό της υγρής φάσης επειδή η πυκνότητα των διαθέσιμων ενεργειακών επιπέδων ανά μονάδα ενέργειας είναι αρκετά υψηλότερη στο υγρό αναγωγικό σύστημα (D/D^+) απ' ό,τι στην απαγορευμένη ζώνη του ημιαγωγού. Όμως τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια επηρεάζουν σημαντικά το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού. Έτσι, σε συνθήκες ισορροπίας το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού γίνεται ίσο με την ενέργεια του οξειδαναγωγικού δυναμικού του ηλεκτρολύτη. Λόγω

της μεταφοράς φορτίων, εμφανίζεται δυναμικό V_s , κατά μήκος της διεπιφάνειας του ημιαγωγού με τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 4.9: Ενεργειακό διάγραμμα ενός n-τύπου ημιαγωγού βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη που περιέχει αναγωγικά ζεύγη D/D^+ όπου $E_F^{SC} > E_{redox}$: (α) σκοτάδι και (β) παρουσία φωτός [181].

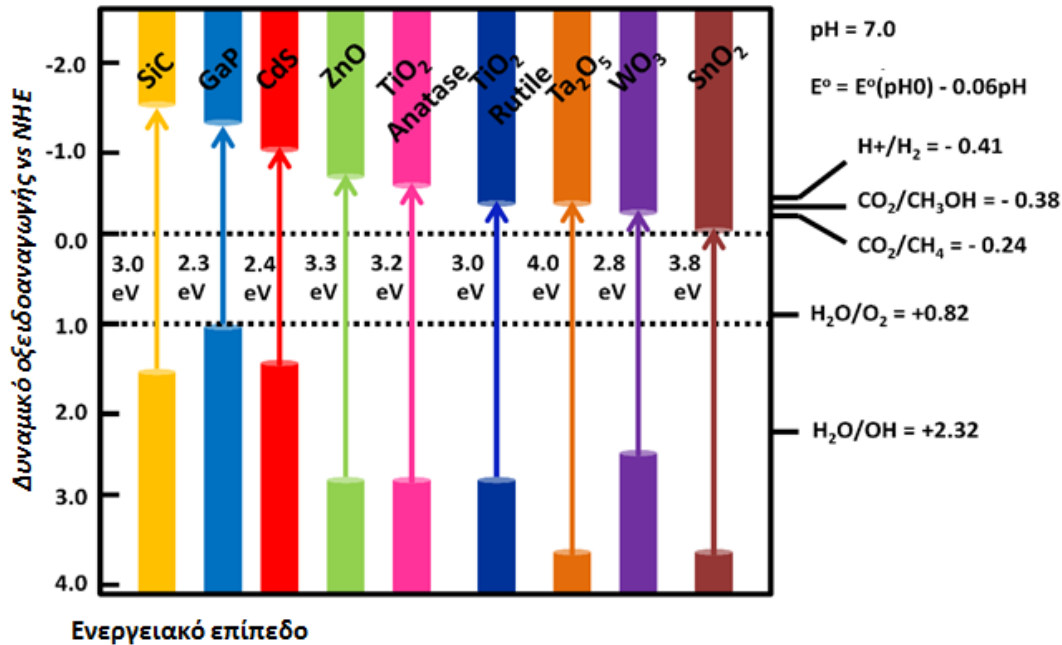
4.2.5 Επιθυμητές ιδιότητες ημιαγωγών

Απαραίτητη προϋπόθεση για την ομαλή εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι ότι το σχετικό επίπεδο του δυναμικού του δέκτη απαιτείται να βρίσκεται θερμοδυναμικά πιο κάτω (~ πιο θετικό) από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού (E_{CB}), ενώ το δυναμικό επίπεδο του δότη πρέπει να είναι πιο πάνω (~ πιο αρνητικό) από τη θέση της ζώνης σθένους του ημιαγωγού (E_{VB}) [167,181]. Η εσωτερική κλίμακα ενέργειας δίνεται σε σύγκριση με το κανονικό δυναμικό υδρογόνου (*Normal Hydrogen Electrode*, NHE), ενώ οι θέσεις προέρχονται από τα δυναμικά οριζόντιας ζώνης σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη σε $pH=7$. Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του H_2O προς παραγωγή H_2 και O_2 επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός ημιαγωγού είναι [181,183]:

✓ **Κατάλληλες θέσεις των ζωνών:** Οι θέσεις των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας (E_{CB} και E_{VB}) διάφορων ημιαγωγών σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζονται στο *Σχήμα 4.10*. Η εσωτερική κλίμακα ενέργειας δίνεται σε σύγκριση με το κανονικό δυναμικό υδρογόνου (*Normal Hydrogen Electrode*, NHE) το ηλεκτροχημικό δυναμικό του οποίου είναι τοποθετημένο στα $-4.5eV$ σε σχέση με τη στάθμη του κενού. Κατά συνέπεια, όταν η ενέργεια ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους (U_{redox}) μετράται ως προς το NHE, η αντίστοιχη τιμή ως προς τη στάθμη του κενού δίνεται από τη σχέση [183]:

$$E_{redox} = -4.5eV - U_{redox} \quad (4.5)$$

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση, κάθε ημιαγωγός μπορεί εύκολα να τοποθετηθεί στο ενεργειακό διάγραμμα του Σχήματος 4.10, ανάλογα με την ενέργεια των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας.



Σχήμα 4.10: Ενέργειες για διάφορους ημιαγωγούς σε υδατικούς ηλεκτρολύτες σε pH=7 [184].

Ρόλος του pH: Το pH του διαλύματος του ηλεκτρολύτη επηρεάζει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ημιαγωγών σε σχέση με τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του H₂ και O₂ [185]. Σύμφωνα με την παρακάτω σχέση, σε ημιαγωγό μεταλλοξειδίου σε υδατικό ηλεκτρολύτη και συνθήκες περιβάλλοντος, τα άκρα των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας μετακινούνται κατά 0,059 V προς τα αρνητικά δυναμικά για κάθε μονάδα αύξησης του pH, όπως φαίνεται και στη παρακάτω σχέση [181]:

$$E_{VB} \text{ ή } E_{CB} = const - 0.059pH \text{ vs NHE} \quad (4.6)$$

Για να είναι δυνατή και πλήρης (κυκλική) η διάσπαση του H₂O σε H₂ και O₂, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ζώνη αγωγιμότητας (E_{CB}) και η ζώνη σθένους (E_{VB}) του ημιαγωγού να διασκελίζουν (branching) τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των σταθμών H₂/H⁺ ($E^0_{H_2/H^+}$) και O₂/H₂O ($E^0_{O_2/H_2O}$) [167].

✓ **Φωτοδιέγερση:** Η ακτινοβολήση ενός ημιαγωγού με κατάλληλη ενέργεια επιτρέπει σε ένα ηλεκτρόνιο να ανυψωθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ένα ζεύγος ελεύθερου ηλεκτρονίου (e_c^-) στη ζώνη αγωγιμότητας και ελεύθερης οπής (h_v^+) στη ζώνη σθένους

[168, 172]. Η αναγκαία συνθήκη για φωτοδιέγερση είναι η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια χάσματος ζωνών, E_{bg} , δηλαδή : $h\nu \geq E_{bg}$, ενώ το μέγιστο μήκος κύματος (nm) που προκαλεί διέγερση δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [168,187]:

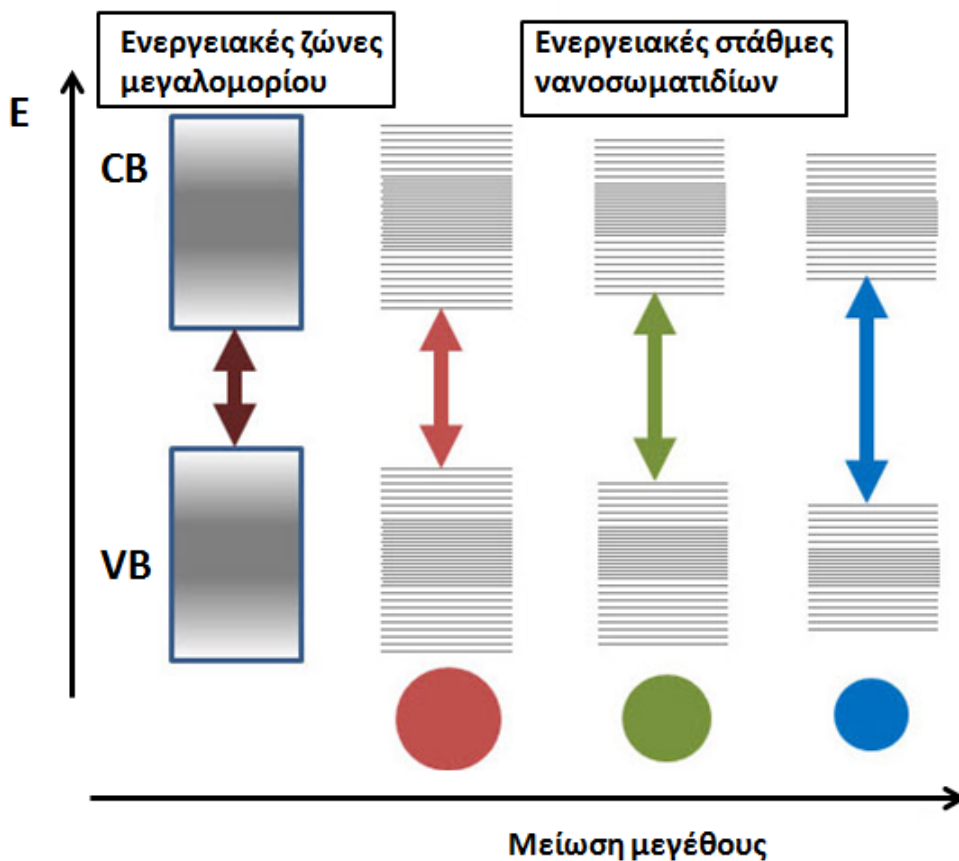
$$\lambda_g \frac{hc}{E_{bg}(eV)} = \frac{1240}{E_{bg}(eV)} \quad (4.7)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός, h σταθερά του Planck

Από τη παραπάνω σχέση φαίνεται ότι φωτόνια με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το λ_g δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό, ενώ για μήκη κύματος μικρότερα από το λ_g τα φωτόνια απορροφούνται μέσα σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού- αυτό καθορίζει και το «Κατώφλι απόκρισης» στο φως [183].

✓ **Μέγεθος σωματιδίων:** Το μέγεθος των κρυσταλλιτών ενός ημιαγωγού, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων. Καθώς το μέγεθος του κρυστάλλου μειώνεται φθάνοντας σε νανομετρικές διαστάσεις, τότε το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων να γίνονται διακριτές λόγω κβαντικού εντοπισμού. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων εξαρτάται από το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη [167,170].

Είναι γνωστό ότι όταν η διάμετρος ενός σωματιδίου μειωθεί κάτω από κάποια τιμή, στη κλίμακα των nm, παύουν να ισχύουν οι νόμοι της κλασικής μηχανικής και το σωματίδιο συμπεριφέρεται σύμφωνα με τους νόμους της κβαντικής μηχανικής [187].



Σχήμα 4.11: Απεικόνιση ενεργειακών ζωνών σε μεγαλομόρια και νανοδομημάτων [190].

Τα νανοδομημάτων παρουσιάζουν μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητές τους εξαιτίας ενός φαινομένου που ονομάζεται “κβάντωση μεγέθους” (quantum size effect) [167]. Τα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους, συμβαίνουν συνήθως σε σωματίδια μεγέθους 5-25 nm. Η ιδιαίτερη αυτή συμπεριφορά οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων τους το οποίο μπορεί να συγκριθεί με το μήκος κύματος DeBroglie των ηλεκτρονίων του νανοκρυσταλλικού ημιαγωγού [187]. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές παγιδεύονται σε ένα πηγάδι δυναμικού με γεωμετρικές διαστάσεις της τάξης μεγέθους της εξιτονικής ακτίνας Bohr. Έτσι υπάρχει μια ισχυρή επικάλυψη των ηλεκτρονίων και των οπών, περιορίζοντας την δυνατότητα απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους, με συνέπεια την άρση του εκφυλισμού της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασής τους [187]. Το αποτέλεσμα είναι να περιορίζεται η δυνατότητα απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους και οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους να αποκτούν διακριτές τιμές ενέργειας ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται το ενεργειακό τους χάσμα. Εξαιτίας του φαινομένου του κβαντικού περιορισμού οι *οπτικές ιδιότητες* και το *ενεργειακό χάσμα* των νανοκρυστάλλων μπορεί να μεταβάλλονται ανάλογα με το μέγεθός τους.

Στα κβαντισμένα σωματίδια οι κυματικές ιδιότητες των φορέων φορτίου εκτείνονται σε όλη τη μάζα του καταλύτη. Το μεγαλύτερο πλήθος των ατόμων που αποτελούν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα, λόγω του μειωμένου μεγέθους τους, βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις που εμπλέκονται με τη δημιουργία φωτοεπαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων να συμβαίνουν πολύ πιο γρήγορα. Επιπλέον με τη μείωση του μεγέθους, μειώνεται και ο απαιτούμενος χρόνος για τη μεταφορά των φορτίων από την κυρίως μάζα του ημιαγωγού στην επιφάνειά του. Για παράδειγμα, σε σωματίδια TiO_2 μεγέθους 1 mm έχει υπολογιστεί ότι απαιτούνται 100 ns για τη μεταφορά φορτίων από την κυρίως μάζα του στην επιφάνειά του, ενώ για σωματίδια 10 nm απαιτούνται μόλις 10 ps [188-190].

Μια άλλη επίδραση των κβαντισμένων σωματιδίων, είναι η **αύξηση του ενεργειακού χάσματος** και η ταυτόχρονη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησής του προς μικρότερα μήκη κύματος [190]. Συνεπώς αυξάνεται το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των φωτοπαραγόμενων οπών-ηλεκτρονίων, στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα [190]. Οι ενεργειακές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας σχάζονται σε ασυνεχείς ηλεκτρονιακές καταστάσεις (κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα) προκαλώντας τη κάμψη των ζωνών σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο για τη ζώνη αγωγιμότητας και χαμηλότερο για τη ζώνη σθένους [191].

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των κβαντισμένων επιπέδων του ημιαγωγού είναι ανάλογο του $1/r^2$, όπου r είναι η ακτίνα του σωματιδίου [192]. Στη περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων, η ακτίνα r είναι μεγαλύτερη από το πλάτος της στοιβάδας φορτίου με συνέπεια η στοιβάδα εκκένωσης να έχει τα χαρακτηριστικά της *Παραγράφου 4.2.4*. Αντιθέτως στη περίπτωση των νανοσωματιδίων που η διάμετρος τους είναι πολύ μικρή δεν είναι εφικτή η δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια με αποτέλεσμα η κλίση των ζωνών να είναι πολύ μικρή, και η μεταφορά των φορτίων καθορίζεται μόνο από την ταχύτητα διάχυσής τους [193].

✓ **Σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση:** Μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος των ημιαγωγών είναι η σταθερότητά τους, τόσο κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης αλλά και στο σκοτάδι [193]. Στη περίπτωση που το δυναμικό για την οξείδωση του H_2O είναι θετικότερο του δυναμικού διάσπασης των ημιαγωγών (πχ CdS , ZnO και WO_3) οι φωτοπαραγόμενες οπές της ζώνης σθένους που μετακινούνται στη διεπιφάνεια, είναι συχνά ικανές να οξειδώσουν τον ημιαγωγό [194]. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η επιλογή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους που θα επιλεγεί για τη παγίδευση του φορέα φορτίου, ώστε να αποφευχθεί η φωτοδιάβρωση. Αυτό θα πρέπει να είναι αρκετά γρήγορο, ώστε να παγιδεύσει τους φορείς που φτάνουν στη διεπιφάνεια. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία τα οξείδια n -τύπου (πχ TiO_2) φαίνεται να είναι αρκετά σταθερά όταν

βρίσκονται σε επαφή με το H₂O και ακτινοβολούνται με ενέργεια μεγαλύτερη αυτής του ενεργειακού του χάσματος [194-196]. Αντιθέτως, άλλα συστήματα, όπως CdS και ZnO [194], είναι πολύ επιρρεπή στη φωτοδιάβρωση, καθιστώντας επιτακτική ανάγκη την εξεύρεση λύσεων για τη σταθερότητα αυτών [197].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ H_2O ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H_2

5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΝΣΗ Η₂O ΓΙΑ ΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ Η₂

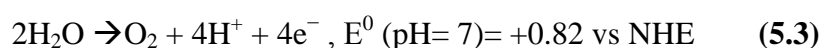
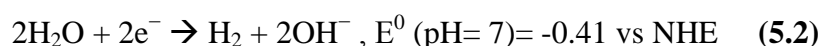
5.1 Γενικά

Η διάσπαση του Η₂O σε Η₂ και Ο₂, συνοδεύεται από μεγάλη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ($\Delta G^{\circ}_{298} = 237.2 \text{ kJ/mol}$) και δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος [198]. Για τον λόγο αυτό απαιτείται κατάλληλη ενέργεια (θερμική, φωτονική, κ.ά), ώστε να μπορεί να ανυψωθεί το φράγμα του χημικού δυναμικού και να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η φωτονική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε χημική, όπως συμβαίνει στη τεχνική φωτοσύνθεση [167] και απαιτείται χρήση φωτονίων με ενέργεια που βρίσκεται στη τάξη των 6,5 – 4,0 eV [198] (μήκη κύματος ~90-310 nm).

Η παραγωγή Η₂ και Ο₂ από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του Η₂O περιγράφεται από την κάτωθι αντίδραση [167,198]:



Η ενέργεια αυτή είναι αρκετά υψηλή και βρίσκεται έξω από το φάσμα της διαθέσιμης στη Γη ηλιακής ακτινοβολίας (295-1100 nm ή 3,5-1,1 eV). Ωστόσο όπως φαίνεται και στις παρακάτω ημιαντιδράσεις, η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην αρχική (Η₂O) και την τελική (Η₂, Ο₂) κατάσταση της αντίδρασης είναι μόλις 1,23 eV, κάτι που σημαίνει ότι φωτόνια με $\lambda < 1000 \text{ nm}$ μπορούν, θεωρητικά, να επάγουν τη διάσπαση του νερού [199].



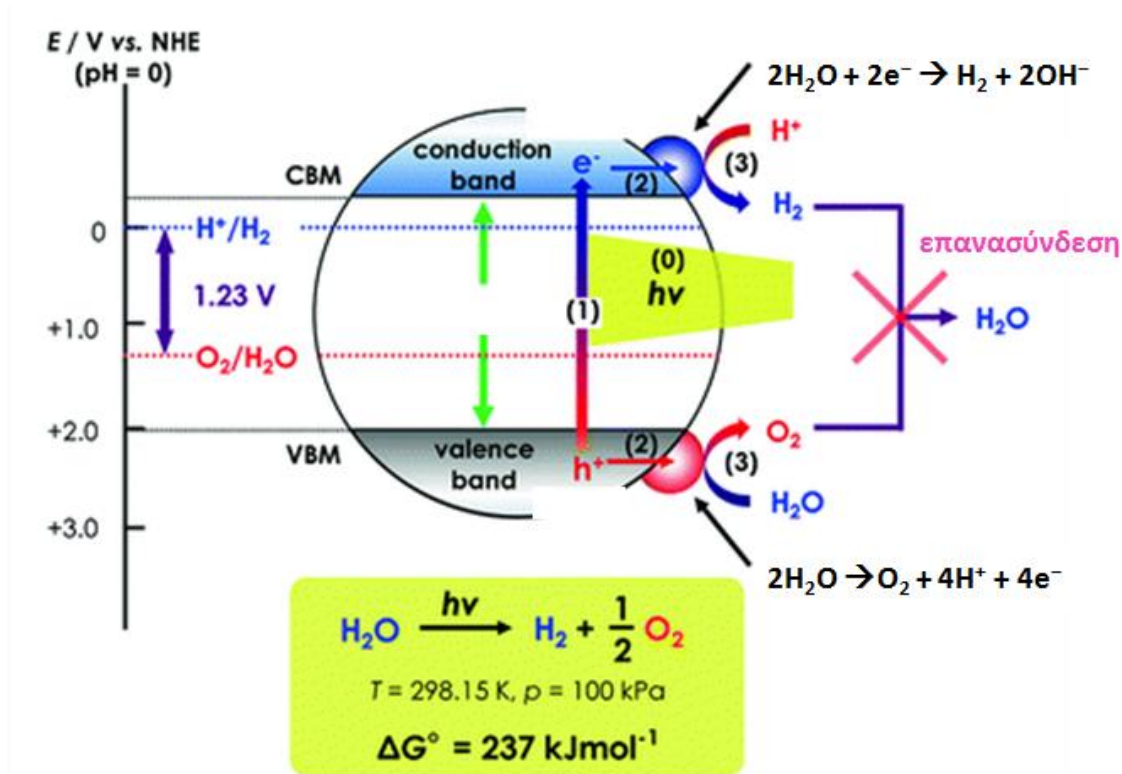
Η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για άμεση φωτόλυση του νερού είναι το αποτέλεσμα της ύπαρξης ενός φράγματος δυναμικού, το οποίο οφείλεται στην ενδιάμεση δημιουργία ριζών όπως Η[•] και ΟΗ[•] [199]. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με χρήση κατάλληλων (φωτο)καταλυτών. Αυτοί θα μπορούν να δημιουργήσουν τα απαραίτητα φωτοχημικά βήματα της αντίδρασης μιας χημικής διεργασίας αποθήκευσης ενέργειας [199].

Ένας φωτοκαταλύτης θα πρέπει να έχει χαρακτηριστικά τα οποία θα συμβάλλουν στην [199]:

✓ απορρόφηση της εγγύς υπεριώδους και ορατής (UV/vis) ακτινοβολίας του ηλιακού φάσματος,

✓ μετατροπή της ενέργειας διέγερσης σε οξειδοαναγωγική ενέργεια (παραγωγή φορέων φορτίου),

✓ μεταφορά των φορτίων αυτών στο νερό και την παραγωγή H₂ ή/και O₂ μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση όλης της διαδικασίας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού σε H₂ και O₂. (0) απορρόφηση ακτινοβολίας, (1) φωτοδιέγερση του ζεύγους e⁻- h⁺ (2) μετακίνηση των φωτοδιεγερμένων φορέων στην επιφάνεια (3) αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής προς παραγωγή O₂ (ζώνη σθένους) και H₂ (ζώνη αγωγιμότητας) [200].

Ο χρησιμοποιούμενος ημιαγωγός που θα συμμετέχει στη φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να είναι για τις αντιδράσεις σε αέρια φάση σε μορφή σκόνης, για αυτές στα φωτοηλεκτρικά κελιά, σε μορφή πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων, ενώ για τα υδατικά μέσα σε μορφή αιωρήματος [200]. Είναι αλήθεια ότι στη διεθνή βιβλιογραφία, υπάρχει μια γκάμα μεθόδων οι οποίες αναφέρονται στην ανάπτυξη μεθόδων για την ακινητοποίηση των ημιαγωγών σε διάφορα υποστρώματα (plates, οργανικά πολυμερή, ίνες, φιλμ) [201], με στόχο την αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ως αποτέλεσμα καλύτερης διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε σύγκριση με τα αιωρήματα στερεών σωματιδίων.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού είναι τα ακόλουθα [201]:

✓ Η πρώτη ύλη που είναι το H₂O είναι ευρέως διαθέσιμο, φθηνό, όπου σε συνδυασμό με τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας αποτελεί την πλέον οικολογική μέθοδο παραγωγής ενέργειας

✓ Η αποθηκευμένη ενέργεια ανά μονάδα μάζας υδρογόνου (119 kJ mol⁻¹) είναι σχεδόν έξι φορές μεγαλύτερη από αυτήν του πετρελαίου (19 kJ mol⁻¹), λόγω του μικρού μεγέθους του μορίου

✓ Το προϊόν των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα κελιά καυσίμου είναι το H₂O

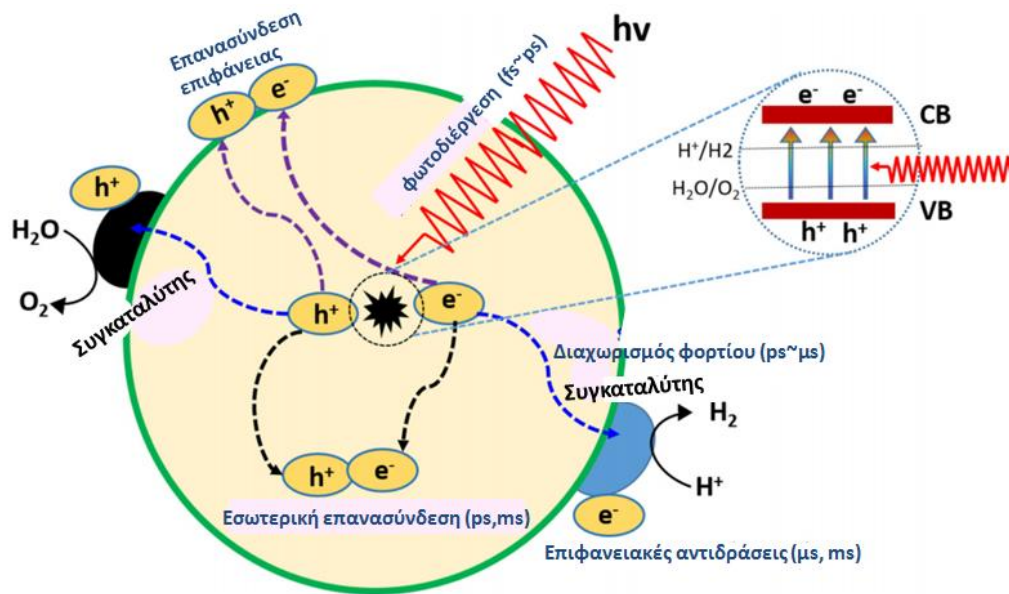
5.2 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού σε H₂ και O₂, χρησιμοποιώντας το TiO₂

Το πρωταρχικό βήμα στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ημιαγωγών είναι η διέγερση του ημιαγωγού με ακτινοβολία μεγαλύτερη από την ενέργεια της ζώνης χάσματος (Παράγραφος 4.2). Εφόσον TiO₂ είναι ένας ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα 3.2 eV (anatase) ενεργοποιείται μόνο με UV ακτινοβολία, μήκους κύματος μικρότερου από 385 nm, για τη δημιουργία ζευγών ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, όπως φαίνεται και στην αντίδραση (5.4), όπου τα ηλεκτρόνια μετακινούνται μέσω του ενεργειακού χάσματος στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ (e_c⁻) αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικές οπές (h_v⁺) [167, 200]:



Οι οπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (+1.0 έως +3.5 V ως προς NHE), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι καλά αναγωγικά (+0.5 έως 1.5 V συναρτήσει NHE) [192,193]. Τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια και οι οπές, στη συνέχεια (Σχήμα 5.2) μπορούν να [200]:

- 1) επανασυνδεθούν εκλύοντας θερμότητα,
- 2) παγιδευτούν σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις
- 3) αντιδράσουν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού (ευγενή μέταλλα) ή μέσα στην περιβάλλουσα το φορτισμένο σωματίδιο ηλεκτρονική διπλοστοιβάδα

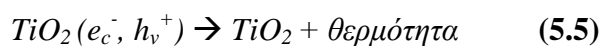


Σχήμα 5.2: Σημαντικότερες διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα σωματίδιο ημιαγωγού κατά την ηλεκτρονική του διέγερση [200].

Ο χρόνος της μεταφοράς των φωτοδημιουργούμενων φορέων, h_v^+ και e_c^- , στην επιφάνεια ενός σωματιδίου TiO_2 , είναι της τάξης των ps [202]. Η ολική κβαντική ικανότητα του ημιαγωγού για διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προσδιορίζεται από δυο κρίσιμες και ανταγωνιστικές διαδικασίες. Αυτές είναι [202, 203]:

- ✓ ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου (ps έως ns) και
- ✓ ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην επανασύνδεση (στη επιφάνεια) των παγιδευμένων φορέων φορτίου και στην διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου (μs μέχρι ms).

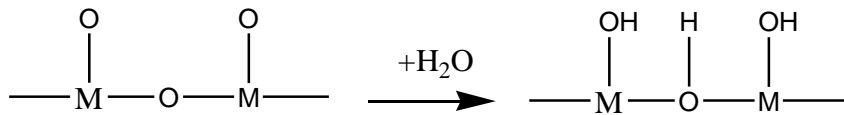
Χωρίς τη χρησιμοποίηση κατάλληλων “αποσβεστών” (scavengers) ηλεκτρονίου και οπής, η συσσωρευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nano-δευτερόλεπτα (ns), λόγω επανασύνδεσης [200]:



Η επανασύνδεση των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών, μπορεί να συμβεί τόσο στη μάζα (volume recombination) όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 (surface recombination) (Σχήμα 5.2). Επειδή η συγκεκριμένη αντίδραση είναι πολύ γρήγορη, η διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίου δύναται να είναι ανταγωνιστική μόνο όταν ο αντίστοιχος δότης ή δέκτης είναι ροφημένος πριν από τη αντίδραση φωτοδιάσπασης. Έχει προταθεί, μέσω προηγούμενων μελετών ότι η πρωταρχική ρόφηση είναι αναγκαία προϋπόθεση για υψηλής απόδοσης αντίδραση, αν και σε

υδατικά αιωρήματα μεταλλοξειδίου, ομάδες υδροξυλίου ή μόρια νερού μπορούν να παίξουν το ρόλο των επιφανειακών παγίδων για τη φωτοδημιουργούμενη οπή [204] .

Ρόλος του νερού: Τα περισσότερα μεταλλοξείδια, όπως στη περίπτωση του TiO_2 , υδροξυλιώνονται όταν έρθουν σε επαφή με υγρασία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πιο σταθερής μορφής, (Σχήμα 5.3) [205]:



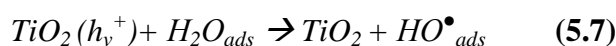
Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση του ρόλου του νερού στη δομή πλέγματος μεταλλοξειδίου [183, 205]

Σε προηγούμενες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι το νερό προσροφάται μοριακά σε οξειδωμένες επιφάνειες TiO_2 , ενώ διασπάται σε ανηγμένες επιφάνειες, δημιουργώντας προσροφημένα ιόντα OH^- (ή ομάδων OH) [183]. Η υδροξυλίωση της επιφάνειας είναι μια αναγκαία συνθήκη για την εμφάνιση φωτοενεργότητας, ενώ σε υδατικά αιωρήματα TiO_2 , η μέγιστη επιφανειακή κάλυψη των υδροξυλομάδων είναι 5-15 μόρια/nm² [206]. Κατά τη προσρόφηση του νερού, το άτομο του μορίου του οξυγόνου, τοποθετείται στην κενή θέση του ακόρεστου ιόντος Ti, δημιουργώντας βασικές υδροξυλομάδες (OH_b), ενώ το πρωτόνιο προσεγγίζει ένα γειτονικό άτομο οξυγόνου του πλέγματος, δίνοντας όξινες υδροξυλομάδες (OH_a). Το OH_a είναι πιο ισχυρά δεσμευμένο από δύο ιόντα τιτανίου και ισχυρότερα πολωμένο με αποτέλεσμα τη χαλάρωση του δεσμού υδρογόνου και την απόκτηση όξινου χαρακτήρα. Αντιθέτως το OH_b έχει πιο βασικό χαρακτήρα, αφού είναι δεσμευμένο από ένα ιόν τιτανίου και έτσι δύναται να ανταλλαχθεί με άλλα ανιόντα (βασικές υδροξυλομάδες) [207,208].

Δημιουργία $\bullet OH$: Πλήθος μελετών έχει δείξει ότι στην επιφάνεια, οι οπές αιχμαλωτίζονται από επιφανειακά υδροξύλια, οδηγώντας στη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου OH^\bullet [209-211]:

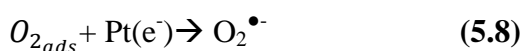


Μέσω αυτών εισάγονται επιφανειακές καταστάσεις στη ζώνη χάσματος του ημιαγωγού, κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 , παίζοντας τον ρόλο των ενεργών κέντρων στην ανοδική φωτοοξείδωση του νερού και συνεισφέροντας σημαντικά στη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ TiO_2 και νερού [211].

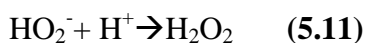


Λόγω του υψηλού οξειδωτικού τους χαρακτήρα, ο χρόνος ζωής των επιφανειακών ριζών $\text{OH}\cdot$ είναι τόσο μικρός που μπορούν να ανιχνευτούν μόνο με τεχνικές spin trapping και ανάλυση EPR [212].

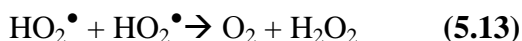
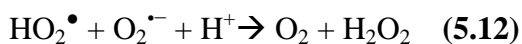
Δημιουργία H_2O_2 : Ο σχηματισμός των ριζών σουπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$), επιτυγχάνεται με τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το χρησιμοποιούμενο ευγενές μέταλλο (Pt) στο επιφανειακά προσροφημένο οξυγόνο (*Εξίσωση 5.8*). Σε προηγούμενες μελέτες έχει δειχθεί ότι η εναπόθεση λευκοχρύσου στην επιφάνεια του TiO_2 αυξάνει το ρυθμό μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο οξυγόνο [214], επιταχύνοντας την διεργασία του ρυθμο-ρυθμιστικού βήματος για την φωτοκαταλυτική οξείδωση [57].

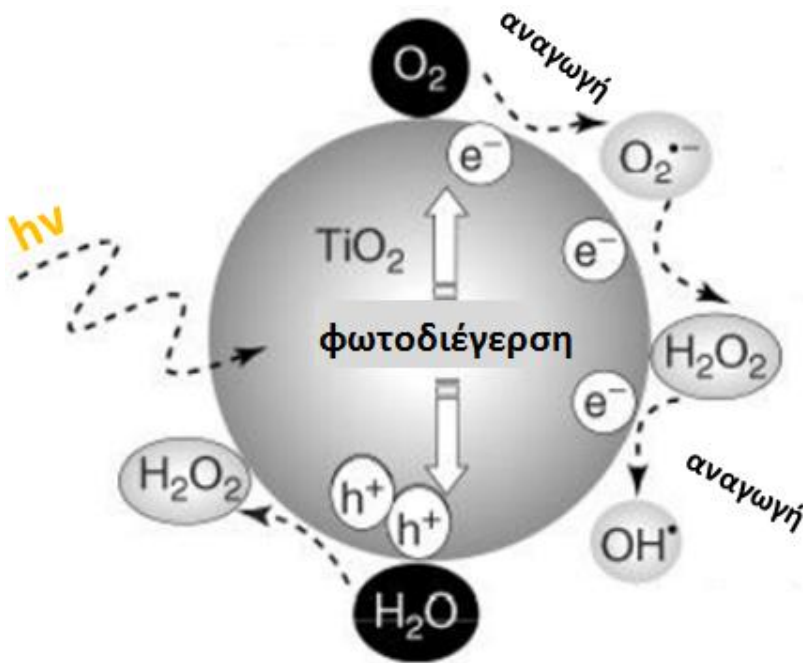


Η ανιοντική ρίζα του σουπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (superoxide radical) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό είδος, που μπορεί να προσβάλλει διάφορα καταλυτικά υποστρώματα, αλλά και προσροφημένες ρίζες στην επιφάνεια [215]. Με τη χρήση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, επιτυγχάνεται η συσσώρευση των ηλεκτρονίων στις θέσεις αυτού με τον αριθμό των διαθέσιμων οπών να αυξάνεται. Αυτές στη συνέχεια μπορούν να οξειδώσουν είτε τις προσροφημένες υδροξυλομάδες (*Εξίσωση 5.6*) είτε το προσροφημένο νερό (*Εξίσωση 5.7*). Μια εναλλακτική πορεία της παραπάνω διεργασίας είναι η ακολουθία μιας σειράς πρωτονίωσης-αναγωγής-πρωτονίωσης (*Εξίσωση 5.9-5.11*), δημιουργώντας το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) (hydrogen peroxide) πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 [182,183,216,217]. Ενδιάμεσα σχηματίζονται ρίζες υδροπεροξειδίου (HO_2^{\bullet}) (hydroperoxy radicals), σύμφωνα με τις εξισώσεις παρακάτω εξισώσεις



Μπορεί επίσης ο σχηματισμός του H_2O_2 να γίνει ως εξής (*Σχήμα 5.4*) [217]:





Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας H_2O_2 κατά την φωτοκαταλυτική διέγερση ημιαγωγού (TiO_2) [218].

5.3 Λειτουργικές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν τον ρυθμό της αντίδρασης

5.3.1 Θερμοκρασία

Αν και σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, φαίνεται ότι δεν υπάρχει θερμοκρασιακή εξάρτηση, εν τούτοις ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται από αυτήν λόγω της ύπαρξης παράπλευρων αντιδράσεων (ανεξάρτητες από την παρουσία φωτός), οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης. Τέτοιου είδους αντιδράσεις μπορεί να είναι [219]:

- 1) Θερμοδυναμικές ισορροπίες προσρόφησης-εκρόφησης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης,
- 2) Η σταθεροποίηση των ενδιάμεσων,
- 3) Η διάχυση των προσροφημένων ειδών και
- 4) Οι θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις, στην επιφάνεια ημιαγωγού- μετάλλου.

Όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται σε εύρος τιμών που δεν πραγματοποιείται θερμικός μετασχηματισμός των αντιδρώντων ο ρυθμός της αντίδρασης συνήθως μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο *Σχήμα 5.5*. Η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μιας τιμής οδηγεί αρχικά σε αύξηση του καταλυτικού ρυθμού (περιοχή III) και έπειτα στη σχετική σταθεροποίησή του (περιοχή II). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού (I). Η

συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται με βάση το πρότυπο μηχανισμό Langmuir-Hinselwood (LH) υποθέτοντας ότι η προσρόφηση και εκρόφηση είναι θερμικά ενεργοποιούμενες διεργασίες [220].

Στην περίπτωση μονομοριακής αντίδρασης $A \rightarrow P$ που το αντιδρών P προσροφάται στην ίδια θέση με το αντιδρών A, η *Εξίσωση 5.14*, γράφεται ως εξής [219]:

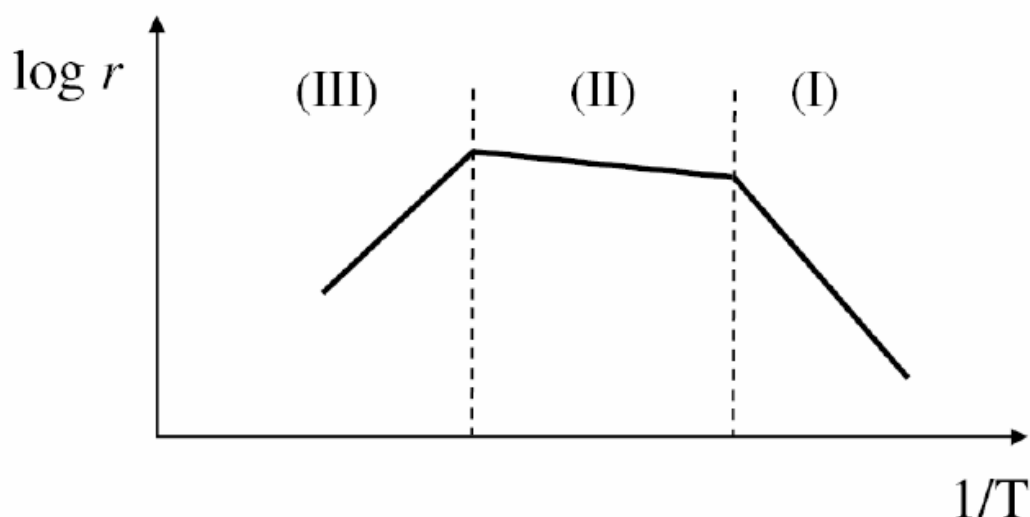
$$r_{LH} = k_{LH}\theta_A = \frac{k_{LH}K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_P C_P} \quad (5.14)$$

Όταν η επιφανειακή κάλυψη του προϊόντος P είναι μεγάλη, τότε το στάδιο εκρόφησης του P μπορεί να είναι το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησής της (E_a) δίνεται από την *Εξίσωση 5.15*:

$$E_a = E_t - Q_A + Q_P \quad (5.15)$$

όπου Q_A και Q_P = θερμότητες προσρόφησης του αντιδρώντος A και του προϊόντος P, αντίστοιχα.

Στη περίπτωση των μέσων θερμοκρασιών το προϊόν P της αντίδρασης προσροφάται ασθενώς και ο ρυθμός είναι πρακτικά ανεξάρτητος της θερμοκρασίας (*Σχήμα 5.5, Περιοχή II*). Αντιθέτως, στη περίπτωση των χαμηλών θερμοκρασιών η προσρόφηση του παρεμποδιζόμενου προϊόντος P ευνοείται, $Q_A > Q_P$, και φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης E_a τείνει ασυμπτωτικά στο Q_P , (*Σχήμα 5.5, Περιοχή III*). Τέλος, σε υψηλές θερμοκρασίες, μοναδικό ρόλο παίζει η προσρόφηση του αντιδρώντος (*Σχήμα 5.5, Περιοχή I*), με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης να τείνει στο $-Q_A$ και να λαμβάνει αρνητικές τιμές [221]. Συνήθως τα παραπάνω γεγονότα ισχύουν σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αποικοδόμησης οργανικών ρύπων, όπου η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι πολύ μικρή, (λίγα kJ/mol), με αποτέλεσμα η βέλτιστη θερμοκρασία της αντίδρασης να κυμαίνεται μεταξύ 20-80°C [193].



Σχήμα 5.5: Ποιοτική γραφική παράσταση του λογαρίθμου της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για μονομοριακές αντιδράσεις σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood (LH) [193].

5.3.2 Συγκέντρωση αντιδρώντων

Για την εκκίνηση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, απαραίτητη είναι η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα σώματα. Η προσρόφηση ενός αντιδραστήριου i στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την ισόθερμη του Langmuir (Εξίσωση 5.16) [219]:

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (5.16)$$

Όπου θ_i είναι η κάλυψη της επιφάνειας

K_i η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης

C_i η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα.

Κατά τη διάρκεια ακτινοβόλησης του ημιαγωγού, μπορεί να μεταβληθεί η θέση ισορροπίας του συστήματος (διάλυμα/ημιαγωγός), λόγω της μεταβολής του επιπέδου Fermi, και του πληθυσμού των επιφανειακών φορτίων κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης [220].

Σε γενικές γραμμές, η ακτινοβόληση επηρεάζει ελάχιστα τη φυσική προσρόφηση αλλά σημαντικά την ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης των αντιδρώντων σωμάτων. Στη περίπτωση των n-τύπου ημιαγωγών, καθώς αυξάνεται το ηλεκτροστατικό δυναμικό (V_s) μειώνεται η κάλυψη της επιφάνειας με δέκτες ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του ημιαγωγού να τείνει να

καλυφθεί με μόρια τα οποία είναι δότες ηλεκτρονίων. Όταν παρατηρείται αύξηση της κάλυψης ενός προσροφημένου είδους, το φαινόμενο αναφέρεται ως φωτο-προσρόφηση (photoadsorption), ενώ στην αντίθετη περίπτωση ως φωτο-εκρόφηση (photodesorption) [220].

Η συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων, μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με το πρότυπο Langmuir-Hinselwood (LH) ή από αυτό των Eley-Rideal (ER) [222]. Σύμφωνα με αυτά τα μοντέλα, τα πρώιμα οξειδοαναγωγικά ενδιάμεσα προϊόντα υφίστανται ενδιάμεσες θερμικές αντιδράσεις πριν εκροφηθούν από την επιφάνεια.

Στην περίπτωση μιας *μονομοριακής* επιφανειακής αντίδρασης που πραγματοποιείται στην υγρή φάση, όπου το αντιδρών (A) μετατρέπεται σε προϊόν (P) (σύμφωνα με την αντίδραση $A \rightarrow P$) και το προϊόν είναι πολύ πιο ισχυρά προσροφημένο απ' ότι το αντιδρών, ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι [219]:

$$r_{LH} = k_{LH}\theta_A = \frac{k_{LH}K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_S C_S} \quad (5.17)$$

Όπου οι δείκτες S, A αναφέρονται στο αντιδρών και στον διαλύτη, αντίστοιχα,

r_{LH} συμβολίζει τον ρυθμό της αντίδρασης και

k_{LH} είναι η σταθερά του ρυθμού.

Στην περίπτωση μιας *διαμοριακής* επιφανειακής αντίδρασης ($A+B \rightarrow P$) μεταξύ δύο ανεξάρτητων προσροφημένων ειδών η *Εξίσωση 5.18* γίνεται ως εξής [219]:

$$r_{LH} = k_{LH}\theta_A \theta_B = \frac{k_{LH}K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_S C_S)(1 + K_B C_B + K_S C_S)} \quad (5.18)$$

Όπου C_S είναι η συγκέντρωση του διαλύτη

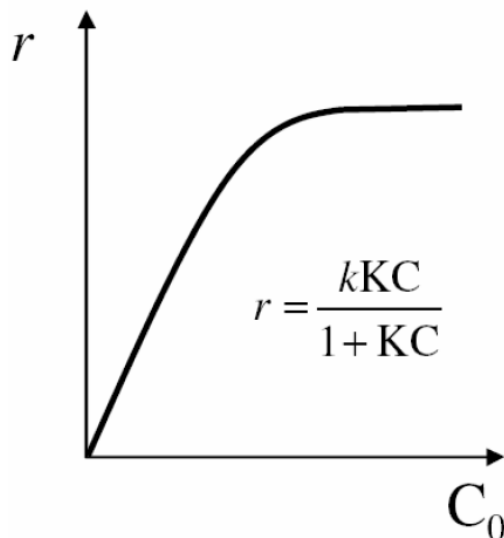
Όταν η συγκέντρωση ενός από τα επιφανειακά είδη, είναι σταθερή, τότε η *Εξίσωση 5.17* εξισώνεται με την *Εξίσωση 5.18*.

Στην περίπτωση όπου $C_S \gg C_A$ και C_S σταθερή, το μέρος της επιφάνειας του ημιαγωγού που είναι καλυμμένο από το διαλύτη ουσιαστικά δεν μεταβάλλεται και η *Εξίσωση 5.18* γίνεται [219]:

$$r_{LH} = \frac{k_{LH}K' C_A}{(1 + K' C_A)} \quad (5.19)$$

Όπου $K' = \frac{K_A}{(1 + K_S C_S)}$.

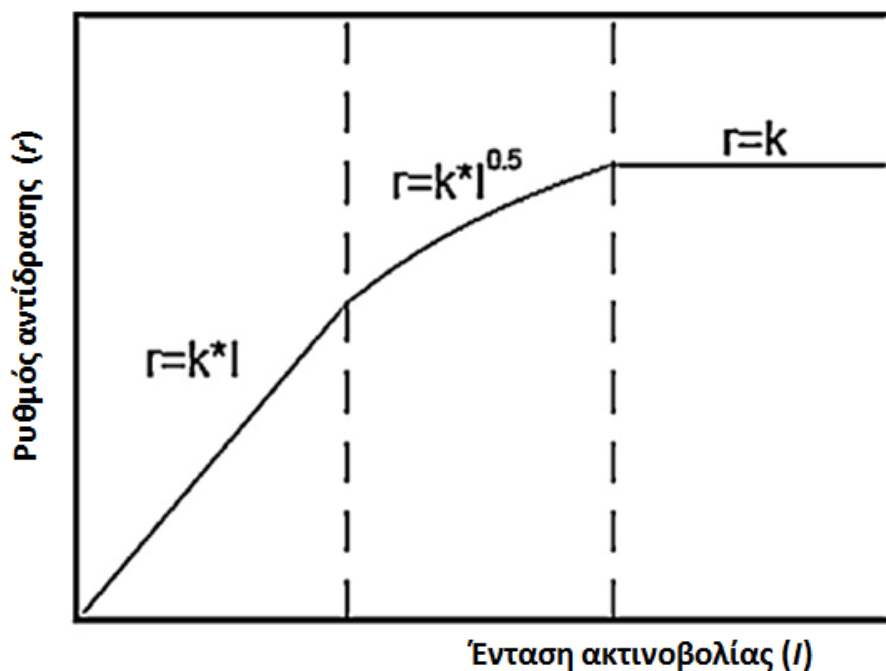
Για αραιά διαλύματα όπου ισχύει $K_A C_A \ll 1$ η μονομοριακή αντίδραση $A \rightarrow P$ είναι πρώτης τάξεως, ενώ για μεγάλες συγκεντρώσεις αντιδραστήριου όπου $K_A C_A \gg 1$ η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης και ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται μέγιστος [193] (Σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.6: Ποιοτική γραφική παράσταση του ρυθμού της αντίδρασης, συναρτήσει της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood (LH) [220].

5.3.3 Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας-πλήθος φωτονίων

Όσο αναφορά την ένταση της ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O , έχει βρεθεί ότι για τιμές έντασης $0-25 \text{ mW/cm}^2$, ο ρυθμός της αντίδρασης I , αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της έντασης της έντασης ακτινοβολίας. Αυτό συμβαίνει διότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους κλίνουν προς τη στοιβάδα φορτίου (Παράγραφος 4.2.3), με αποτέλεσμα τα φωτοπαραγόμενα φορτία να καταναλώνονται για τη διεξαγωγή των χημικών αντιδράσεων, περιορίζοντας την επανασύνδεσή τους και κατά συνέπεια ο ρυθμός της αντίδρασης να αυξάνεται (αντίδραση 1^{ης} τάξεως). Για τιμές μεγαλύτερες μιας κρίσιμης περιοχής, ο ρυθμός είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της έντασης (\sqrt{I} ($\sim 25-30$) mW/cm^2). Αυτό συμβαίνει διότι η έκταση της κλίσης των ζωνών μειώνεται, οπότε οι επιφανειακές αντιδράσεις ανταγωνίζονται τις αντιδράσεις επανασύνδεσης οπών- ηλεκτρονίων [182,224], όπου ο ρυθμός της αντίδρασης είναι συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της έντασης. Σε τιμές υψηλότερες η απόδοση πλέον είναι ανεξάρτητη της έντασης ακτινοβολίας (Σχήμα 5.7) [223], ή μπορεί και να μειώνεται λόγω του ότι ο φωτοκαταλύτης δεν μπορεί να απορροφήσει εξ ολοκλήρου όλη τη διαθέσιμη ακτινοβολία [182].



Σχήμα 5.7: Ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας [223].

Η εξάρτηση του ρυθμού μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας (διάσπαση H_2O) από την ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από τη *Εξίσωση (5.20)* [224]:

$$r \propto I^a \quad \text{με } 0 \leq a \leq 1 \quad (5.20)$$

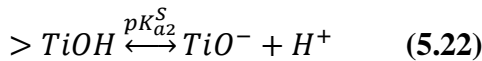
Σε κάθε φωτοκαταλυτικό σύστημα η βέλτιστη ένταση φωτός για την οποία επιτυγχάνεται ο μέγιστος καταλυτικός ρυθμός, από την *Εξίσωση (5.7)* είναι για $a = 1$.

5.3.4 pH διαλύματος

Ένας άλλος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τη ταχύτητα των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, εφόσον αυτές λαμβάνουν χώρα σε υδατικά αιωρήματα είναι το pH του διαλύματος. Στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O , μπορεί να καταστεί σημαντικός παράγοντας μιας και αυτό: (1) μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας (*Παράγραφος 4.2.5*) (2) την ισορροπία προσρόφησης (3) την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού [181].

Όσο αναφορά το TiO_2 [181] αλλά και παρόμοιων οξειδίων μετάλλου [225-227], λόγω του αμφοτερικού τους χαρακτήρα, το pH των αιωρημάτων, παίζει καθοριστικό ρόλο στην έκβαση της αντίδρασης, επηρεάζοντας, τις ιδιότητες επιφανειακής φόρτισης του φωτοκαταλύτη [227].

Σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, οι υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του TiO_2 υφίστανται τις ακόλουθες ισορροπίες οξέος-βάσης [227]:



Όπου $> TiOH$ αντιπροσωπεύει την επιφανειακή ομάδα,

pK_{a1}^S συμβολίζει τον αρνητικό λογάριθμο της σταθεράς οξύτητας της πρώτης διάστασης

pK_{a2}^S είναι ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας της δεύτερης διάστασης.

Το pH στο οποίο το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι μηδέν (point of Zero Charge, ισοηλεκτρικό σημείο, pH_{zpc}) υπολογίζεται από το ημίθροισμα των δυο επιφανειακών pK_a [227]:

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2}(pK_{a1}^S + pK_{a2}^S) \quad (5.23)$$

Για το TiO_2 οι επιφανειακές σταθερές οξύτητας είναι $pK_{a1}^S = 4.5$ και $pK_{a2}^S = 8$, οι οποίες δίνουν ένα $pH_{zpc} = 6.25$ [228]. Αυτό σημαίνει ότι :

✓ $pH_{zpc} < pH$ επικρατούν οι θετικά φορτισμένες ομάδες ($TiOH_2^+$) και το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι θετικό,

✓ $pH_{zpc} > pH$ επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες (TiO^-) και το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι αρνητικό.

Εκτός από τις επιφανειακές ιδιότητες το pH επηρεάζει και τη διάσταση των «θυσιαζόμενων» ενώσεων, συμβάλλοντας στον σχηματισμό ριζών OH^\cdot . Αυτές μπορούν να συμβάλλουν στην αύξηση του ρυθμού διάσπασης, εφόσον, μπορούν να σχηματιστούν από την παγίδευση των φωτοπαραγόμενων οπών (Αντίδραση 5.6). Ομοίως, η μείωση σε χαμηλές τιμές pH μπορεί να εξηγηθεί από την έλλειψη των ιόντων OH^- , άρα το πλήθος των οπών να αυξάνεται, ευνοώντας την επανασύνδεση οπής- ηλεκτρονίου [181].

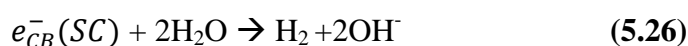
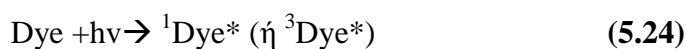
5.4 Μέθοδοι τροποποίησης φωτοκαταλυτικής ενεργότητας ημιαγωγών

5.4.1 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές

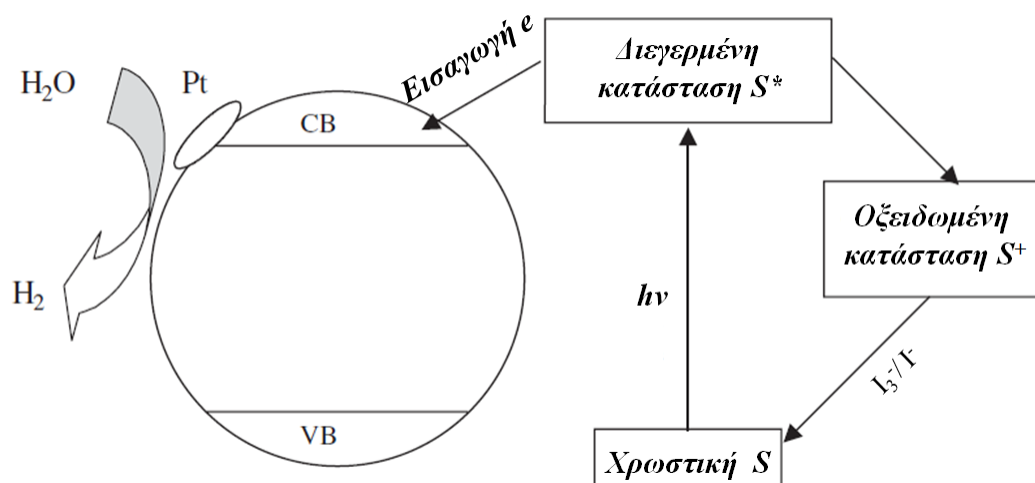
Η ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών με χρωστικές αποτελεί τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο για την απόκριση αυτών στο ορατό μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτές διασπώνται, κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας σε υδατικά αιωρήματα, μέσω της διαδικασίας της φωτοευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης. Αυτή περιλαμβάνει την αρχική διέγερση του

ευαισθητοποιητή σε τριπλή ή απλή διεγερμένη κατάσταση (Dye*) και τη μεταφορά του φορτίου στην ζώνη αγωγιμότητας του σωματιδίου του ημιαγωγού [229]. Στη συνέχεια, αυτή μετατρέπεται σε κατιονική ρίζα και τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια εκκινούν αναγωγικές αντιδράσεις.

Ο συνολικός μηχανισμός διέγερσης φαίνεται στο Σχήμα 5.8 και μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες εξισώσεις [230]:



Πολλές φορές για να επιστρέψει η χρωστική από την οξειδωμένη κατάσταση στην αρχική προστίθεται στο διάλυμα ζεύγος θυσιαζόμενων ενώσεων (π.χ. I_3^-/I^-) [230].



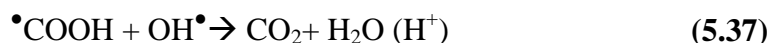
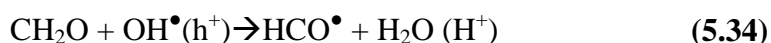
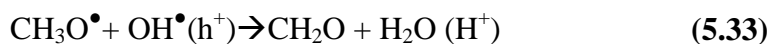
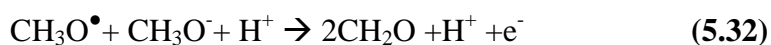
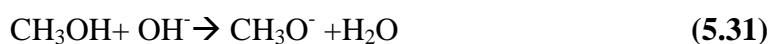
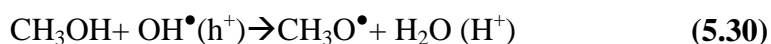
Σχήμα 5.7: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 χρησιμοποιώντας TiO_2/Pt και Χρωστική S [230].

5.4.2 Προσθήκη «θυσιαζόμενων ενώσεων» (Scavengers)

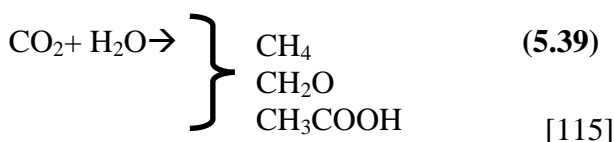
Η χρήση «θυσιαζόμενων ενώσεων» (*sacrificial agents or hole scavengers*), αποτελεί μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Σε γενικές γραμμές η ύπαρξη των υδροξυλομάδων παίζουν καθοριστικό ρόλο στη θετική έκβαση της αντίδρασης. Έρευνες έχουν δείξει ότι η αύξηση των ομάδων υδροξυλίου στην θυσιαζόμενη ένωση μπορεί να αυξήσει σημαντικά τον ρυθμό παραγωγής σε καταλύτη TiO_2/Pt [231]. Αυτό οφείλεται στον διττό ρόλο των OH, οι οποίες: α) βοηθούν στην χημιορρόφηση των ενεργών ενδιάμεσων, επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη β) δρουν ως αποτελεσματικοί αποσβέστες h^+ , μειώνοντας την επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων. Στη συνέχεια, οι φωτοπαραγόμενες οπές προκαλούν τη μη αναστρέψιμη οξείδωση των αντιδραστηρίων αυτών, αντί

του νερού και έτσι τα ηλεκτρόνια παραμένουν ελεύθερα να μεταναστεύσουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου προκαλούν την αναγωγή του νερού. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως αποσβέστες οπών διάφορα αντιδραστήρια, όπως οργανικά υποστρώματα, EDTA, μεθανόλη, αιθανόλη, CN⁻, λακτικό οξύ και φορμαλδεΰδη [230]. Ο Nada και οι συνεργάτες του [232] μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών δοτών ηλεκτρονίων, στο ρυθμό παραγωγής H₂, και βρήκαν ότι οι θυσιαζόμενες ενώσεις παρουσίασαν τη σειρά δραστηριότητας EDTA>μεθανόλη>αιθανόλη>λακτικό οξύ.

Η μεθανόλη ως θυσιαζόμενη ένωση μελετήθηκε αρχικά από τους Kawai και Sakata το 1980 [233], οι οποίοι πρότειναν ως πιθανή πορεία οξείδωσης, αυτής μέσω του σχηματισμού φορμαλδεΰδης, το οποίο οξειδώνεται σε μυρμηκικό οξύ, καταλήγοντας σε CO₂ και H₂. Σε μελέτες διάσπασης H₂O, χρησιμοποιώντας καταλύτη TiO₂/Μέταλλο, βρέθηκε ότι το καθοριστικό βήμα της οξείδωσης της μεθανόλης συμβαίνει στην επιφάνεια του ημιαγωγού από τις φωτοδημιουργούμενες h⁺, απελευθερώνοντας H⁺, σχηματίζοντας HCO₂⁻ και τελικά HCOOH [200,230,234]. Επιπλέον προτάθηκε ότι τα βήματα της οξείδωσης φαίνεται να εμπλέκονται με την δράση των •OH [236]. Σε τελικό στάδιο η παραγωγή H₂ συμβαίνει στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου. Ο ρυθμός παραγωγής αυτού, φαίνεται να είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του μίγματος H₂O/μεθανόλης, ωστόσο, ακόμη και σε μικρές ποσότητες το καθοριστικό στάδιο είναι ο σχηματισμός HCOOH [235]. Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στις κάτωθι εξισώσεις [236]:

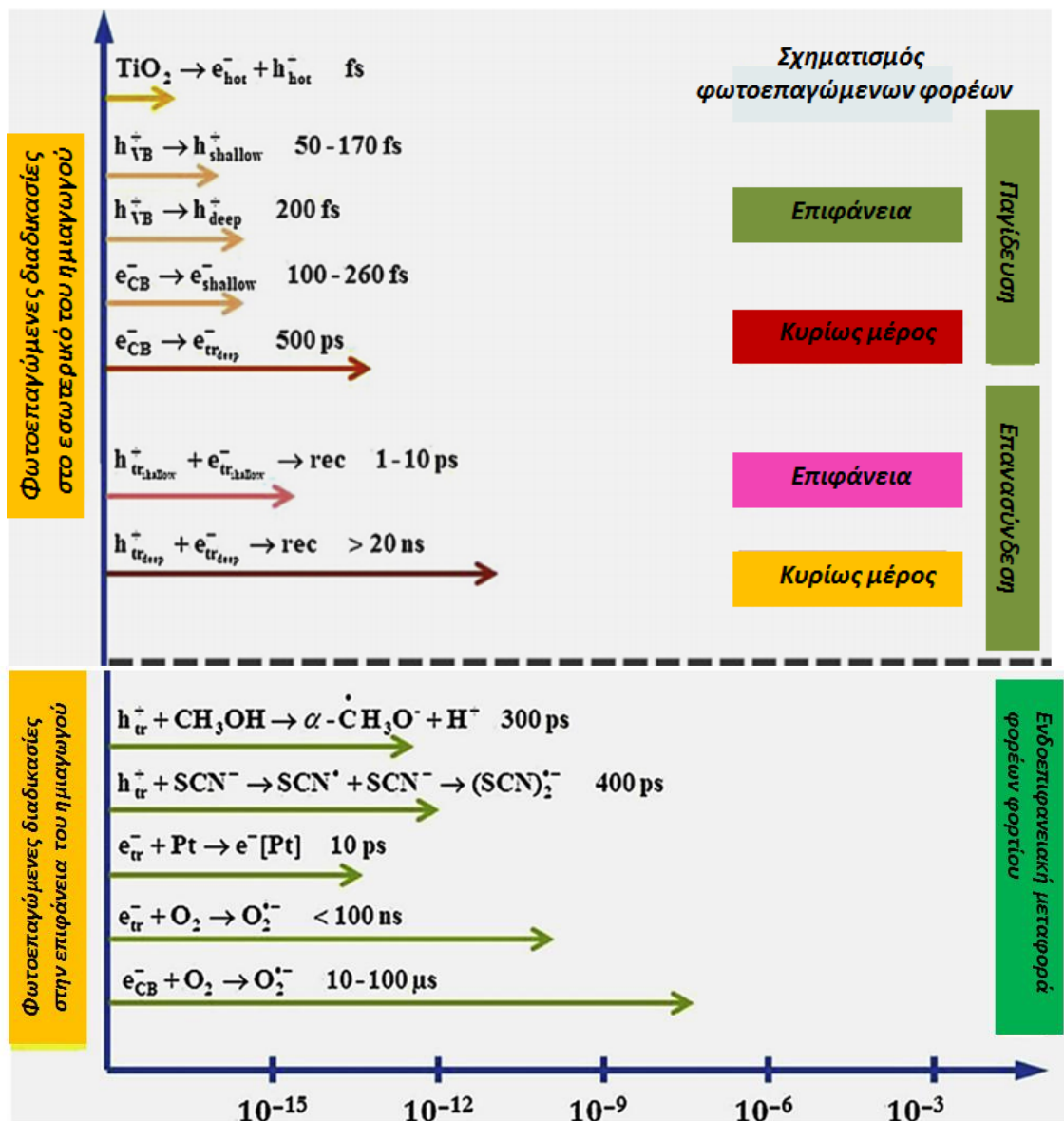


Στη συνέχεια, μπορεί να παραχθεί CH₄ ως αποτέλεσμα αντίδρασης του CO₂ με το H₂O [237]:



[115]

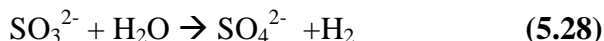
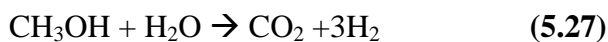
Το χρονικό διάστημα το οποίο πραγματοποιούνται οι παραπάνω αντιδράσεις απεικονίζονται στο Σχήμα 5.8 και είναι της τάξεως των fs. Οι κυριότερες διεργασίες που συμβαίνουν είναι διεπιφανειακή μεταφορά, επανασύνδεση και παγίδευση φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου [236].



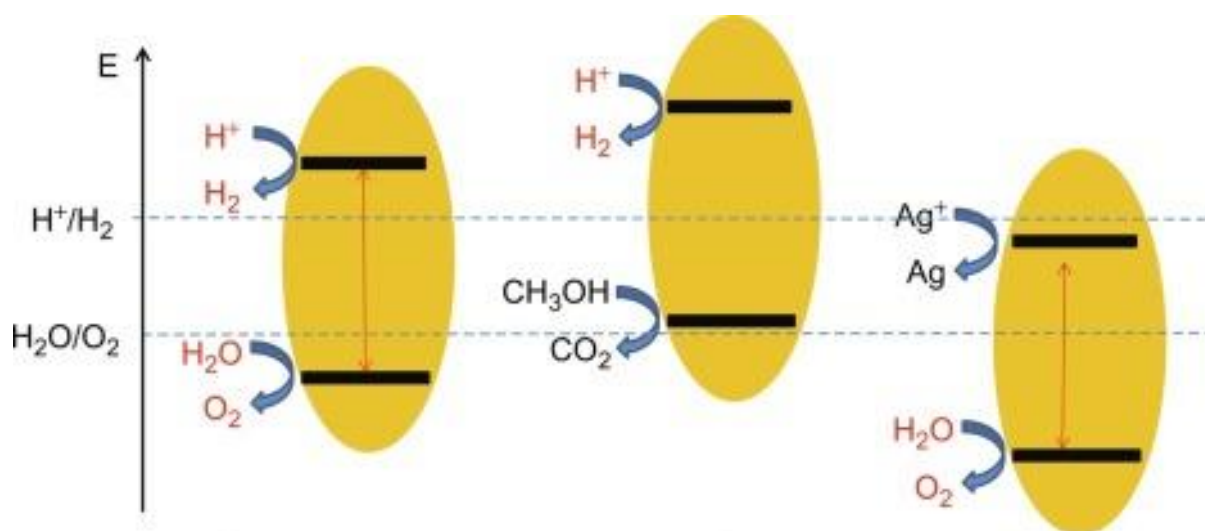
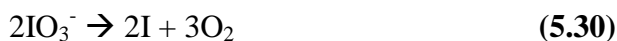
Σχήμα 5.8: Χρονικό διάστημα κατά το οποίο δημιουργούνται τα ενεργά ενδιάμεσα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε σύστημα TiO_2/Pt και αποσβέστη σπών μεθανόλη [236].

Αντίθετα, παρουσία δεκτών ηλεκτρονίου, όπως για παράδειγμα Ag^+ , $S_2O_8^{2-}$, IO_3^- πραγματοποιείται δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της αντίδρασης απελευθέρωσης O_2 , αφού οι οπές παραμένουν ελεύθερες ώστε να προκαλέσουν την οξείδωση του H_2O (Σχήμα 5.9). Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις που χρησιμοποιούν θυσιαζόμενα αντιδραστήρια ονομάζονται «ημι-αντιδράσεις» (half reactions) και μερικές από αυτές μπορεί να είναι [238]:

Οξείδωση H₂O (Παραγωγή H₂)



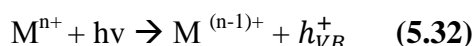
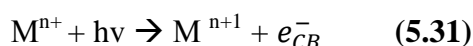
Αναγωγή H₂O (Παραγωγή O₂)



Σχήμα 5.9: Απεικόνιση φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ και O₂ με τη μορφή «ημιαντιδράσεων», χρησιμοποιώντας θυσιαζόμενα αντιδραστήρια (CH₃OH και Ag) [238].

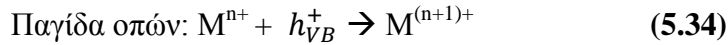
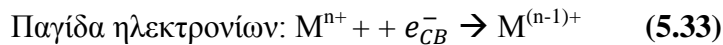
5.4.3 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης (Doping)

Πρόκειται για τις πιο ενδιαφέρουσες λύσεις στο πρόβλημα απόκρισης των ημιαγωγών στο ορατό μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα κατιόντα ενίσχυσης, μπορεί να έχουν σθένος μεγαλύτερο ή μικρότερο από το σθένος του Ti(IV) και να εισάγουν έτσι μέσα στο ενεργειακό χάσμα στάθμες δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους [230]. Οι καινούργιες στάθμες δότη και δέκτη δεν αποτελούν φορείς φορτίου γιατί ενσωματώνονται μέσα στο πλέγμα του ημιαγωγού. Η ενσωμάτωση στο ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών, γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [230]:



Όπου M, και Mⁿ⁺, αντιπροσωπεύουν το μέταλλο και το μεταλλικό ιόν ενίσχυσης.

Στη συνέχεια, τα ιόντα μπορούν να αυξήσουν τη καταλυτική απόδοση είτε δρώντας ως παγίδες ηλεκτρονίων ή οπών σύμφωνα με τις Αντιδράσεις 5.33 και 5.34 [230]:

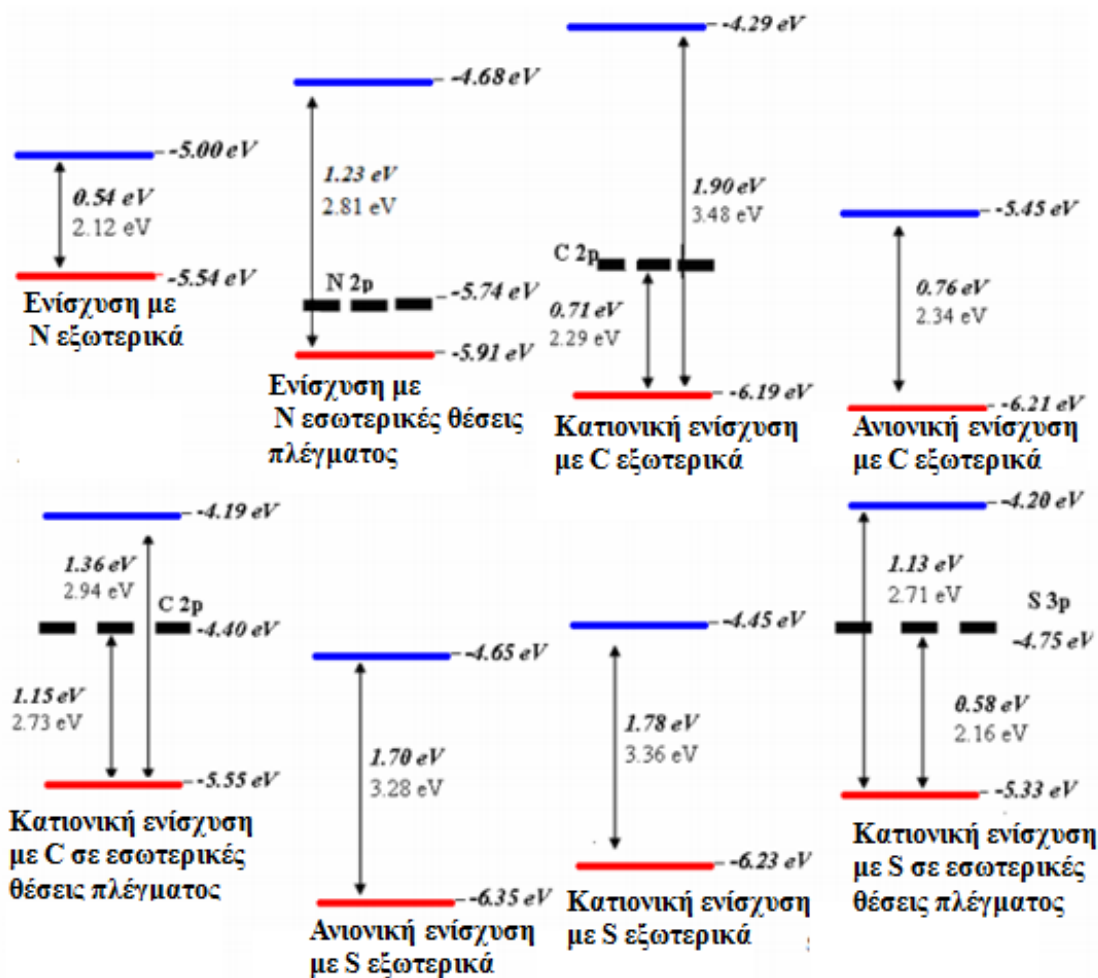


Το ενεργειακό επίπεδο των $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ πρέπει να είναι λιγότερο αρνητικό από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ενώ αυτό των $M^{n+}/M^{(n+1)+}$, λιγότερο θετικό από τη ζώνη σθένους [230].

Η ενίσχυση του TiO_2 μπορεί [193]:

- 1) να συνεισφέρει στην επίδραση της θερμοκρασίας μετάβασης από ανατάση σε ρουτίλιο,
- 2) να προσφέρει προστασία έναντι της φωτοδιάβρωσης,
- 3) να αλλάξει το πάχος της στιβάδας φορτίου και το μήκος διάχυσης των οπών,
- 4) να μεταβάλλει το ενεργειακό χάσμα, μετατοπίζοντας το δυναμικό οριζόντιας ζώνης,
- 5) να εισάγει ή να τροποποιήσει τις επιφανειακές καταστάσεις του ημιαγωγού.

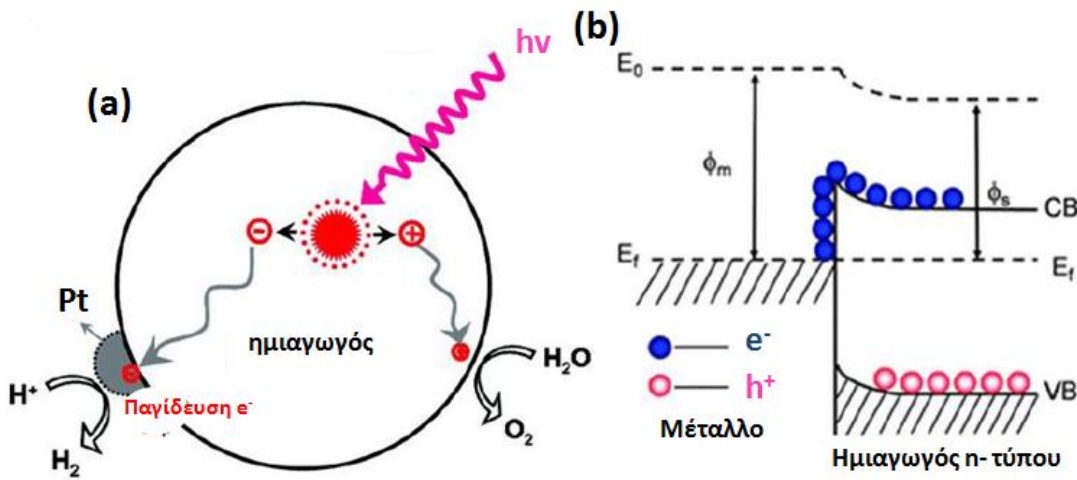
Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφοροι μέθοδοι παρασκευής ενισχυμένων ημιαγωγών με ιδιαίτερο ενδιαφέρον αυτό του TiO_2 . Για να μπορέσει ένα ιόν να εισχωρήσει στο πλέγμα του TiO_2 και να αντικαταστήσει αποτελεσματικά το ιόν του τιτανίου σε θέσεις πλέγματος, πρέπει η ιονική ακτίνα του στοιχείου να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στην ιονική ακτίνα του Ti^{IV} (0.68 Å). Για παράδειγμα, η ακτίνα του Nb^{V} (0.7 Å) είναι πολύ κοντά στην ακτίνα του ιόντος Ti^{IV} , αντικαθιστώντας ισόμορφα το πλέγμα του TiO_2 (substitutionally) [230]. Από την άλλη πλευρά, το Be^{2+} εξαιτίας της μικρής του ακτίνας (0.31 Å) καταλαμβάνει εσωτερικές θέσεις πλέγματος (interstitial), ενώ τα ιόντα Al^{3+} (0.5 Å) φαίνεται να εισάγονται στο πλέγμα του TiO_2 και με τους δυο τρόπους (substitutionally και interstitial) [230]. Ακόμη τα ιόντα C, S, και N ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής μπορούν να αντικατασταθούν ισόμορφα με ιόντα Ti^{IV} ή να καταλάβουν εσωτερικές θέσεις πλέγματος μειώνοντας τον ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (Σχήμα 5.10) [239].



Σχήμα 5.10: Θεωρητικός υπολογισμός ενεργειακών διαγραμμμάτων TiO_2 , ενισχυμένα με S, C, N [239].

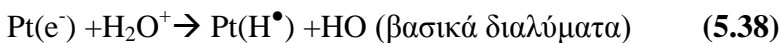
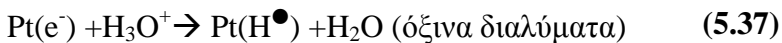
5.4.4 Δημιουργία Διεπαφής Μετάλλου-Ημιαγωγού

Μια πλέον αποτελεσματική μέθοδος βελτίωσης της καταλυτικής δραστηριότητας των ημιαγωγών αποτελεί η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνειά τους. Στη βιβλιογραφία έχουν εξεταστεί πλήθος μετάλλων, τα οποία διαδραματίζουν ρόλο συγκαταλύτη, για την αποτελεσματική διάσπαση του H_2O μεταξύ των οποίων εμπεριέχονται Pt, Pd, Au, Ni, Cu, Ag [230]. Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, ευνοεί τον σχηματισμό φράγματος Schottky, λόγω της διαφορετικής ενέργειας Fermi μεταξύ του ημιαγωγού και του ευγενούς μετάλλου (Παράγραφος 4.2.4). Κατά συνέπεια, προκαλείται ροή ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στο μέταλλο [230] (Σχήμα 5.11). Επιπλέον, είναι δυνατόν το ευγενές μέταλλο να συμβάλλει στον μηχανισμό αφυδρογόνωσης/αποκαρβοξυλίωσης της θυσιαζόμενης ένωσης, προωθώντας την φωτοκαταλυτική αντίδραση [240].

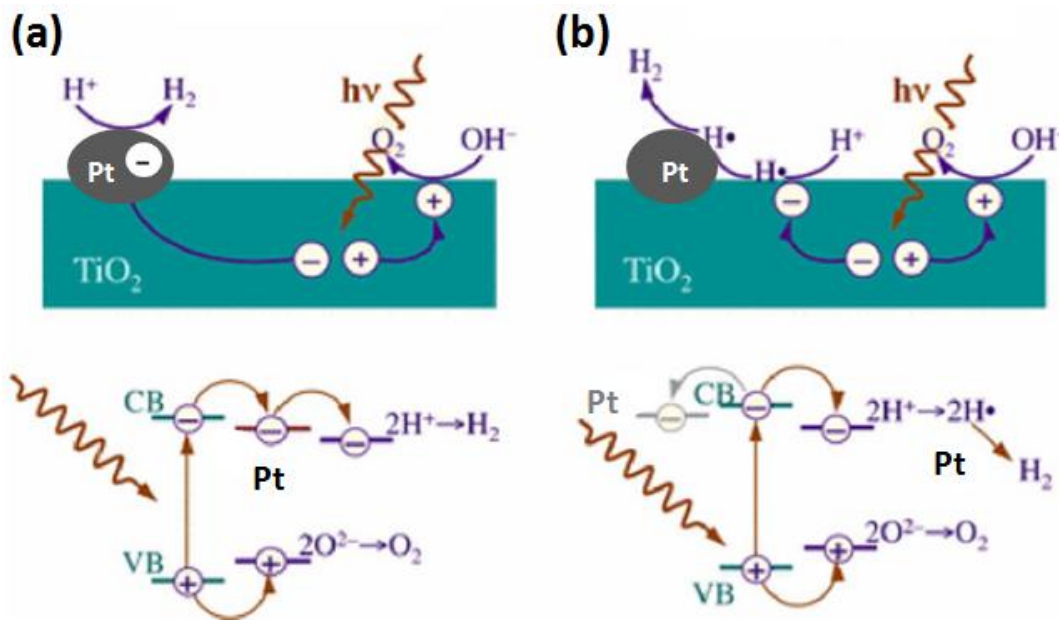
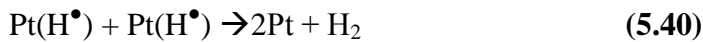
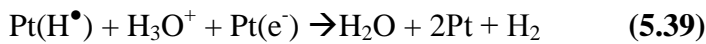


Σχήμα 5.11: (a) Διαδικασία ανταλλαγής φορτίου μεταξύ ημιαγωγού και μετάλλου (Pt) (b) σχηματική αναπαράσταση φράγματος Schottky [230].

Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 5.12, ο λευκόχρυσος “παίζει” το ρόλο ενός συγκαταλύτη, ο οποίος επιτρέπει την άντληση των ηλεκτρονίων, ώστε να πραγματοποιηθούν οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων [241]. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το νερό όταν προσροφάται σε ανηγμένες επιφάνειες TiO_2 , δημιουργούνται υδροξύλια βασικού ή όξινου χαρακτήρα (Παράγραφος 5.2). Τα πρώτα παγιδεύουν τις οπές της ζώνης σθένους, ενώ οι όξινες ομάδες υδροξυλίου, λόγω χαλαρού δεσμού υδρογόνου στο μόριό τους, σημαίνουν ουσιαστικά επιφανειακά πρωτόνια, τα οποία βρίσκονται στη διεπιφάνεια Pt/TiO_2 , λόγω των ανηγμένων ιόντων Ti^{3+} [241]. Τα **πρωτόνια αυτά μαζί με τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια** μπορεί να μετατίθενται από το οξείδιο στο μέταλλο, ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας παγιδεύονται τελικά ως $\text{Pt}(\text{H}^\bullet)$ [241]. Όλα αυτά περιγράφονται στις κάτωθι εξισώσεις [183, 241]:



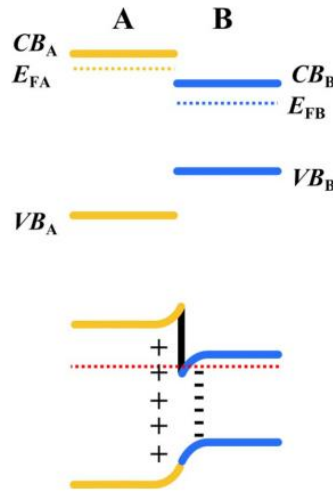
Στη συνέχεια, τα προσροφημένα άτομα H^+ δίνουν H_2 , το οποίο εκροφάται από τις θέσεις του Pt. Μπορεί να προκληθεί: 1) φυσική εκρόφηση, όπου τα H^+ αντιδρούν με τα προσροφημένα άτομα H, δημιουργώντας μόρια H_2 , 2) χημική εκρόφηση κατά την οποία δύο προσροφημένα άτομα H συγκρούονται στην επιφάνεια του μετάλλου δημιουργώντας μόρια H_2 [241]:



Σχήμα 5.11: Προτεινόμενος μηχανισμός, ο οποίος εξηγεί τον ρόλο του συγκαταλύτη (Pt) στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂. **(a)** Το μέταλλο δρα ως παγίδα e⁻, όπου τα διαχωρίζει από τα H⁺ που έχουν οξειδωθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, και ανάγουν τα H⁺ προς H₂ στην επιφάνεια του μετάλλου. **(b)** Η αναγωγή των H⁺ συμβαίνει στην επιφάνεια του ημιαγωγού, παράγοντας H[•], ωστόσο το τελικό H₂ σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου [241].

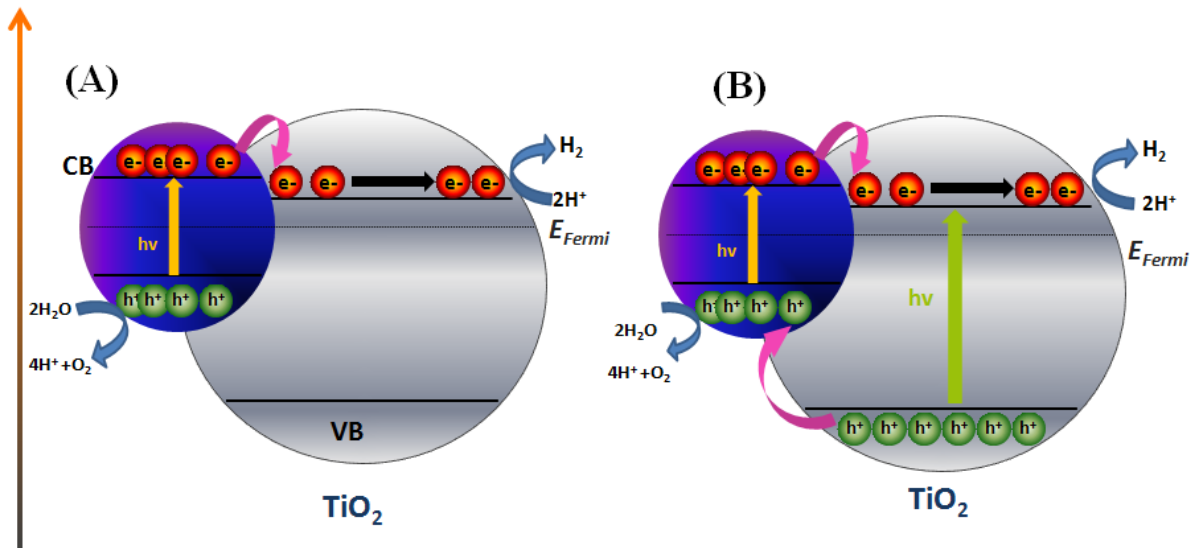
5.4.5 Συζευγμένοι ημιαγωγοί

Οι δημιουργία ετεροδομών αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο τροποποίησης των ημιαγωγών καθώς μπορεί να βελτιωθεί ο διαχωρισμός, ο χρόνος ζωής, αλλά και η διεπιφανειακή μεταφορά των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου. Κατά τη διάρκεια της σύζευξης, ένας ή και οι δύο ημιαγωγοί διεγείρονται (Σχήμα 5.13) και ο διαχωρισμός φορτίου επιτυγχάνεται μέσω του διαφορετικού ενεργειακού επιπέδου των ζωνών μεταξύ των δυο ημιαγωγών. Τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον ημιαγωγό του μεγαλύτερου επιπέδου Fermi σε αυτόν με τον μικρότερο. Περιοχές συσσώρευσης φορτίου εμφανίζονται και στους 2 ημιαγωγούς, ενώ κατά τη σύζευξη το επίπεδο Fermi είναι το ίδιο [241].



Σχήμα 5.12: Ενεργειακό διάγραμμα ετεροδομών **n-n** τύπου πριν την επαφή (επάνω μέρος) και σε ισορροπία (κάτω μέρος) μετά από επαφή [241].

Επιπλέον οισυζευγμένες ετεροδομές αποτελούν μια αποτελεσματική λύση στο πρόβλημα απορρόφησης των φωτοκαταλυτών στο ορατό μέρος της ορατής ακτινοβολίας. Στη περίπτωση που ένας από τους ημιαγωγούς δρα ως ευαισθητοποιητής, κατά την ακτινοβολήσή του με ορατή ακτινοβολία τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στην ζώνη αγωγιμότητας του ανενεργού φωτοκαταλύτη (TiO_2), όπου και πραγματοποιείται η παραγωγή H_2 . Στη περίπτωση διέγερσης του διπλού συστήματος με ακτινοβολία UV/ορατή, ο ημιαγωγός που δρα ως ευαισθητοποιητής διεγείρεται και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Αντίστοιχα οι οπές του TiO_2 μεταφέρονται στη ζώνη σθένους του ευαισθητοποιητή, δημιουργώντας συσσώρευση αυτών [230] (Σχήμα 5.13).



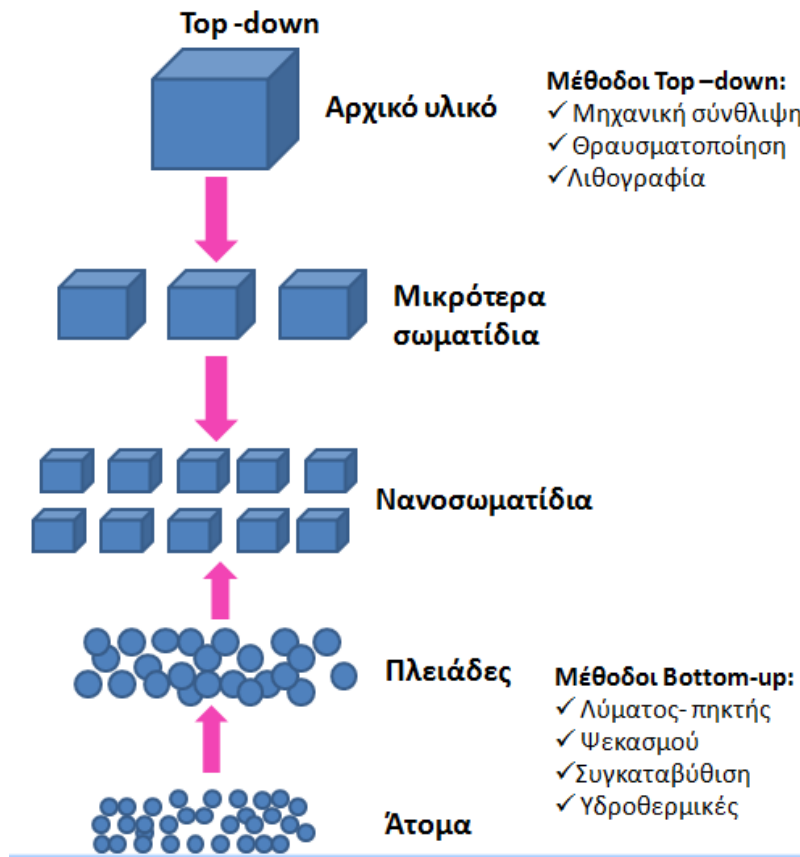
Σχήμα 5.13: Σχηματική αναπαράσταση συζευγμένων ημιαγωγών όπου λαμβάνει χώρα (A) η ροή των ηλεκτρονίων από τον φωτοενεργοποιημένο ημιαγωγό στο μη ενεργοποιημένο TiO_2 (B) η ροή ηλεκτρονίων στο TiO_2 και οπών στον φωτοενεργοποιημένο ημιαγωγό [230].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι μέθοδοι παραγωγής νανοςωματιδίων, διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: α) την «από πάνω προς τα κάτω προσέγγιση» (top- down approach), β) την «προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω» (bottom- up approach) [242].



Σχήμα 6.1: Απεικόνιση μεθόδων bottom up/ top down [242].

6.1 «Προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω» (top- down approach)

Η προσέγγιση ‘top- down’ ανταποκρίνεται σε παρασκευή νανοςωματιδίων που ελέγχεται από εξωτερικές πειραματικές παραμέτρους, ξεκινώντας από μεγαλύτερες διαστάσεις, όπου με διάφορες μεθόδους, επιτυγχάνεται το επιθυμητό μέγεθος του νανοςωματιδίου. Αυτή διακρίνεται σε δυο υποκατηγορίες: α) τη ξηρά και β) υγρή λείανση (dry and wet grinding), όπου μέσω της εκλέπτυνσης κόκκων αυξάνεται η ειδική τους επιφάνεια, ως αποτέλεσμα δονήσεων συμπίεσης ή τριβής, (ball milling, shearing milling, hammer milling), όπου και λαμβάνονται νανοςωματίδια της τάξης των μm. Εκτός από τα παραπάνω, στην προσέγγιση ‘top- down’ περιλαμβάνονται η άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση και η μέθοδος μηχανικής κραματοποίησης ενώ ημιαγώγιμα νανοςωματίδια λαμβάνονται κυρίως μέσω νανολιθογραφίας [242].

6.2 «Προσέγγιση από κάτω προς τα επάνω» (bottom-up approach)

Η προσέγγιση ‘bottom- up’ ξεκινάει από άτομα ή μόρια, τα οποία διαμορφώνουν πιο περίπλοκες νανοδομές, μέσω εξελιγμένων μεθόδων. Αυτές ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους διακρίνονται στις τεχνικές παρασκευής σε υγρή ή αέρια φάση [242].

6.2.1 Τεχνικές παρασκευής σε υγρή φάση

6.2.1.1 Μέθοδος λύματος- πηκτής (sol-gel)

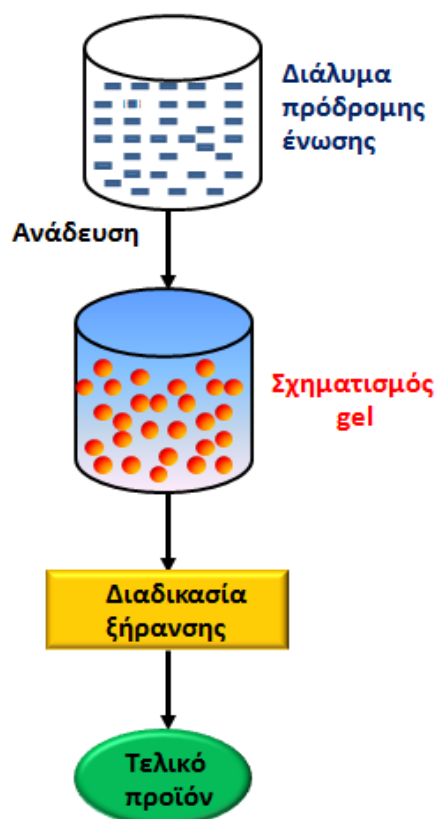
Η μέθοδος λύματος- πηκτής (sol-gel) είναι ευρέως διαδεδομένη για τη παραγωγή κολλοειδών νανοσωματιδίων (1-100 nm) σε υγρή φάση, ενώ μέσω αυτής παρασκευάζονται [243]:

- ✓ Μεταλλικά οξείδια με ομοιόμορφα μικρού μεγέθους σωματίδια
- ✓ Ύαλοι για οπτικές ίνες και
- ✓ Λεπτές (μικρού μεγέθους σωματιδίων) σκόνες οξειδίων

Συνοπτικά τα κυριότερα στάδια της διαδικασίας περιλαμβάνουν τα εξής βήματα [243]:

- ✓ Την υδρόλυση και τη συμπύκνωση των προδρόμων ενώσεων και το σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς (sol)
- ✓ Το σχηματισμό πηκτώματος (gel, gelation)
- ✓ Την γήρανση-ωρίμανση (aging) όπου γίνεται ο πολυμερισμός, σκλήρυνση και ο μετασχηματισμός της φάσης
- ✓ Τα η ξήρανση- πυροσυσσωμάτωση

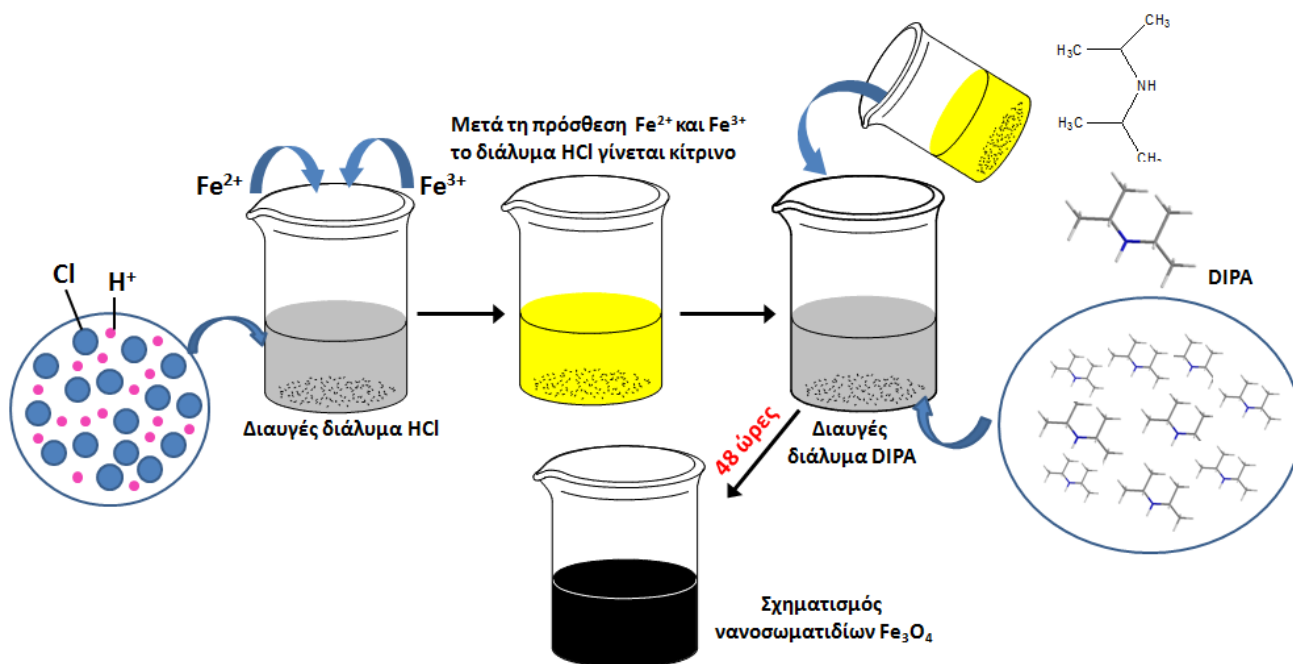
Η συγκεκριμένη μέθοδος, έναντι των άλλων υγρών μεθόδων έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως ότι απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες παραγωγής των προϊόντων, παράγονται νανοσωματίδια με υψηλά επίπεδα καθαρότητας, λόγω του ελέγχου των προσμίξεων, ενώ επιλύει προβλήματα ανομοιογένειας λόγω του ότι η συγκαταβύθιση γίνεται με τη μορφή gel.



Σχήμα 6.2: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας σχηματισμού σωματιδίων μέσω τεχνικής λύματος πηκτής (sol-gel) [243].

6.2.1.2 Συγκαταβύθιση (precipitation)

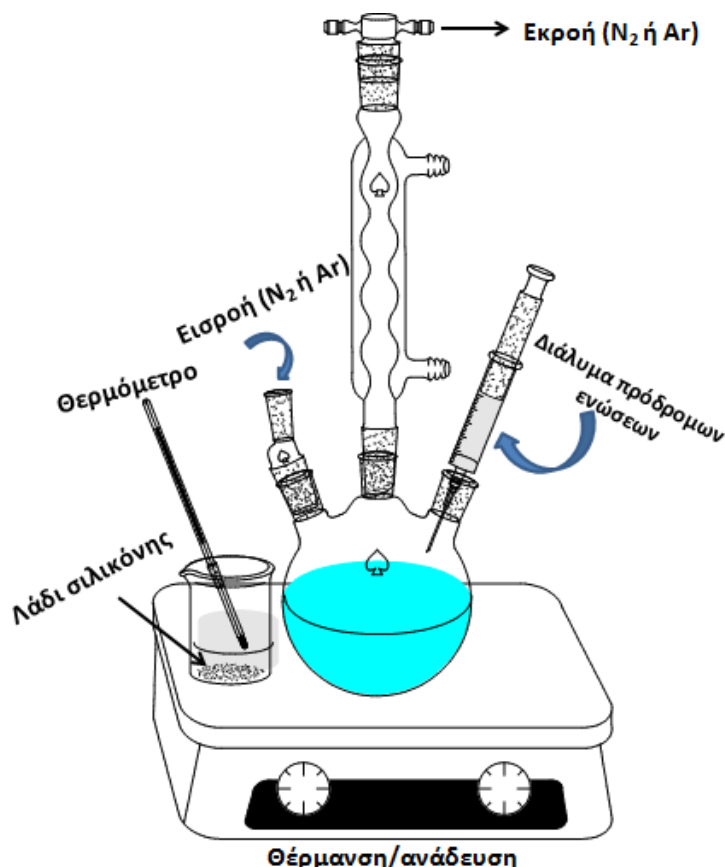
Η μέθοδος αυτή λαμβάνει χώρα σε ήπιες εργαστηριακές συνθήκες, σε θερμοκρασία δωματίου ενώ είναι σχετικά απλή και γρήγορη στην εφαρμογή της. Κυρίως περιλαμβάνει τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων σε κάποιο πολικό διαλύτη, που συνήθως είναι το νερό, παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου [244]. Ως πρόδρομες ενώσεις επιλέγονται ιοντικές ενώσεις, όπως άλατα των μετάλλων, κατά την αναγωγή των μετάλλων σχηματίζονται οι πυρήνες των νανοσωματιδίων, οι οποίοι καταβυθίζονται στο διάλυμα ως ίζημα, το οποίο συλλέγεται με φυγοκέντρηση. Σοβαρά μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελεί η πολυδιασπορά, η μη ενιαία σύσταση, και η έλλειψη κρυσταλλικότητας, ενώ υπάρχει δυσκολία στον έλεγχο μορφολογίας του τελικού προϊόντος, καθόσον μόνο κινητικοί παράγοντες μπορούν να τροποποιηθούν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης [244]. Η διαδικασία σχηματισμού υβριδικών νανοσωματιδίων $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{DIPA}$, μέσω αυτής της μεθόδου απεικονίζεται στο *Σχήμα 6.3*.



Σχήμα 6.3: Σχηματισμός νανοσωματιδίων $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DIPA}$, μέσω διαδικασίας συγκαταβύθισης [244].

6.2.1.3 Θερμική διάσπαση (Thermal decomposition)

Μέσω αυτής της μεθόδου, άλατα, σύμπλοκα μετάλλων και οργανομεταλλικές ενώσεις διασπώνται με τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε οργανικούς διαλύτες που περιέχουν επιφανειοδραστικές ουσίες (λιπαρά οξέα, αμίνες) [245]. Απαιτούνται περισσότερο πολύπλοκες διατάξεις από τη συγκαταβύθιση, που λειτουργούν υποχρεωτικά σε αδρανή ατμόσφαιρα, πράγμα που αυξάνει το κόστος, ενώ λόγω του ότι τα νανοσωματίδια που παράγονται είναι υδρόφοβα απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία της επιφάνειά τους. Ωστόσο, επιτυγχάνεται πολύ καλή μονοδιασπορά στο μέγεθος των νανοσωματιδίων, ομοιογένεια στο σχήμα με αποτέλεσμα οι ιδιότητες να είναι καλύτερες, σε σύγκριση με αυτές των νανοσωματιδίων που παράγονται με μεθόδους συγκαταβύθισης [245]. Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η τελική μορφολογία των παραγόμενων νανοϋλικών είναι οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων και του διαλύτη, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αδυναμία επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων, λόγω των πολλών παραμέτρων που υπεισέρχονται κατά την πορεία σύνθεσης [245].



Σχήμα 6.4: Πειραματική διάταξη μεθόδου παρασκευής νανοσωματιδίων μέσω της μεθόδου θερμικής διάσπασης [245].

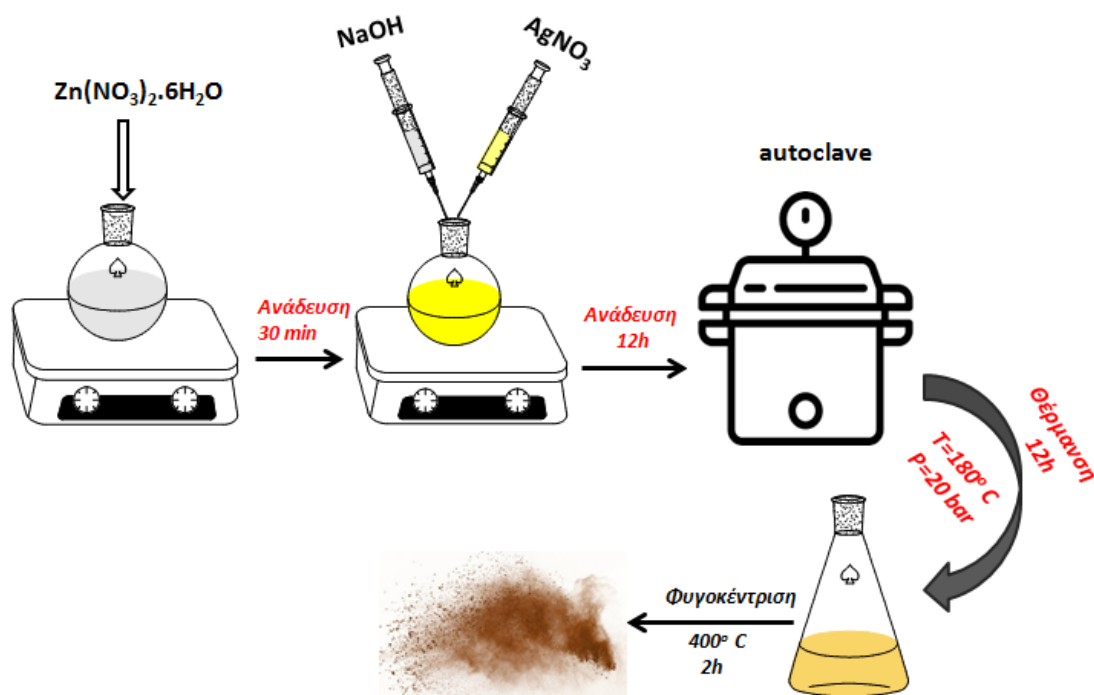
6.2.1.4 Υδροθερμική- Διαλυτοθερμική μέθοδος (hydrothermal- solvothermal)

Η διαλυτοθερμική σύνθεση περιλαμβάνει τις ετερογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν σε κάποιο διαλύτη, ο οποίος βρίσκεται σε κλειστό σύστημα- αυτόκαυστο (autoclave), όπου η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 100°C και η πίεση πάνω από 1 bar [246]. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, η μέθοδος ονομάζεται υδροθερμική, ενώ όταν χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης, διαλυτοθερμική. Λόγω των υψηλών πιέσεων που αναπτύσσονται, ευνοείται ο σχηματισμός πολύπλοκων δομών με επιθυμητή κρυσταλλική δομή [246]. Στην περίπτωση που αντί για νερό χρησιμοποιηθεί κάποιος οργανικός διαλύτης, η μέθοδος αναφέρεται ως σολβοθερμική ή διαλυτοθερμική όπως προαναφέρθηκε, η οποία ανήκει στην κατηγορία των οξειδοαναγωγικών μεθόδων σε διάλυμα υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Συνήθως ο διαλύτης αντιδρά με τις πρόδρομες ενώσεις σχηματίζοντας σύμπλοκα ως ένα ενδιάμεσο στάδιο προς τη σύνθεση του τελικού προϊόντος.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι [246]:

- ✓ οξείδωσης
- ✓ υδρόλυσης
- ✓ θερμόλυσης
- ✓ σχηματισμού συμπλόκου
- ✓ μετάθεσης

Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η καθαρότητα και ομοιογένεια, και ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας των τελικών προϊόντων. Ωστόσο μειονέκτημα αποτελούν το κόστος της διεργασίας, οι υψηλοί χρόνοι των ενδιάμεσων αντιδράσεων για τη παραλαβή του τελικού προϊόντος και οι ιδιαίτερα χαμηλές αποδόσεις.



Σχήμα 6.5: Σύνθεση νανοράβδων Ag/ZnO μέσω της υδροθερμικής μεθόδου [246].

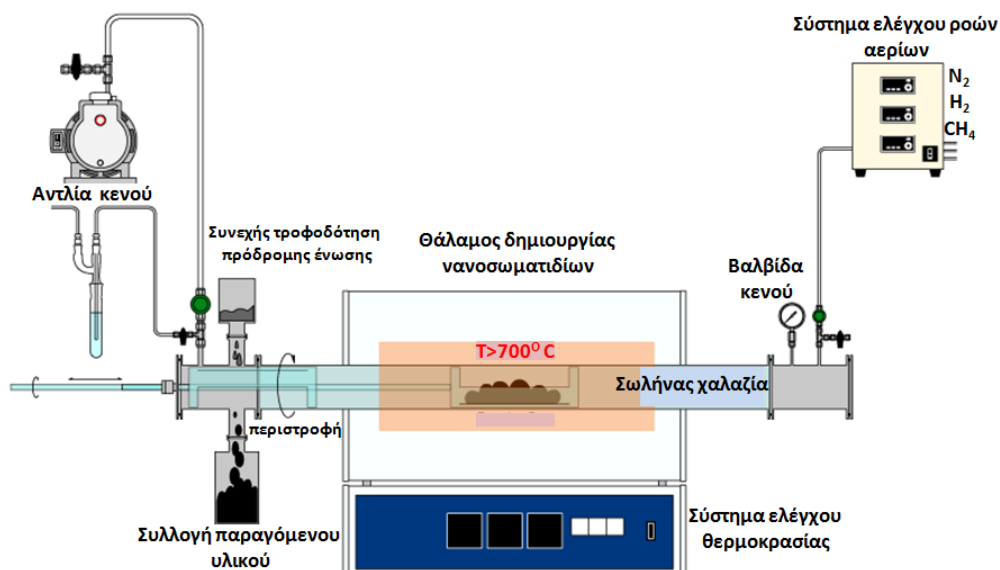
6.2.2 Τεχνικές παρασκευής σε αέρια φάση

6.2.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Σε αυτή τη μέθοδο λαμβάνει χώρα μια σειρά χημικών αντιδράσεων, από πρόδρομες ενώσεις οι οποίες μέσω θέρμανσης καταλήγουν στην αέρια φάση. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε πειραματική διάταξη κενού, η οποία αποτελείται από τα εξής μέρη: 1) Αντιδραστήρας 2) Διάταξη

ανάμιξης πρόδρομων ενώσεων 3) Πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας 4) Σύστημα απαγωγής αερίων. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορεί να παραχθούν ημιαγωγοί, μέταλλα, οξείδια, νιτρίδια και οργανικά υλικά [247].

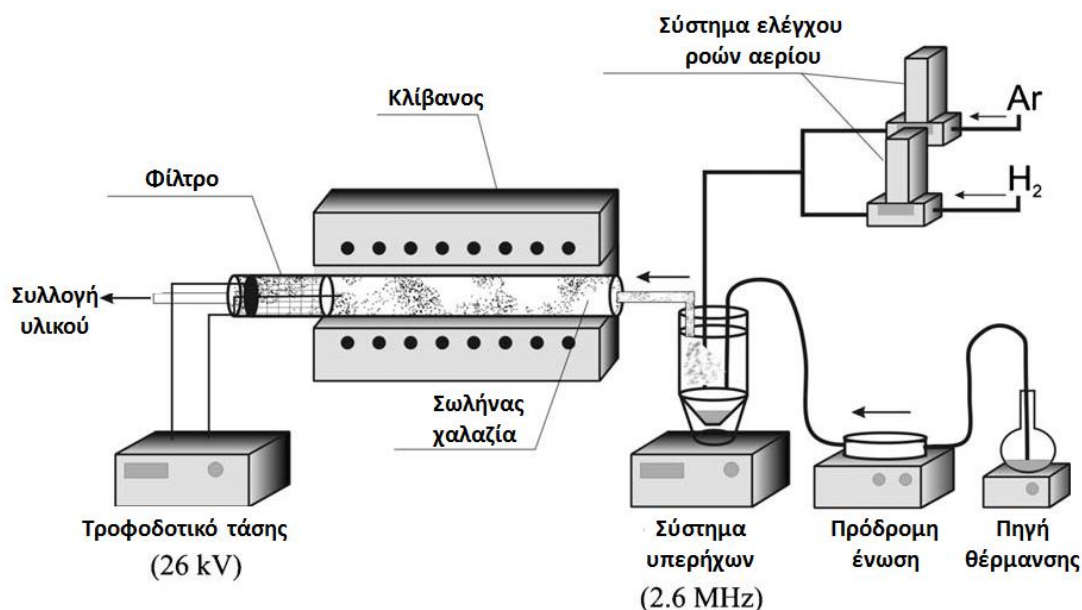
Κύριο πλεονέκτημα είναι η υψηλή απόδοση σε τελικό προϊόν, ωστόσο τα παραπροϊόντα είναι δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται σχολαστική διαδικασία απομάκρυνσή τους [247].



Σχήμα 6.7: Πειραματική Διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD process) [247].

6.2.2.2 Ψεκασμός αερολυμάτων

Τεχνολογίες αερολυμάτων, όπως η πυρόλυση ψεκασμού και λέιζερ, αποτελούν από τις πιο σύγχρονες μεθόδους παρασκευής νανοσωματιδίων, επιτυγχάνοντας υψηλό ρυθμό παραγωγής. Στη τεχνολογία πυρόλυσης σπρέι, ένα διάλυμα πρόδρομων ενώσεων, ψεκάζεται διαδοχικά, όπου το διαλυτό αερόλυμα συμπυκνώνεται και ο διαλύτης εξατμίζεται. Σαν αποτέλεσμα, το ξηρό υπόλειμμα, που συλλέγεται αποτελείται από σωματίδια, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από το αρχικό μέγεθος των αρχικών σταγονιδίων. Έτσι παράγονται μικρά, στενού εύρους μεγέθους, μη συσσωματωμένα νανοσωματίδια. Οι συγκεκριμένες τεχνολογίες δύναται, με ρύθμιση κατάλληλων συνθηκών να παράγουν σωματίδια με πολύ στενό εύρος μεγέθους (από 2 έως 7 nm). Σημαντική είναι η εξάρτηση των φυσικοχημικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του προϊόντος, από τις συνθήκες της διαδικασίας [248].



Σχήμα 6.8: Πειραματική διάταξη Τεχνολογίας πυρόλυσης υπερήχων [248].

6.2.2.3 Παρασκευή νανοσωματιδίων με Τεχνολογία Πυρόλυσης Φλόγας (FSP)

Η τεχνολογία πυρόλυσης φλόγας (FSP) είναι μια διαδικασία σύνθεσης νανοϋλικών όπου γίνεται ο ψεκασμός του κατάλληλου υγρού διαλύτη σε ακραίες θερμοκρασίες οι οποίες προέρχονται από φλόγα που πυροδοτείται από μίγμα O₂/CH₄. Η τεχνολογία FSP, είχε ξεκινήσει να εφαρμόζεται στην προϊστορική εποχή, σε πινάκες ζωγραφικής στην Κίνα. Αν και οι γενικές αρχές αυτής της τεχνικής ήταν άγνωστες, ωστόσο οι άνθρωποι εκείνης της εποχής είχαν την γνώση να παράγουν βαφές που χρησιμοποιούταν σε έργα τέχνης, με διαδικασία πυρόλυσης ψεκασμού [249]. Οι πρώτοι αντιδραστήρες, οι οποίοι παρήγαγαν νανοσωματίδια σίλικας με τη συγκεκριμένη τεχνολογία τοποθετούνται γύρω στο 1940. Οι πρώτες αρχές που διέπουν την συγκεκριμένη μέθοδο, από επιστημονικής σκοπιάς, αναπτύχθηκαν το 1971 από τον G.D Ulrich [249]. Έκτοτε εργαστήρια και βιομηχανίες, εξελίσσουν διαρκώς την εν λόγω τεχνολογία ώστε να παράγουν νανοσωματίδια υψηλότερης καθαρότητας και με ευρύτερο φάσμα χρήσεων.

Ο μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια [250,251]:

- ✓ **Πυρόλυση του αερολύματος** όπου η πρόδρομη ένωση, διαλυμένη σε συγκεκριμένο διαλύτη, ατμοποιείται σε μικρο-σταγονίδια και ψεκάζεται σε περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (στη φλόγα)
- ✓ Η πρόδρομη ένωση, η οποία πλέον βρίσκεται σε μορφή μικροσταγονιδίων, καίγεται **εξώθερμα**, αποσυντίθεται και εξατμίζεται σε “μεταλλικό” καπνό.

✓ Οι ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις της πρόδρομης ένωσης και οι οργανικοί διαλύτες, παρέχουν τις συνθήκες για την δημιουργία **συστάδων** (clusters), διαμέσου της δημιουργίας πυρήνων συμπύκνωσης. Η συμπύκνωση συμβαίνει εξαιτίας της σύγκρουσης των σωματιδίων, όπου σε συνδυασμό με τυχαία κίνηση Brown, αναπτύσσονται φυσικές δυνάμεις συνοχής ή/και δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί.

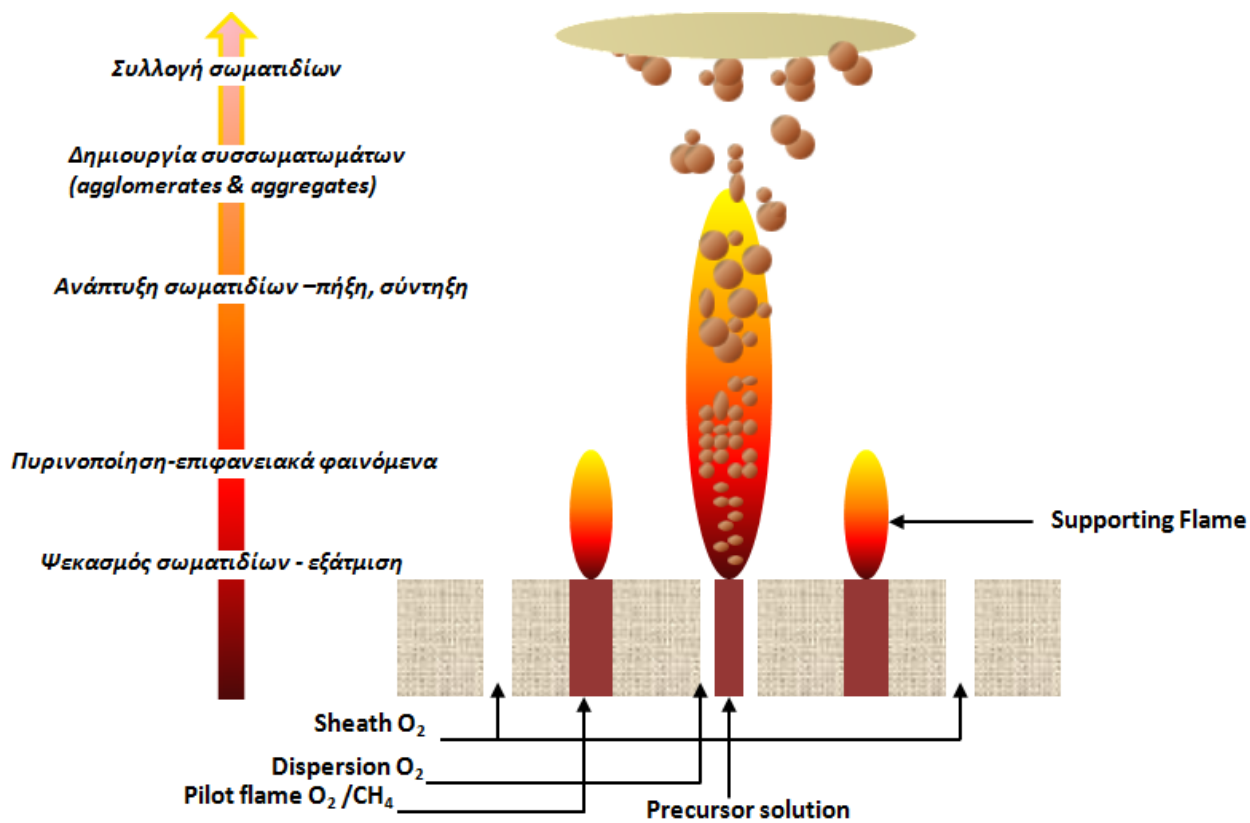
✓ Ευνοείται περαιτέρω η **ανάπτυξη των σωματιδίων**, εξαιτίας των φαινομένων συσσωμάτωσης (coagglomeration) στην ζώνη υψηλών θερμοκρασιών.

✓ Το αερόλυμα διαφεύγει από την ζώνη υψηλής θερμοκρασίας, ψύχεται αργά, και καταλήγει στο σχηματισμό **στερεών σωματιδίων**. Αυτά διαχωρίζονται σε συσσωμάματα τα οποία σχηματίζονται μέσω **φυσικών δυνάμεων συνοχής (agglomerates)** ή **μέσω ισχυρά χημικών δεσμών (aggregates)**.

Το υλικό που συλλέγεται, αποτελείται από σωματίδια που είναι μεταξύ τους συνδεδεμένα με ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Η μορφολογία του σωματιδίου, π.χ. το ποσοστό συσσωμάτωσης, επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες του υλικού και καθορίζει το σκοπό χρήσης του. Ένα τυπικό εύρος μεγέθους των πρωταρχικών σωματιδίων είναι από **1 nm- 5 nm** [250]. Ο χρόνος παραμονής στη φλόγα, καθώς και η θερμοκρασία, είναι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την τελική μορφολογία του υλικού.

Σε αντίθεση με μεθόδους παρασκευής νανοϋλικών υγρής χημείας, όπου απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι, υπάρχουν μεγάλες απώλειες υλικού άρα και μικρές ποσότητες τελικού προϊόντος, η τεχνολογία FSP έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως [251]:

- ✓ **εξοικονόμηση χρόνου** εφόσον είναι διαδικασία σύνθεσης ενός βήματος
- ✓ παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υλικού (1 Kg/h)
- ✓ παράγονται νανοσωματίδια αυστηρά ελεγχόμενου μεγέθους
- ✓ αυξημένη κρυσταλλικότητα
- ✓ επαναλήψιμα αποτελέσματα



Σχήμα 6.7: Αναπαράσταση σχηματισμού νανοσωματιδίων μέσω τεχνολογίας FSP [251].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

7. ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Βάσει της παρούσης βιβλιογραφικής ανασκόπησης στο πεδίο καταλυτικής παραγωγής H_2 , κύριος σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η ανάπτυξη και μελέτη νέων αποδοτικών μοριακών καταλυτών μέσω υγρής χημείας, αλλά και παρασκευή νανοκαταλυτών μέσω Τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP). Με τον τρόπο αυτό, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, πραγματεύεται το πρόβλημα παραγωγής H_2 μέσω διεπιστημονικής προσέγγισης όπου τα νανοϋλικά οξειδίων των μετάλλων μελετώνται παράλληλα με μοριακά καταλυτικά σύμπλοκα σε ομογενή φάση. Πιο συγκεκριμένα, όπως θα αναπτυχθεί και στα επόμενα κεφάλαια, σκοπός ήταν να πραγματοποιηθούν:

✓ Ανάπτυξη υβριδοποιημένων ετερογενών συγκαταλυτών οι οποίοι αντικατέστησαν τις μέχρι σήμερα στοιχειομετρικές ποσότητες αμιμών που χρησιμοποιούνταν με το FA και ήταν απαραίτητες για την επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης στη παραγωγή H_2 .

✓ Ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων μοριακών συμπλόκων Ru και Fe με τη χρήση συν-υποκαταστατών N_2 και O_2 , οι οποίοι οδήγησαν σε δραματική αύξηση της απόδοσης των καταλυτικών αυτών συστημάτων στην παραγωγή H_2 από διάσπαση του FA. Σε αυτό το πλαίσιο εκτός από τους παραδοσιακούς π- δότες e^- , που είναι οι φωσφινικοί υποκαταστάτες, θα χρησιμοποιηθεί και ένας δεύτερος οργανικός υποκαταστάτης, ο οποίος είτε έχει συντεθεί και χαρακτηριστεί στο εργαστήριο μας ή είναι εμπορικά διαθέσιμος.

✓ Μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού διάσπασης του FA από ομογενείς καταλύτες Ru, και Fe, μέσω φασματοσκοπίας EPR, UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών και θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius

✓ Ανάπτυξη νανοκαταλυτών M^0TiO_2 (όπου $M^0=Pt,Pd,Au,Ag$) μέσω τεχνολογίας ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (Flame Spray Pyrolysis, FSP), οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O .

✓ Αύξηση της σταθερότητας νανοφωτοκαταλυτών $Pt/TiO_2-N/CdS$ & $Pt/TiO_2-N-F/CdS$ που είναι επιρρεπείς στη φωτοδιάβρωση, με ενίσχυση με ανιόντα N, όπως αποδείχθηκε μέσω φασματοσκοπίας EPR και αναδιαλυτικής βολταμετρίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Πειραματικές μέθοδοι-Υλικά

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΛΙΚΑ

8.1 Καταλυτική διάσπαση FA

8.1.1 Διαλύτες- Αντιδραστήρια- Υλικά

Διαλύτες: Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική διάσπαση του FA σε H₂ και CO₂, προμηθεύτηκαν από την Sigma- Aldrich και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1:

Πίνακας 8.1: Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική διάσπαση του FA.

<i>Διαλύτης</i>	<i>Κωδικός</i>	<i>Καθαρότητα</i>
Υπερκάθαρο νερό	1026991000	(HPLC- grade),
Μεθανόλη	34860-2.5L-R	(HPLC- grade)
Αιθανόλη	1009832500	99% (Absolute)
Ακετόνη	1000142500	99% (Absolute)
Ισοπροπανόλη	1070222511	99 % (For analysis)
Ανθρακικό προπυλένιο	8070511000	99% (For synthesis)
Μυρμηκικό οξύ	1116701000	98% (2% H ₂ O)

Αντιδραστήρια: Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική διάσπαση του FA σε H₂ και CO₂, προμηθεύτηκαν από την Sigma- Aldrich και παρουσιάζονται συνοπτικά, στον Πίνακα 8.2:

Πίνακας 8.2: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική διάσπαση του FA.

<i>Αντιδραστήριο</i>	<i>Χημικός -Εμπειρικός τύπος</i>	<i>Κωδικός</i>	<i>Καθαρότητα</i>
Τρι-υδρο-τριχλωρο ρουθίνιο	RuCl ₃ ·XH ₂ O	206229-1G	-
Τετραθοροβορίδιο εξα-υδατο-σίδηρου (II)	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ (BF ₄) ₂	401668	97%
Τρις[τριφαινυλοφωσφίνη]-διχλωρο ρουθίνιο (II)	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	223662-1G	97%
Τριφαινυλοφωσφίνη	PPh ₃	8082700250	-
Τρις[(2-διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη	P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃	327697-1G	98 %
Τριαιθυλαμίνη	(C ₂ H ₅) ₃ N	8083521000	-
Προπυλαμίνη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	109819-250ML	98%
Διβενζοϋλμεθάνιο	C ₆ H ₅ COCH ₂ COC ₆ H ₅	D33454-25G	98%
Διαιθυλενοτριαμίνη	(H ₂ NCH ₂ CH ₂) ₂ NH	8032740100	-
Τριαιθυλενοτετραμίνη	NH ₂ CH ₂ CH ₂ (NHCH ₂ CH ₂) ₂ NH	90460-10ML	97%
4- ιμιδαζολοκαρβοξαλδεϋδη	² C ₄ H ₄ N ₂ O	456128-1G	98%
Ακετυλοακετόνη	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	1096000100	-
4-υδροξυβενζαλδεϋδη	HOC ₆ H ₄ CHO	144088-50G	98%
3- (2-αμινοπροπυλο)τριαθοξυ-σιλάνιο	(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	440302-500ML	98%
3-(γλυκιδιλοξυπροπυλο)τριμεθοξυ-σιλάνιο	H ₂ C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	4308125	98%
Ιμιδαζόλιο	C ₃ H ₄ N ₂	I202-5G	99%

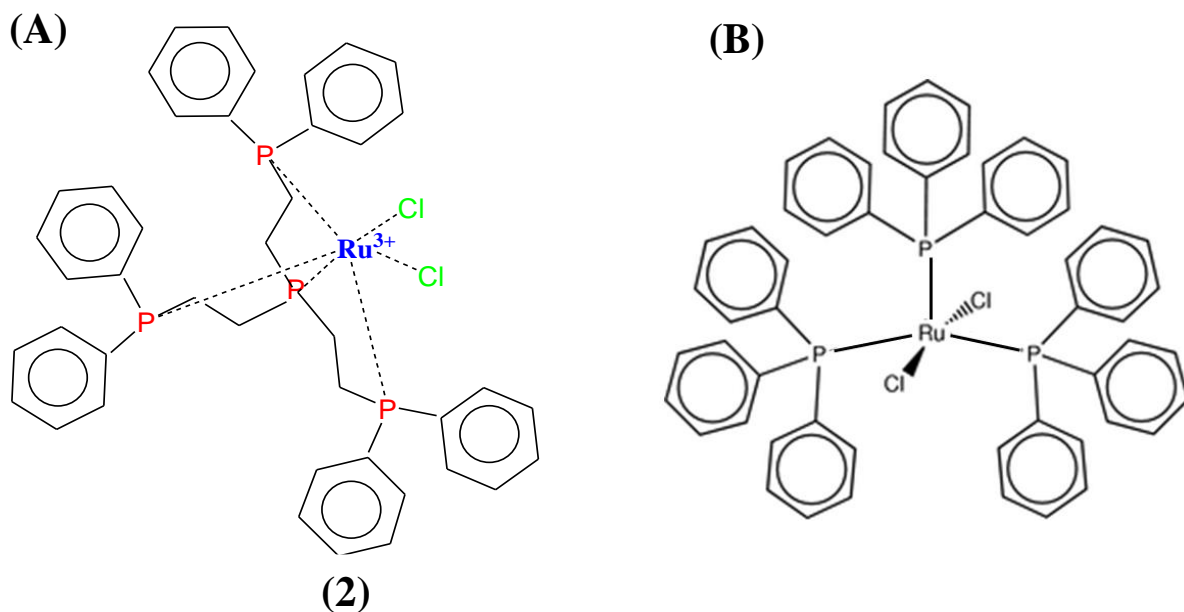
Υλικά:

✓ **Σίλικες:** Τα νανοσωματίδια SiO₂ με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες (SSA) είναι εμπορικά διαθέσιμα και αποκτήθηκαν από την εταιρία Aerosil. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν τα νανοσωματίδια Aerosil-90, Aerosil-300 και OX50. Οι ονομασίες είναι ενδεικτικές της ειδικής τους επιφάνειας, όπως αναφέρονται στον Πίνακα 8.3. Επιπλέον, ακινητοποιήθηκαν με ομοιοπολική πρόσδεση, ενεργές λειτουργικές ομάδες –NH₂, σε επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας της εταιρίας Fluka με ειδική επιφάνεια, SSA=320 m²/g [252]. Τα υβριδικά υλικά ονομάζονται ανάλογα με την ειδική τους επιφάνεια, ως SiO₂[OX50], SiO₂[A90], και SiO₂[A300], για SSA: 50, 90 και 300 m²/g, αντίστοιχα. Η κολλοειδής σίλικα αναφέρεται ως SiO₂[S300]. Όλες οι SiO₂, είχαν κατά μέσο όρο επιφανειακή –OH πυκνότητα από 2.6–2.8 OH/nm [252].

Πίνακας 8.3: Ειδική επιφάνεια και Μέση διάμετρος πόρων νανοσωματιδίων SiO₂ [252].

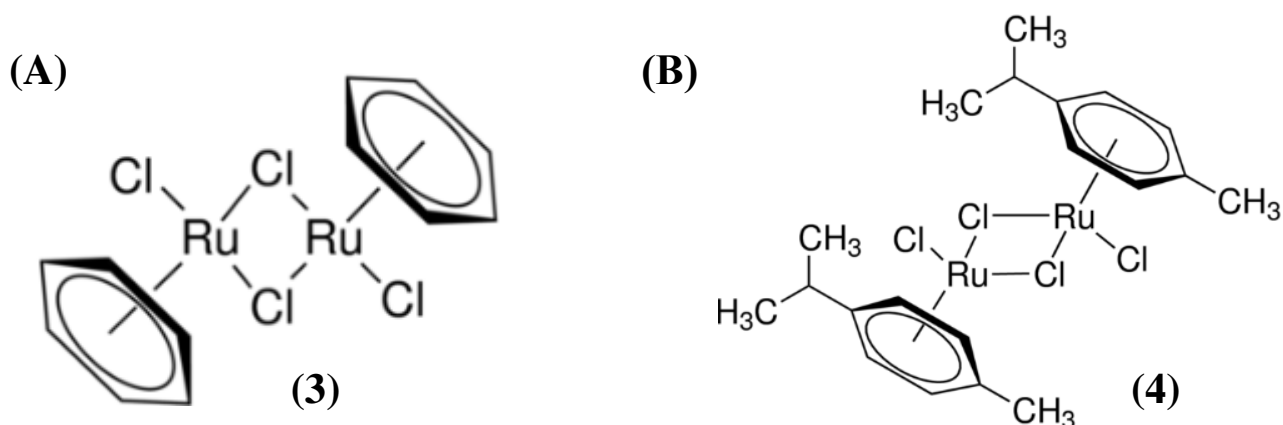
Υλικό	Ειδική επιφάνεια (SSA)	Μέση Διάμετρος Πόρων (Å)
SiO ₂ [OX50]	62	1-40
SiO ₂ [A90]	102	4-30
SiO ₂ [A300]	300	11-18
SiO ₂ [S300]	297	3-7

Καταλυτικά Σύμπλοκα: Τα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν ως μοριακοί καταλύτες για τη διάσπαση FA σε H₂ και CO₂, ήταν υψηλής καθαρότητας και προμηθεύτηκαν από την Sigma Aldrich. Συγκεκριμένα το [RuCl₃.XH₂O] σε συνδυασμό με την τετραδοντική φωσφίνη Τρις[(2-δiphαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη (**P(CH₂CH₂PPh₂)₃**, **συμβολισμός ως PP₃**) ή την μονοδοντική **PPH₃** και το [RuCl₂(PPH₃)₃], χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις in situ στο διάλυμα της αντίδρασης χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η δομή των εν λόγω συμπλόκων φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 8.1: Μοριακή απεικόνιση συμπλόκων (A) $[RuCl_2(P(CH_2CH_2PPh_2)_3)]$ (B) $[RuCl_2(PPh_3)_3]$.

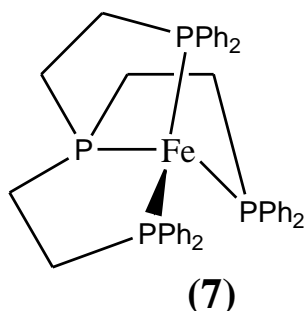
Επιπλέον, τα διμερή σύμπλοκα ρουθηνίου $[Ru(benzene)Cl_2]_2$ και $[Ru(cym)Cl_2]_2$, περιέχουν 2 Cl^- τα οποία λειτουργούν ως γέφυρες μεταξύ των 2 ατόμων Ru, ενώ το κάθε ένα περιέχει απευθείας δεσμό με ένα βενζολικό δακτύλιο ή με ένα μόριο p-κουμηνίου. Τα εν λόγω σύμπλοκα έχουν παραχθεί και χαρακτηριστεί πλήρως στο εργαστήριο ανόργανης χημείας του τμήματος Χημείας, με υπεύθυνο καθηγητή τον κ. Αχιλλέα Γαρούφη [253]. Η δομή αυτών φαίνεται στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 8.2: Μοριακή απεικόνιση συμπλόκων (A) $[Ru(benzene)Cl_2]_2$ (B) $[Ru(cym)Cl_2]_2$ [253].

Τέλος χρησιμοποιήθηκαν και οι καταλύτες $Ru-Ly@SiO_2$ (5) και $Ru-Ly$ (6) των οποίων η πορεία σύνθεσης, τα φάσματα FT/IR, και οι καμπύλες TGA παρουσιάζονται στην *Παράγραφο 8.1.3*. Ως πηγή σιδήρου χρησιμοποιήθηκε η πρόδρομη ένωση $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(BF_4)_2$, καθαρότητας 97%, και προμηθεύτηκε από την Sigma Aldrich, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Στο μίγμα της αντίδρασης

βρίσκονταν σε συνδυασμό με τη φωσφίνη PP_3 σχηματίζοντας οκταεδρικό σύμπλοκο η δομή του οποίου φαίνεται παρακάτω



Σχήμα 8.3: Μοριακή απεικόνιση συμπλόκου $[Fe^{II}(PP_3)_2]$.

8.1.2 Πειραματικές διατάξεις οργάνων

✓ **Φασματοφωτόμετρο Fourier- Transform (FT) IR** Nicolet IS5 με εύρος μήκους κύματος 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . Τα τελικά φάσματα προέκυπταν ως ο μέσος όρος 32 φασμάτων με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Η μέτρηση των δειγμάτων γινόταν μέσω της τεχνικής συμπιεσμένων δισκίων KBr. Για τη παρασκευή αυτών, αναμιγνύονταν σκόνη περίπου 1 mg με 99 mg KBr σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ένα ομοιογενές δείγμα. Αυτό τοποθετούταν σε καλούπι, όπου συμπιέζονταν μονοαξονικά με υδραυλική πρέσα, ώστε να σχηματιστεί δισκίο πάχους περίπου 1 mm.

✓ **Θερμοζυγός Shimadzu DTG-60**. Για κάθε μέτρηση τοποθετούνταν ~8mg δείγματος, σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος, ενώ το άλλο σκέλος περιείχε ως αναφορά χωνευτήρι αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ υπό ροή ξηρού O_2 .

✓ **Φασματοφωτόμετρο Raman**, με δυνατότητα καταγραφής μήκους κύματος από $50\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (Xplora one System, Raman Spectrophotometer, Horiba). Φέρει φακούς μεγέθυνσης 100x και 1000x για την εστίαση της δέσμης, με δυνατότητα εστίασης δείγματος 1 μm . Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με καταγραφή φάσματος δείγματος πυριτίου (Si), με χαρακτηριστική κορυφή στα 520 cm^{-1} .

✓ **Περιθλασίμετρο XRD** D8 Advance Brüker με σύστημα μονοχρώματα περιθλώμενης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{K\alpha} = 1.5418\text{ \AA}$, 4 θέσεων. Τα δείγματα μετρήθηκαν με βήμα 2° min^{-1} με εύρος σάρωσης $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, ισχύ λειτουργίας και ρεύμα ίσο με 40 kV και 40 mA, αντιστοίχως.

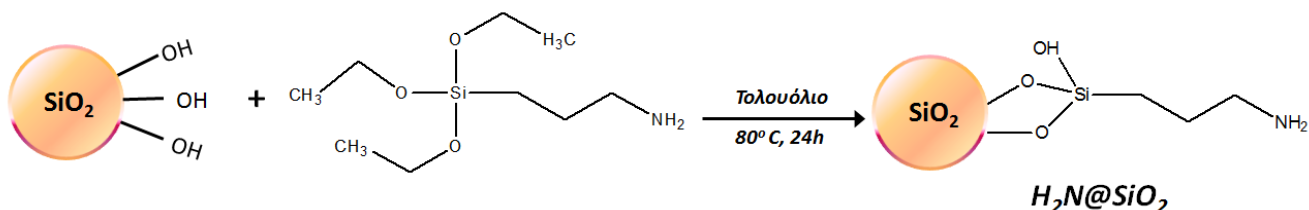
✓ **Φασματοφωτόμετρο ATR** ZnSe με εύρος μήκους κύματος 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

✓ **Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία**: Για τις μετρήσεις φωτοδιάβρωσης του ημιαγωγού CdS, χρησιμοποιήθηκε Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία (ASV), όπου και μετρήθηκε η συγκέντρωση του Cd^{2+} . Το όργανο ήταν εξοπλισμένο με πολαρογράφο Trace Master5-MD150 της Radiometer Analytica. Σαν ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε σταγονικό ηλεκτρόδιο

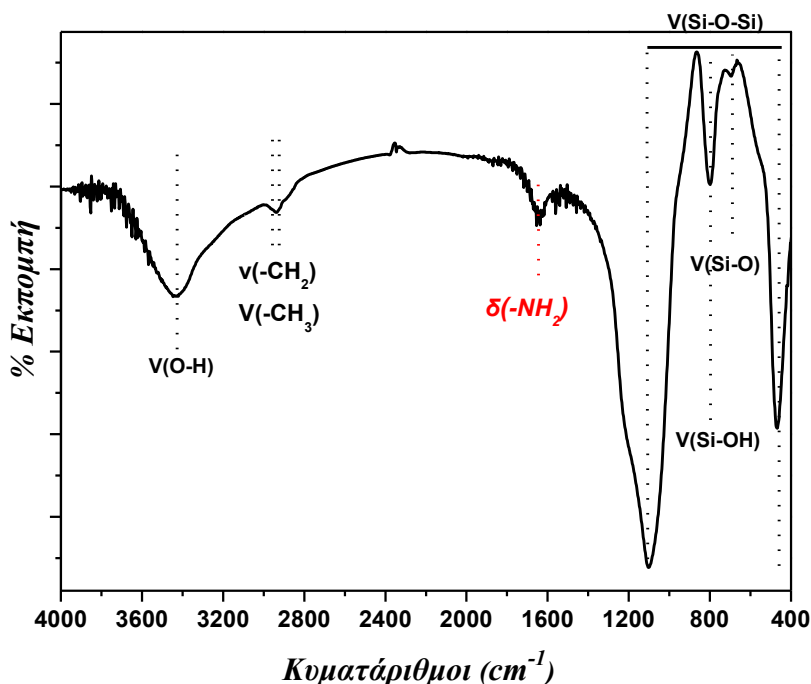
υδραργύρου (HMDE) με διάμετρο πτώσης της σταγόνας Hg^{2+} 0.4 mm, η οποία έπεφτε από τριχοειδή σωλήνα 70 μm . Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl , ενώ το βοηθητικό ηλεκτρόδιο σύρμα Pt^0 . Πριν από κάθε μέτρηση διαβιβάζονταν αέριο N_2 (καθαρότητας 99.999%), ώστε να εξαλειφθούν ίχνη O_2 ενώ το δείγμα βρισκόταν συνεχώς υπό την παροχή N_2 . Η βαθμονόμηση έγινε με με πρότυπα διαλύματα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη έχει όριο ανίχνευσης Cd^{2+} μέχρι 1 ppb.

8.1.3 Σύνθεση υβριδικών υλικών

$\checkmark \text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$: 5 g σίλικας SiO_2 , αφήνονται σε φούρνο για 12h στους 120°C . Στη συνέχεια, προστίθενται με 5 ml αμινοπροπυλ-τριαιοξυ-σιλανίου (APTES) σε 50 ml τολουόλιο. Το αιώρημα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή για 24 h στους 80°C για 24 h. Στη συνέχεια ακολουθεί φυγοκέντριση στις 6000 rpm για 10 min και το υπερκείμενο συλλέγεται και εκπλένεται 3 φορές με τολουόλιο και αιθανόλη. Ακολουθεί ξήρανση στους 60°C , υπό κενό σε περιστρεφόμενο κλίβανο Büchi για 12 h [166].

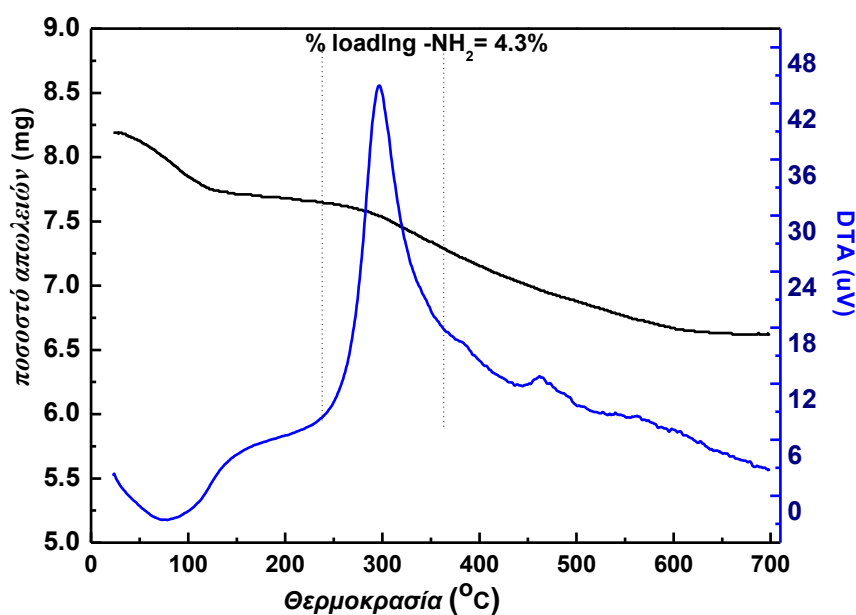


Σχήμα 8.4: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης $\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$



Σχήμα 8.5: Φάσμα υπερόχρου FT/IR των νανοσωματιδίων $\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$

Σύμφωνα με το φάσμα FT-IR του τροποποιημένου υλικού $H_2N@SiO_2$ η ευρεία δόνηση στα 3442 cm^{-1} αντιστοιχεί σε κινήσεις των προσροφημένων μορίων H_2O και των $-OH$ ομάδων του υποκαταστάτη και της σίλικας, ενώ η δόνηση στα 1600 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών NH_2 [166]. Οι κορυφές στα 1108 cm^{-1} , 961 cm^{-1} και 806 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $Si-O$, $Si-OH$ και στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $Si-O-Si$ αντίστοιχα [166].

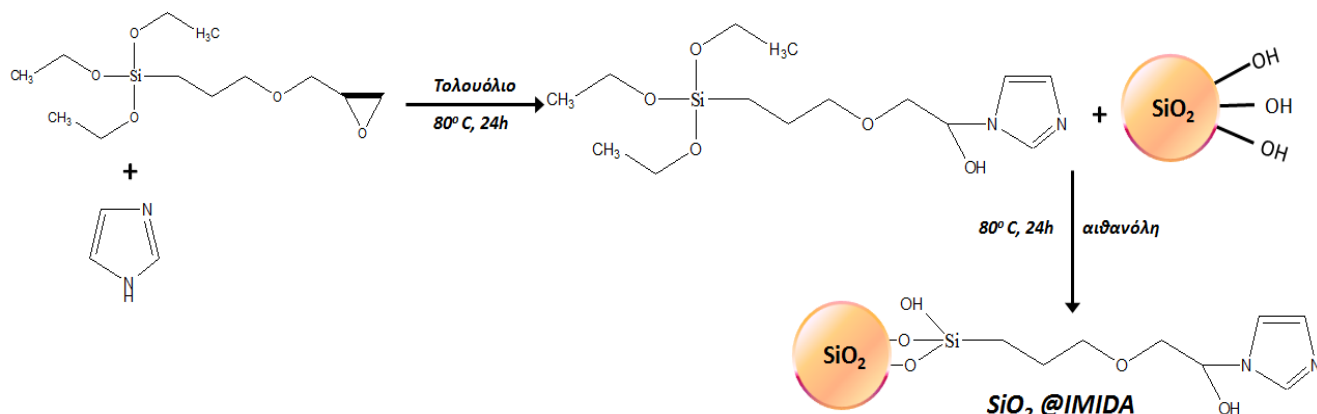


Σχήμα 8.6: Καμπύλη TG-DTA-νανοσωματιδίων $H_2N@SiO_2$.

Η καμπύλη TG-DTA νανοσωματιδίων $H_2N@SiO_2$ $10-700\text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου, εμφανίζεται στο Σχήμα 8.6. Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υλικού, από την θερμοκρασία περίπου των $230\text{ }^\circ\text{C}$ ξεκινάει η θερμική αποσύνθεση του οργανικού $-NH_2$ η οποία συνοδεύεται από αποδόμηση των οργανικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια της SiO_2 . Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 4.3 % του συνολικού βάρους του δείγματος, λόγω της αποδόμησης του οργανικού φορτίου του υλικού και αποδίδεται σε $0,0975\text{ mmol/g }NH_2$ [166].

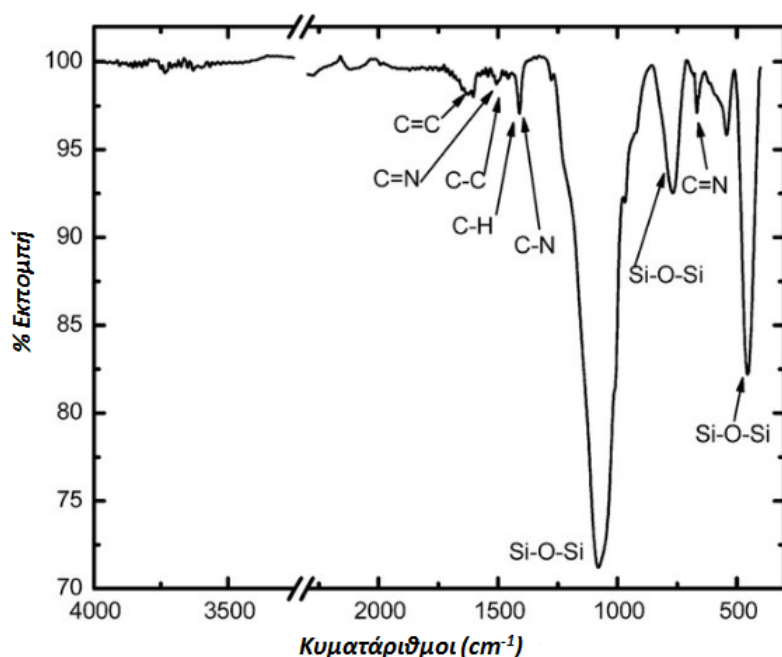
✓**IMDA@SiO₂**: $0,663\text{ ml}$ 3-(γλυκιδιλοξυπροπυλο)τριμεθοξυ-σιλάνιο (3 mmol) προστίθενται σε 50 ml τολουολίου, το οποίο περιέχει $0,204\text{ g}$ ιμιδαζολίου (3 mmol). Το μείγμα αφήνεται στους $80\text{ }^\circ\text{C}$, υπό συνεχόμενη ανάδευση σε συσκευή αναρρόης. Στην συνέχεια, τοποθετείται $1,5\text{ g}$ εμπορικής SiO_2 (η οποία έχει τοποθετηθεί στο φούρνο στους 120° C για 12 h) και 5 ml αιθανόλης στο υπάρχον αιώρημα το οποίο αφήνεται για άλλες 24 h στους 80° C . Το τροποποιημένο υλικό (ονομασία $IMDA@SiO_2$), συλλέγεται με φυγοκέντριση στις 6000 rpm για 10 min και εκπλένεται 3

φορές με τολουόλιο και αιθανόλη. Τέλος ξηραίνεται στους 60° C, υπό κενό σε περιστρεφόμενο κλίβανο Büchi για 12 h [166].



Σχήμα 8.7: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης IMDA @SiO₂

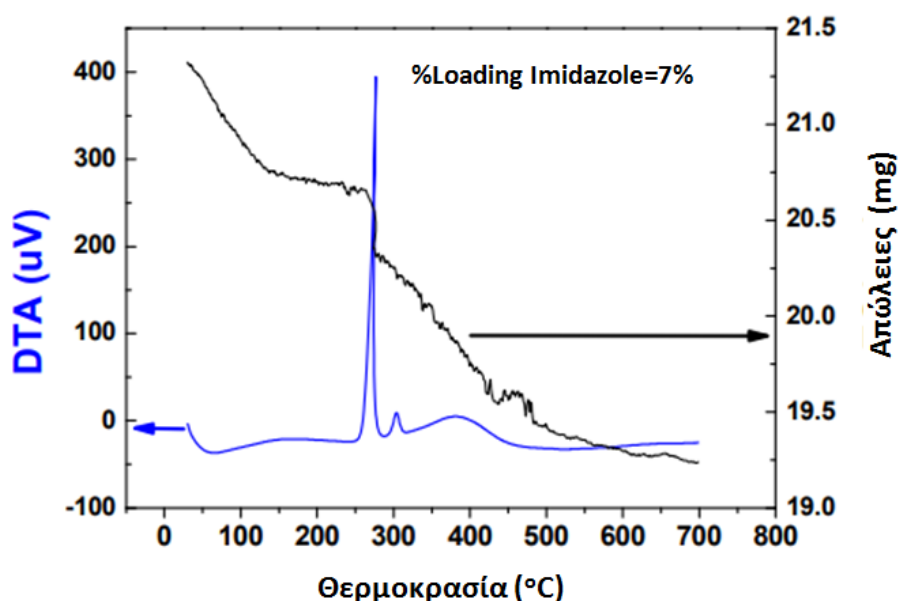
Σύμφωνα με το φάσμα FT-IR του τροποποιημένου υλικού IMDA @SiO₂, οι κορυφές στα 1630, 1500, 1400 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσεις των δεσμών C=C (δακτυλίου), C-C (δακτυλίου) και C=N (δακτυλίου) αντίστοιχα [166].



Σχήμα 8.8: Φάσμα υπέρυθρου FT/IR των νανοσωματιδίων IMDA @SiO₂

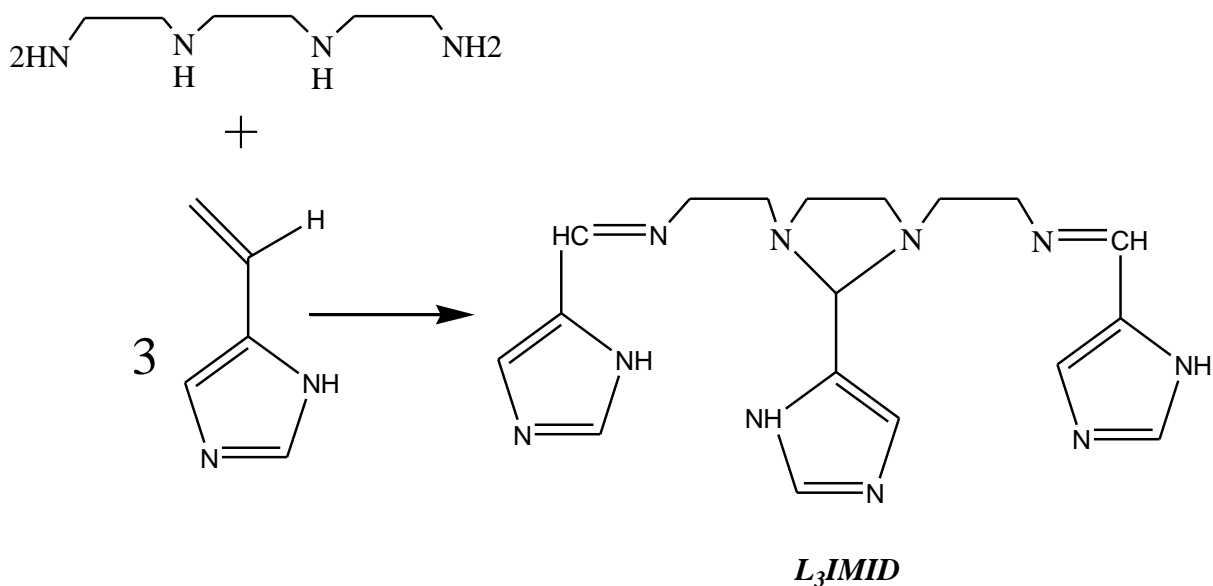
Η καμπύλη TG-DTA των νανοσωματιδίων IMDA @SiO₂ σε θερμοκρασιακό εύρος από 10-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου, εμφανίζεται στο Σχήμα 8.9. Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υλικού, από την θερμοκρασία περίπου των 230 °C ξεκινάει η θερμική αποσύνθεση του ιμιδαζολίου η οποία συνοδεύεται από αποδόμηση των οργανικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια της SiO₂. Η συνολική απώλεια του βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 7.0 % του συνολικού

βάρους του δείγματος, λόγω της αποδόμησης του οργανικού φορτίου του υλικού και αποδίδεται σε 0,16 mmol/g *ιμιδαζολίου* [166].

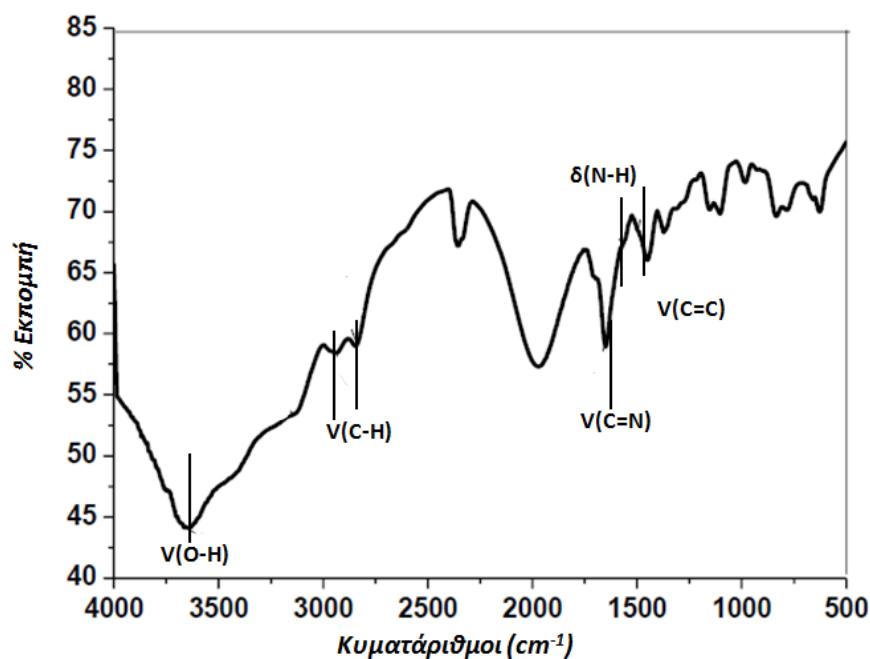


Σχήμα 8.9: Καμπύλη TG-DTA-νανοσωματιδίων IMDA@SiO₂

✓ *L₃imid(C₁₈H₂₄N₁₀)*: Σε 80 ml μεθανόλης διαλύονται 5,2 mmol (500 mg) της ένωσης 4(5)-ιμιδαζολκαρβοξαλδεϋδη. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2,6 mmol (387 µl) της ένωσης τριαιθυλενοτετραμίνη διαλυμένα σε 25 ml μεθανόλης. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία T=0 °C για 15 min. Στη συνέχεια προστίθενται επιπλέον 2,6 mmol (250 mg) της ένωσης 4(5)-ιμιδαζολκαρβοξαλδεϋδης διαλυμένα σε 25 ml μεθανόλης και το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία T=30 °C για 24 h. Μετά από 24 h ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύματος μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα και το ελαιώδες προϊόν που προκύπτει στερεοποιείται μετά από επεξεργασία του με μίγμα εξανίου/ακετόνης=1/1 [254]. Το στερεό υφίσταται ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία T=30 °C. Η πορεία σύνθεσης απεικονίζεται παρακάτω:



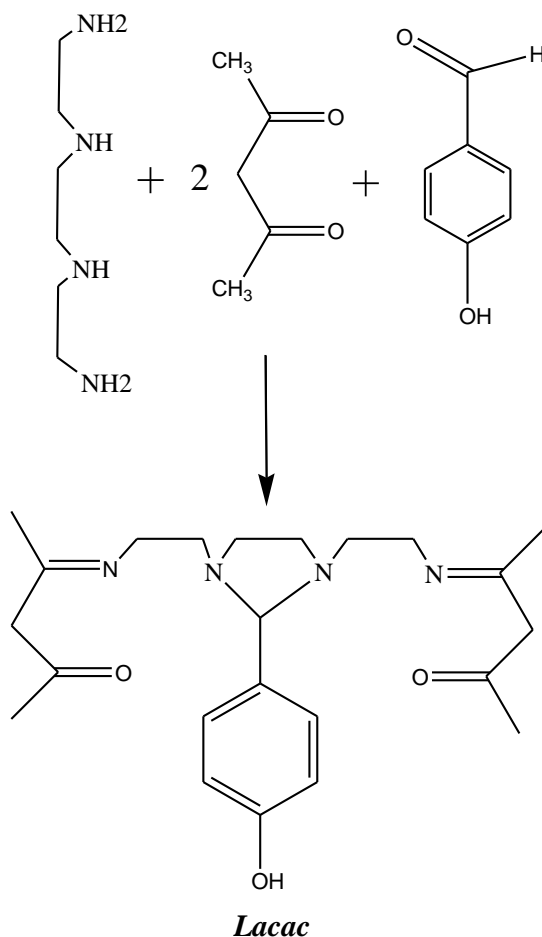
Σχήμα 8.10: Πορεία σύνθεσης οργανικού υποκαταστάτη *L*₃imid(*C*₁₈*H*₂₄*N*₁₀).



Σχήμα 8.11: Φάσμα υπερόθρου FT/IR οργανικού υποκαταστάτη *L*₃imid(*C*₁₈*H*₂₄*N*₁₀).

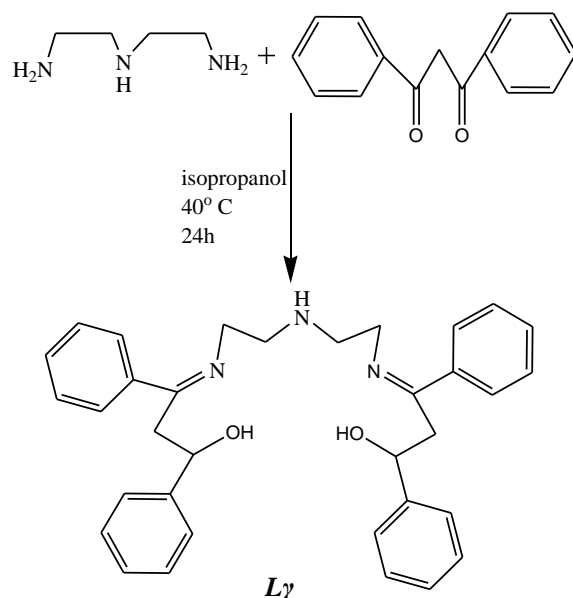
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.11, οι κορυφές στα 3389 cm⁻¹ και 3125 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού *N-H*, ενώ η δόνηση κάμψης του ίδιου δεσμού εμφανίζεται στα 1568 cm⁻¹. Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται από την εμφάνιση της κορυφής στα 1652 cm⁻¹ και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού *C=N*, ενώ η κορυφή στα 1499 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις τάσης των διπλών δεσμών *C=C* του πενταμελούς δακτυλίου του ιμιδαζολίου [254].

✓**Lacac** ($C_{23}H_{34}N_4O_3$): Σε 100 ml παγωμένης μεθανόλης προστίθενται 515 μ l (5 mmol) ακετυλοακετόνης. Στη συνέχεια, τοποθετούνται 372 μ l (2,5 mmol), τριαιθυλενοτετραμίνης και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 15 min. Τέλος, προστίθεται 305 mg 4-υδροξυβενζαλδεΐδης και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό αναρροή για 24 h στους 40° C. Το τελικό προϊόν συλλέγεται με διήθηση σε χονί Buchner, εκπλένεται με μεθανόλη και ξηραίνεται στους 60° C για 12 h [255]. Η πορεία σύνθεσης απεικονίζεται στο Σχήμα 8.12 που ακολουθεί:



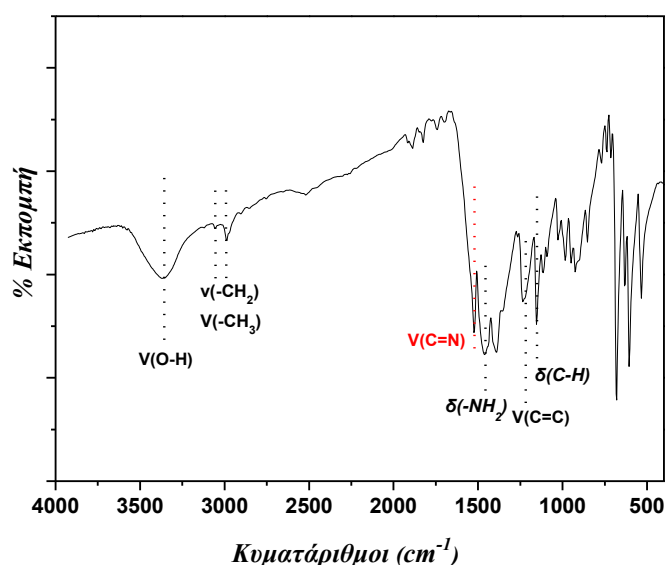
Σχήμα 8.12: Πορεία σύνθεσης οργανικού υποκαταστάτη Lacac ($C_{23}H_{34}N_4O_3$).

✓**Lγ** ($C_{34}H_{33}O_2N_3$): Σε 40 ml ισοπροπανόλης διαλύονται 4 mmol (896 mg) διβενζοϋλ-μεθανίου. Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην και υπό συνεχή ανάδευση 2 mmol (218 μ l) διαιθυλενοτριαμίνης και το τελικό διάλυμα αφήνεται για ανάδευση υπό αναρροή σε θερμοκρασία $T=40$ °C για 24 h. Εφαρμόζεται μερική συμπύκνωση του κίτρινου υγρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα και ψύξη αυτού στους 4° C για 24h. Ακολουθεί πλύση του υποκίτρινου στερεού με ισοπροπανόλη και κρύα αιθανόλη (Σχήμα 8.13) [255].



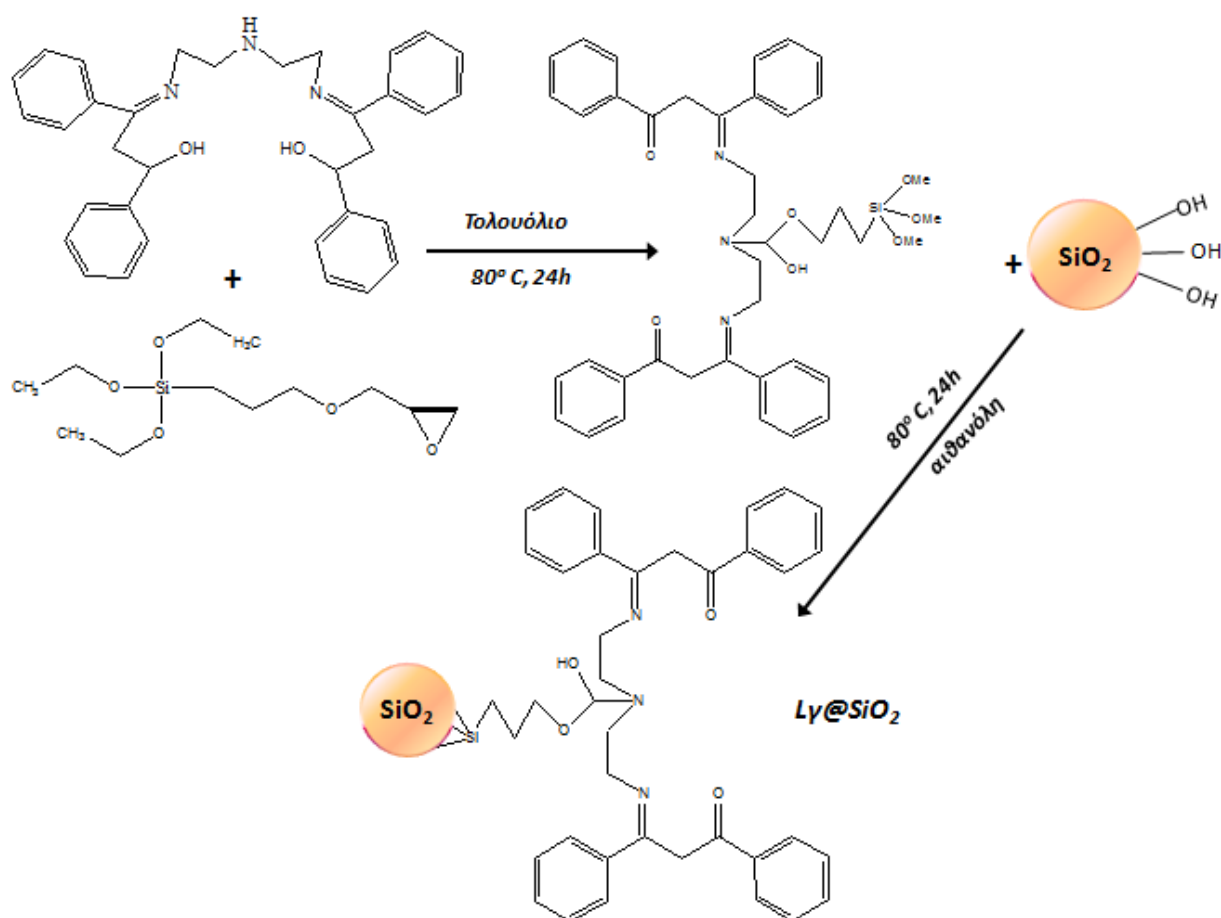
Σχήμα 8.13: Πορεία σύνθεσης οργανικού υποκαταστάτη *L γ* (C₃₄H₃₃O₂N₃).

Το φάσμα υπερύθρου (FT-IR) του οργανικού υποκαταστάτη *L γ* ελήφθη στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ (Σχήμα 8.14). Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της κορυφής στα 1585 cm⁻¹ και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού C=N [256]. Στη συνέχεια οι κορυφές στα 2937 cm⁻¹ και 2870 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, ενώ η κορυφή στα 1437 cm⁻¹ είναι εξαιτίας των δονήσεων κάμψης των δεσμών C-H. Η κορυφή στα 1524 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού N-H, ενώ στα 2937 cm⁻¹ και 2870 cm⁻¹ εμφανίζονται οι κορυφές οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, ενώ η κορυφή στα 1437 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των ίδιων δεσμών. Τέλος στα 1472 cm⁻¹ εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των διπλών δεσμών C=C των αρωματικών δακτυλίων [256].



Σχήμα 8.14: Φάσμα FT/IR οργανικού υποκαταστάτη *L γ* (C₃₄H₃₃O₂N₃).

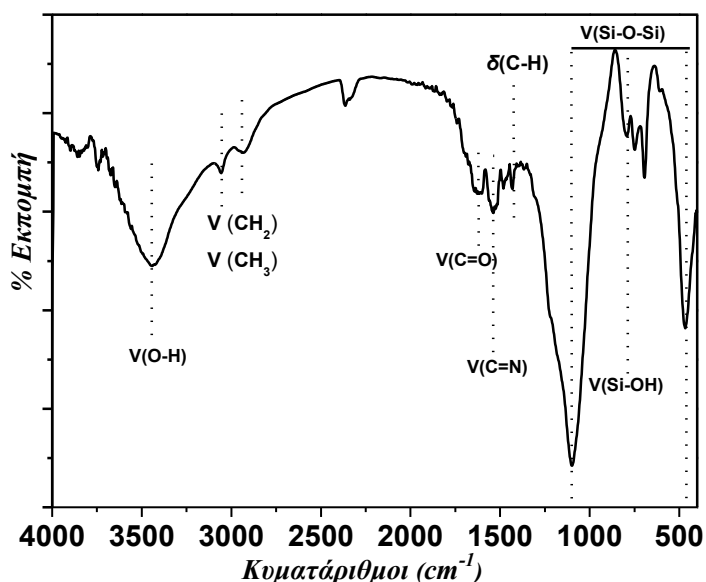
✓**L_γ@SiO₂**: Σε 50 ml τολουόλιο αντιδρούν 0,8 mmol (440 mg) του υποκαταστάτη L_γ με 0,6 mmol (167 μl) (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυσιλάνιο και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση με αναρροή σε θερμοκρασία T=80°C για 24 h. Έπειτα στο μείγμα της αντίδρασης προστίθενται 2 g SiO₂, τα οποία είναι διαλυμένα σε 5 ml αιθανόλης. Το μείγμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία T=80 °C για άλλες 24 h. Το νέο τροποποιημένο υλικό που ονομάζεται **L_γ@SiO₂** συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και εκπλένεται αρκετές φορές με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα. Τέλος ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία T=60 °C για 12 h (Σχήμα 8.15) [256].



Σχήμα 8.15: Πορεία σύνθεσης **L_γ@SiO₂**

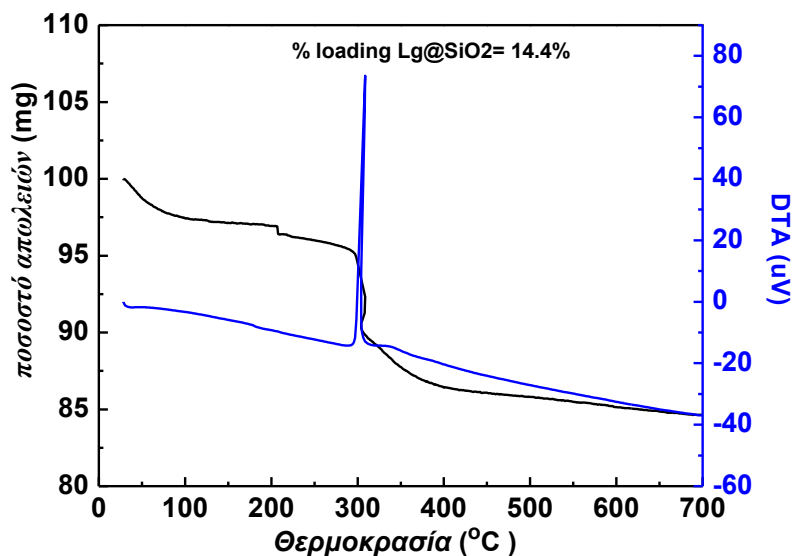
Το φάσμα υπερύθρου (FT-IR) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη **L_γ@SiO₂** ελήφθη στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ (Σχήμα 8.16). Σύμφωνα με αυτό η ευρεία δόνηση στα 3442 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε κινήσεις των -OH ομάδων του υποκαταστάτη και της σίλικας, ενώ η δόνηση στα 1462 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-H. Οι κορυφές στα 1108 cm⁻¹, 961 cm⁻¹ και 806 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, Si-OH και στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα. Στα 1731 cm⁻¹ εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί σε

δονήσεις τάσης του δεσμού $C=O$, ενώ η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού ($C=N$) εμφανίζεται στα 1634 cm^{-1} . Η συγκεκριμένη κορυφή παρουσιάζει θετική μετατόπιση σε σχέση με τον μη-ακίνητοποιημένο υποκαταστάτη (1566 cm^{-1}), επιβεβαιώνοντας την αλληλεπίδραση του $L\gamma$ με το υλικό υποστήριξης [255].



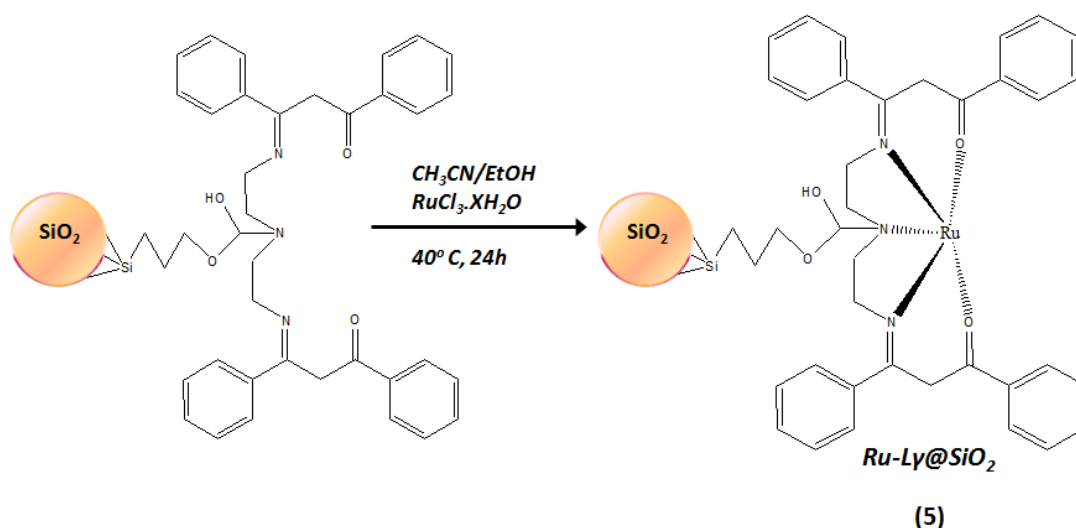
Σχήμα 8.16: Φάσμα FT/IR υβριδικού υλικού $L\gamma@SiO_2$.

Η καμπύλη TG-DTA του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma@SiO_2$ καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών $10-700\text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου και εμφανίζεται στο *Σχήμα 8.17*. Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υλικού από την θερμοκρασία περίπου των $160\text{ }^\circ\text{C}$ ξεκινάει η θερμική αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$, η οποία συνοδεύεται από αποδόμηση των οργανικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια της SiO_2 . Στη συνέχεια η εξώθερμη στους $280^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$, αντιστοιχεί σε αποικοδόμηση οργανικών ομάδων που βρίσκονται στη βάση του Schiff. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό $14,4\%$ του συνολικού βάρους του δείγματος, η οποία αντιστοιχεί σε $0,31\text{ mmol/g}$ υποκαταστάτη.



Σχήμα 8.17: Καμπύλη TG-DTA- υβριδικού υλικού $L\gamma@SiO_2$.

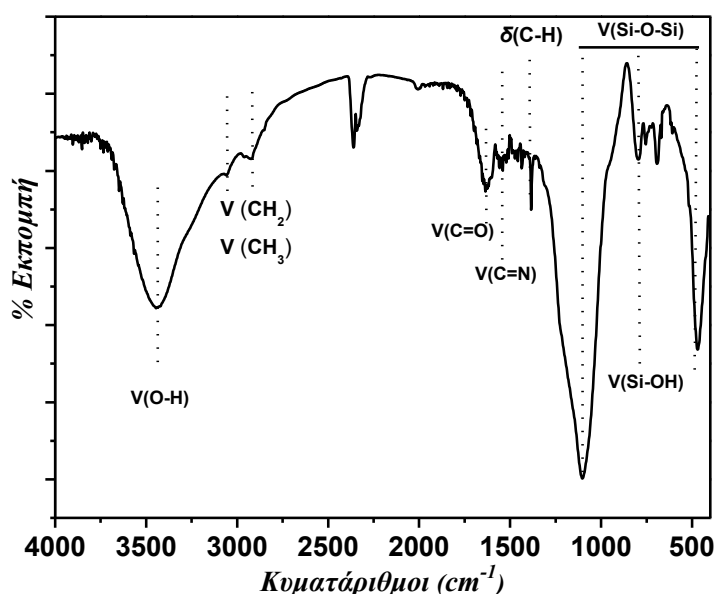
✓ **$Ru-L\gamma@SiO_2$** : Σε μείγμα διαλυτών CH_3CN (15 ml) και $EtOH$ (5 ml) προστίθενται (300 mg) του τροποποιημένου υλικού $L\gamma@SiO_2$. Μέσω θερμικής μελέτης, υπολογίστηκε το ποσοστό του οργανικού φορτίου που υπάρχει πάνω στη σίλικα και ήταν ίσο με 13,6 %, οπότε υπολογίζονται τα mmol του αντιδρώντος υποκαταστάτη. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται σιγά-σιγά και υπό συνεχή ανάδευση 0,126 mmol (26 mg) $RuCl_3 \cdot XH_2O$, τα οποία ήταν ήδη διαλυμένα σε μείγμα $CH_3CN/EtOH = 5/1$. Το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό συνεχή αναρροή στους $40^\circ C$ για 24 h. Το τελικό προϊόν που προκύπτει (**$Ru-L\gamma@SiO_2$**) υφίσταται διήθηση και έκπλυση με μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα, ενώ ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία $T=60^\circ C$ για 24 h (Σχήμα 8.18).



Σχήμα 8.18: Πορεία σύνθεσης του υβριδικού καταλύτη $Ru-L\gamma@SiO_2$.

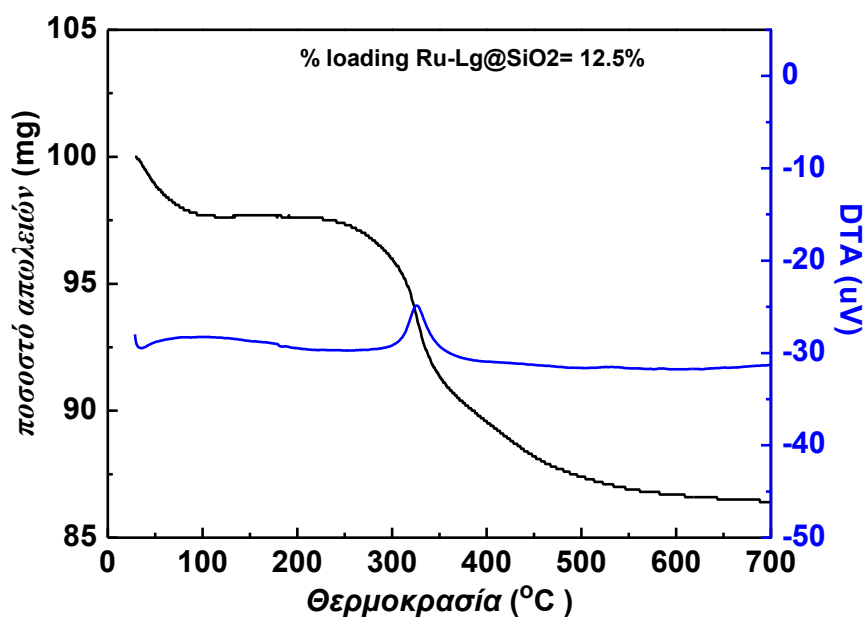
Το φάσμα υπερέθρου (FT-IR) του υβριδικού καταλύτη $Ru-L\gamma@SiO_2$, ελήφθη στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 8.19). Σύμφωνα με αυτό η ευρεία δόνηση στα 3442 cm^{-1} αντιστοιχεί σε

κινήσεις των -OH ομάδων του υποκαταστάτη και της síλικας, ενώ οι κορυφές στα 1108 cm^{-1} , 961 cm^{-1} και 806 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, Si-OH και στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα. Η ακινητοποίηση του μετάλλου στο υβριδικό υλικό επιβεβαιώνεται με τη μετατόπιση της τάσης του δεσμού C=O από τα 1731 cm^{-1} στα 1744 cm^{-1} [255,256]. Επιπλέον η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=N (1639 cm^{-1}) στο υποστηριγμένο σύμπλοκο Ru έχει μετατοπιστεί σε σχέση με το φάσμα υπερόθρου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma@SiO_2$ από τα 1634 cm^{-1} , στα 1655 cm^{-1} με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η ένταξη των ατόμων του ρουθηνίου και στα ιμινικά άτομα αζώτου [257].



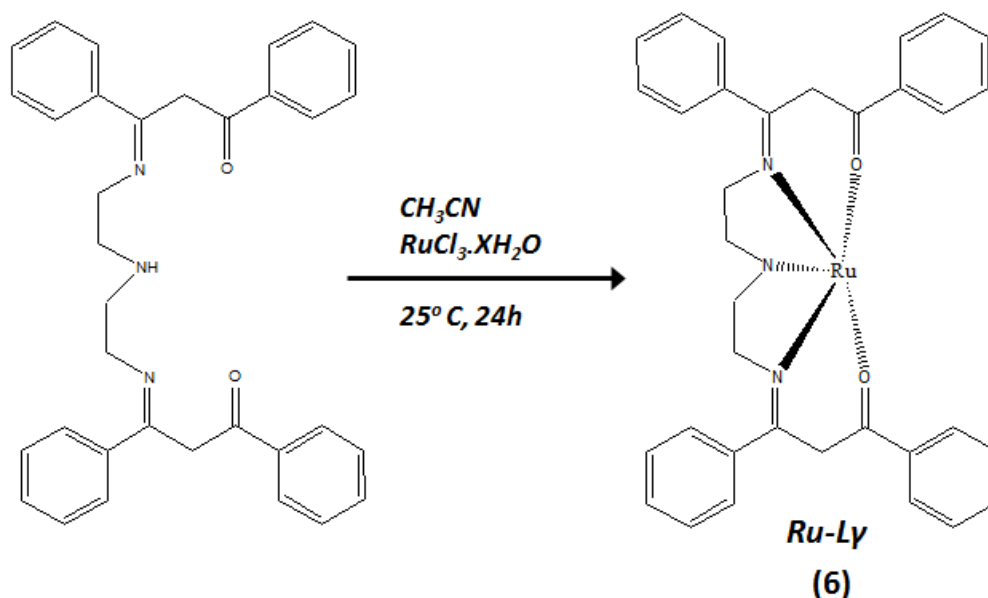
Σχήμα 8.19: Φάσμα FT/IR υβριδικού καταλύτη Ru- $L\gamma@SiO_2$.

Η καμπύλη TG-DTA του υβριδικού καταλύτη $Ru-L\gamma@SiO_2$ καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών από $10-700\text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου και εμφανίζεται στο Σχήμα 8.20. Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υλικού από την θερμοκρασία περίπου των $280\text{ }^\circ\text{C}$, ξεκινάει η θερμική αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$, η οποία συνοδεύεται από αποδόμηση των οργανικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια της SiO_2 και ολοκληρώνεται περίπου στους $320\text{ }^\circ\text{C}$. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό $12,5\%$ του συνολικού βάρους του δείγματος, η οποία αντιστοιχεί σε $0,27\text{ mmol/g}$ $L\gamma$, ενώ η φόρτωση σε μέταλλο αντιστοιχεί σε $0,24\text{ mmol/g}$ υβριδικού υλικού.



Σχήμα 8.20: Καμπύλη TGA υβριδικού καταλύτη Ru-Lγ@SiO₂.

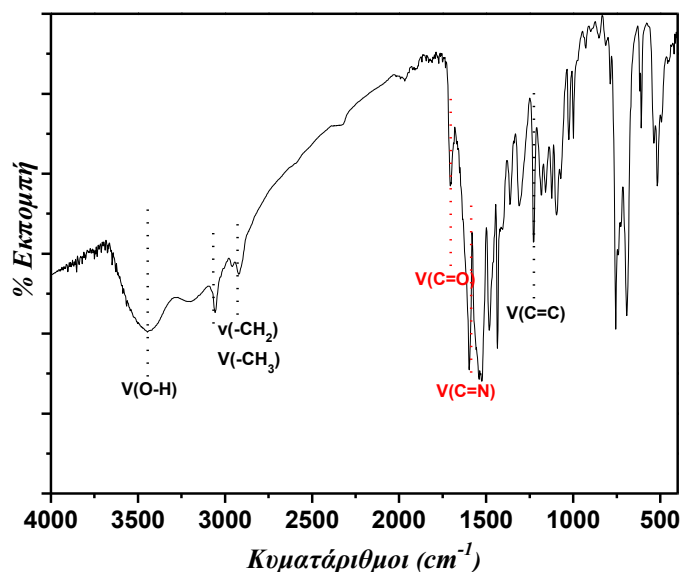
✓ **Ru-L_γ**: Σε 20 ml CH₃CN προστίθενται 0,2 mmol (250 mg) του υποκαταστάτη **L_γ**. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται σιγά-σιγά και υπό συνεχή ανάδευση 0,1 mmol (21 mg) RuCl₃.XH₂O, τα οποία ήταν ήδη διαλυμένα σε 10 ml CH₃CN. Το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Το τελικό προϊόν που προκύπτει (**Ru-L_γ**) υφίσταται διήθηση και έκπλυση με CH₃CN και διαιθυλαιθέρα, ενώ ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία T=50 °C για 24 h (Σχήμα 8.21).



Σχήμα 8.21: Πορεία σύνθεσης του καταλύτη Ru-Lγ.

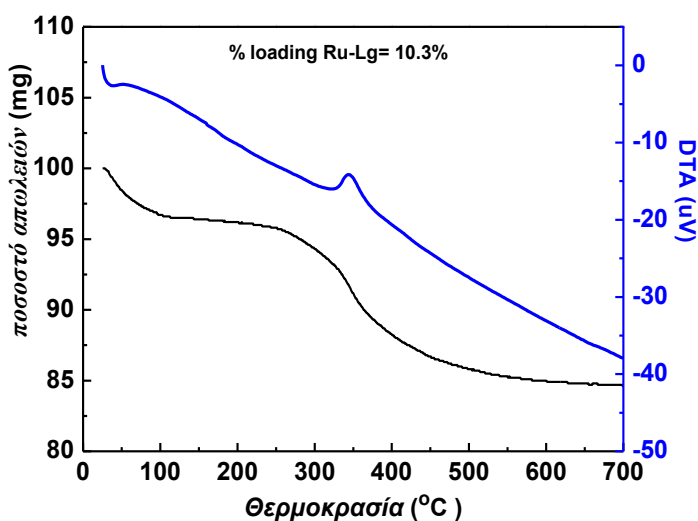
Το φάσμα υπερώου (FT-IR) του καταλύτη **Ru-L_γ** ελήφθη στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ (Σχήμα 8.22). Η ένταξη αυτού στη βάση του Schiff πιστοποιείται με την μετακίνηση της κορυφής του μινικού δεσμού C=N από τα 1585 cm⁻¹ στα 1620 cm⁻¹ [256] και της τάσης του δεσμού C=O

από τα 1731 cm^{-1} στα 1742 cm^{-1} [255,256]. Οι κορυφές στα 2937 cm^{-1} και 2870 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, ενώ στα 1472 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των διπλών δεσμών C=C των αρωματικών δακτυλίων [256].



Σχήμα 8.22: Φάσμα FT/IR καταλύτη Ru-Lγ.

Η καμπύλη TG-DTA του καταλύτη **Ru-Lγ** καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών από 10-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου και εμφανίζεται στο Σχήμα 8.23. Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υλικού από την θερμοκρασία περίπου των 280° C, ξεκινάει η θερμική αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη Lγ, η οποία συνοδεύεται από αποδόμηση των οργανικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια της SiO₂ και ολοκληρώνεται περίπου στους 320° C. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 10,3 % του συνολικού βάρους του δείγματος, η οποία αντιστοιχεί σε 0,19 mmol/g φόρτωση σε μέταλλο.



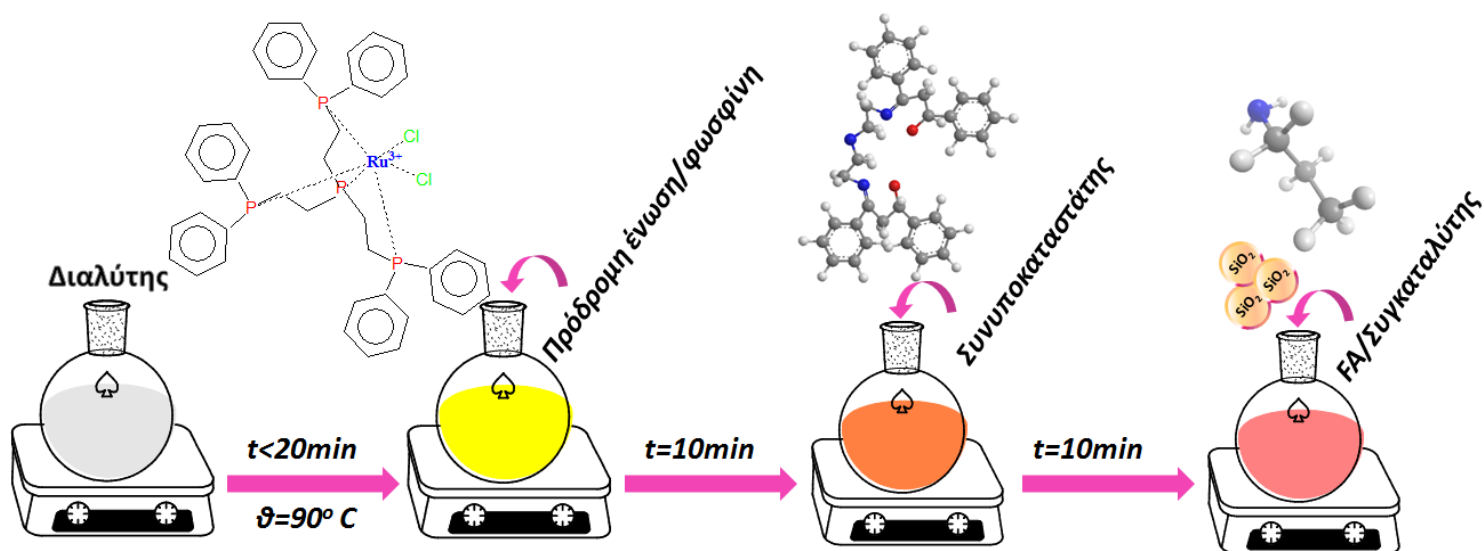
Σχήμα 8.23: Καμπύλη TGA καταλύτη Ru-Lγ.

8.1.4 Πειραματική πορεία

Τα πειράματα παραγωγής H_2 από FA πραγματοποιήθηκαν σε διπλότοιχο θερμοστατούμενο γυάλινο αντιδραστήρα, σε ατμόσφαιρα Ar. Ο αντιδραστήρας βρίσκονταν σε ελαιόλουτρο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχονταν συνεχώς. Στην περίπτωση που ο συγκαταλύτης ήταν στην ομογενή φάση τοποθετούνταν 2 ml ανθρακικού προπυλενίου (ως διαλύτης) και 5 ml όταν ήταν στη ετερογενή ή όταν το μέταλλο ήταν Fe. Μετά την πάροδο του χρόνου που μεσολαβούσε για να φτάσει ο διαλύτης στην επιθυμητή θερμοκρασία, ακολουθούσε η προσθήκη (βλ. Πίνακα 8.4 και Σχήμα 8.24) [257]:

- (1) της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου, ή των συμπλόκων του Σχήματος 8.2
- (2) του υποκαταστάτη φωσφίνης, όπου και σχηματιζόντουσαν τα σύμπλοκα του Σχήματος 8.1 & 8.3
- (3) του συνυποκαταστάτη,
- (4) του FA (52 mmol, ή 2 ml)
- (5) και του συγκαταλύτη.

Οι τιμές των τελικών αποτελεσμάτων προέρχονται από το μέσο όρο τριών επαναλαμβανόμενων μετρήσεων.



Σχήμα 8.24: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής πορείας καταλυτικής διάσπασης FA.

Πίνακας 8.4: Πειραματικές συνθήκες για τη καταλυτική αξιολόγηση διάσπασης FA

4a	Όνομασία πρωτοκόλλου	Πρόδρομη ένωση/ σύμπλοκο ⁽¹⁾ (μmol)	Υποκαταστάτης (μmol)	Συνυποκαταστάτης (μmol)	Συγκαταλύτης (mmol)	Παρατηρήσεις
1	<i>Ru-1-1-0-1</i> ⁽²⁾	RuCl ₃ .XH ₂ O/(1) (7,23)	PP ₃ (17,46)	-	NEt ₃ (26mmol)	Ο μέγιστος χρόνος επώασης της πρόδρομης ένωσης με τον υποκαταστάτη PP ₃ ήταν 10 min (80° C), ενώ για τους 60° C 1h (2ml διαλύτη)
2	<i>Ru-1-1-0-2</i>	RuCl ₃ .XH ₂ O/(1) (14,46)	PP ₃ (34,92)	-	H ₂ N@SiO ₂ (100mg/0,096mmol NH ₂) ή 0,096mmol NEt ₃ ή 0,096mmol n-προπυλαμίνης)	Όπως στη περίπτωση <i>Ru-1-1-0-1</i> αλλά με 5 ml διαλύτη
3	<i>Ru-1-1-1-1</i>	RuCl ₃ .XH ₂ O/(1) (7,23)	PP ₃ (17,46)	L2 ⁽³⁾ (7,23) ή Lγ@SiO ₂ (24 mg)	NEt ₃ (26mmol)	Ο χρόνος επώασης της πρόδρομης ένωσης με τον υποκαταστάτη PP ₃ ήταν 10 min (80° C), έπειτα ακολουθούσε η προσθήκη του συνυποκαταστάτη με χρόνο επιπλέον 10 min (2ml διαλύτη)
4	<i>Ru-1-1-1-2</i>	RuCl ₃ .XH ₂ O/(1) (14,46)	PP ₃ (34,92)	L2 ⁽³⁾ (14,46)	H ₂ N@SiO ₂ (100mg/0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση <i>Ru-1-1-1-1</i> αλλά με 5 ml διαλύτη
5	<i>Ru-1-2-0-1</i>	RuCl ₃ .XH ₂ O/(2) (24,00)	PPh ₃ (198,00)	-	NEt ₃ (26mmol)	Μετά τη προσθήκη της πρόδρομης ένωσης Ru και ο υποκαταστάτη PPh ₃ , ακολουθούσε απευθείας η προσθήκη του FA. (2ml διαλύτης)
6	<i>Ru-1-2-0-2</i>	RuCl ₃ .XH ₂ O/(2) (24,00)	PPh ₃ (198,00)	-	H ₂ N@SiO ₂ (100mg ή 0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση <i>Ru-1-2-0-1</i> αλλά με 5 ml διαλύτη
7	<i>Ru-2-0-0-1</i>	(2) (27,16)	-	-	NEt ₃ (26mmol)	Το σύμπλοκο (2) προμυθεύτηκε στην οξειδωτική κατάσταση Ru ²⁺

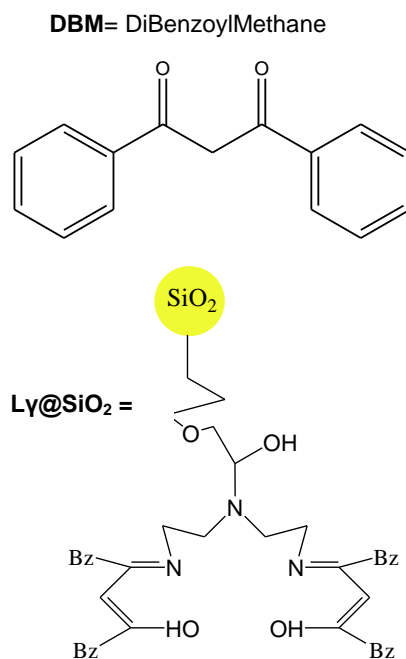
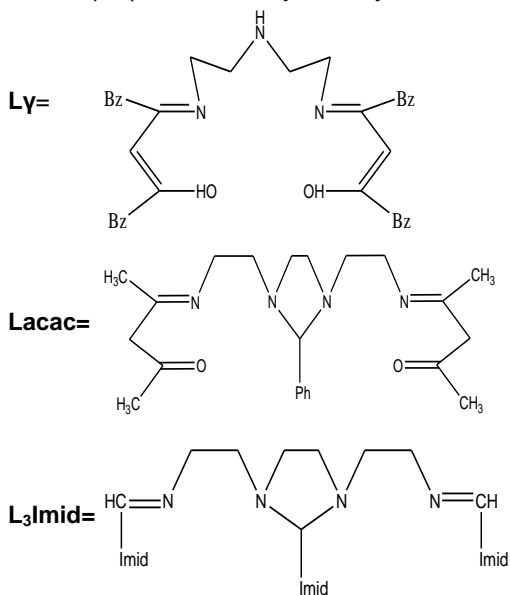
						για σύγκριση με το Ru-1-2-0-1 . Ο μέγιστος χρόνος επώασης του συμπλόκου στον διαλύτη ήταν 20 min (2ml διαλύτης)
8	Ru-3-1-0-1	(3) (14,37)	PP ₃ (17,46)	-	NEt ₃ (26mmol)	Δεν ήταν απαραίτητη η επώαση του υποκαταστάτη με σύμπλοκο. Απευθείας προστίθενται FA (2ml διαλύτης)
9	Ru-3-1-0-2	(3) (28,74)	PP ₃ (34,92)	-	H ₂ N@SiO ₂ (100mg ή 0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση Ru-3-1-0-1 (5ml διαλύτη)
10	Ru-3-1-1-1	(3) (14,37)	PP ₃ (17,46)	L2 ⁽³⁾ (14,37)	NEt ₃ (26mmol)	Όπως στη περίπτωση Ru-1-1-1-1 και Ru-3-1-0-1
11	Ru-3-1-1-2	(3) (28,74)	PP ₃ (34,92)	L2 ⁽³⁾ (28,74)	H ₂ N@SiO ₂ (100mg ή 0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση Ru-1-1-1-1 και Ru-3-1-0-1
12	Ru-4-1-0-1	(4) (7,18)	PP ₃ (17,46)	-	NEt ₃ (26mmol)	Όπως στη περίπτωση Ru-3-1-0-1
13	Ru-4-1-0-2	(4) (14,37)	PP ₃ (34,92)	-	H ₂ N@SiO ₂ (100mg ή 0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση Ru-3-1-0-2
14	Ru-4-1-1-1	(4) (7,18)	PP ₃ (17,46)	L2 ⁽³⁾ (7,18)	NEt ₃ (26mmol)	Όπως στη περίπτωση Ru-3-1-1-1
15	Ru-4-1-1-2	(4) (14,37)	PP ₃ (34,92)	L2 ⁽³⁾ (14,37)	H ₂ N@SiO ₂ (100mg/0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση Ru-3-1-1-2
16	Ru-5-1-0-1	(5) (4,00)	PP ₃ (17,46)	-	NEt ₃ (26mmol)	Όπως στη περίπτωση Ru-1-1-0-1
17	Ru-6-1-0-1	(6) (6,00)	PP ₃ (17,46)	-	NEt ₃ (26mmol)	Όπως στη περίπτωση Ru-1-1-0-1
16	Ru-5-1-0-2	(5) (8,00)	PP ₃ (34,92)	-	H ₂ N@SiO ₂ (100mg/0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση Ru-1-1-0-1
17	Ru-6-1-0-2	(6) (12,00)	PP ₃ (34,92)	-	H ₂ N@SiO ₂ (100mg/0,096mmol NH ₂)	Όπως στη περίπτωση Ru-1-1-0-1
18	Fe-7-1-1-2	(7) (5,30)	PP ₃ (10,60)	L2 ⁽³⁾ (5,30) ή Lγ@SiO ₂ (17 mg)	H ₂ N@SiO ₂ (100mg/0,096mmol NH ₂)	Δεν μεσολαβεί χρόνος επώασης μεταξύ της πρόδρομης ένωσης Fe και PP ₃ . Μετά από

						10 min που θα προστεθεί συνυποκαταστάτης ξεκινάει η αντίδραση
--	--	--	--	--	--	---

⁽¹⁾ Για την δομή των συμπλόκων βλ. παράγραφο 8.1.1

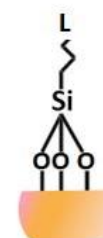
⁽²⁾ Στην ονομασία **Ru-3-1-0-1** ο 1^{ος} αριθμός αναφέρεται στην πρόδρομη ένωση, ο 2^{ος} στον υποκαταστάτη, ο 3^{ος} στον συνυποκαταστάτη και ο 4^{ος} στον συγκαταλύτη.

⁽³⁾ Ο L2 μπορεί να είναι ένας από τους κάτωθι υποκαταστάτες (βλ. παράγραφο 8.1.3):



Συγκαταλύτης=

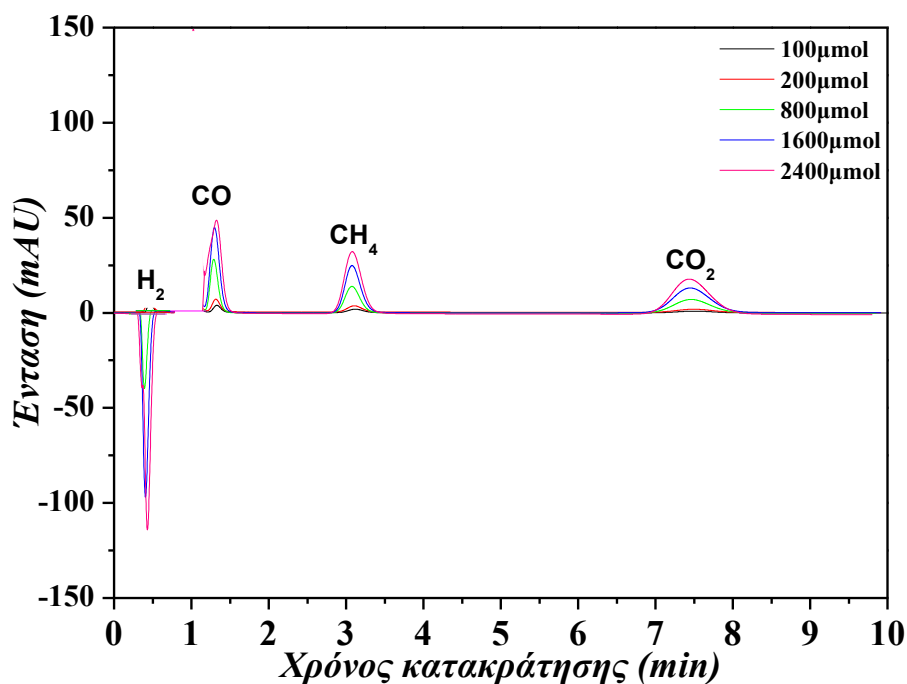
L= NH₂/Imidazole



8.1.5 Αναλυτικός προσδιορισμός παραγόμενων αερίων

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των παραγόμενων αερίων έγινε με αέριο φασματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (GC-TCD) της εταιρίας Shimadzu, (Shimadzu GC-2014) αποτελούμενο από πακεταρισμένη στήλη (Carboxen-1000) της εταιρίας Superlco (ανοξειδωτο αστάλι, μήκος 3.08 m, εσωτερική διάμετρος πόρων 2 mm) και φέρον αέριο He (99.999%). Στα πειράματα διάσπασης FA χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο He, ενώ η ποσοτική εκτίμηση έγινε με βάση φιάλη αερίων που περιείχε μίγμα H₂, CO₂, CH₄, CO, σε ποσοστό 52%, 1%, 1%, 1% v/v αντιστοίχως (Σχήμα 8.25). Διαφορετικός όγκος αερίου εγχέονταν κάθε φορά με τη χρήση γυάλινης σύριγγας (Hamilton, 1700 series), όπου στη συνέχεια το εμβαδόν του χρωματογραφήματος ανάγονταν σε όγκο αερίου. Ο υπολογισμός τους σε mol γίνονταν, κάνοντας την παραδοχή ότι τα αέρια ήταν ιδανικά, και κάνοντας χρήση της καταστατικής εξίσωσης. Στη συνέχεια ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνονταν με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για ένα εύρος συγκεντρώσεων, το οποίο εμπίπτει μέσα στην κλίμακα των προσδιοριζόμενων αερίων. Με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς και του εμβαδού των κορυφών γίνεται η ποσοτικοποίηση τους. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες του οργάνου που χρησιμοποιήθηκαν για την

ανάλυση των παραγόμενων αερίων (Πίνακας 8.5), ενώ στον επόμενο οι εξισώσεις των ευθειών των αερίων (Πίνακας 8.6)



Σχήμα 8.25: Χρωματογράφημα πρότυπων αερίων H₂/CO/CH₄/CO₂.

Πίνακας 8.5: Συνθήκες μέτρησης αναλυτικής τεχνικής GC-TCD για την διάσπαση FA.

<i>Χαρακτηριστικά</i>	<i>Συνθήκες μέτρησης</i>
Φέρον αέριο	He
Ροή αερίου στήλης (ml/min)	25
Θερμοκρασία στήλης (°C)	70
Θερμοκρασία εισαγωγέα (°C)	100
Θερμοκρασία προστήλης (°C)	80
Θερμοκρασία ανιχνευτή (°C)	120
Όγκος αερίου (μl)	250
Χρόνος ανάλυσης (min)	10
Χρόνος καθυστέρησης ανάλυσης (sec)	0
Τάση ρεύματος ανιχνευτή (mA)	100
Κατεύθυνση πόλωσης	αρνητική

Πίνακας 8.6: Εξισώσεις ευθείας και συντελεστές συσχέτισης (R^2) των πρότυπων αερίων για τη διάσπαση FA.

<i>Αέριο</i>	<i>Εξίσωση ευθείας</i>	<i>Συντελεστής συσχέτισης (R^2)</i>
H ₂	y=0.96x+0.05	0.995
CO ₂	y=0.43x+11.66	0.998
CO	y=33.63x+13.5	0.997
CH ₄	y=35.5x+8.4	0.996

8.1.6 Υπολογισμός δεικτών TON & TOF

Οι δείκτες TON & TOF για τα ομογενή καταλυτικά συστήματα, υπολογίστηκαν βάσει των εξής εξισώσεων [257]:

$$TON = \frac{V(H_2+CO_2)}{\frac{V_{mH_{2,25^\circ C}}+V_{mCO_{2,25^\circ C}}}{nRu}} \quad (8.1)$$

$$TOF = \frac{TON}{t} \quad (8.2)$$

Όπου $V_{mH_{2,25^\circ C}+V_{mCO_{2,25^\circ C}}$ και $V_{mCO_{2,25^\circ C}}$ είναι ο γραμμομοριακός όγκος του H₂ και CO₂ στους 298 K, και P=1 atm, και έχουν τιμές ίσες με $V_{mH_{2,25^\circ C}}=24.49$ L/mol και $V_{mCO_{2,25^\circ C}}=24.42$ L/mol, αντιστοίχως.

8.1.7 Μελέτη καταλυτικού μηχανισμού διάσπασης FA

8.1.7.1 Φασματοσκοπία UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών

Ο καταλυτικός μηχανισμός διάσπασης του FA μελετήθηκε μέσω της απορρόφησης σε διαφορετικά μήκη κύματος στο ορατό-υπεριώδης φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η επώαση της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες, δίνει την δυνατότητα, κατά κάποιον τρόπο ώστε να εξελίσσεται με πιο αργό ρυθμό και να γίνονται εμφανή τα διαφορετικά στάδια της καταλυτικής αντίδρασης. Τα πειράματα αυτά, πραγματοποιήθηκαν, σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis της εταιρίας Hitachi (U2900), με εύρος καταγραφής μήκους κύματος $\lambda=250-800$ nm) σε διαφορετικές θερμοκρασίας εφόσον το όργανο ήταν συνδεδεμένο με κρυστάτη Unisoku (CoolSpek UV USP-203B) που βρίσκονταν στον θάλαμο εισόδου της ακτινοβολίας, μέσω του οποίου ρυθμιζόνταν η θερμοκρασία στην επιθυμητή τιμή. Αυτός ήταν εφοδιασμένος με dewar, μέσω του οποίου διέρχονταν υγρό άζωτο, η ροή του οποίου, καθορίζονταν ανάλογα με την ρυθμιζόμενη θερμοκρασία.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κυβέτες χαλαζία πάχους 10 mm, χωρητικότητας 3 ml, με οπτική διαδρομή 1 cm, οι οποίες τοποθετούνταν μέσα σε ειδική υποδοχή, και το δείγμα βρίσκονταν ερμητικά κλειστό με την δυνατότητα συνεχούς ανάδευσης. Οι συνθήκες όπου το όργανο ήταν ρυθμισμένο φαίνονται στον Πίνακα 8.7:

Πίνακας 8.7: Συνθήκες ρύθμισης του φασματομέτρου UV-vis χαμηλών θερμοκρασιών για την διεξαγωγή των πειραμάτων

Χαρακτηριστικά	Συνθήκες Μέτρησης
Ταχύτητα σάρωσης (nm/sec)	800
Καθυστέρηση για την μέτρηση του επόμενου δείγματος (sec)	1
Αριθμός επαναλήψεων του κάθε φάσματος	0
Αριθμός μετρήσεων του δείγματος	30
Path length (nm)	10
Εύρος μήκους κύματος (nm)	300-800

Τα διαφορετικά σεντ πειραμάτων, διεξήχθησαν σε THF και χωριστήκαν σε τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες: στη πρώτη μελετήθηκε η αλληλεπίδραση της πρόδρομης ένωσης $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ με τη τετραδοντική φωσφίνη PP_3 & με το FA και την NEt_3 ή n-προπυλαμίνη ή $\text{SiO}_2 @ \text{NH}_2$. Στη δεύτερη κατηγορία μελετήθηκε η αντίδραση $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ με FA και NEt_3 ενώ στη τρίτη η αλληλεπίδραση μεταξύ $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O} / \text{PP}_3$, του υποκαταστάτη Lγ και του FA και NEt_3 ή $\text{SiO}_2 @ \text{NH}_2$. Τέλος, στη τέταρτη, εξετάστηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με FA και NEt_3 . Ο χρόνος εξέλιξης της αντίδρασης ήταν 45 min, ενώ μεσολαβούσε διάστημα 1 sec μεταξύ της λήψης του επόμενου φάσματος. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τελικό όγκο 3 ml, από πρότυπα διαλύματα τα οποία με κατάλληλες αραιώσεις ανάγονταν στις συγκεντρώσεις του παρακάτω Πίνακα 8.8.

Πίνακας 8.8: Συνθήκες αντίδρασης για την ανίχνευση του μηχανισμού της καταλυτικής διάσπασης FA, μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών ($T=10^\circ \text{C}$).

Αντίδραση	Πρόδρομη ένωση (μM)	[PP ₃] (μM)	[Lγ] (μM)	[FA] (μM)	[Συγκαταλύτης] (μM)
$\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O} / \text{PP}_3$	30	60	-	-	-
$\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O} / \text{PP}_3 / \text{FA}$	30	60	-	10	-
$\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O} / \text{PP}_3 / \text{FA} / \text{NEt}_3$	60	120	-	10	2.5
$\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O} / \text{PP}_3 / \text{NEt}_3$	60	120	-	-	5
$\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O} / \text{PP}_3 / \text{FA} / \text{n-propylamine}$	60	120	-	10	2.5
$\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O} / \text{PP}_3 / \text{FA} / \text{SiO}_2 @ \text{NH}_2$	15	30	-	5	70*
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 / \text{FA}$	100	-	-	20	-
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 / \text{FA} / \text{NEt}_3$	100	-	-	20	7.5

RuCl ₃ . xH ₂ O/PP ₃ /Lγ	30	60	60	-	-
RuCl ₃ . xH ₂ O/PP ₃ /Lγ/FA	30	60	60	10	-
RuCl ₃ . xH ₂ O/PP ₃ /Lγ/FA/SiO ₂ @NH ₂	30	60	60	10	100*
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃	10	20	-	-	-
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃ /FA	10	20	-	5	-
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃ /Lγ	10	20	20	-	-
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃ /Lγ/FA	10	20	20	5	-
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃ /Lγ/FA/SiO ₂ @ NH ₂	10	20	20	5	100*

*στα σωματίδια ο υπολογισμός έγινε σε mg

8.1.7.2 Φασματοσκοπία EPR

Τα πειράματα EPR, πραγματοποιήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Bruker ER200D. Η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ήταν μια λυχνία (Klystron), που παρείχε μικροκύματα σταθερής συχνότητας στην περιοχή 9-10 GHz (X-Band). Τα μικροκύματα οδηγούνταν στην κοιλότητα συντονισμού με κατάλληλο κυματοδηγό. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων το 500 μl από το μίγμα της αντίδρασης τοποθετούνταν σε σωληνάκι χαλαζία 707-SQ-250M μήκους 25 cm και διαμέτρου 5mm της εταιρίας Wilmad. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων σε θερμοκρασία υγρού αζώτου χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος δειγματοφορέας (Dewar) από χαλαζία με επάργυρα τοιχώματα της εταιρίας Wilmad Glass. Η τιμή της συχνότητας των μικροκυμάτων καταγράφονταν με συχνόμετρο της εταιρίας Agilent 5310A. Σε όλες τις μετρήσεις εφαρμόστηκε διαμόρφωση 100 kHz. Για τον χειρισμό και την επικοινωνία μεταξύ φασματομέτρου μαγνήτη και συχνόμετρου καθώς και για τη λήψη και καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό σε περιβάλλον Labview. Στη καταλυτική διάσπαση FA, η φασματοσκοπία EPR, χρησιμοποιήθηκε με σκοπό:

- 1) Την ταυτοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων παραμαγνητικών κέντρων Ru
- 2) Την αλληλεπίδραση της SiO₂ με τα σύμπλοκα Ru, μέσω υπολογισμού των παραμέτρων

V/Δ , Δ/λ

Οι συνθήκες μέτρησης του οργάνου φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 8.9

Πίνακας 8.9: Συνθήκες ρύθμισης του φασματόμετρου EPR για την ανίχνευση καταλυτικού μηχανισμού διάσπασης FA

Χαρακτηριστικά	Συνθήκες Μέτρησης
Θερμοκρασία μέτρησης (K)	77
Ισχύς μικροκυμάτων	8 mW
Πλάτος διαμόρφωσης	10Gpp
Αριθμός επαναλήψεων	5
Εύρος μέτρησης (Gauss)	5000
Sensitivity (mV)	20
Χρόνος σάρωσης (msec)	50

8.2 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση H₂O σε H₂ και O₂

8.2.1 Διαλύτες- Αντιδραστήρια- Καταλύτες

Διαλύτες: Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του H₂O σε H₂ και O₂, προμηθεύτηκαν από την Sigma-Aldrich και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.10:

Πίνακας 8.10: Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του H₂O

Διαλύτης	Κωδικός	Καθαρότητα
Υπερκάθαρο νερό	1026991000	(HPLC- grade),
Μεθανόλη	34860-2.5L-R	(HPLC- grade)
Ξυλένιο	214736-1L	95% (For synthesis)
Ισοπροπανόλη	1070222511	99 % (For analysis)
Ακετονιτρίλιο	34998-2.5L	99.9%(HPLC- grade)

Αντιδραστήρια: Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του H₂O σε H₂ και O₂, προμηθεύτηκαν από την Sigma- Aldrich ή την Alfa Aesar και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.11:

Πίνακας 8.11: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του H₂O

Αντιδραστήριο	Χημικός -Εμπειρικός Τύπος	Κωδικός	Καθαρότητα
Δις-(ακετυλοακετονάτο)- λευκόχρυσος (II)	[Pt(acac) ₂]	206229-1G	-
Οξικός άργυρος	C ₂ H ₃ AgO ₂	11660	99%
Υδρο- δινιτρο παλλάδιο	N ₂ O ₆ Pd•xH ₂ O	11035	99.9%
Τετραχλωροχρυσικό οξύ	HAuCl ₄ •xH ₂ O	12325	99.9%
Ισοπροποξειδίο του Τιτανίου(IV)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ (TTiP)	205273-500ML	97 %

Καταλύτες: Ως καταλύτης αναφοράς για τα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης H₂O, χρησιμοποιήθηκε το TiO₂ της εταιρίας Degussa (Evonik) P25 με αναλογία ανατάσης/ρουτιλίου 75:25, μη πορώδες, με μέση διάμετρο πόρων 30 nm και ειδική επιφάνεια 50 m² g⁻¹. Τέλος, οι

τροποποιημένοι καταλύτες 0.5%Pt-TiO₂/N- CdS & 0.5%Pt-TiO₂/N-F- CdS, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο πηκτής-λύματος (sol-gel) [197], και χρησιμοποιήθηκαν για τη διάσπαση του H₂O σε H₂ και O₂.

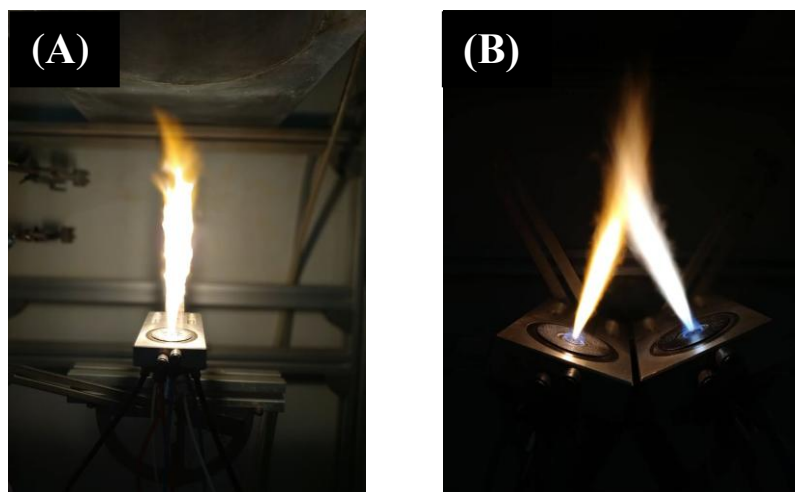
8.2.2 Σύνθεση νανοφωτοκαταλυτών μέσω Τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP)

8.2.2.1 Πειραματική Διάταξη FSP (Τμήματος Φυσικής, Π.Ι)

Ένας τυπικός αντιδραστήρας FSP σε ακαδημαϊκό επίπεδο αποτελείται από τα εξής μέρη: (1) σύστημα καύσης (2) σύστημα ατομοποίησης σωματιδίων (3) συλλέκτη υλικού.

Σύστημα καύσης

Το σύστημα καύσης αποτελείται από 1 ή 2 μεταλλικές κεφαλές (one nozzle ή double nozzle), (Σχήμα 8.26(A)(B)) οι οποίες περιέχουν τριχοειδή σωλήνα εσωτερικής και εξωτερικής διαμέτρου 0.5 και 0.6 mm αντιστοίχως, και βρίσκονται δίπλα σε δακτυλιοειδές κενό διαμέτρου 0.8 mm. Οι πρόδρομες ενώσεις οι οποίες είναι διαλυμένες σε κατάλληλο διαλύτη ψεκάζονται διαμέσου του τριχοειδούς σωλήνα, ενώ το αέριο διασποράς εισέρχεται από το δακτυλιοειδές κενό. Τα βοηθητικά αέρια (O₂ και CH₄) προωθούν την έναρξη της διαδικασίας, ενώ το αέριο διασποράς (O₂) διευκολύνει την ανάφλεξη, κρατώντας σταθερό το σχήμα της φλόγας. Οι ροές των αερίων ρυθμίζονται από ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (flow controllers εταιρίας Bronkhorst EI-Flow, 273.5 K και 1.013·10⁵ Pa).



Σχήμα 8.26: Σύστημα καύσης τεχνολογίας FSP αποτελούμενο από: (A) μια κεφαλή (B) δυο κεφαλές.

Σύστημα ατομοποίησης

Η συσκευή εκνεφώματος της πρόδρομης ένωσης, είναι υπεύθυνη για την μετατροπή του υγρού διαλύματος σε μικροσταγονίδια και προηγείται του ψεκασμού. Είναι ζωτικής σημασίας καθότι αυξάνει την ειδική επιφάνεια της φλόγας, δίνοντας μεγαλύτερο ποσοστό ανάφλεξης και ταχύτητα εξάτμισης. Τα δημιουργούμενα σταγονίδια μεταφέρονται στο σύστημα καύσης υπό ελεγχόμενο ρυθμό ροής, με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας (Lambda Vit-Fit). Για συγκεκριμένο άνοιγμα κεφαλής το μέγεθος του σταγονιδίου ελέγχεται με την μεταβολή της συγκέντρωσης της αναλογίας υγρού/αερίου.



Σχήμα 8.27: Συσκευή δημιουργίας εκνεφώματος σταγονιδίων με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας, η οποία εκκείει τη πρόδρομη ένωση υπό σταθερή ροή.

Φίλτρο συλλογής

Μετά τη διαδικασία πυρόλυσης ψεκασμού, τα σωματίδια (μορφή σκόνης) συλλέγονται σε φίλτρο μικροϊνών (Albet-Hahnemühle, GF6, \varnothing 25.7 cm), το οποίο βρίσκεται σε απόσταση 66 cm από την κεφαλή και περικλείεται από σύστημα ψύξης, και σύστημα κενού, δημιουργούμενο με τη βοήθεια αντλίας (Busch, Mink MM 1202 AV).



Σχήμα 8.28: Φίλτρο συλλογής νανοσωματιδίων σε μορφή σκόνης.

8.2.2.2 Περιγραφή συνθετικής πορείας

✓ **TiO₂/Ευγενές μέταλλο (one nozzle)**: Για την παρασκευή νανοσωματιδίων TiO₂ μιας κεφαλής χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση το ισοπροποξειδίο του τιτανίου (IV) σε συγκέντρωση 0.640 mol/L, και η κατάλληλη συγκέντρωση ευγενούς μετάλλου (Pd, Pt, Au, Ag) σε ποσοστό φόρτωσης 0,01, 0,1, 0,5 και 5 %, διαλυμένο σε μίγμα διαλυτών 110/50 v/v ξυλένιο/ακετονιτρίλιο. Το συγκεκριμένο διάλυμα τοποθετούνταν σε αυτοματοποιημένη σύριγγα (Lambda Vit-Fit), η οποία είχε ταχύτητα ροής προς την φλόγα 5 mL/min και διασπορά O₂ 5 L/min (πίεση έγχυσης 1.8 bar). Η διαδικασία ψεκασμού των σωματιδίων σταθεροποιούνταν με προαναμεμιγμένο μίγμα αερίων [O₂/CH₄= 5/2,5] L/min (pilot flame).

✓ **TiO₂/Pt (double nozzle)**: Για την παρασκευή νανοσωματιδίων TiO₂ δυο κεφαλών (double nozzle), χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση το ισοπροποξειδίο του τιτανίου (IV) σε συγκέντρωση 0.640 mol/L, διαλυμένο σε μίγμα διαλυτών 110/50 v/v ξυλένιο/ακετονιτρίλιο. Αυτό τοποθετούνταν σε αυτοματοποιημένη σύριγγα (Σύριγγα 1), η οποία είχε ταχύτητα ροής προς την φλόγα 5 mL/min και διασπορά O₂ 5 L/min (πίεση έγχυσης 1.8 bar). Η διαδικασία ψεκασμού των σωματιδίων σταθεροποιούνταν με προαναμεμιγμένο μίγμα αερίων [O₂/CH₄= 5/2,5] L/min (pilot flame). Στη δεύτερη σύριγγα τοποθετούνταν, επίσης σε μίγμα διαλυτών 110/50 v/v ξυλένιο/ακετονιτρίλιο, η κατάλληλη συγκέντρωση δις –(ακετυλακετονάτο)-λευκόχρυσος (II), ανάλογα με το ποσοστό φόρτισης που θα έπρεπε να έχει το TiO₂ (0.1%, 0.5%, 1 %, 2.5%, 5%) με ταχύτητα ροής προς την φλόγα 5 mL/min και διασπορά O₂ 7 L/min (πίεση έγχυσης 1.8 bar). Το προαναμεμιγμένο μίγμα αερίων ήταν σε αναλογίες [O₂/CH₄= 5/2,5] L/min (pilot flame).

Πίνακας 8.7: Συνθήκες παρασκευής νανοφωτοκαταλυτών μέσω τεχνολογίας FSP

No	Ονομασία δείγματος	Πρόδρομες ενώσεις (molL ⁻¹)/(g)	Διαλύτες (v/v)	⁽¹⁾ O ₂ /CH ₄ (Lmin ⁻¹)	⁽²⁾ P/D (Lmin ⁻¹)
175	TiO ₂	TTiP (0,64)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
176	0.1% Au-TiO ₂	TTiP (0,64)/ HAuCl ₄ •3H ₂ O (1,58x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
177	0.25% Au-TiO ₂	TTiP (0,64)/ HAuCl ₄ •3H ₂ O (3,95x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
178	0.5% Au-TiO ₂	TTiP (0,64)/ HAuCl ₄ •3H ₂ O (7,90x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
179	5% Au-TiO ₂	TTiP (0,64)/ HAuCl ₄ •3H ₂ O (79,00x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5

180	0.1% Pd-TiO ₂	TTiP (0,64)/ Pd(NO ₃) ₂ •xH ₂ O (1,70x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
181	0.25% Pd-TiO ₂	TTiP (0,64)/ Pd(NO ₃) ₂ •xH ₂ O (4,25x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
182	0.5% Pd-TiO ₂	TTiP (0,64)/ Pd(NO ₃) ₂ •xH ₂ O (8,50x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
183	5% Pd-TiO ₂	TTiP (0,64)/ Pd(NO ₃) ₂ •xH ₂ O (85,00x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
197	0.1% Pt-TiO ₂	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (1,62x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
198	0.25% Pt-TiO ₂	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (4,03x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
199	0.5% Pt-TiO ₂	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (8,06x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
200	5% Pt-TiO ₂	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (82,00x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
71	0.1% Ag-TiO ₂	TTiP (0,64)/ C ₂ H ₃ AgO ₂ (1,58x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
201	0.25% Ag-TiO ₂	TTiP (0,64)/ C ₂ H ₃ AgO ₂ (3,05x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
72	0.5% Ag-TiO ₂	TTiP (0,64)/ C ₂ H ₃ AgO ₂ (6,10x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
73	5% Ag-TiO ₂	TTiP (0,64)/ C ₂ H ₃ AgO ₂ (61,00x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5	5/5
229	0.1% Pt-TiO ₂ (DN) ⁽³⁾	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (1,62x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5 5/2,5	5/5 5/5
230	0.25% Pt-TiO ₂ (DN) ⁽³⁾	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (4,03x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5 5/2,5	5/5 5/5
231	1% Pt-TiO ₂ (DN) ⁽³⁾	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (16,40x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5 5/2,5	5/5 5/5
232	2.5% Pt-TiO ₂ (DN) ⁽³⁾	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (41,00x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5 5/2,5	5/5 5/5
233	5% Pt-TiO ₂ (DN) ⁽³⁾	TTiP (0,64)/ [Pt(acac) ₂] (82,00x10 ⁻³)	Ξυλένιο/ακετονιτρίλιο=1/2,2	5/2,5 5/2,5	5/5 5/5

⁽¹⁾ Ροή αερίων O₂/CH₄ (Pilot flame)

⁽²⁾ Ροή πρόδρομης ένωσης/αερίου διασποράς

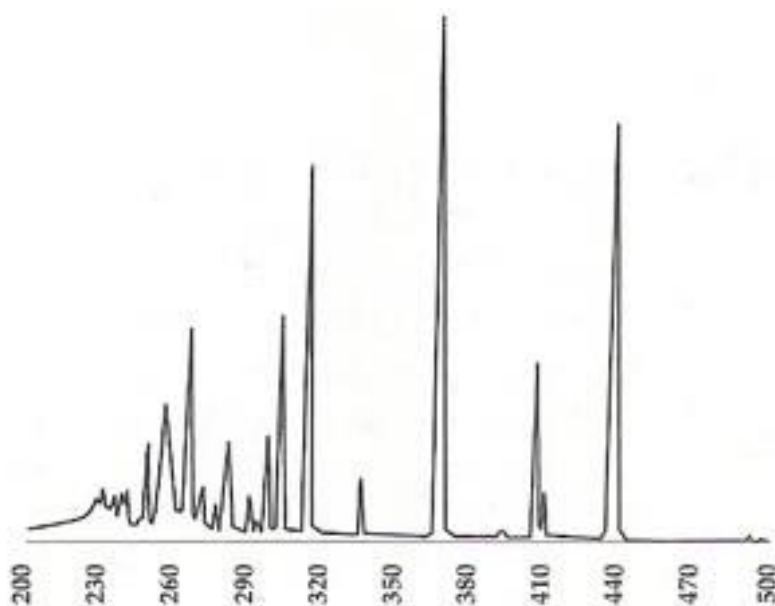
⁽³⁾ DN= Double Nozzle. Η παρασκευή έγινε με 2 κεφαλές

8.2.3 Περιγραφή πειραματικών συνθηκών

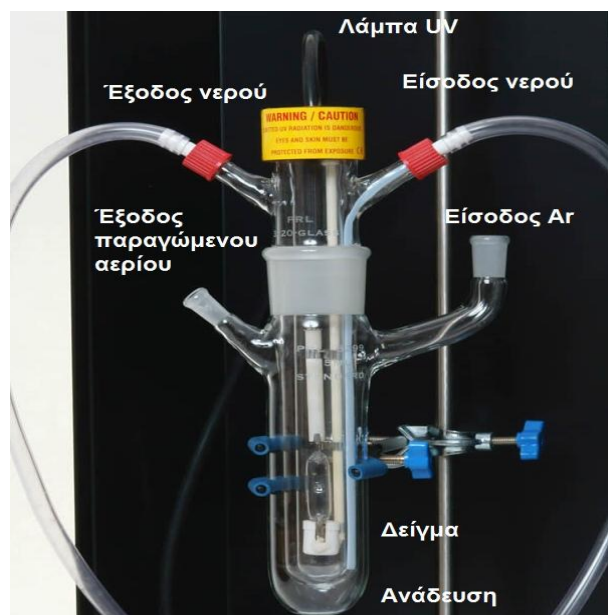
Τα πειράματα διάσπασης του νερού διεξήχθησαν σε διπλότοιχο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Photochemical Reactors Ltd., UK, Model 3210), χωρητικότητας όγκου 300 ml και συνεχόμενη ανακυκλοφορία νερού βρύσης, ώστε να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία της αντίδρασης στους 25° C. Η πηγή φωτός ήταν λάμπα Hg, ισχύος 125 W (Μοντέλο 3010, ροή φωτονίων 7×10^{18} φωτόνια /sec). Πριν την ακτινοβολία των δειγμάτων προηγούνταν 30 min ανάδευση του αιωρήματος στο σκοτάδι και απαέρωση αυτών με την χρήση Ar, (για 2h) για την απομάκρυνση οποιουδήποτε είδους αερίου προϋπήρχε στο δείγμα εκτός του ατμοσφαιρικού O₂.

✓ *Διάσπαση μίγματος νερού/μεθανόλης σε H₂*: Σε αυτή την περίπτωση ο συνολικός όγκος του υποστρώματος ήταν 275 ml χρησιμοποιώντας MeOH/H₂O σε αναλογία 1/1.1 v/v και 100 ppm καταλύτη.

✓ *Διάσπαση νερού σε H₂ και O₂*: 50 mg 0.5%Pt-TiO₂/N-CdS, διασπείρονταν σε 250 ml H₂O.



Σχήμα 8.29: Φάσμα εκπομπής ακτινοβολίας λάμπας Hg, ισχύος 125 W (Μοντέλο 3010)



Σχήμα 8.30: Απεικόνιση του αντιδραστήρα στον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής παραγωγής H_2 και O_2 .

8.2.4 Αναλυτικός προσδιορισμός παραγόμενων αερίων

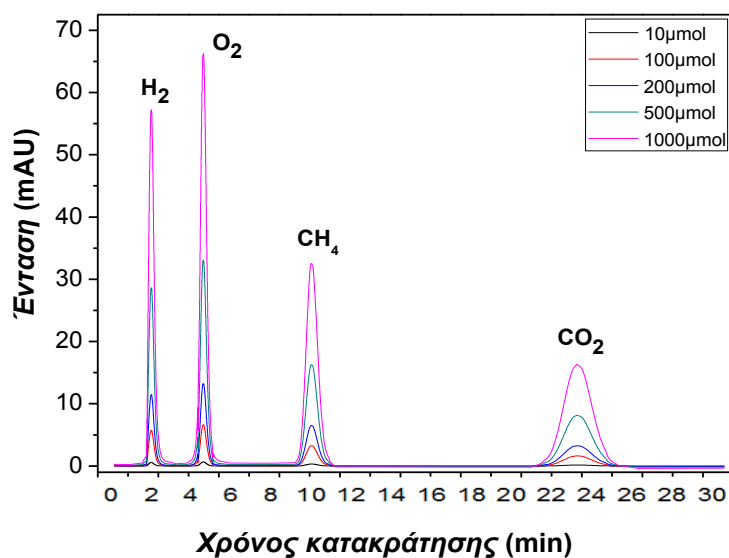
Ο αναλυτικός προσδιορισμός των παραγόμενων αερίων στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O , έγινε με αέριο φασματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (GC-TCD) της εταιρίας Shimadzu, (Shimadzu GC-2014) αποτελούμενο από πακεταρισμένη στήλη (Carboxen-1000) της εταιρίας Superlco (ανοξειδωτο ατσάλι, μήκος 3.08 m, εσωτερική διάμετρος πόρων 2 mm) και φέρον αέριο Ar (99,998%). Η ποσοτική εκτίμηση έγινε με βάση φιάλη αερίων που περιείχε μίγμα H_2 , CO_2 , CH_4 σε ποσοστό 52%, 1%, 1% v/v αντιστοίχως, ενώ για το O_2 χρησιμοποιήθηκε φιάλη που περιείχε ιατρικό οξυγόνο (medical O_2). Διαφορετικός όγκος αερίου εγχέονταν κάθε φορά με τη χρήση γυάλινης σύριγγας (Hamilton, 1700 series), όπου στη συνέχεια το εμβαδόν του χρωματογραφήματος ανάγονταν σε όγκο αερίου. Ο υπολογισμός τους σε mol γίνονταν, κάνοντας την παραδοχή ότι τα αέρια ήταν ιδανικά, οπότε γίνονταν χρήση της καταστατικής εξίσωσης. Στη συνέχεια ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνονταν με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για ένα εύρος συγκεντρώσεων, το οποίο εμπίπτει μέσα στην κλίμακα των προσδιοριζόμενων αερίων. Με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς και του εμβαδού των κορυφών γίνεται η ποσοτικοποίησή τους. Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες του οργάνου που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των παραγόμενων αερίων (Πίνακας 8.8), ενώ στον επόμενο οι εξισώσεις των ευθειών των αερίων (Πίνακας 8.9).

Πίνακας 8.8: Συνθήκες μέτρησης αναλυτικής τεχνικής GC-TCD για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση H₂O.

Χαρακτηριστικά	Συνθήκες Μέτρησης
Φέρον αέριο	Ar
Ροή αερίου στήλης (ml/min)	24
Θερμοκρασία στήλης (°C)	40
Θερμοκρασία εισαγωγέα (°C)	90
Θερμοκρασία προστήλης (°C)	30
Θερμοκρασία ανιχνευτή (°C)	110
Όγκος αερίου (μl)	250

Πίνακας 8.9: Εξισώσεις ευθείας και συντελεστές συσχέτισης (R^2), των πρότυπων αερίων για τη διάσπαση H₂O.

Αέριο προς ανάλυση	Εξίσωση ευθείας	Συντελεστής συσχέτισης (R^2)
H ₂	$y=0.57x+0.03$	0.995
O ₂	$y=0.57x+0.26$	0.999
CO ₂	$y=1.12x+0.08$	0.996
CH ₄	$y=1.47x+0.30$	0.999



Σχήμα 8.31: Χρωματογράφημα πρότυπου όγκου αερίων H₂/O₂/CH₄/CO₂.

8.2.5 Υπολογισμός ενεργειακού χάσματος μέσω φασματοφωτομετρίας DRS UV/Vis

Τα φάσματα DRS UV/Vis ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο PerkinElmer (Lambda35) με δυνατότητα καταγραφής μηκών κύματος 300–800 nm. Οι τιμές (E_g) υπολογιστήκαν μέσω της εξίσωσης Kubelka Munk [167]:

$$F_{R_\infty} = \frac{(1-R_\infty)}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (8.3)$$

Όπου F_{R_∞} είναι η συνάρτηση Kubelka–Munk, k και s είναι οι συντελεστές απορρόφησης και διάχυσης αντιστοίχως. Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη εξίσωση μπορούμε να πάρουμε την εξίσωση [167]:

$$ah\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8.4)$$

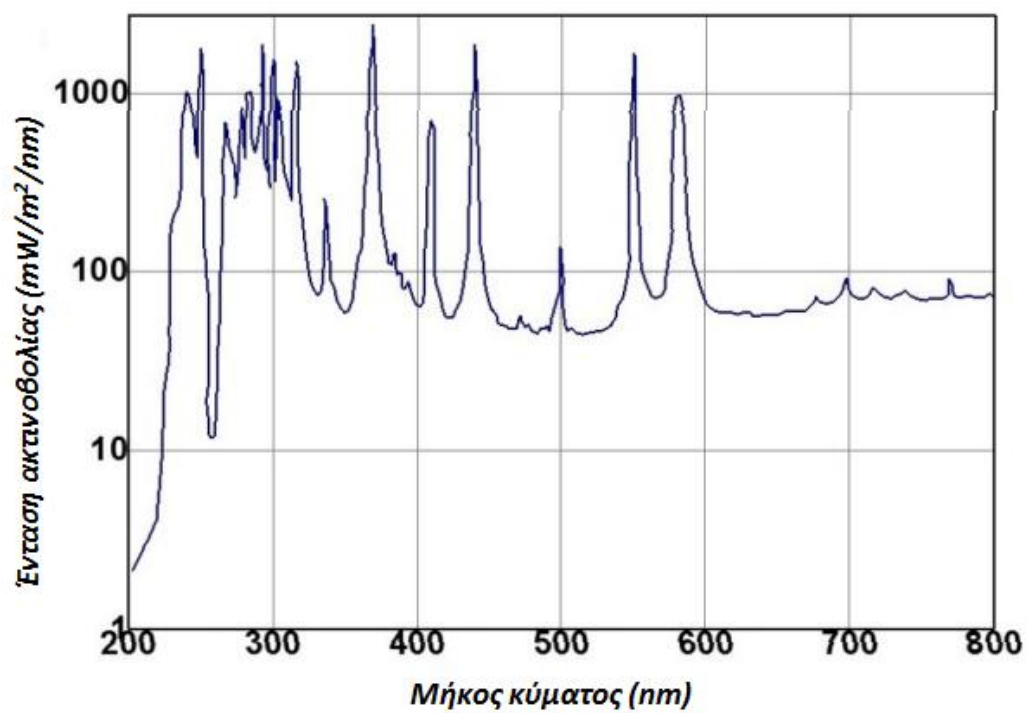
Όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια φωτονίου, C_1 είναι αναλογική σταθερά.

8.2.6 Μέτρηση φωτοεπαγόμενων h^+ , e^- μέσω φασματοσκοπίας EPR

Όπως περιγράφηκε αναλυτικά στη παράγραφο 8.1.7.2 τα πειράματα EPR, πραγματοποιήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Bruker ER200D. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων 10 mg φωτοκαταλύτη σε μορφή σκόνης (ή 5 mg και 100 μl ισοπροπανόλης, ως αποσβέστη h^+) τοποθετούνταν σε σωληνάκι χαλαζία 3 mm, το οποίο εκτίθονταν σε ατμόσφαιρα αερίου N_2 . Ακολουθούσε η μέτρηση σε θερμοκρασία 77K. Ο φωτισμός των δειγμάτων γινόταν in situ με λάμπα Xe Oriel (model 66929) 450 W, εφοδιασμένη με φίλτρο IR ακτινοβολίας (για φάσμα εκπομπής βλ. Σχήμα 8.32). Οι μετρήσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος γινόντουσαν με φίλτρο μικρών κύματος $\lambda < 325$ nm (Oriel Corporation, 59460) και $\lambda < 400$ nm (Edmund optics, 84754).

Πίνακας 8.6: Συνθήκες ρύθμισης του φασματομέτρου EPR για την διεξαγωγή των πειραμάτων

<i>Χαρακτηριστικά</i>	<i>Συνθήκες Μέτρησης Οργάνου</i>
Θερμοκρασία μέτρησης (K)	77
Ισχύς μικροκυμάτων (mW)	8
Πλάτος διαμόρφωσης	10Gpp
Αριθμός επαναλήψεων	3
Εύρος μέτρησης (Gauss)	2500
Sensitivity (mV)	20
Χρόνος σάρωσης (msec)	30



Σχήμα 8.32: Φάσμα εκπομπής ακτινοβολίας λάμπας Xe Oriel (μοντέλο 66929) 450 W.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ
ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
[Ru/φωσφίνη/FA/NEt₃]

9. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

[Ru/φωσφίνη/FA/NEt₃]

9.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί εξετάζεται η καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος [Ru/φωσφίνη/FA/NEt₃], στη παραγωγή H₂. Συγκεκριμένα, εφόσον πραγματοποιήθηκαν πειράματα βελτιστοποίησης πειραματικών συνθηκών για την εύρεση των κατάλληλων αναλογιών πρόδρομης ένωσης (σαν πρόδρομες ενώσεις αναφοράς ήταν οι ονομασίες των πρωτοκόλλων **Ru-1-1-0-1** και **Ru-1-2-0-2**, Βλέπε Πίνακα 8.4) φωσφίνης (PPh₃ και PP₃, βλέπε Παράγραφο 8.1) και FA, στη συνέχεια μέσω της αναλυτικής τεχνικής GC/TCD αξιολογήθηκε ποιοτικά και ποσοτικά η αναλογία H₂/CO₂ κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης. Ακολούθησε ο υπολογισμός των δεικτών TON και TOF και βρέθηκε η E_a μέσω Θερμοδυναμικής μελέτης Arrhenious. Τέλος μέσω φασματοσκοπικής μελέτης UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών και EPR μελετήθηκε ο μηχανισμός καταλυτικής διάσπασης του FA.

9.2 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών

Προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για τα πειράματα που ακολούθησαν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναφοράς, αυτοί που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 8.1 και στον Πίνακα 8.4, ως ονομασίες Πρωτοκόλλου **Ru-1-1-0-1** και **Ru-1-2-0-1**. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες πρόδρομης ένωσης/ υποκαταστάτη, ποσότητας διαλύτη, FA και NEt₃. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και ο συνολικός όγκος αερίων H₂ και CO₂ παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1

Πίνακας 9.1: Πειράματα βελτιστοποίησης παραμέτρων του καταλυτικού συστήματος **Ru-1-1-0-1**.

Πείραμα	RuCl ₃ (μmol)	Υποκαταστάτης (μmol)	Διαλύτης (ml)	FA (mmol)	NEt ₃ (mmol)	H ₂ +CO ₂ (ml) (1h)
1	5.3	10.6	5	26	2.3	100
2	5.3	10.6	-	26	2.3	-
3	5.3	10.6	5 ¹	26	2.3	500
4	5.3	10.6 ²	5	26	2.3	200
5	5.3	-	5	26	2.3	20
6	2.5	30	5	26	2.3	30
7	3	20	2	52	12.27	150
8	3	10.6	2	52	12.27	100
9	3	5	2	52	12.27	70
10	6	10	2	52	20.8	1250

¹ Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε DMF

² Ως υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε PP₃-SiO₂.

Πίνακας 9.2: Πειράματα βελτιστοποίησης παραμέτρων του καταλυτικού συστήματος *Ru-1-2-0-1*.

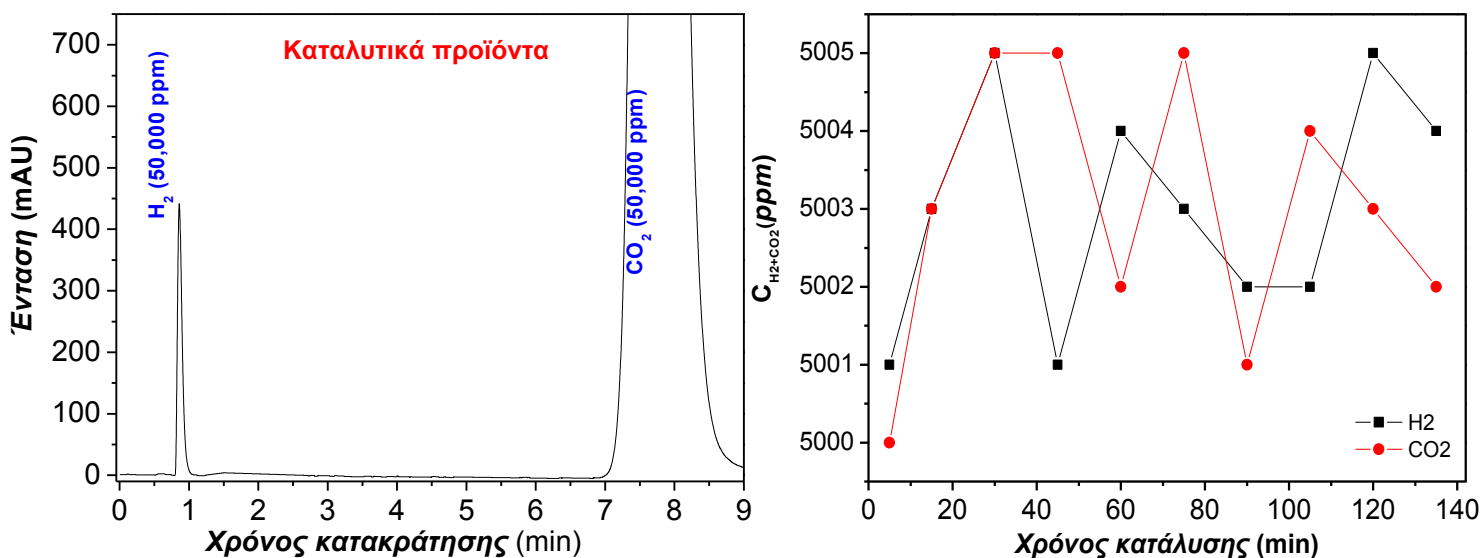
Πείραμα	RuCl ₃ (μmol)	Υποκαταστάτης (μmol)	Διαλύτης (ml)	FA (mmol)	NEt ₃ (mmol)	H ₂ +CO ₂ (ml) (1h)
1	6	120	2	58.5	12.27	40
2	12	120	2	58.5	12.27	150 ¹
3	60	60	2	58.5	12.27	150 ²
4	24	198	2	58.5	12.27	250
5	24	198	2	52	20.8	500

¹ παρήχθησαν στα 20 min² παρήχθησαν στα 55 min

Σύμφωνα με τον Πίνακα 9.1 και 9.2 και για τα δυο καταλυτικά συστήματα φαίνεται ότι στην επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης, σπουδαίο ρόλο διαδραματίζει η αναλογία μετάλλου/φωσφίνης. Επιπλέον, η αναλογία υποστρώματος /συγκαταλύτη είναι εξίσου σημαντική, στον ρυθμό παραγωγής αερίου προϊόντος. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιώντας τον τετραδοντικό υποκαταστάτη φωσφίνης φαίνεται ότι υπάρχει ένας βέλτιστος ρυθμός παραγωγής σε αναλογία [Ru/PP₃]=[3/5], καθόσον σε 1 h έχει επιτευχθεί παραγωγή 1250 ml αερίου, μετατρέποντας περίπου το 50% του υποστρώματος σε προϊόντα. Αξίζει, ωστόσο να σημειωθεί ότι η συνεισφορά του διαλύτη που διεξάγεται η αντίδραση είναι εξίσου σημαντική καθόσον απουσία αυτού (χρησιμοποιώντας μόνο την NEt₃), η παραγωγή είναι μηδενική, ενώ η αντικατάσταση του ανθρακικού προπυλενίου με DMF, συνέβαλλε στη πτώση της απόδοσης σχεδόν κατά 2,5 φορές. Σε προηγούμενες μελέτες, όπου εξετάστηκε η επίδραση του διαλύτη στη καταλυτική απόδοση παραγωγής H₂ από σύστημα Fe/PP₃, σε ανθρακικό προπυλένιο και THF, βρέθηκε ότι χαμηλότερη E_a σημειώθηκε στη περίπτωση του ανθρακικού προπυλενίου (77 kJ/mol έναντι 84 kJ/mol) και αποδόθηκε στη μεγαλύτερη διαλυτότητα των αντιδρώντων σωμάτων στον συγκεκριμένο διαλύτη έναντι του THF [147]. Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας αντί του τετραδοντικού υποκαταστάτη φωσφίνης, τον μονοδοντικό φαίνεται ότι για να παραχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό ποσότητα προϊόντος οι ποσότητες Ru και PPh₃, απαιτείται να είναι σχεδόν 4πλάσιες στην περίπτωση του μετάλλου και 20πλάσιες στην περίπτωση της φωσφίνης, ενώ η αναλογία [Ru/PPh₃] απαιτείται να είναι 1/8 περίπου αντί για 1/1.5, που ήταν στην περίπτωση [Ru/PP₃]. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί βάση της μεγαλύτερης σταθερότητας και των περισσότερων ατόμων P ως άτομα δότες που προσφέρει ο τετραδοντικός υποκαταστάτης, έναντι του μονοδοντικού, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στα ενεργά καταλυτικά κέντρα του Ru να κάνουν περισσότερους καταλυτικούς κύκλους. Όπως απέδειξε η ομάδα μας μέσω της φωσφίνης PP₃, σχεδόν 4 άτομα P προσδένονται με ένα άτομο Fe για να σχηματίσουν το σύμπλοκο Fe/PP₃ [153].

Η ανάλυση των αερίων προϊόντων (βλέπε Κεφάλαιο 8.1.5) για τα συγκεκριμένα συστήματα αναφοράς *Ru-1-1-0-1* και *Ru-1-2-0-1*, έδειξαν ότι καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης η αναλογία

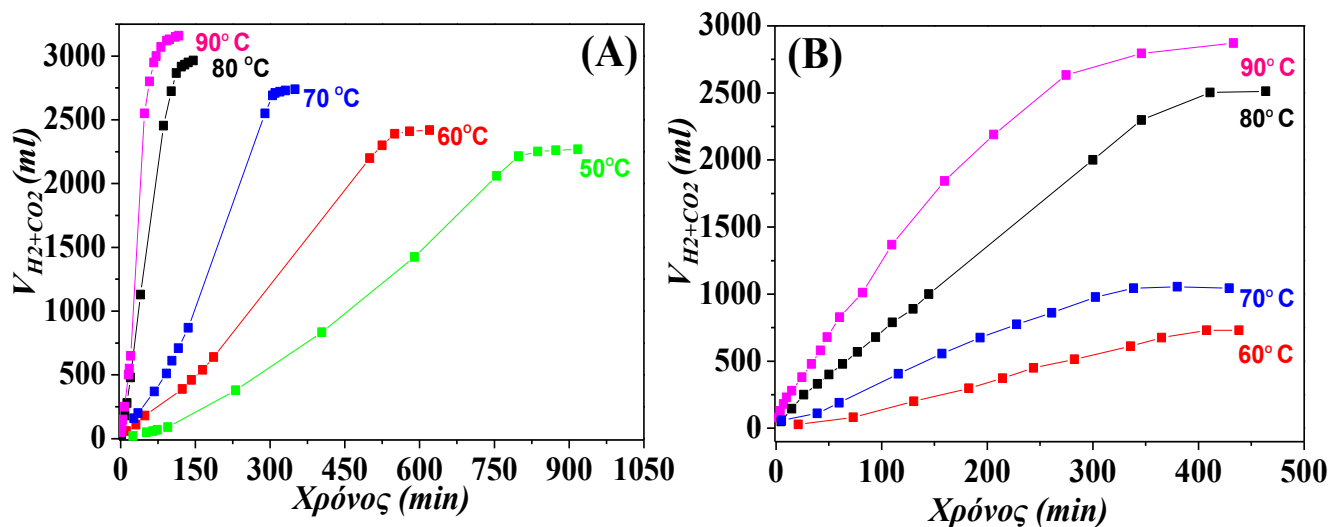
H_2/CO_2 ήταν 1/1, ενώ δεν ανιχνεύτηκε καθόλου CO (όριο ανίχνευσης 10 ppb [258]), κάτι το οποίο καθιστά τους συγκεκριμένους καταλύτες κατάλληλους για τη χρήση τους σε κελιά καυσίμων. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, όπου η διάσπαση του FA από σύμπλοκα Ru, έδινε προϊόντα $H_2/CO_2= 1/1$ [92,128,146,147].

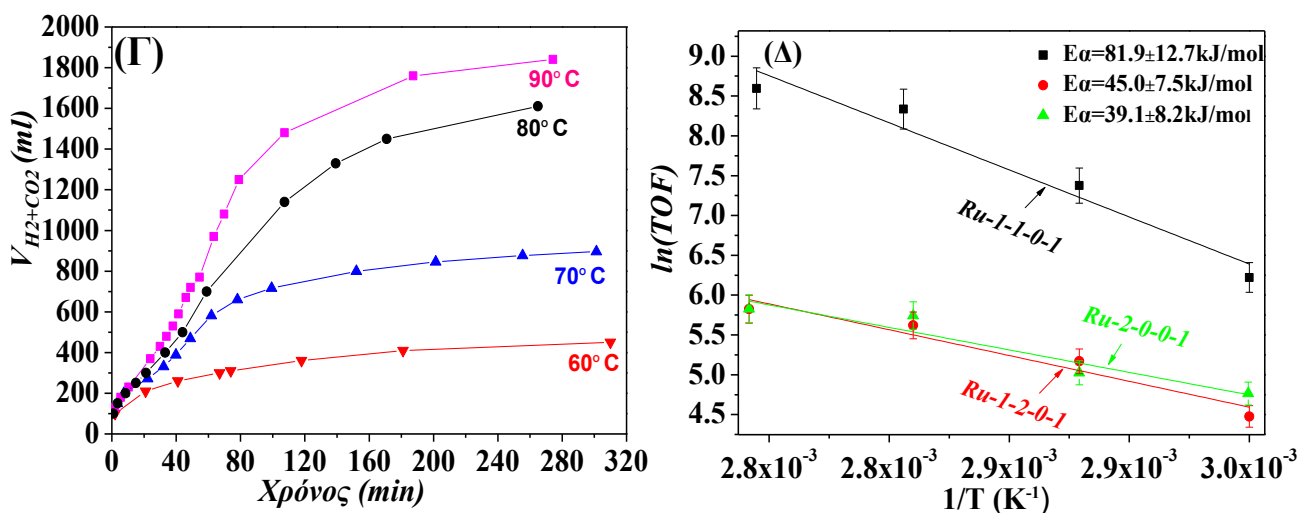


Σχήμα 9.1: (Α) Χρωματογράφημα καταλυτικών προϊόντων των συστημάτων *Ru-1-1-0-1* και *Ru-1-2-0-1* (Β). Συγκέντρωση H_2 και CO_2 κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης.

9.3 Καταλυτική αξιολόγηση των συστημάτων *Ru-1-1-0-1*, *Ru-1-2-0-1*, *Ru-2-0-0-1*

Η καταλυτική αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις καταλυτικές συνθήκες των πρωτοκόλλων της Παραγράφου 8.1.4 (Πίνακας 8.4) σε εύρος θερμοκρασιών από $60^\circ C$ - $90^\circ C$, και κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα του Σχήματος 9.2, ενώ οι δείκτες TON και TOF υπολογίστηκαν βάση των εξισώσεων 8.1 και 8.2 της Παραγράφου 8.1.6.





Σχήμα 9.2: Καμπύλες παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσει του χρόνου (Α) *Ru-1-1-0-1*, (Β) *Ru-1-2-0-1* (Γ) *Ru-2-0-0-1* (Δ) Διάγραμμα Arrhenious των τριών καταλυτικών συστημάτων.

Ο υπολογισμός της E_a έγινε με βάση την εξίσωση (9.1) [257,258]:

$$\ln TOF = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + c \quad (9.1)$$

όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης σε kJ/mol, T είναι η θερμοκρασία σε K, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ~ 8.314 J/K mol και C η σταθερά που διεξάγεται από την προσομοίωση των δεδομένων. Υποθέτοντας ότι η αντίδραση διάσπασης του FA έχει ένα μόνο καθοριστικό στάδιο, η τιμή $\ln(TOF)$ ως προς $(1/T)$ (K^{-1}), δίνει γραμμική συνάρτηση, από όπου υπολογίζεται η E_a [259]. Τα δεδομένα των διαγραμμάτων απεικονίζονται στους Πίνακες 9.3, 9.4 και 9.5.

Πίνακας 9.3: Ρυθμός παραγωγής, δείκτες TON-TOF, (%) μετατροπή του υποστρώματος, όγκος (ml) παραγόμενων αερίων για το καταλυτικό σύστημα *Ru-1-1-0-1*.

Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Παραγωγής (ml/min)	TON	TOF	% μετατροπή του υποστρώματος	H ₂ +CO ₂ (ml)
90	32	10720	5413	98.7	3050
80	23	10223	4173	99.6	3010
70	9	9333	1595	93.6	2739
60	4	8239	795	85.2	2418
50	3	7701	503	82.0	2260

Πίνακας 9.4: Ρυθμός παραγωγής, δείκτες TON-TOF, (%)μετατροπή του υποστρώματος, όγκος (ml) παραγόμενων αερίων για το καταλυτικό σύστημα *Ru-1-2-0-1*.

Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Παραγωγής (ml/min)	TON	TOF	% μετατροπή του υποστρώματος	H ₂ +CO ₂ (ml)
90	7.0	2435	338	92.5	2859
80	5.2	2141	276	83.5	2514
70	2.1	898	126	36.3	1054
60	1.0	622	88	30.1	730

Πίνακας 9.5: Ρυθμός παραγωγής, δείκτες TON-TOF, (%) μετατροπή του υποστρώματος, όγκος (ml) παραγόμενων αερίων για το καταλυτικό σύστημα *Ru-2-0-0-1*.

Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Παραγωγής (ml/min)	TON	TOF	% μετατροπή του υποστρώματος	H ₂ +CO ₂ (ml)
90	15.7	1565	340	60.0	1837
80	11.7	1370	312	53.2	1602
70	8.5	762	152	32.6	894
60	1.5	264	35	12.8	310

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής αερίων προϊόντων, επιτυγχάνεται στη περίπτωση του καταλυτικού συστήματος *Ru-1-1-0-1* με ρυθμό παραγωγής αερίων προϊόντων 31 ml/min στους 90° C, μετατρέποντας 100% το υπόστρωμα σε H₂ και CO₂ έπειτα από την πάροδο 150 min (TOF=5413 h⁻¹), ενώ η αντίδραση έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα ακόμη και στη περίπτωση των 50° C, μετατρέποντας το υπόστρωμα κατά 70% (TOF=503 h⁻¹), με τη παραγωγή 2260 ml αερίου. Επιπλέον, για τα *Ru-1-2-0-1* και *Ru-2-0-0-1*, οι κινητικές διάσπασης του FA είναι κατά 3 φορές περίπου μικρότερες σε σύγκριση με τον *Ru-1-1-0-1*. Στο σύστημα *Ru-1-2-0-1* ο ρυθμός παραγωγής είναι σχεδόν διπλάσιος σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες από το *Ru-2-0-0-1*. Αυτό, συμβαίνει όπως θα αποδειχθεί και παρακάτω μέσω φασματοσκοπίας EPR, λόγω της δημιουργίας διμερών κέντρων Ru στη περίπτωση της μονοδοντικής φωσφίνης. Έτσι καταλυτικά κέντρα Ru, μένουν ανενεργά, εφόσον καθίσταται αδύνατη η ένταξη σε αυτά του φορμικού ανιόντος, εμποδίζοντας την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου [93,156]. Όσο αναφορά το διάγραμμα Arrhenius φαίνεται ότι παρόλο που το καταλυτικό σύστημα *Ru-1-1-0-1* έχει σχεδόν διπλάσιο ρυθμό παραγωγής σε σύγκριση με το *Ru-1-2-0-1* και τετραπλάσιο με αυτό του *Ru-2-0-0-1*, η E_a είναι σχεδόν 2 φορές μεγαλύτερη (E_a= 81.9 kJ/mol έναντι E_a= 45.0 kJ/mol και 39. 1 kJ/mol). Από αυτό φαίνεται ξεκάθαρα ότι στη περίπτωση που χρησιμοποιείται η μονοδοντική φωσφίνη έναντι της τετραδοντικής, για την έκβαση της αντίδρασης ελαχιστοποιείται η επίδραση της

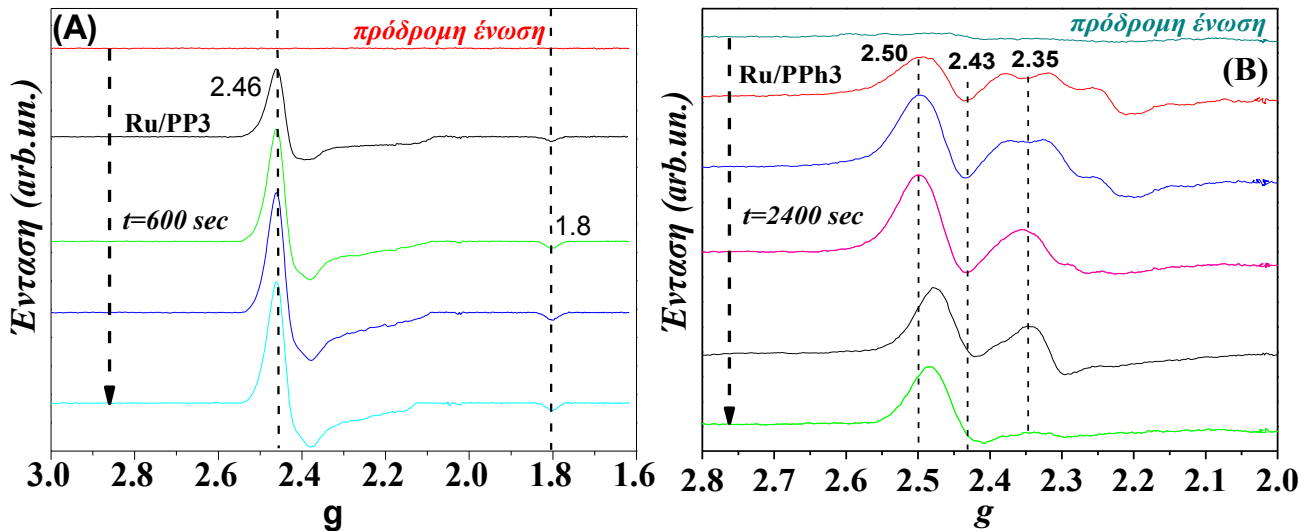
θερμοκρασίας και υπεισέρχονται άλλοι περιοριστικοί παράγοντες, όπως φαινόμενα διάχυσης των αντιδρώντων σωμάτων ή δοτικής ικανότητας ηλεκτρονίων των υποκαταστατών [258].

9.4 Μελέτη του μηχανισμού των συστημάτων Ru-1-1-0-1, Ru-1-2-0-1, Ru-2-0-0-1

Προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα Ru, που συνέβαλλαν στη διάσπαση του FA, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με φασματοσκοπία UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών και φασματοσκοπία EPR.

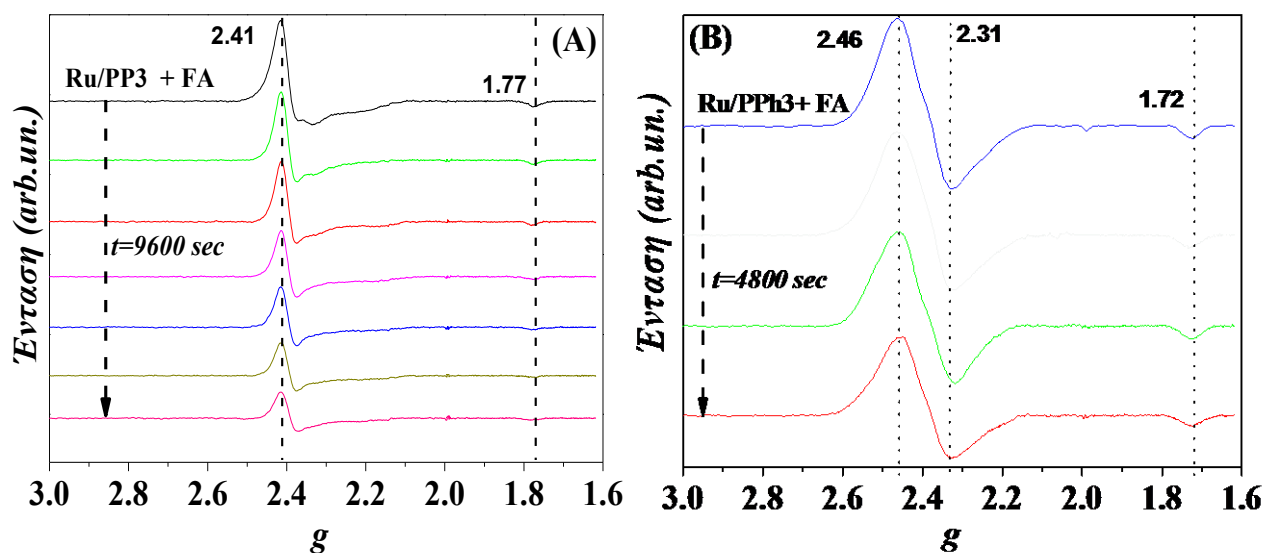
9.4.1 Φασματοσκοπία EPR

Στα πειράματα που ακολούθησαν, εξετάζεται *in situ* μέσω EPR φασματοσκοπίας, η εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων **Ru-1-1-0-1**, **Ru-1-2-0-1** και **Ru-2-0-0-1**. Όπως είναι γνωστό στη βιβλιογραφία, τα σύμπλοκα ρουθηνίου της οξειδωτικής κατάστασης III είναι χαμηλού spin και παραμαγνητικά με $S=1/2$ [259,260]. Σύμφωνα με το Σχήμα 9.3(A) κατά τη προσθήκη της πρόδρομης ένωσης Ru^{III} στον διαλύτη, δεν συμβάλλει στην δημιουργία EPR σήματος, ενώ η προσθήκη του υποκαταστάτη PP₃, προκαλεί αξονικό EPR σήμα με ρομβικές συνιστώσες: $g_z=2.46$, $g_y=2.4$ & $g_x=1.80$, που είναι χαρακτηριστικές συμπλόκων Ru^{III}-φωσφίνης χαμηλού spin [260]. Αυτό συμβαίνει λόγω της μεγάλης δοτικής ικανότητας που έχουν οι φωσφινικοί υποκαταστάτες, συμβάλλοντας στη δημιουργία ενός αξονικού σήματος. Το σήμα EPR λαμβάνει μέγιστη τιμή έντασης μετά από 10 min, (600 sec), ενώ μετά από αυτή τη χρονική περίοδο δεν παρατηρείται καμία εξέλιξη των σημάτων. Έτσι αποδεικνύεται ο σταθερός σχηματισμός συμπλόκου μεταξύ του Ru^{III} και του υποκαταστάτη PP₃, χωρίς να προκαλείται μεταβολή στην οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Η προσθήκη της μονοδοντικής φωσφίνης φαίνεται να συμβάλλει στη δημιουργία επίσης ενός χαμηλού spin σήματος $S=1/2$, με $g_x=2.50$, $g_y=2.43$ και $g_z=2.35$, το οποίο δεν είναι τόσο υψηλής συμμετρίας όπως στη περίπτωση του Σχήματος 9.3(A). Η μέγιστη τιμή έντασης λαμβάνεται έπειτα από τη πάροδο περίπου 40 min. Το μικρότερο επίπεδο συμμετρίας του αξονικού σήματος υποδεικνύει πιθανά τη μικρότερη δοτική ικανότητα ηλεκτρονίων της μονοδοντικής φωσφίνης έναντι της τετραδοντικής στο μέταλλο ή τη δημιουργία διμερών μεταλλικών κέντρων Ru, καθιστώντας έτσι αδύνατη την ένταξη του φορμικού ανιόντος [259]. Η ύπαρξη της χαμηλής συμμετρικότητας του σήματος χαμηλού spin, στην περίπτωση της μονοδοντικής φωσφίνης πιθανόν να συνδέεται, λόγω της μικρότερης δοτικής ικανότητάς της, και με την χαμηλότερη απόδοση του καταλυτικού συστήματος, όπως παρουσιάστηκε στη Παράγραφο 9.3.



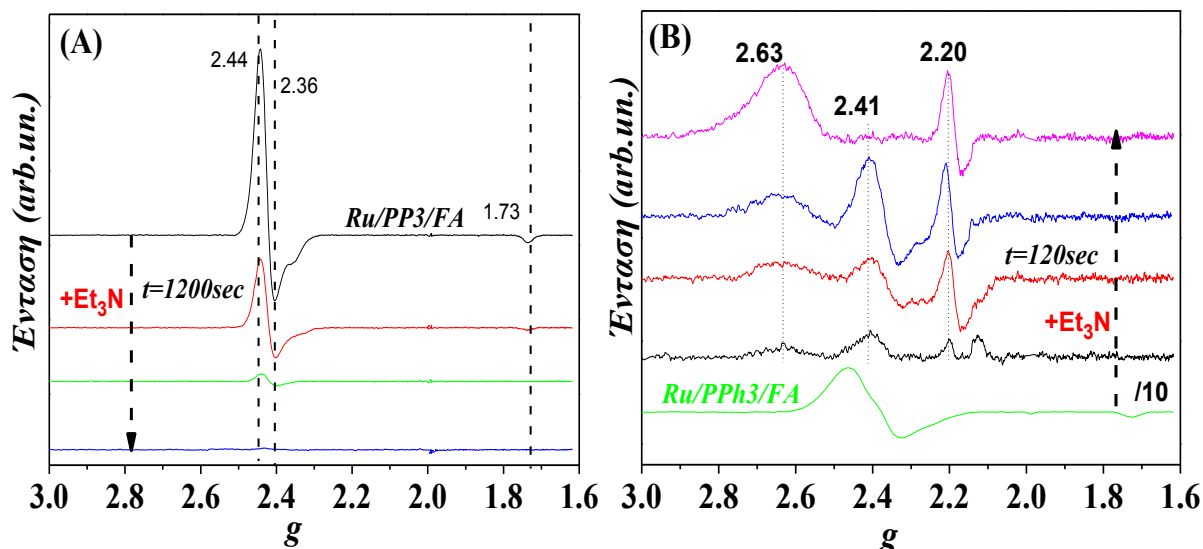
Σχήμα 9.3: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων EPR (A) πρόδρομης ένωσης RuCl₃·XH₂O με PP₃ (B) RuCl₃·XH₂O με PPh₃ σε διαλύτη ανθρακικό προπυλένιο

Με τη προσθήκη του FA, παρατηρείται χαρακτηριστική μετατόπιση των συνιστωσών g_z , g_y , και g_x από [2.46, 2.40 και 1.80] σε [2.41, 2.36 και 1.77], υποδεικνύοντας την ένταξη του FA στο σύμπλοκο Ru^{III}/PP₃. Έτσι αποδεικνύεται ότι μόνο ένα πολύ μικρό μέρος των Ru^{III} μπορούν να αναχθούν σε Ru^{II}, έπειτα από παρατεταμένους χρόνους επώασης, π.χ. σε 60 min 25% των μεταλλικών κέντρων Ru^{III} έχουν αναχθεί σε Ru^{II}, (Σχήμα 9.4 (A)). Η προσθήκη του FA στο καταλυτικό σύστημα Ru^{III}/PPH₃, μετατοπίζει επίσης τις ρομβικές συνιστώσες από $g_z, g_y, g_x = [2.50, 2.43, 2.35]$ σε [2.46, 2.31 και 1.72], κάνοντας το σήμα χαμηλού spin ακόμη πιο συμμετρικό. Ωστόσο φαίνεται πως η συνεισφορά του FA στη δημιουργία των κέντρων Ru²⁺ είναι αμελητέα, εφόσον έπειτα από χρόνο επώασης 80 min, η μεταβολή στην ένταση του σήματος είναι μικρότερη της τάξεως του 5%. Αυτό σημαίνει ότι η μονοδοντική φωσφίνη έναντι της τετραδοντικής έχει πολύ μικρότερη ικανότητα να ανάγει τα μεταλλικά κέντρα Ru στην ενεργή καταλυτικά κατάσταση +2. Ωστόσο και στις δυο περιπτώσεις του **Σχήματος 9.4 (A)** και **(B)**, είναι φανερό πως η ένταξη του υποκαταστάτη φωσφίνης δεν προκαλεί 100% αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης των μεταλλικών κέντρων. Για 100 % αναγωγή των Ru^{III} σε Ru^{II}, απαιτείται και η προσθήκη κάποιου πρόσθετου ή συγκαταλύτη.



Σχήμα 9.4: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων EPR (A) Ru/PP₃ (B) RuCl₃/PP₃ παρουσία FA.

Έτσι η προσθήκη της NEt₃ προκαλεί μείωση του low spin σήματος έπειτα από πάροδο 20 min στη περίπτωση της PP₃, υποδεικνύοντας την 100% αναγωγή των κέντρων Ru^{III}→Ru^{II} [259]. Παρομοίως, όταν χρησιμοποιείται η PPh₃ φωσφίνη, η ένταση του σήματος μειώνεται κατά 97% περίπου. Ωστόσο η δημιουργία ενός νέου σήματος με $g_z, g_y, g_x = [2.63, 2.41, 2.20]$, συνδέεται με παραμαγνητικά κέντρα διμερών Ru^{II}- Ru^{III} με S=3/2 [261]. Αυτός είναι πιθανόν και ένας από τους λόγους που το σύστημα **Ru-1-2-0-1**, έχει χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα έναντι του **Ru-1-1-0-1**.



Σχήμα 9.5: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων EPR (A) Ru/PP₃/FA (B) RuCl₃/PPh₃/FA παρουσία NEt₃.

9.4.1.1 Ανάλυση του φάσματος EPR Ru^{III} χαμηλού spin

Επιπλέον ανάλυση των EPR φασμάτων, παρέχει πληροφορίες για την γεωμετρία των συμπλόκων Ru^{III}. Ειδικότερα ο λόγος (V/A) καλείται παράμετρος ρομβικότητας και πρόκειται για μια καθαρά γεωμετρική έννοια, ενώ ο λόγος (A/λ) ορίζεται ως τετραγωνικότητα του συμπλόκου και

αντικατοπτρίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα αυτού σε συστήματα χαμηλού spin. Σύμφωνα με τους Taylor [262] & Peisach & Blumberg [263] οι παράμετροι αυτοί υπολογίζονται από τις κάτωθι σχέσεις:

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_y}{g_z-g_x} \quad (9.2)$$

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x} - \frac{1V}{2\lambda} = \frac{g_x}{2(g_z+g_y)} + \frac{g_z}{g_y-g_x} + \frac{g_y}{2(g_x-g_z)} \quad (9.3)$$

$$\frac{V}{\Delta} = \frac{V/\lambda}{\Delta/\lambda} \quad (9.4)$$

Όπου $g_z > g_y > g_x$

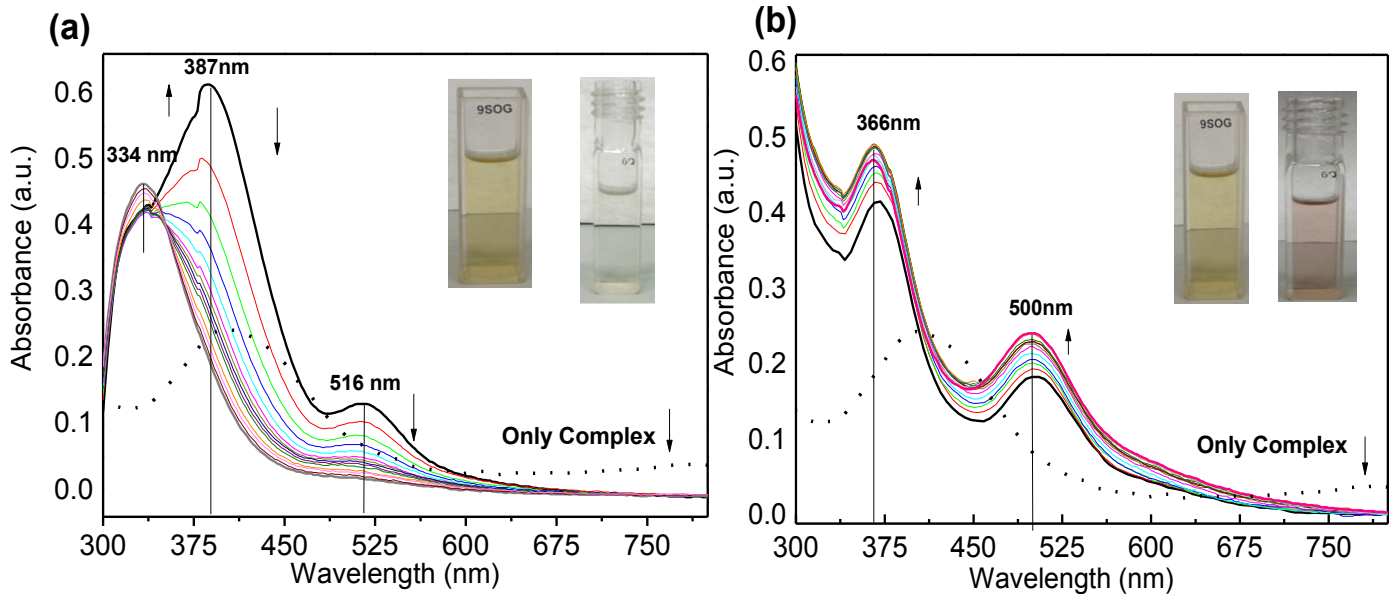
Από δομική άποψη βασιζόμενοι στις τιμές των (V/Δ) & (Δ/λ) , όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6 η προσθήκη του FA αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των μεταλλικών κέντρων Ru^{III} , τόσο στην περίπτωση της PP_3 όσο και σε αυτή της μονοδοντικής PPh_3 (ο λόγος $[\Delta/\lambda]_{\text{PP}_3}$ αυξάνεται από 2.24 σε 2.43 και $[\Delta/\lambda]_{\text{PPh}_3}$ από 1.67 σε 2.23), ενώ η ρομβικότητα μειώνεται κατά 0.02 στη πρώτη περίπτωση και κατά 0.7 στη δεύτερη περίπτωση, υποδεικνύοντας την αύξηση της συμμετρίας του σήματος και στα δυο είδη φωσφινικών υποκαταστατών. Τέλος η προσθήκη της NEt_3 συμβάλλει στη δημιουργία ενός συμπλόκου αυξημένης αξονικής συμμετρίας $\text{Ru}/\text{PP}_3/\text{FA}$, εφόσον (V/Δ) μειώνεται από 1.65 σε 1.54.

Πίνακας 9.6: EPR παράμετροι, χαρακτηριστικών των παραμαγνητικών χαμηλο spin συμπλόκων Ru^{III} .

Σύμπλοκο	g_z^*	g_y^*	g_x^*	Δ/λ	V/Δ	Αναφορά
$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3$	2.47	2.41	1.75	2.24	1.65	Παρούσα μελέτη
$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3+\text{FA}$	2.41	2.36	1.77	2.43	1.67	Παρούσα μελέτη
$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3+\text{NEt}_3$	2.44	2.36	1.73	2.39	1.54	Παρούσα μελέτη
$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PPh}_3$	2.48	2.27	1.88	1.67	1.60	Παρούσα μελέτη
$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PPh}_3+\text{FA}$	2.46	2.39	1.72	2.23	0.90	Παρούσα μελέτη
$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$	2.60	2.40	1.66	2.41	1.2	[259]
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{DMSO})(\text{MeOH})_2]$	2.43	2.31	1.85	3.49	1.25	[260]
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OMe})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	-2.36	-2.08	1.87	0.14	1.25	[261]
$\text{mer}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{py}]$	2.77	2.05	1.65	6.19	0.35	[264]
$[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2(\text{L}_1)]$	2.37	2.37	1.98	3.25	2.00	[265]

9.4.2 Φασματοσκοπία UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών

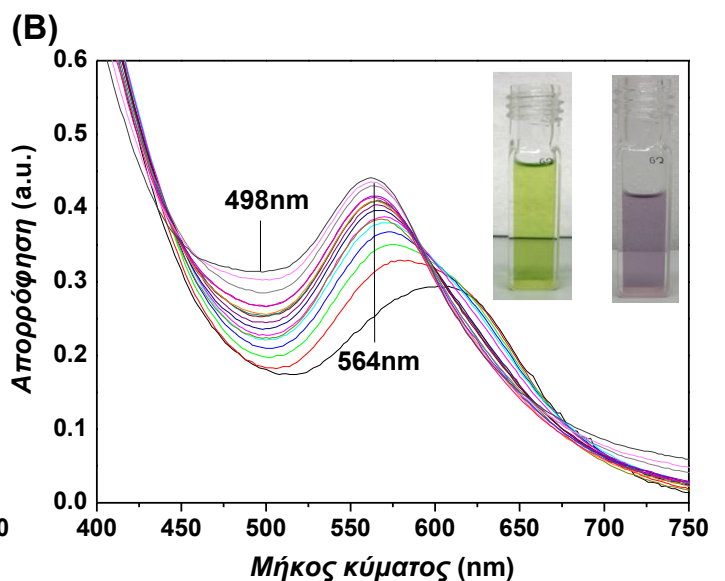
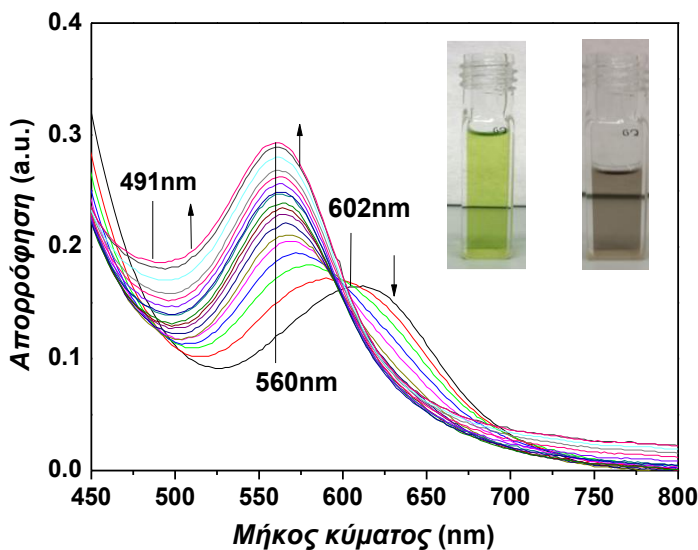
Η αντίδραση διάσπασης του FA μελετήθηκε *in situ* μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών στους 10 °C (βλ. Σχήμα 9.6 για το σύμπλοκο Ru^{III}/PP₃, μετά την προσθήκη του: (A) FA, (B) FA και Et₃N, ενώ για το σύμπλοκο Ru^{III}/PPh₃ Σχήμα 9.7 μετά την εισαγωγή του (A) FA (B) FA και Et₃N. Σε γενικές γραμμές, και στα 2 σχήματα, φαίνεται μέσω των ηλεκτρονιακών φασμάτων ότι πρόκειται για σύμπλοκα οκταεδρικής γεωμετρίας. Σύμφωνα με τους Venkatachalam και τους συνεργάτες του [266], η θεμελιώδης κατάσταση του Ru^{III} είναι η ²T_{2g} η οποία προκύπτει από ηλεκτρονιακή διαμόρφωση t_{2g}⁵ και έχει επιτρεπτές τις μεταβάσεις σε ²A_{2g}, ²T_{1g} και ²E_g. Εξαιτίας του μεγάλου κρυσταλλικού πεδίου που παρουσιάζουν τα οκταεδρικά σύμπλοκα Ru, μερικές ταινίες d-d απορροφήσεων υπερκαλύπτονται από τις ταινίες μεταφοράς φορτίου (charge metal). Φαίνεται πως και στην περίπτωση της τετραδοντικής φωσφίνης, μετά την εισαγωγή του υποστρώματος το χρώμα του διαλύματος του Ru^{III}/PP₃ μεταβάλλεται από κίτρινο σε άχρωμο (φωτο Σχήματος 9.6 (a)), ενώ οι ταινίες απορροφήσεων στα 515 nm και 387 nm, μειώνονται με την δημιουργία ενός ισοσβεστικού σημείου στα 334 nm, αποδεικνύοντας την ένταξη του FA στο σύμπλοκο Ru^{III} [267]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι αλλαγές κάτω των 400nm στο φάσμα απορρόφησης συνδέονται με ηλεκτρονιακές μεταβάσεις μεταξύ υποκαταστατών και μεταλλικών κέντρων [268]. Ειδικότερα, πρόκειται για μεταβάσεις π-π* και n-π*, λόγω απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους στο ενταγμένο ανιόν φορμικού [267]. Η προσθήκη [FA+ Et₃N] δημιουργεί 2 γεγονότα: [i] μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος από κίτρινο σε ρόζ (φωτο Σχήματος 9.6(b)), το οποίο είναι χαρακτηριστικό της οξειδωτικής κατάστασης του Ru^{II} [259], [ii] παρατηρείται έκλυση αερίου. Συγκριτικά με τα φάσματα EPR, (Σχήμα 9.4 (A)), η ένταξη του FA στο ενεργό μεταλλικό σύμπλοκο Ru^{III}, δεν επιφέρει αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου. Αντιθέτως, ο συνδυασμός των [FA+Et₃N] είναι απαραίτητος για την αναγωγή του Ru^{III} σε Ru^{II} και την εκκίνηση της αντίδρασης.



Σχήμα 9.6: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων UV-Vis στους +10° C, για τα καταλυτικά συστήματα: **(a)** Ru^{III}/PP₃/FA, **(b)** Ru^{III}/PP₃/FA/Et₃N.

Το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου Ru^{III}/PPh₃, (έχοντας ως υποκαταστάτη τη μονοδοντική φωσφίνη), έχει διαφορετικές κορυφές απορροφήσεων, τόσο στην περίπτωση της ένταξης του FA όσο και στη περίπτωση της προσθήκης NEt₃. Όταν προστίθεται το FA η κορυφή στα 602 nm του πράσινου χρώματος μετατοπίζεται στη περιοχή των 560 nm, συνοδευόμενη από αύξηση έντασης. Οι ταινίες απορροφήσεων που υπάρχουν μεταξύ των περιοχών μήκος κύματος από 600-740 nm συνδέονται με $^2A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ μεταβάσεις, χαρακτηριστικές για περιβάλλον οκταεδρικής γεωμετρίας. Τέλος, η εμφάνιση ώμων στα 491 nm τόσο στην περίπτωση της προσθήκης FA (Σχήμα 9.7 (A)), όσο και στην περίπτωση της NEt₃, πιθανόν οφείλεται σε απαγορευμένες μεταβάσεις spin

(A) των καταστάσεων $^2T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ [267].



Σχήμα 9.7: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων UV-Vis στους +10° C για τα καταλυτικά συστήματα: **(A)** Ru^{III}/PPh₃/FA, **(B)** Ru^{III}/PPh₃/FA/Et₃N. Κάθε φάσμα καταγράφεται έπειτα από την πάροδο 1 min.

9.5 Συμπεράσματα

Τα ομογενή καταλυτικά συστήματα ***Ru-1-1-0-1***, ***Ru-1-2-0-1***, και ***Ru-2-0-0-1***, παρουσίασαν αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα στη παραγωγή H₂ μέσω διάσπασης FA. Ανακεφαλαιώνοντας, θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε στα εξής συμπεράσματα:

1) Τα καταλυτικά συστήματα ***Ru-1-1-0-1***, ***Ru-1-2-0-1*** και ***Ru-2-0-0-1***, παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα, εφόσον δεν ανιχνεύεται CO, αλλά μόνο H₂ και CO₂ σε αναλογία 1/1

2) Το σύστημα ***Ru-1-1-0-1*** παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση με συνολικό παραγόμενο όγκο αερίου στα 3050 ml και TOF= 5413 h⁻¹. Ακολουθεί το ***Ru-1-2-0-1*** με 2859 ml και TOF=338 h⁻¹

3) Η E_a για το ***Ru-1-1-0-1*** είναι 81.9 kJ/mol έναντι 45.0 kJ/mol και 39.1 kJ/mol που είναι στη περίπτωση των ***Ru-1-2-0-1***, και ***Ru-2-0-0-1***, αντίστοιχα. Ωστόσο η υψηλότερη απόδοση που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του πρώτου συμπλόκου έναντι των άλλων δύο, δείχνει ότι αυτή δεν οφείλεται σε θερμοδυναμικό παράγοντα.

4) Η φασματοσκοπία EPR αποδεικνύει ότι ο μέγιστος χρόνος επώασης του Ru με την PP₃ είναι 10 λεπτά, εφόσον τότε το χαρακτηριστικό σήμα χαμηλού spin λαμβάνει την μέγιστη ένταση

5) Το σήμα EPR στη περίπτωση Ru/PPH₃ είναι χαρακτηριστικό διμερών συμπλόκων Ru, παράγοντας ο οποίος αναστέλλει την καταλυτική αντίδραση

6) Τόσο στη περίπτωση της τετραδοντικής όσο και στη περίπτωση της μονοδοντικής φωσφίνης, απαιτείται και η ύπαρξη πρόσθετου για την 100 % αναγωγή των μεταλλικών κέντρων Ru στην ενεργή καταλυτικά κατάσταση Ru^{II}.

7) Μέσω φασματοσκοπίας UV/Vis αποδεικνύεται η ένταξη του FA λόγω της μετακίνησης των κορυφών από 387 nm σε 334 nm στη περίπτωση του ***Ru-1-1-0-1***, ενώ σε αυτή του ***Ru-1-2-0-1***, από 602 nm σε 560 nm, συνοδευόμενα από αλλαγή χρώματος

8) Παρομοίως με τη φασματοσκοπία EPR, η UV/Vis αποκαλύπτει ότι για την αναγωγή των κέντρων Ru^{III}→Ru^{II} απαραίτητη προϋπόθεση είναι η προσθήκη κάποιου πρόσθετου ή συγκαταλύτη, εφόσον με τη προσθήκη της NEt₃, δημιουργείται μια νέα ταινία απορρόφησης στα 500 nm (PP₃), χαρακτηριστική Ru^{II} κέντρων. Στη περίπτωση της PPh₃ φωσφίνης η ταινία αυτή, εμφανίζεται στα 564 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ
ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
[Ru/φωσφίνη/FA/NH₂@SiO₂]

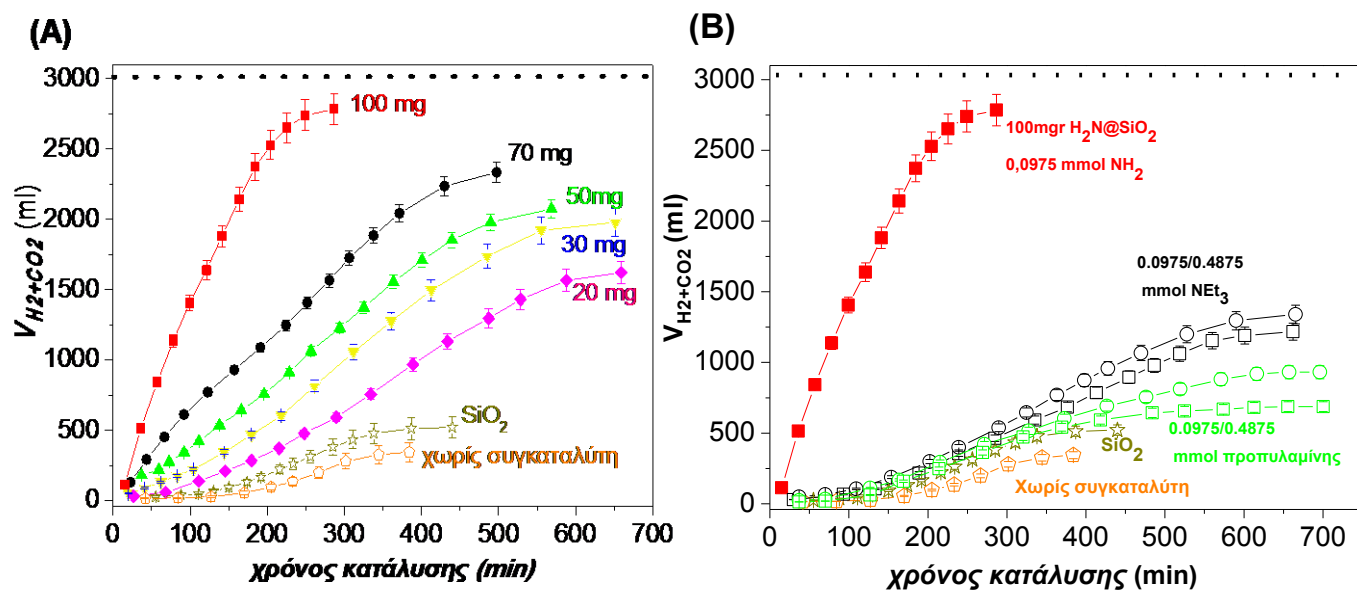
10. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

[Ru/φωσφίνη/FA/ NH₂@ SiO₂]

Στο κεφάλαιο αυτό, εξετάζεται η συμβολή των σωματιδίων SiO₂ τα οποία είναι επιφανειακά τροποποιημένα με ενεργές λειτουργικές ομάδες NH₂, στην αντίδραση διάσπασης του FA. Αυτά με τη χρήση του ομογενούς καταλύτη Ru/PP₃ ήταν ικανά να αυξήσουν την απόδοση κατά 700% σε σύγκριση με χρήση της αντίστοιχης ομογενούς n-προπυλαμίνης. Η θερμοδυναμική ανάλυση αποκάλυψε ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης στη περίπτωση των H₂N@SiO₂ μειώθηκε από E_a=41 ±9 kJ/mol με n-προπυλαμίνη σε E_a=28±5 kJ/mol. Μέσω φασματοσκοπίας EPR και UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών αποδείχτηκε ότι τα σωματίδια H₂N@SiO₂ έχουν διττό ρόλο [i] ενεργούν ως συγκαταλύτες [ii] συναθροίζουν τα μόρια καταλύτη Ru/PP₃ με αυτά του FA γύρω τους, επιταχύνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο μέσω του σχηματισμού ενεργών ενδιάμεσων συμπλόκων [Ru^{II}-(H)]. Έτσι, τα σωματίδια H₂N@SiO₂, μπορούν να αντικαταστήσουν τις υπερβολικά μεγάλες ποσότητες των υγρών πτητικών αμινών που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρότινος σε προηγούμενες μελέτες. Τέλος, η αναλογία [(H₂N@SiO₂)/σύμπλοκο Ru]= [1:1] είναι αρκετή ώστε να επιτευχθούν υψηλά TONs, έναντι της τυπικής αναλογίας [αμίνη/σύμπλοκο Ru] =[50:1] που χρησιμοποιούνταν με τις υγρές αμίνες.

10.1 Βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών

Για την εύρεση της βέλτιστης ποσότητας των H₂N@SiO₂ που πρέπει να προστεθούν, διεξήχθη μια σειρά πειραμάτων στους 80 °C, χρησιμοποιώντας 20, 30, 50, 70 και 100 mg H₂N@SiO₂. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 10 (A), η καταλυτική απόδοση είναι ανάλογη της ποσότητας των H₂N@SiO₂. Χρησιμοποιώντας 100 mg H₂N@SiO₂, επιτυγχάνεται 93% μετατροπή του υποστρώματος, ενώ στη περίπτωση των 50 mg, η απόδοση είναι μόλις 69 %. Η χρήση ‘καθαρού’ SiO₂, ως πρόσθετου –χωρίς επιφανειακή τροποποίηση και ακινητοποίηση ομάδων NH₂-συμβάλλει μόνο σε μικρό ποσοστό στην αύξηση της απόδοσης, ενώ η χρήση μη ακινητοποιημένης αμίνης συνεισφέρει μόνο κατά 20 % στην βελτίωση αυτής. Συγκρίνοντας τα δεδομένα των Σχημάτων 10 (A) & 10 (B), φαίνεται ξεκάθαρα η καθοριστική συμβολή στην αύξηση της καταλυτικής απόδοσης με χρήση H₂N@SiO₂, (TON = 3500), έναντι της υγρής n-προπυλαμίνης (TON=1300).



Σχήμα 10.1: Καμπύλες παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες (A) $H_2N@SiO_2$ ή (B) NEt_3 και *n*-προπυλαμίνης. Το καταλυτικό σύστημα σύμφωνα με τον Πίνακα 8.4, προσδιορίζεται ***Ru-1-1-0-2***.

Πίνακας 10.1: Η επίδραση της μάζας συγκαταλύτη στην καταλυτική απόδοση του συστήματος ***Ru-1-1-0-2***. Οι τιμές των δεικτών TOF και TON είναι το αποτέλεσμα του μέσου όρο τριών διαφορετικών καταλυτικών μετρήσεων

Ποσότητα συγκαταλύτη (mg)/- NH_2 (mmol)	- NH_2 (mmol)*	V H_2+CO_2 (ml)	% Μετατροπή FA	Ολοκλήρωση αντίδρασης (min)	TON	TOF (h^{-1})
100	0.0975	2775	93	286	3924	823
70	0.06825	2315	77	495	3273	385
50	0.04875	2069	69	567	2925	310
30	0.0295	1972	66	651	2788	257
20	0.0195	1610	53	655	2276	209
-/0.0975 mmol (NEt_3)	-	1334	43	665	1886	170
-/0.04875 mmol (NEt_3)	-	1215	39	662	1718	156
-/0.0975 mmol (<i>n</i> -προπυλαμίνης)	-	920	31	696	1301	103
-/0.04875 mmol (<i>n</i> -προπυλαμίνης)	-	684	23	705	967	82
100/- (μόνο SiO_2)	-	439	15	521	621	75
Χωρίς συγκαταλύτη	-	340	11	384	481	72

* η συγκέντρωση $-NH_2$ υπολογίστηκε μέσω TGA

10.2 Καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος *Ru-1-1-0-2*

Η κινητική των καταλυτικών αντιδράσεων για τα δυο συστήματα τα οποία διαφέρουν ως προς τη φάση του χρησιμοποιούμενου συγκαταλύτη παρουσιάζονται α) στο *Σχήμα 10.2 (Α)* περίπτωση n-προπυλαμίνης, όπου ο συγκαταλύτης βρίσκεται στην ομογενή φάση, β) στο *Σχήμα 10.2 (Β)* όταν χρησιμοποιούνται τα σωματίδια $H_2N@SiO_2$.

10.2.1 n- προπυλαμίνη

Η εκκίνηση της αντίδρασης πραγματοποιείται αμέσως μετά τη προσθήκη της n-προπυλαμίνης στο καταλυτικό σύστημα *Ru-1-1-0-2*, από όπου και παρατηρείται παραγωγή αερίων προϊόντων. Όπως αναφέρθηκε στη *Παράγραφο 9.4.1*, για τον σχηματισμό του συμπλόκου Ru/PP_3 , χρειάζεται ένας μέγιστος χρόνος επώασης 10 min στους 80° C. Και στα καταλυτικά συστήματα *Ru-1-1-0-1* και *Ru-1-2-0-1*, τα μοναδικά προϊόντα της αντίδρασης ήταν το H_2 και CO_2 σε αναλογία [$H_2/CO_2=1/1$], χωρίς να ανιχνευθεί CO. Τα τελικά αποτελέσματα, προέρχονται ως μέσος όρος 3 διαφορετικών μετρήσεων.

Όπως παρουσιάζεται στο *Σχήμα 10.2 (Α)* και στον *Πίνακα 10.2*, έπειτα από τη πάροδο 696 min, παρήχθησαν $V_{(H_2+CO_2)}= 920$ ml αερίου ($T=80$ °C), με απόδοση 30%. Αναμένοντας η καταλυτική αντίδραση να επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, στους 90 °C, ο εκλυόμενος όγκος αερίων πράγματι ήταν $V_{(H_2+CO_2)}=1098$ ml, (σε 755 min- 35% απόδοση), ενώ στους 60 °C $\rightarrow V_{(H_2+CO_2)}= 325$ ml (737 min (11% απόδοση)).

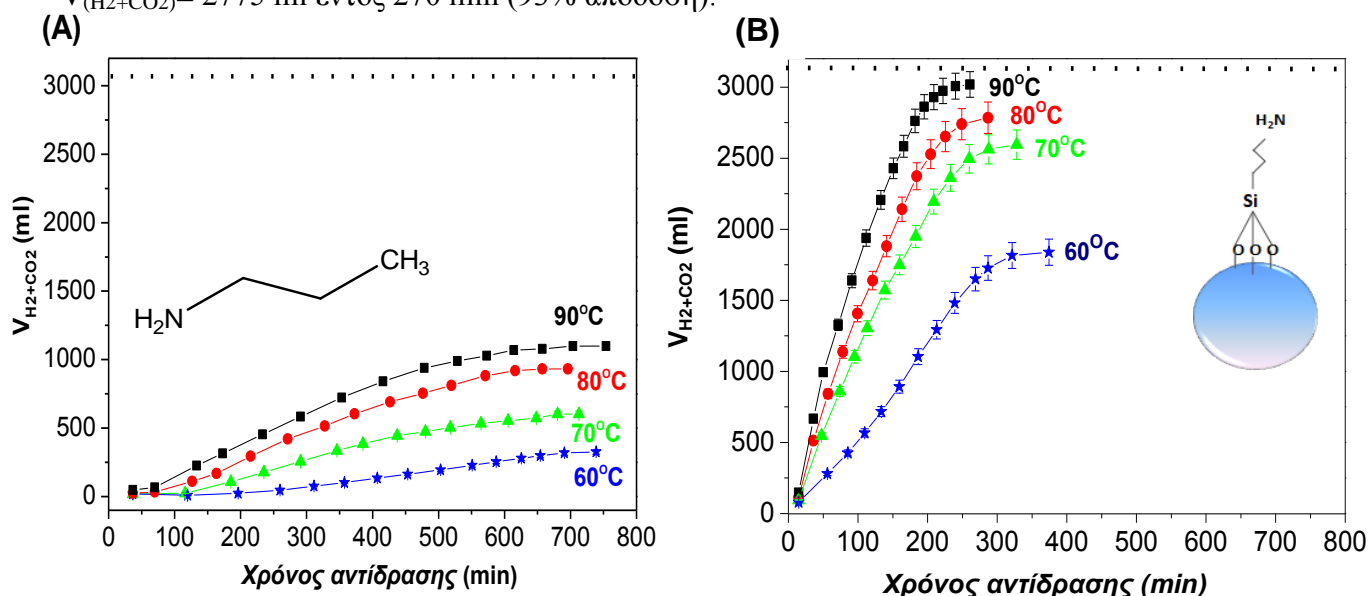
10.2.2 $H_2N@SiO_2$

Η ποσότητα των $H_2N@SiO_2$ που προστέθηκαν ήταν 100 mg, κάτι που αντιστοιχεί σε 0.0975 mmol λειτουργικών ομάδων NH_2 (μετρήσεις TGA) και η αναλογία [$FA/-NH_2$] που επιτεύχθηκε ήταν ίση με [500/1]. Όπως φαίνεται και στο *Σχήμα 10.2 (Β)*, στους 80 °C, έχει παραχθεί συνολικός όγκος αερίων $V_{(H_2+CO_2)}=2775$ ml (93% απόδοση), ενώ στους 60 °C και 90 °C ήταν $V_{(H_2+CO_2)}=1834$ και 3010 ml, με αποδόσεις που έφτασαν στο 65% και 97%, αντίστοιχα (*Πίνακας 10.2*).

Είναι φανερό λοιπόν, πως ο στερεός συγκαταλύτης $H_2N@SiO_2$ υπερέχει στην απόδοση που επιτυγχάνει κατά πολύ, έναντι της υγρής βάσης- κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, καθώς *διπλασιάζει τη ποσότητα του παραγόμενου H_2 - στον μισό χρόνο αντίδρασης.*

Π.χ στους 80°C, με τη χρήση της προπυλαμίνης παράγονται $V_{(H_2+CO_2)}= 920$ ml (30% απόδοση), ενώ η προσθήκη του στερεού $H_2N@SiO_2$ —όπου η ποσότητα των λειτουργικών ομάδων

NH₂ είναι ίση με τη ποσότητα της υγρής βάσης- συμβάλει στη συνολική παραγωγή όγκου V_(H₂+CO₂)= 2775 ml εντός 270 min (93% απόδοση).



Σχήμα 10.2: Καμπύλες παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσεσι του χρόνου για το καταλυτικό σύστημα *Ru-1-1-0-2* με τη χρήση (A) *n*-προπυλαμίνης (B) H₂N@SiO₂.

Πίνακας 10.2: Ρυθμός παραγωγής, δείκτες TON-TOF, (%) μετατροπή του υποστρώματος, όγκος παραγόμενων αερίων (ml) για *Ru-1-1-0-2* με *n*-προπυλαμίνης και H₂N@SiO₂

n-προπυλαμίνη						H ₂ N@SiO ₂					
T (°C)	V _{H₂+CO₂} (ml)	Μετατροπή του FA (%)	Χρόνος αντίδρασης (min)	TON	TOF (h ⁻¹)	T (°C)	V _{H₂+CO₂} (ml)	Μετατροπή του FA (%)	Χρόνος αντίδρασης (min)	TON	TOF (h ⁻¹)
90	1098	35	755	1553	123	90	3010	97%	260	4256	983
80	920	31	696	1301	103	80	2775	93%	286	3924	823
70	602	21	712	851	73	70	2590	89%	327	3662	672
60	325	11	737	460	37	60	1834	65%	374	2593	416

10.3 Θερμοδυναμική κινητική

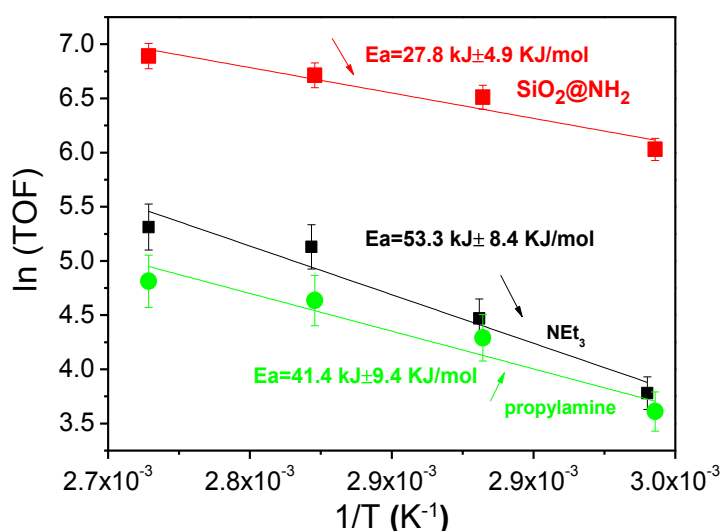
Όπως αποδεικνύεται και παρακάτω η καθοριστική συμβολή των H₂N@SiO₂ στην αυξημένη καταλυτική απόδοση, μπορεί να εξηγηθεί θερμοδυναμικά μέσω της μελέτης Arrhenius. Έκτος της υγρής *n*-προπυλαμίνης, μελετήθηκε και η επίδραση της (NEt₃), υπό τις ίδιες καταλυτικές συνθήκες (ίδια συγκέντρωση με τις ενεργές λειτουργικές -NH₂ πάνω στην επιφάνεια της SiO₂) Η επιλογή της NEt₃ έγινε επειδή όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [81,165] οι τριτοταγείς αμίνες, συμβάλλουν στην ευνοϊκότερη έκβαση της καταλυτικής αντίδρασης έναντι των πρωτοταγών αμινών με καταλύτες σύμπλοκα Ru. Έτσι γίνεται η θερμοδυναμική σύγκριση μεταξύ των καταλυτικών συστημάτων *Ru-1-1-0-2* που περιέχουν *n*-προπυλαμίνη, NEt₃ και H₂N@SiO₂. Εφόσον, η

αντίδραση είναι εξαρτώμενη της θερμοκρασίας η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), υπολογίζεται μέσω της κλίσης της εξίσωσης ευθείας, σύμφωνα με την εξίσωση (9.1) [258, 259]:

$$\ln TOF = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + c \quad (9.1)$$

Στη περίπτωση των $H_2N@SiO_2$, η τιμή της E_a είναι ίση με 27.8 ± 4.9 kJ/mol από όπου ο δείκτης TOF δίνει τιμή ίση με 10^3 h⁻¹. Σε προηγούμενες μελέτες αναφέρονται τιμές E_a για καταλυτικά συστήματα με άλλα ευγενή μέταλλα και οι αντίστοιχες τιμές των E_a και TOF δόθηκαν ως εξής: TOF=7600 h⁻¹/ E_a =43 kJ/mol, TOF=1540 h⁻¹/ E_a =69 kJ/mol, TOF=32 h⁻¹/ E_a =55 kJ/mol, TOF=426 h⁻¹/ E_a =71 kJ/mol ή TOF=144000h⁻¹/ E_a =70.4 kJ/mol [158,269-271].

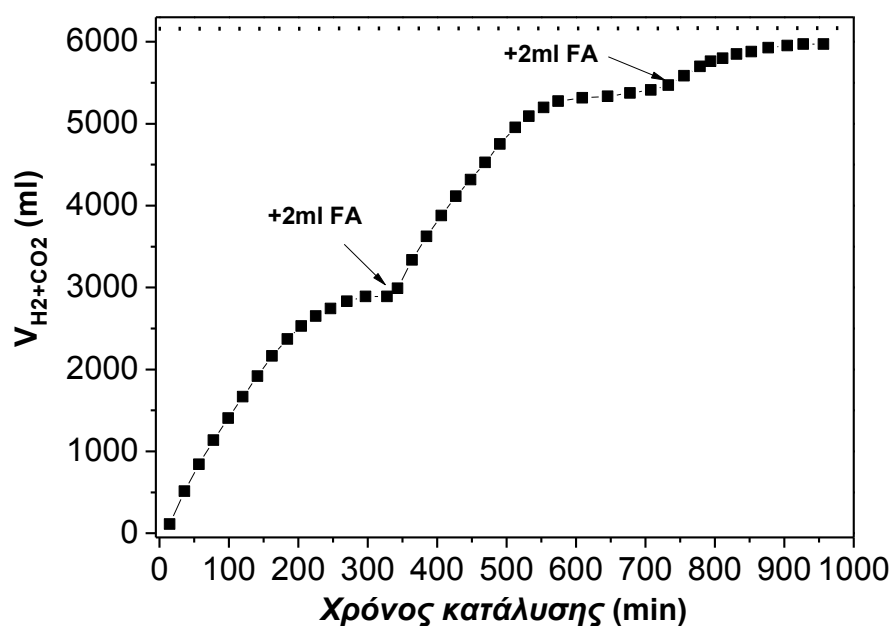
Η χρήση των βάσεων *n*-προπυλαμίνη, ή NEt_3 , αντί του στερεού συγκαταλύτη, δίνει τιμές $E_a=41.4 \pm 9.4$ kJ/mol και $E_a=53.3 \pm 8.4$ kJ/mol αντίστοιχα. Άρα οι υψηλές τιμές TON, TOFs, με $H_2N@SiO_2$ αποδίδονται στην εξαιρετικά χαμηλότερη E_a που επιτυγχάνεται, $E_a \sim 50\%$ σε σύγκριση με την NEt_3 ή $\sim 35\%$ σε σύγκριση με την *n*-προπυλαμίνη. Η ομάδα μας έδειξε επίσης ότι η χρήση του ετερογενούς καταλύτη [158,159] μπορεί να αυξήσει την παραγωγή H_2 , έναντι των αντίστοιχων ομογενών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γνωστό ομογενές καταλυτικό σύστημα $Fe^{II}/P(CH_2CH_2PPh_2)_3$, με $E_a=77$ kJ/mol που μειώθηκε στα $E_a=41$ kJ/mol όταν αυτό ακινητοποιήθηκε σε επιφάνεια σίλικας δίνοντας τον αντίστοιχο ετερογενή καταλύτη $Fe^{II}/P(CH_2CH_2PPh_2)_3@SiO_2$ [158]. Επιπλέον, το ετερογενές σύστημα $[Pd^0@SiO_2-Gallic\ Acid]$, είχε αυξημένη παραγωγή H_2 από FA, παρουσιάζοντας τιμή E_a ίση με 42 kJ/mol [159].



Σχήμα 10.3: Θερμοδυναμική κινητική των *Ru-1-1-0-2* (Arrhenius plot), έχοντας ως συγκαταλύτη (■) NEt_3 (■) $H_2N@SiO_2$ και (●) *n*-προπυλαμίνη.

10.4 Συνεχής τροφοδότηση FA

Προκειμένου να διερευνηθεί η σταθερότητα του συστήματος *Ru-1-1-0-2* έπειτα από την μετατροπή των 2 ml υποστρώματος σε H₂, πραγματοποιούταν μια επιπλέον προσθήκη FA, μη μεταβάλλοντας την αναλογία καταλύτη/συγκαταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά τη 2^η προσθήκη η παραγωγή αερίων προϊόντων παρέμεινε σταθερή, ενώ επήλθε σημαντική μείωση με τη 3^η προσθήκη. Συνεπώς το εν λόγω σύστημα, παρουσίασε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα για χρονικό διάστημα 1000 min, παράγοντας συνολικά 6 L αερίων προϊόντων με TON= 8438 (Σχήμα 10.4).

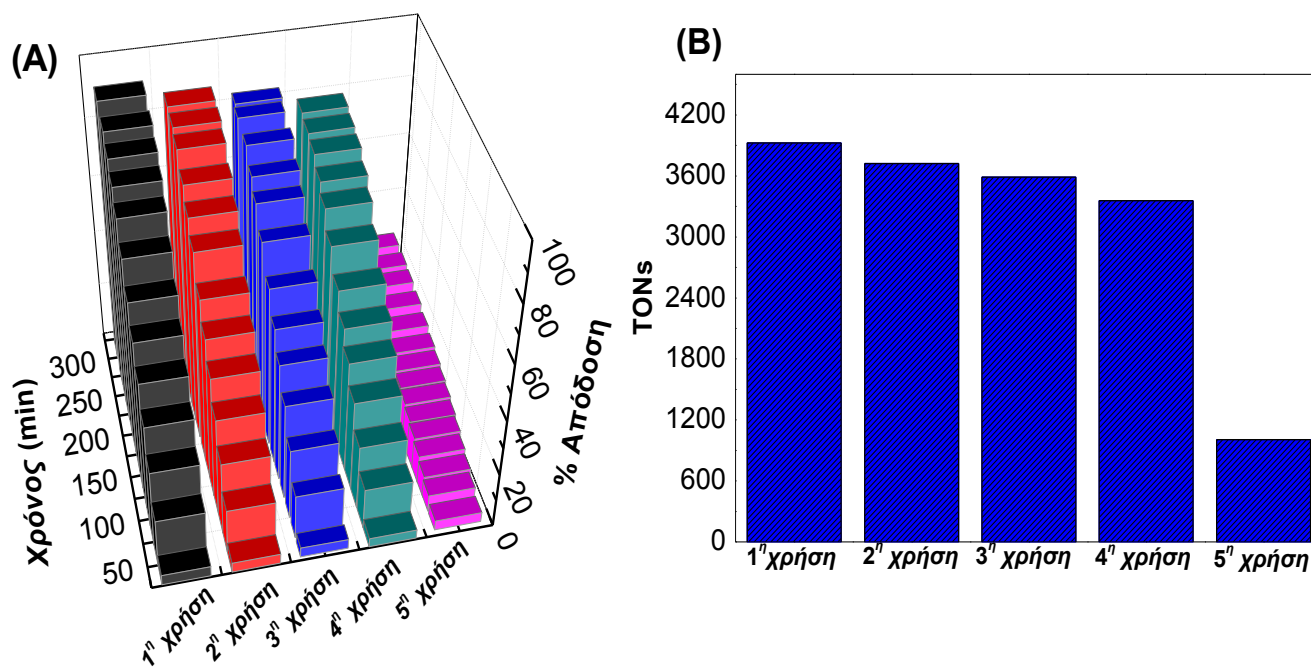


Σχήμα 10.4: Καμπύλη παραγωγής αερίων προϊόντων του καταλυτικού συστήματος *Ru-1-1-0-2* έπειτα από διαδοχικές προσθήκες FA.

10.5 Επαναχρησιμοποίηση H₂N@SiO₂

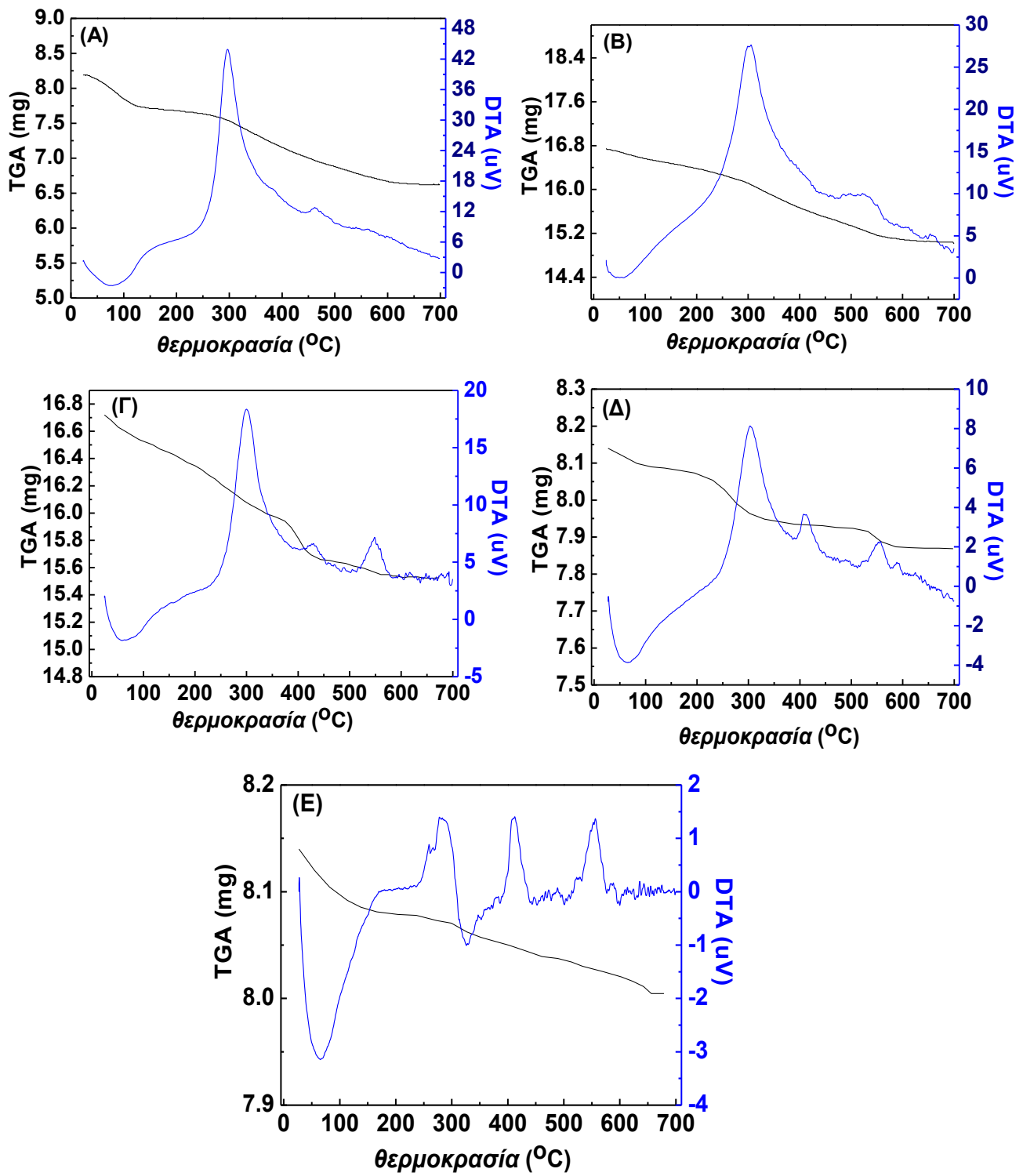
Μια πολύ σημαντική παράμετρος για τους ετερογενείς καταλύτες είναι η επαναχρησιμοποίηση αυτών σε πολλούς καταλυτικούς κύκλους. Στη παρούσα εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του συγκαταλύτη. Έπειτα από κάθε καταλυτική αντίδραση το στερεό H₂N@SiO₂ συλλέχτηκε με φυγοκέντριση (6000 rpm, 20min), ακολούθησαν εκπλύσεις με μεθανόλη/ ανθρακικό προπυλένιο και ξήρανση στους 60°C για 1 h. Οι διαδοχικοί καταλυτικοί κύκλοι πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.5 και στον Πίνακα 10.3.

Οι κινητικές των αντιδράσεων παρουσιάζουν ότι διατηρείται η καταλυτική του δραστηριότητα, σχεδόν στο 95%, μετά από τέσσερις διαδοχικούς κύκλους, ενώ ραγδαία φαίνεται η πτώση του στον πέμπτο κύκλο με μείωση της απόδοσης σχεδόν κατά 70% σε σχέση με την τέταρτη χρήση.

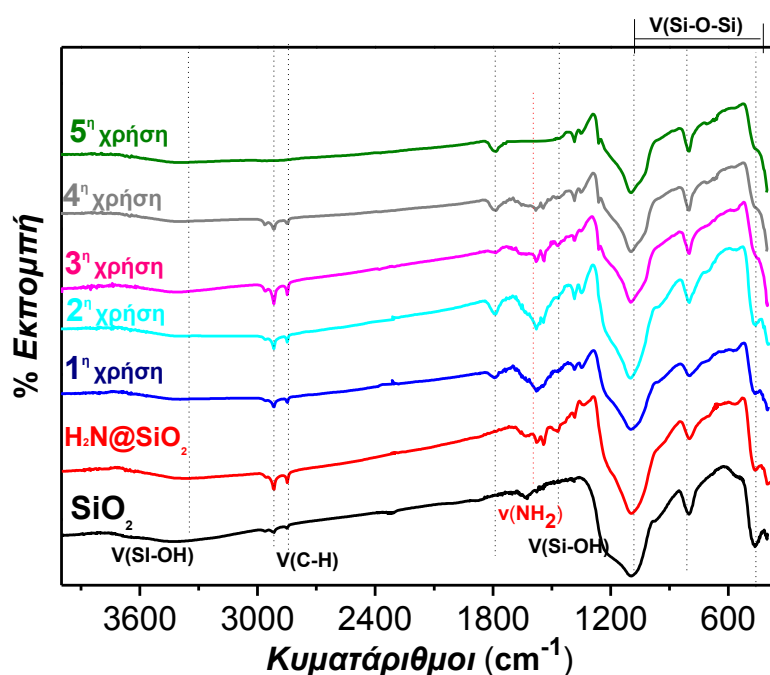


Σχήμα 10.5:(A) χρονική εξέλιξη καταλυτικής παραγωγής H₂, έπειτα από διαδοχικές χρήσεις των ίδιων ποσοτήτων H₂N@NH₂ (B)TONs έπειτα από διαδοχικές επαναχρησιμοποιήσεις.

Δεδομένα θερμοβαρυντικής ανάλυσης (TGA) και φασματοσκοπίας FT-IR, έδειξαν ότι συμβαίνει μια σταδιακή μείωση των ενεργών λειτουργικών αμινομάδων έπειτα από κάθε καταλυτική χρήση, η οποία είναι της τάξης των 30% (Σχήμα 10.6 και 10.7). Για παράδειγμα, έπειτα από τη 1^η χρήση η φόρτωση σε -NH₂ ήταν 4.3%, μετά τη 2^η έπεσε στα 3.0 %, ενώ μετά τη 5^η χρήση είχε μείνει μόνο το 0.2 % των αμινομάδων στην επιφάνεια της σίλικας. Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι η πυκνότητα θέσεων των -NH₂, μειώθηκε από 3.25 μmol/m² σε 1.12 μmol/m² μετά τη 4^η χρήση, ενώ έπεσε ραγδαία μετά τη 5^η επαναχρησιμοποίηση στα 0.17 μmol/m². Επιπλέον στο Σχήμα 10.7, φαίνεται ότι η δόνηση κάμψης του δεσμού -NH₂ στους 1560 cm⁻¹, χαρακτηριστική της ύπαρξης των αμινομάδων, μετά τη 5^η χρήση ήταν απύσχα. Αυτό συνέβη προφανώς εξαιτίας της παρατεταμένης χρήσης των σωματιδίων H₂N@SiO₂, από όπου φαίνεται ότι προήλθε αποδόμηση των ενεργών λειτουργικών ομάδων από την επιφάνεια της SiO₂ [272].



Σχήμα 10.6: Δεδομένα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA plots) έπειτα από (A) 1^η, (B) 2^η, (Γ) 3^η, (Δ) 4^η και (E) 5^η χρήση του συγκαταλύτη.



Σχήμα 10.7: Φάσματα FT/IR, έπειτα από διαδοχικές επαναχρησιμοποιήσεις των σωματιδίων $H_2N@SiO_2$

Πίνακας 10.3: Καταλυτικά δεδομένα χρήσης σωματιδίων $H_2N@SiO_2$, σε επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους.

Χρήση	Ποσοστό φόρτισης (%) (w/w)*	Συγκέντρωση NH_2 (mmol/gr)*	Ειδική επιφανειακή πυκνότητα $-NH_2$ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	V H_2+CO_2 (ml)	(%)Μετατροπή FA	Τέλος αντίδρασης (min)	TON	TOF (h^{-1})
1 ^η	4.3	0.975	3.25	2775	93	286	3924	823
2 ^η	3.0	0.678	2.26	2632	87	288	3722	775
3 ^η	2.0	0.458	1.53	2538	85	289	3589	746
4 ^η	1.5	0.336	1.12	2374	79	290	3357	695
5 ^η	0.2	0.056	0.17	697	23	300	1006	201

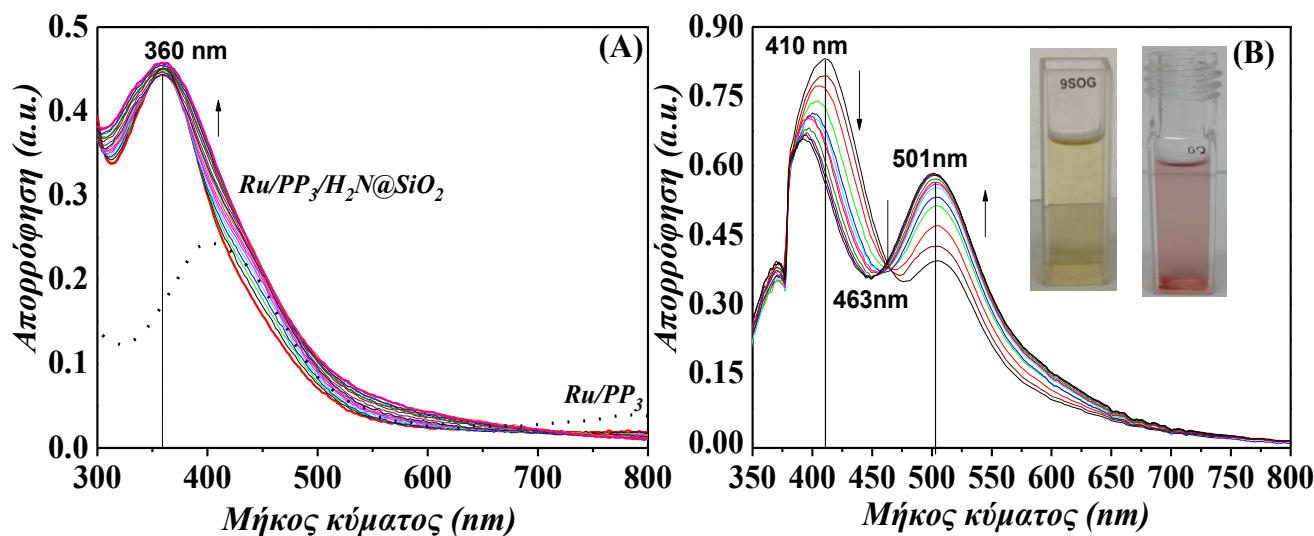
*δεδομένα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA)

10.3 Μελέτη φυσικοχημικού μηχανισμού του συστήματος Ru-1-1-0-2

10.3.1 UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών

Στη διερεύνηση του καταλυτικού μηχανισμού της καταλυτικής διάσπασης FA συνέβαλλε η απευθείας παρακολούθηση της αντίδρασης στους 10^0 C, μέσω φασματοσκοπικής μελέτης UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η μελέτη της αντίδρασης **Ru-1-1-0-2** i) απουσία FA ii) παρουσία FA σε συνδυασμό με τα σωματίδια $H_2N@SiO_2$. Αυτό έγινε προκειμένου

να εξεταστεί εάν η ύπαρξη μόνο των $\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$ είναι ικανή να ανάγει τα καταλυτικό κέντρο Ru από την οξειδωτική κατάσταση III στην κατάσταση II.

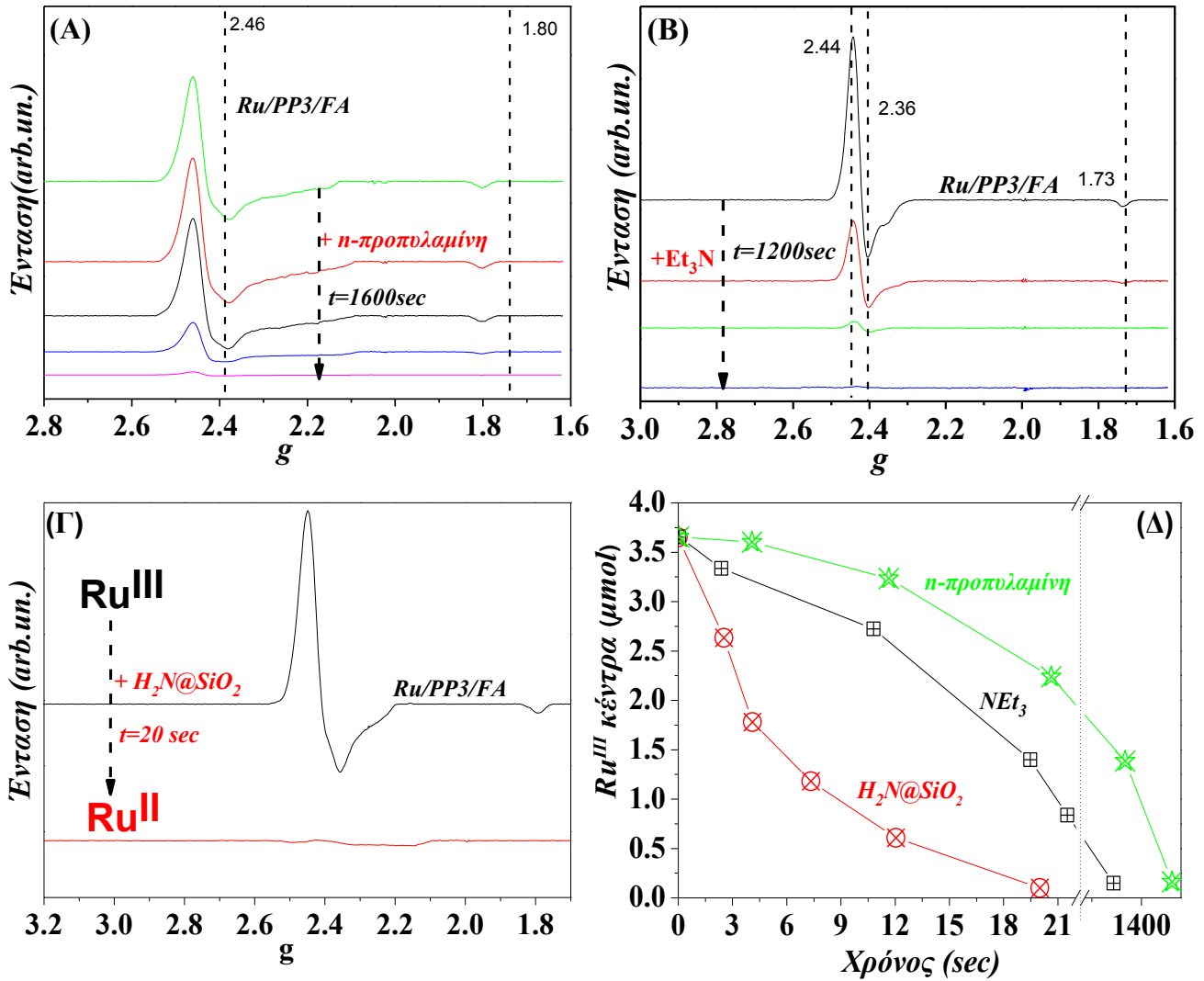


Σχήμα 10.8: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων UV-Vis στους $+10^\circ \text{C}$ για τα καταλυτικά συστήματα: (A) $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3/\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$, (B) $\text{Ru}^{\text{III}} / \text{PP}_3/\text{FA}/ \text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$. Κάθε φάσμα καταγράφεται έπειτα από την πάροδο 1 min.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.8, η ύπαρξη μόνο των σωματιδίων $\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$, δεν είναι ικανή να προκαλέσει την αναγωγή των κέντρων $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$, εφόσον απουσιάζει η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στα 500 nm [259]. Ωστόσο, δημιουργείται μια νέα κορυφή στα 360 nm, χαρακτηριστική των $\pi\text{-}\pi^*$ και $\pi^*\text{-n}$ μεταπτώσεων [268]. Αντιθέτως στην περίπτωση όπου προστίθεται τα σωματίδια $\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$ σε συνδυασμό με το FA παρατηρούνται τα εξής: Η κορυφή των 410 nm στην οποία οφείλεται και το κίτρινο χρώμα του διαλύματος μειώνεται και στην θέση της εμφανίζεται μια ταινία απορρόφησης στα 501 nm και ένα ισοσβεστικό σημείο στα 463 nm. Αυτό υποδεικνύει την αναγωγή των $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$. Ωστόσο το ισοσβεστικό σημείο στα 463 nm, πιθανόν να οφείλεται στην ένταξη του FA στο μέταλλο [267,272]. Με χρήση της NEt_3 αυτό εμφανίζεται στα 334 nm (Σχήμα 9.6).

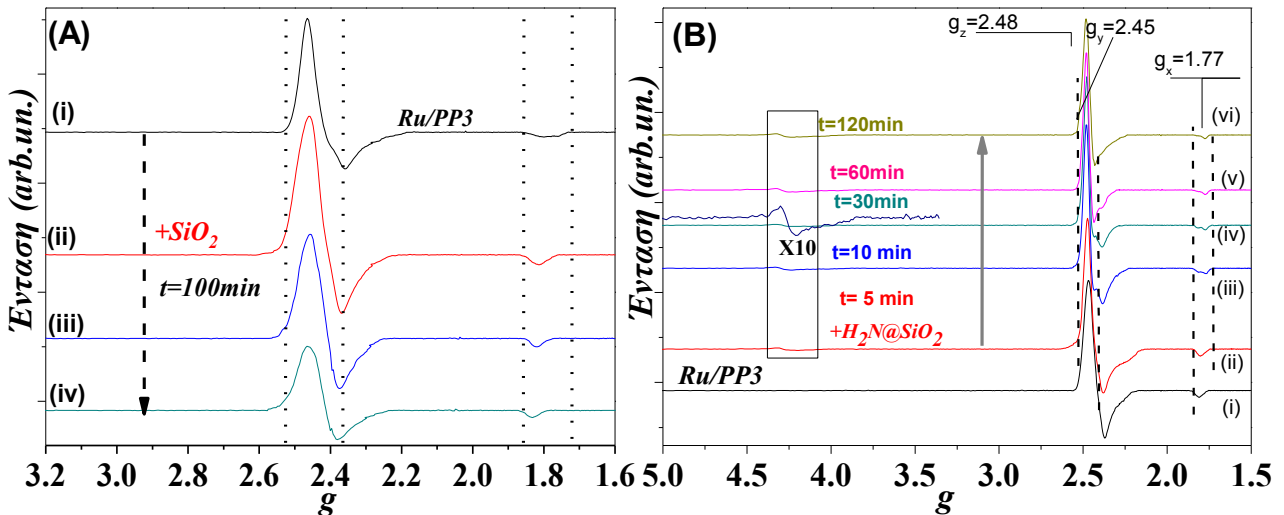
10.3.2 Φασματοσκοπία EPR

Μέσω φασματοσκοπίας EPR επιβεβαιώνεται ότι το σύμπλοκο $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3$ έπειτα από την προσθήκη FA και $\text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2$ μετατρέπεται ταχέως (σε $t < 20 \text{sec}$) σε EPR-silent Ru^{II} . Αντιθέτως ο συνδυασμός $[\text{NEt}_3 + \text{FA}]$ προκαλεί αναγωγή σε 1200 sec, ενώ η $[\text{n-προπυλαμίνη} + \text{FA}]$ σε 1600 sec. Συνεπώς μέσα από αυτά τα δεδομένα διευκρινίζεται η αλληλουχία των γεγονότων σε μοριακή βάση: [i] παρουσία $[\text{FA} + \text{H}_2\text{N}@ \text{SiO}_2]$ τα μεταλλικά κέντρα Ru^{III} ανάγονται σε Ru^{II} , [ii] η δημιουργία των Ru^{II} , συμβάλλει στη παραγωγή H_2 .



Σχήμα 10.9: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων EPR (A) *Ru-1-1-0-2* (*n*-προπυλαμίνη) (B) *Ru-1-1-0-1*(Et₃N) (Γ) *Ru-1-1-0-2* (H₂N@SiO₂) (Δ) EPR σήματα για τα ενεργά μεταλλικά κέντρα Ru^{III} τα οποία ανάγονται σε Ru^{II} κάνοντας χρήση των συγκαταλυτών NEt₃ (μαύρη γραμμή), H₂N@SiO₂ (κόκκινη γραμμή), *n*-προπυλαμίνη (πράσινη γραμμή).

Στη συνέχεια, εξετάζεται η επίδραση α) των SiO₂, και β) H₂N@SiO₂, απουσία FA. Και στις δυο περιπτώσεις φαίνεται ότι τα σωματίδια να προκαλούν μια διαπλάτυνση του σήματος. Επιπλέον μέσω της προσθήκης των H₂N@SiO₂ προκαλούνται 2 φαινόμενα [a] εντός 10 min, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από τα μεταλλικά κέντρα Ru^{III}, παρουσιάζει μια αξιοσημείωτη αλλαγή, όπως αποδεικνύεται διάμεσου των συνιστωσών g του συμπλόκου και [b] η δημιουργία ενός νέου σήματος (βλ. ζουμαρισμένη περιοχή στο Σχήμα 10.10 (B)), στη περιοχή για g~4, το οποίο είναι χαρακτηριστικό της διπολικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των spins των μεταλλικών κέντρων Ru^{III}...Ru^{III} S=1/2 [273].



Σχήμα 10.11: Χρονική εξέλιξη των φασμάτων EPR του Ru^{III}/PP₃ έπειτα από προσθήκη (A) SiO₂ και επώαση για (i) 25 min (ii) 50 min (iii) 75 min (iv) 100 min (B) H₂N@SiO₂ και επώαση για (i) 5 min (ii) 10 min (iii) 30 min (iv) 60 min (v) 120 min. Μεγεθυμένη περιοχή g~4 ημιαπαγορευμένες μεταβάσεις των του συμπλόκου Ru^{III}. Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν τις αλλαγές των g-συνιστωσών.

Μέσω αυτού του γεγονότος αποδεικνύεται συνάθροιση μεταξύ του συμπλόκου Ru^{III}/PP₃ και των σωματιδίων H₂N@SiO₂ [272]. Υπολογίζοντας τις παραμέτρους (Δ/λ) και (V/Δ), διεξάγουμε σημαντικές πληροφορίες για τη γεωμετρία και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συμπλόκου. Αυτές υπολογίζονται από τις σχέσεις [262,263]:

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z + g_y} + \frac{g_y}{g_z - g_x} \quad (9.2)$$

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z + g_y} + \frac{g_z}{g_y - g_x} - \frac{1}{2\lambda} = \frac{g_x}{2(g_z + g_y)} + \frac{g_z}{g_y - g_x} + \frac{g_y}{2(g_x - g_z)} \quad (9.3)$$

$$\frac{V}{\Delta} = \frac{V/\lambda}{\Delta/\lambda} \quad (9.4)$$

Όπου $g_z > g_y > g_x$

Φαίνεται ξεκάθαρα, λοιπόν, ότι όταν προστίθενται τα σωματίδια H₂N@SiO₂ δημιουργείται μια μεταβολή της τιμής (Δ/λ) από 3.71 σε 3.81, εξαιτίας της αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μεταλλικών κέντρων Ru τα οποία αλληλεπιδρούν με τα σωματίδια H₂N@SiO₂. Την ίδια στιγμή η τιμή V/Δ αυξάνεται από 1.65 σε 1.81 υποδεικνύοντας μια σταθερή μεταβολή στη γεωμετρία του συμπλόκου Ru^{III}/PP₃, και μετατρέποντας το σήμα σε πιο ρομβικό. Συνεπώς οι διπολικές αλληλεπιδράσεις Ru...Ru και η αλλαγή στο κρυσταλλικό πεδίο των υποκαταστατών του συμπλόκου

$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, υποδεικνύει τη συνάθροιση καταλύτη και υποστρώματος γύρω από τα σωματίδια $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$ αυξάνοντας σημαντικά τη παραγωγή του H_2 . Η θετική συνεισφορά των $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$ στην καταλυτική αντίδραση αποδεικνύεται εκτός των άλλων και με την πτώση της τιμής E_a από 43 kJ/mol σε $E_a=28$ kJ/mol (Σχήμα 10.3).

10.4 Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος του Ru-1-1-0-2

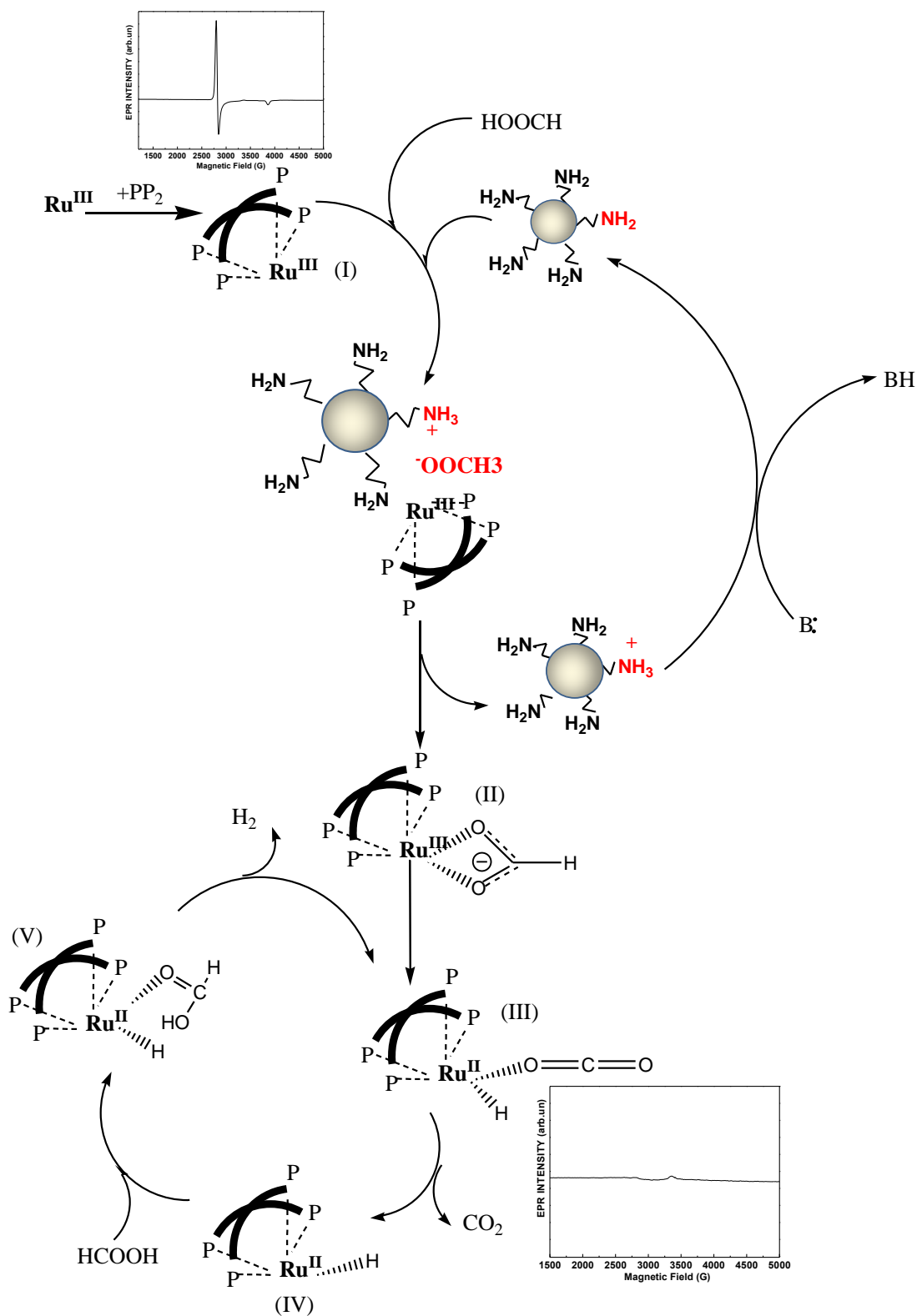
Βάση βιβλιογραφικής ανασκόπησης και των μετρήσεων UV/Vis και EPR, προτείνεται ένας καταλυτικός κύκλος, της αφυδρογόνωσης του FA από το καταλυτικό σύστημα **Ru-1-1-0-2**.

[Βήμα 1]: Η *in situ* αντίδραση της πρόδρομης ένωσης του RuCl_3 με την τετραδοντική φωσφίνη PP_3 , σχηματίζει το παραμαγνητικό χαμηλού spin ($S=1/2$) Ru^{III} (**I**) (Σχήμα 9.3(A)). Όπως αποδείχθηκε μέσω φασματοσκοπίας EPR και UV-Vis το (**I**) είναι σταθερό και δεν ανάγεται σε Ru^{II} με την εισαγωγή του υποκαταστάτη. Σε άλλες μελέτες η εισαγωγή του υποκαταστάτη m-TPPS είχε ως αποτέλεσμα την απευθείας αναγωγή των κέντρων $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$ [128].

[Βήμα 2]: Έπειτα η προσθήκη του FA στο Ru^{III} (**I**) συμβάλλει στο σχηματισμό του ενεργού ενδιάμεσου συμπλόκου [Ru^{III} -φωσφίνη-FA], το οποίο όπως αναπτύχθηκε και στην Παράγραφο 10.2, είναι ικανό να προκαλεί πολύ αργή μετατροπή του υποστρώματος σε προϊόντα (βλέπε Σχήμα 10.2 (B), περίπτωση χωρίς συγκαταλύτη).

[Βήμα 3]: Σε αυτό το σημείο, φαίνεται ότι η παρουσία βάσης είναι το σημείο κλειδί για την παραγωγή H_2 με υψηλό ρυθμό παραγωγής. Είναι προφανές ότι η διδοντική ένταξη του μυρμηκικού ανιόντος στο σχηματιζόμενο σύμπλοκο, πυροδοτεί τη δημιουργία καταλυτικών κέντρων Ru^{II} (**III**), από όπου και συμβαίνει ταχεία αποικοδόμηση του HCOO^- σε H_2 .

Όπως αποδείχθηκε μέσω UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών και φασματοσκοπίας EPR, απαιτείται ο συνδυασμός των αντιδραστηρίων FA & $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$ για τη δημιουργία των ενεργών καταλυτικών κέντρων Ru^{II} . Τα σχηματιζόμενα ενεργά κέντρα Ru^{II} τα οποία αποτελούν το (**III**) μπορούν ταχέως να απελευθερώσουν ένα μόριο CO_2 . Τελικά ακολουθεί η προσθήκη ενός ακόμη HCOOH που συμβάλλει στη δημιουργία του συμπλόκου (**IV**), από όπου απελευθερώνεται ένα μόριο H_2 για να κλείσει ο καταλυτικός κύκλος με το (**V**).



Σχήμα 10.12: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός δημιουργίας H₂ από το σύστημα *Ru-1-1-0-2*. Για την εκκίνηση παραγωγής H₂, απαραίτητος είναι ο σχηματισμός της οξειδωτικής κατάστασης Ru^{II} [272].

10.5 Γενικά συμπεράσματα- σύγκριση με την βιβλιογραφία

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αποδείχτηκε η καθοριστική συμβολή των σωματιδίων $\text{NH}_2@ \text{SiO}_2$, στην αντίδραση διάσπασης του FA, τα οποία συνδυασμένα με του ομογενή καταλύτη Ru/PP₃ αύξησαν την απόδοση της αντίδρασης κατά 700% σε σύγκριση με την χρήση n-προπυλαμίνης ή NEt₃. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούμενα σε αναλογίες [Ru/-NH₂]=[1/1] ή [FA/-NH₂=500/1], σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες [95,165,274], όπου οι υγρές αμίνες χρησιμοποιούνταν σε αναλογίες [Ru/αμίνης]>[1/40], ή [FA/αμίνη=5/2], ήταν ικανά ώστε να συμβάλλουν σε συνολική παραγωγή H₂ και CO₂ που ξεπέρασε τα 6 L και 8500 TONs σε σύστημα συνεχούς τροφοδότησης FA. Συγκρίνοντάς το με άλλα συστήματα συμπλόκων Ru, της διεθνούς βιβλιογραφίας, φαίνεται ότι σε όλα απαιτούνταν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες τριτοταγών αμινών- συνήθως NEt₃- οι οποίες χρησιμοποιούνταν ως πρόσθετα της αντίδρασης (δηλαδή ως θυσιαζόμενες ενώσεις) και όχι ως συγκαταλύτες. Αυτά τα καταλυτικά συστήματα, εκτός του υψηλού κόστους που απαιτούσαν για την ομαλή λειτουργία τους, η ίδια η χρήση των υγρών πτητικών αμινών μπορεί να επιφέρει σημαντική δυσλειτουργία στα κελιά καυσίμου, καθιστώντας τα συχνά ακατάλληλα για μελλοντικές εφαρμογές. Ειδικότερα η ερευνητική ομάδα του Beller, με το σύμπλοκο RuBr₃.XH₂O/PPH₃, κάνοντας χρήση του υποστρώματος [FA/NEt₃] =5/2, παρήγαγε 1238 ml συνολικού όγκου αερίου σε σύστημα συνεχούς τροφοδότησης FA, σημειώνοντας TON_{3h}= 1575 [274]. Η ίδια ερευνητική ομάδα σε άλλη εργασία, μέσω του διμερούς καταλύτη [RuCl₂(benzene)] σε συνδυασμό με διάφορες μονοδοντικές και διδοντικές φωσφίνες, πέτυχε την υψηλότερη απόδοση με συνολική παραγωγή 1545 ml σε 3h, και [FA/NEt₃] =3/4 [165]. Πιο αποτελεσματικά ήταν τα σύμπλοκα με συνδυασμό υποκαταστατών N και P, (Ru-PNP τύπου pincer) τα οποία ως πρόσθετο είχαν την NEt₃ σε συγκέντρωση περίπου 81,25 mmol, και τα οποία έδωσαν 257000 μετά από 6,5 ώρες λειτουργίας [95]. Τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτό το κεφάλαιο συνοψίζονται ως εξής:

[1] Για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία αντικαταστάθηκαν οι τεράστιες ποσότητες πρόσθετων που απαιτούνταν για ικανοποιητική απόδοση παραγωγής H₂, έχοντας ως καταλύτη σύμπλοκα Ru και υπόστρωμα FA με έναν στερεό συγκαταλύτη H₂N@SiO₂

[2] Αυτός σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες, όπου ήταν σύνηθες οι αναλογίες [Ru/αμίνης]>[1/40], ή [FA/αμίνη =5/2] βρίσκονταν σε αναλογία [Ru/-NH₂]=[1/1] ή [FA/-NH₂=500/1].

[3] Τα H₂N@SiO₂ ήταν ικανά να αυξήσουν δραματικά την καταλυτική απόδοση- περίπου 700 % - σε σύγκριση με αυτό που δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιος συγκαταλύτης

[4] Η ίδια ποσότητα της αντίστοιχης υγρής n-προπυλαμίνης (0,097 mmol) σημείωσε καταλυτική απόδοση έως και 6 φορές μικρότερη

[5] Τα $H_2N@SiO_2$, μπορούν να ανακυκλωθούν έως και 4 φορές, παράγοντας συνολικά 11 λίτρα αερίου προϊόντος. Η δραματική πτώση της απόδοσης μετά την 5^η φορά, ερμηνεύτηκε, μέσω μετρήσεων TGA και FT/IR και αποδόθηκε ότι οφείλεται στην αποδόμηση των ενεργών λειτουργικών αμινομάδων, εξαιτίας της παρατεταμένης χρήσης τους.

[6] Η εξαιρετικά υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα εξηγείται θερμοδυναμικά μέσω μελέτης Arrhenius, όπου στη περίπτωση των $H_2N@SiO_2$, η $E_a = 28 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ σε αντίθεση με την n-προπυλαμίνη, όπου είναι $E_a = 41 \pm 9 \text{ kJ/mol}$, δηλαδή κατά ~35% μικρότερη

[7] Μέσω φασματοσκοπίας EPR και UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών, αποδείχτηκε ότι συνδυασμός FA/αμίνης ή FA/ $H_2N@SiO_2$ είναι ο κατάλληλος για τη δημιουργία των ενεργών καταλυτικά Ru^{II} κέντρων. Συγκεκριμένα, αυτά δημιουργούνται μόλις σε 20 sec, με τη χρήση $H_2N@SiO_2$, ως συγκαταλύτη σε αντίθεση με την NEt_3 και την n-προπυλαμίνη που απαιτείται χρονικό διάστημα των 1200 sec και 1600 sec αντίστοιχα.

[8] Η υπεροχή αυτή των $H_2N@SiO_2$, έναντι των άλλων συγκαταλυτών βρίσκεται στο γεγονός ότι συμβάλλουν στη συνάθροιση του FA και του συμπλόκου- Ru στην επιφάνειά τους. Αυτό υποδεικνύεται από τις διπολικές αλληλεπιδράσεις $Ru \dots Ru$, που εμφανίζονται για $g=4$ στα φάσματα EPR, και αποδεικνύονται μέσω αλλαγής των παραμέτρων (Δ/λ) και (V/Δ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ
ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
[L₁RuL₂] και [L₁FeL₂]

11 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ *Ru-1-1-1-2* και *Fe-5-1-1-2*

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, εξετάζεται η καταλυτική δραστηριότητα 2 καταλυτικών συστημάτων τα οποία αποτελούνται από 2 σύμπλοκα L1, L2, όπου L1=σύμπλοκο φωσφίνης, L2=βάση του Schiff. Τα συγκεκριμένα επιτυγχάνουν 500% αύξηση του δείκτη TONs σε σύγκριση με τους καταλύτες οι οποίοι περιέχουν μόνο τον υποκαταστάτη L1. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας ως L1 την φωσφίνη PP₃ και ως L2 μια βάση του Schiff που στη παρούσα εργασία ονομάστηκε ως L_γ (βλέπε Κεφάλαιο 8.1.3 και Πίνακα 8.4) Επιπλέον η χρήση των σωματιδίων NH₂@SiO₂ ως συγκαταλύτη, αυξάνει ακόμη περισσότερο την καταλυτική απόδοση σε H₂ με TONs =17367 και TONs =29372 στη περίπτωση του *Ru-1-1-1-2* και *Fe-7-1-1-2* αντίστοιχα. Μέσω θερμοδυναμικής μελέτης Arrhenius αποδείχτηκε ότι ο καταλύτης *Ru-1-1-1-2* (L1RuL2) παρουσίασε μείωση της E_a κατά 55%, σε σύγκριση με αυτόν που περιείχε μόνο τον υποκαταστάτη L1. Παρομοίως το σύστημα *Fe-7-1-1-2* (L1FeL2) είχε κατά τον ίδιο τρόπο χαμηλότερη E_a σε σχέση με τον L1Fe. Η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί το πρώτο παράδειγμα της διεθνούς βιβλιογραφίας όπου χρησιμοποιείται κάποιος συνυποκαταστάτης για την αφυδρογόνωση του FA. Η χρήση του μπορεί να είναι αποδοτική, τόσο σε ευγενή μέταλλα αλλά και σε αυτά που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση και έχουν χαμηλό κόστος, όπως ο Fe

11.1 Επίδραση των υποκαταστατών L1 και L2 στη καταλυτική διάσπαση του FA

Η χρονική εξέλιξη παραγωγής των αερίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 11.1 για το σύστημα (A) *Ru-1-1-1-2* και (B) *Fe-7-1-1-2*, ενώ τα αποτελέσματα TON και TOF συνοψίζονται στον Πίνακα 11.1. Η πειραματική πορεία των αντιδράσεων αναλύεται διεξοδικά στη Παράγραφο 8.1.4 και στον Πίνακα 8.4. Η ανάλυση των παραγόμενων αερίων πραγματοποιήθηκε μέσω αέριας χρωματογραφίας GC/TCD, όπου τα τελικά προϊόντα ήταν [H₂/CO₂=1/1], σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

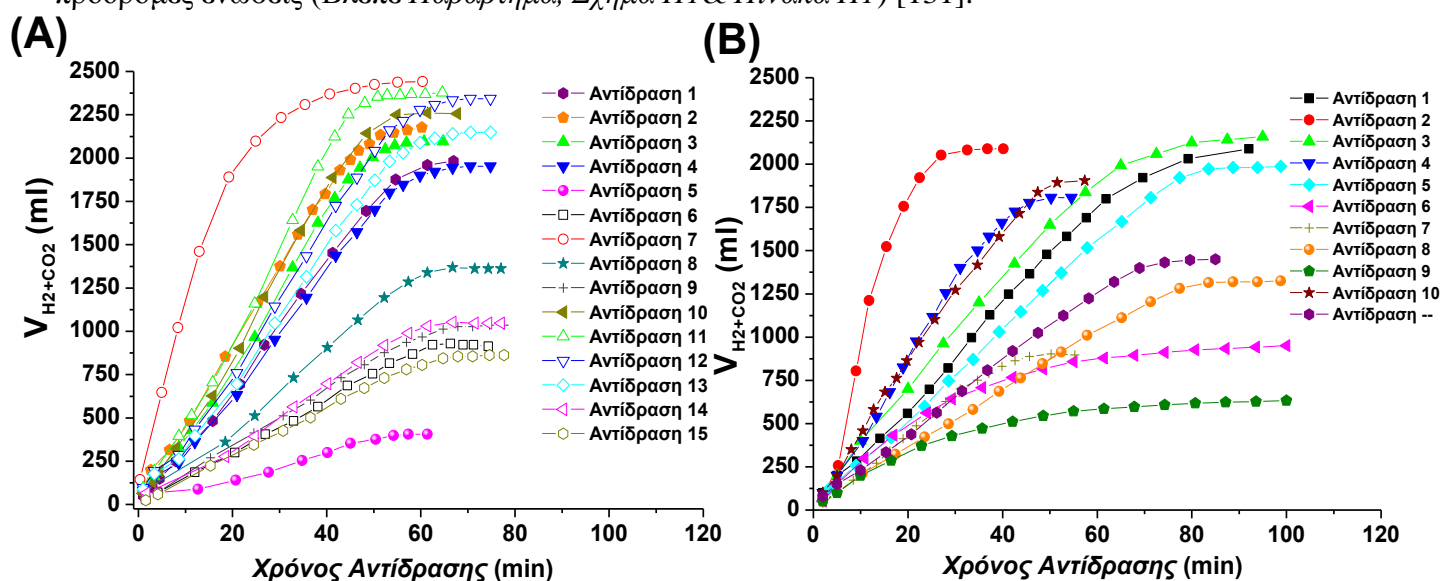
Ο συνολικός όγκος αερίου για το *Ru-1-1-1-2*, ήταν V_(H₂+CO₂)= 2438ml, έχοντας έναν εξαιρετικά υψηλό ρυθμό της τάξης των 100 ml/min (Αντίδραση 7, Πίνακας 11.1). Αντιθέτως, το σύστημα *Ru-1-1-0-1* το οποίο περιείχε μόνο τον υποκαταστάτη φωσφίνης είχε πολύ χαμηλότερο ρυθμό παραγωγής ο οποίος ήταν 15.1 ml/min (Αντίδραση 6, Πίνακας 11.1). Στα παραπάνω πειράματα, τα σωματίδια NH₂@SiO₂ ήταν σε αναλογία [FA:(-NH₂)]=[500:1], τα οποία δρούσαν ως συγκαταλύτες και όχι ως θυσιαζόμενη ένωση (βλ. Κεφάλαιο 10). Η χρήση της υγρής Et₃N σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση (αναλογία [FA/Et₃N]=5:2), συνέβαλλε ώστε το σύστημα *Ru-1-1-1-1*, να έχει ρυθμό παραγωγής 44.4 ml/min ~μειωμένο κατά 60% σε σύγκριση με το *Ru-1-1-1-2*. Η θετική συμβολή

των σωματιδίων $\text{NH}_2\text{@SiO}_2$ στην απόδοση της αντίδρασης, είχε συζητηθεί διεξοδικά στην *Παράγραφο 10.4*.

Μέσω του καταλυτικού συστήματος ***Fe-7-1-1-2***, επιτεύχθηκε επίσης πολύ μεγάλη παραγωγή η οποία έφτασε τα 102 ml/min (*Αντίδραση 2, Πίνακας 11.2*) σε αντίθεση με αυτήν που είχε μόνο ως υποκαταστάτη την PP_3 , όπου ο μέγιστος ρυθμός ήταν 30 ml/min (*Αντίδραση 1, Πίνακας 11.2*). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι το καταλυτικό σύστημα ***Fe-7-1-1-2***, είχε μεγαλύτερα TON=8063 σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ***Ru-1-1-1-2***, ο οποίος είχε TONs=3447. Επιπλέον, ο συνδυασμός της NEt_3 με το καταλυτικό σύστημα ***Fe-7-1-1-2***, συνέβαλλε στη μηδενική παραγωγή αερίου προϊόντος, στο οποίο επήλθε αλλαγή του χρώματος της καταλυτικής αντίδρασης, από ροζ σε κίτρινο, το οποίο είναι χαρακτηριστικό της απενεργοποίησης του καταλύτη [267]. Σε αντίθετη περίπτωση η χρήση των σωματιδίων $\text{NH}_2\text{@SiO}_2$ αύξησαν την καταλυτική απόδοση κατά 30%. Η χρήση της μονοδοντικής φωσφίνης (PPh_3) αντί της τετραδοντικής (PP_3), στο καταλυτικό σύστημα ***Fe-7-1-1-2***, δεν οδήγησε στην καταλυτική αφυδρογόνωση του FA. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μειωμένη σταθερότητα που προσφέρει η PPh_3 , έναντι της PP_3 . Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, το σύμπλοκο $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]/\text{PPh}_3$, πρέπει να συνοδεύεται με 1,10-φαιναθρολίνη, UV ακτινοβολία, και *tert*-πιριδίνη για να επιτευχθεί $\text{TOF}=200\text{h}^{-1}$ [80]. Όσο αναφορά το σύμπλοκο Ru (βλέπε *Κεφάλαιο 9*), η χρήση της PPh_3 αντί της PP_3 , οδήγησε στη συνολική παραγωγή 3248 ml (5.5 h) & 818 ml (1h), χρησιμοποιώντας την υγρή Et_3N και τον στερεό συγκαταλυτή $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$ αντίστοιχα. Ωστόσο στη τελευταία περίπτωση ***Ru-1-2-0-2*** ($\text{H}_2\text{N@SiO}_2$) ο ρυθμός παραγωγής ήταν σχεδόν διπλάσιος ~ 27.5 ml/min, σε σύγκριση με το ***Ru-1-2-0-1*** ~ 12.6ml (Et_3N) (βλέπε *Παράρτημα Σχήμα ΠΙ & Πίνακα ΠΙ*).

Οι διμερείς πρόδρομες ενώσεις $[\text{Ru}(\text{benz})_2\text{Cl}_2]_2$ και $[\text{Ru}(\text{cym})_2\text{Cl}_2]_2$ [253], (για καταλυτικές συνθήκες βλέπε *Πίνακα 8.4, Ru-3-1-1-1, Ru-3-1-1-2, Ru-4-1-1-1, Ru-4-1-1-2, Ru-3-1-0-2, Ru-3-1-0-1, Ru-4-1-0-2* και ***Ru-4-1-0-1***) παρουσίασαν μια μείωση της τάξεως των 10%, χρησιμοποιώντας την Et_3N , ως συγκαταλύτη, ενώ η πρόσθεση των σωματιδίων $\text{NH}_2\text{@SiO}_2$, συνέβαλλε στην αύξηση της απόδοσης κατά 2 φορές για το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{benz})_2\text{Cl}_2]_2$ και 4 φορές για το $[\text{Ru}(\text{cym})_2\text{Cl}_2]_2$ (βλέπε *Παράρτημα Ι*). Συγκρίνοντας, με τη βιβλιογραφία, ο Boddien και συνεργάτες, εξέτασαν την αποτελεσματικότητα διαφόρων διμερών Ru, σε συνδυασμό με υγρές αμίνες και βρήκαν ότι η υψηλότερη απόδοση σημειώθηκε στη περίπτωση του διμερούς $[\text{Ru}(\text{bz})_2\text{Cl}_2]_2$ με $\text{TON}=1376$, ενώ αυτή του $[\text{Ru}(\text{cym})_2\text{Cl}_2]_2$ παρέμεινε σταθερή για τουλάχιστον 48h, παράγοντας 2728 ml αερίων προϊόντων στους 40°C [131]. Η ίδια ερευνητική ομάδα, βρήκε ότι η πρόδρομη ένωση $[\text{Ru}(\text{cym})_2\text{Cl}_2]_2$ σημείωσε συνολικό όγκο αερίου 666ml στους 26.5°C , απουσία φωσφινικού υποκαταστάτη [129]. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι ο συνδυασμός των υποκαταστατών L_1 &

PP₃, μείωσαν την απόδοση κατά 40% στη περίπτωση του [Ru(cym)₂Cl₂]₂ και κατά 25% στο [Ru(benz)₂Cl₂]₂, πιθανόν λόγω στερικών παρεμποδίσεων που θα δημιουργούνται στις ήδη ογκώδεις πρόδρομες ενώσεις (Βλέπε Παράρτημα, Σχήμα ΠΙ & Πίνακα ΠΙ) [131].



Σχήμα 11.1: Καμπύλες παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσει του χρόνου για τα καταλυτικά συστήματα (A) *Ru-1-1-1-2*, *Ru-1-1-1-1* και (B) *Fe-7-1-1-2*

Προκειμένου να εξεταστεί το γεγονός της καταλυτικής υπεροχής που εμφανίζει ο συνυποκαταστάτης L_γ, χρησιμοποιήθηκε στη θέση αυτού ο DBM ως L₂ (για τη δομή αυτού βλέπε Παράγραφο 8.1.4, Πίνακα 8.4) στα καταλυτικά συστήματα *Ru-1-1-1-2*, *Ru-1-1-1-1* και *Fe-5-1-1-2*. Στη περίπτωση του *Ru-1-1-1-2* (Αντίδραση 11, Πίνακας 11.1) σημειώθηκε ρυθμός παραγωγής = 50.8 ml/min, ενώ σε αυτή του *Fe-7-1-1-2*, φαίνεται ανάλογη βελτίωση με τελική τιμή 45.7 ml/min (Αντίδραση 4, Πίνακας 11.2). Ωστόσο στη περίπτωση των συνυποκαταστατών L₃imid και Lacac, στη θέση του L₂, η καταλυτική απόδοση εμφάνισε ελάχιστη βελτίωση τόσο στη περίπτωση του Ru, όσο και στου Fe. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την θετική επίδραση των ετεροατόμων οξυγόνου που βρίσκονται στον L_γ. Σύμφωνα με τους Himeda και συνεργάτες του, σε σύμπλοκα Ir, τα οποία περιείχαν υποκαταστάτες με ομάδες OH, παρατηρήθηκε μια ανάλογη επιτάχυνση της καταλυτικής αντίδρασης. Σύμφωνα με αυτούς, το σχηματιζόμενο οξανιόν, συνεισφέρει ιδιαίτερα στην υψηλή δοτική ικανότητα του υποκαταστάτη [273,274].

Πίνακας 11.1: Συνολικός όγκος (ml), TONs, TOFs, ρυθμός παραγωγής, για διαφορετικούς υποκαταστάτες L2, σε καταλυτικά συστήματα Ru.

Αντίδραση	Καταλυτικό σύστημα ¹	L ₂	Συνολικός όγκος αερίου (ml)	TONs (χρόνος αντίδρασης h)	TOFs (h ⁻¹)	Ρυθμός (ml/min)	Ρυθμός (ml min ⁻¹ μmol ⁻¹)
----	<i>Ru-1-1-1-1</i>	L _γ	----	----	----	----	----
----	<i>Ru-1-1-1-1</i>	----	----	----	----	----	----
----	<i>Ru-1-1-1-1</i>	L _γ @SiO ₂	----	----	----	----	----
1	<i>Ru-1-1-1-1</i>	-----	1975	5585 (1.1h)	5077	35.3	4.9
2	<i>Ru-1-1-1-1</i>	L _γ	2173	6145 (1.0h)	6145	44.4	6.1
3	<i>Ru-1-1-1-1</i>	DBM	2088	5905 (1.1h)	5368	42.1	5.8
4	<i>Ru-1-1-1-1</i>	L ₃ imid	1753	4957 (1.1h)	4506	33.6	4.6
5	<i>Ru-1-1-1-1</i>	Lacac	391	1105 (1.0h)	1105	6.6	0.9
6	<i>Ru-1-1-0-2</i>	-----	913	2582 (1.2h)	2151	15.1	1.0
7	<i>Ru-1-1-1-2</i>	L _γ	2438	3447 (1.0h)	3447	100.0	6.9
8	<i>Ru-6-1-0-1</i>	-----	1354	4614 (1.1h)	4195	22.6	3.8
9	<i>Ru-5-1-0-1</i>	-----	1034	5285 (1.3h)	4065	16.5	4.1
10	<i>Ru-1-1-1-1</i>	L _γ @SiO ₂	2254	6374 (1.1h)	5794	45.1	6.2
11	<i>Ru-1-1-1-2</i>	DBM*	2370	3351 (1.1h)	3046	50.8	3.5
12	<i>Ru-1-1-1-2</i>	L ₃ imid	2339	3307 (1.2h)	2756	40.5	2.8
13	<i>Ru-1-1-1-2</i>	Lacac	2156	3048 (1.2h)	2540	37.2	2.6
14	<i>Ru-6-1-0-2</i>	-----	1058	3605 (1.2h)	3004	17.4	2.9
15	<i>Ru-5-1-0-2</i>	-----	869	4442 (1.3h)	3417	13.8	3.5

¹βλέπε Πίνακα 8.4

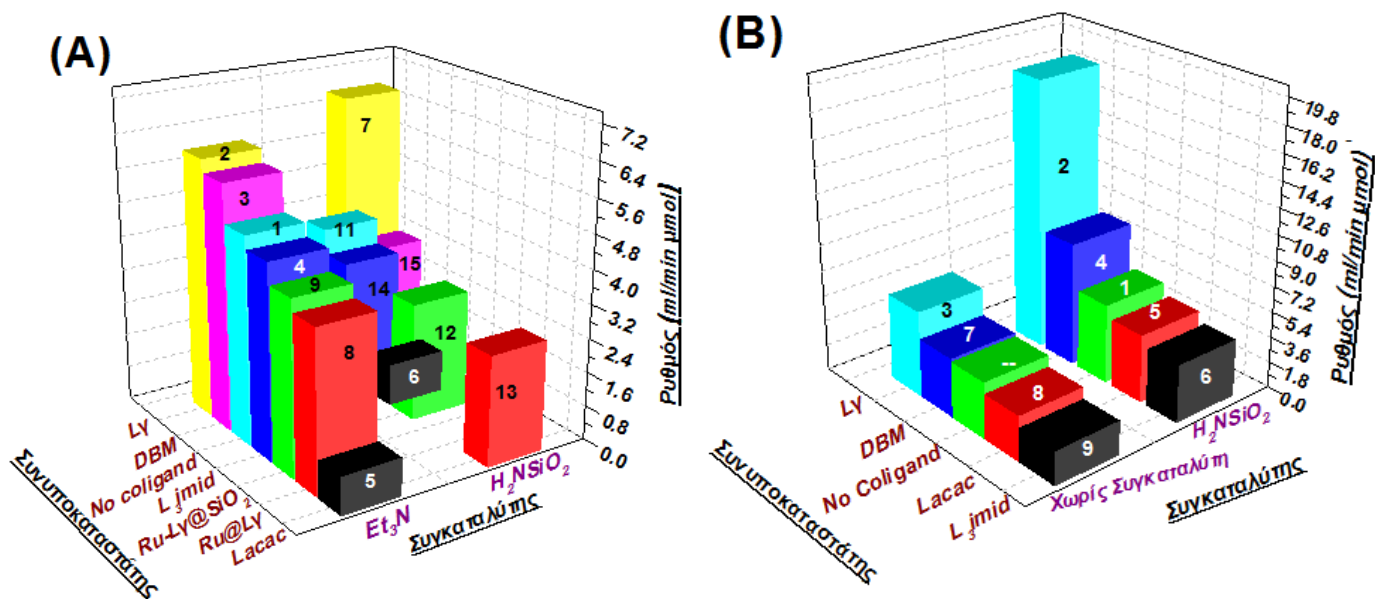
Πίνακας 11.2: Συνολικός όγκος (ml), TONs, TOFs, ρυθμός παραγωγής, για διαφορετικούς υποκαταστάτες L2, για το καταλυτικό σύστημα *Fe-7-1-1-2*¹

Αντίδραση	(L ₂)	Συγκαταλύτης	Συνολικός όγκος αερίου (ml)	TONs (χρόνος αντίδρασης, h)	TOFs (h ⁻¹)	Ρυθμός (ml/min)	Ρυθμός (ml min ⁻¹ μmol ⁻¹) Ανά μολ καταλύτη
-----	-----	-----	1439	5551 (1.7h)	3277	21.1	4.0
-----	-----	Et ₃ N	-----	-----	-----	-----	-----
1	-----	H ₂ N@SiO ₂	2078	8016 (1.5h)	5344	30.0	5.6
2	L _γ	H ₂ N@SiO ₂	2090	8063 (0.6h)	13438	102.0	19.0
3	L _γ	-----	2160	8333 (1.6h)	5208	32.2	6.1
4	DBM	H ₂ N@SiO ₂	1813	6993 (0.9h)	7770	45.7	8.7
5	Lacac	H ₂ N@SiO ₂	1980	7638 (1.7h)	4493	25.3	4.8
6	L ₃ imid	H ₂ N@SiO ₂	943	3638 (1.7h)	2140	21.9	4.1
7	DBM	-----	897	3460 (0.9h)	3844	22.1	4.2
8	Lacac	-----	1326	5115 (1.6h)	3198	16.8	3.2
9	L ₃ imid	-----	633	2442 (1.7h)	1436	12.9	2.4
10	L _γ @SiO ₂	-----	1915	7387 (1h)	7387	40.1	7.6

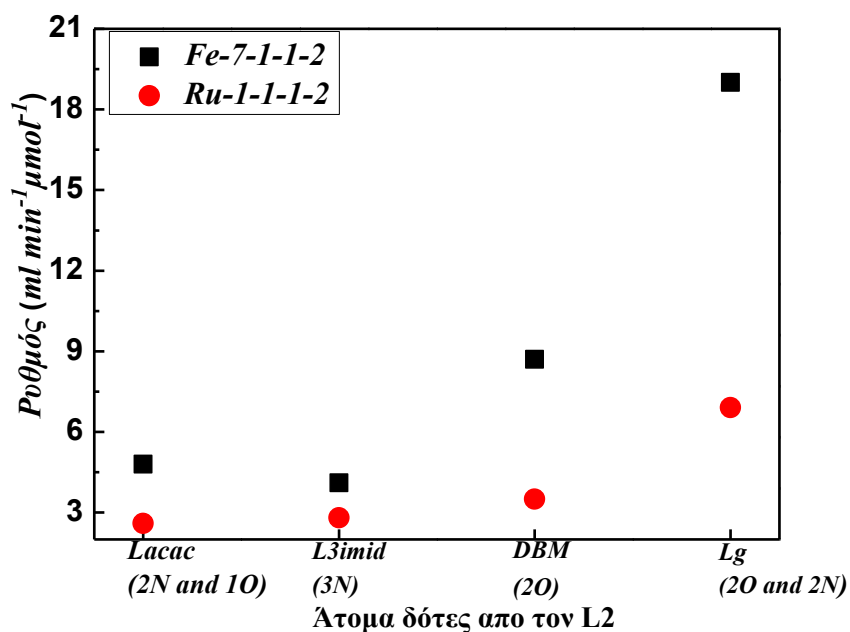
¹βλέπε Πίνακα 8.4

Ακόμη, είναι δυνατόν υποκαταστάτες που φέρουν άτομα N, και O, να είναι «οξειδοαναγωγικά ενεργοί», («*redox active ligands*») και να μπορούν να δράσουν ως «αποθήκες» 1 ή 2 ηλεκτρονίων («*electron reservoirs*») [275-279], αλλάζοντας την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου (πχ ανάγοντας τα μεταλλικά κέντρα Ru^{III}→Ru^{II}, τα οποία είναι ενεργά στη καταλυτική αφυδρογόνωση). Πρόσφατες έρευνες ανέφεραν την θετική επίδραση, των υποκαταστατών dad στην διάσπαση της μεθανόλης, καθόσον αυτοί δρούσαν ως αποθήκες ηλεκτρονίων, προκαλώντας αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου [280]. Επιπλέον η ερευνητική ομάδα του Himeda, εξετάζοντας διάφορα σύμπλοκα Ru, που περιείχαν υποκαταστάτες με άτομα N, βρήκαν ότι την υψηλότερη απόδοση παρουσίασε το σύμπλοκο [Ru-diphenyldiamine], υπογραμμίζοντας την σπουδαιότητα των ομάδων N-H, στη καταλυτική διάσπαση της φορμαλδεΰδης [281]. Σύμφωνα με το Σχήμα 11.3 φαίνεται ότι υπάρχει μια αύξηση του ρυθμού παραγωγής H₂ και για τα δυο

συστήματα Ru και Fe, η οποία είναι ανάλογη των ατόμων δοτών N και O. Φαίνεται ότι για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης απαιτείται συνδυασμός και των δυο ετεροατόμων, ό οποίος είναι βέλτιστος στη περίπτωση του Lγ (2N και 2O).

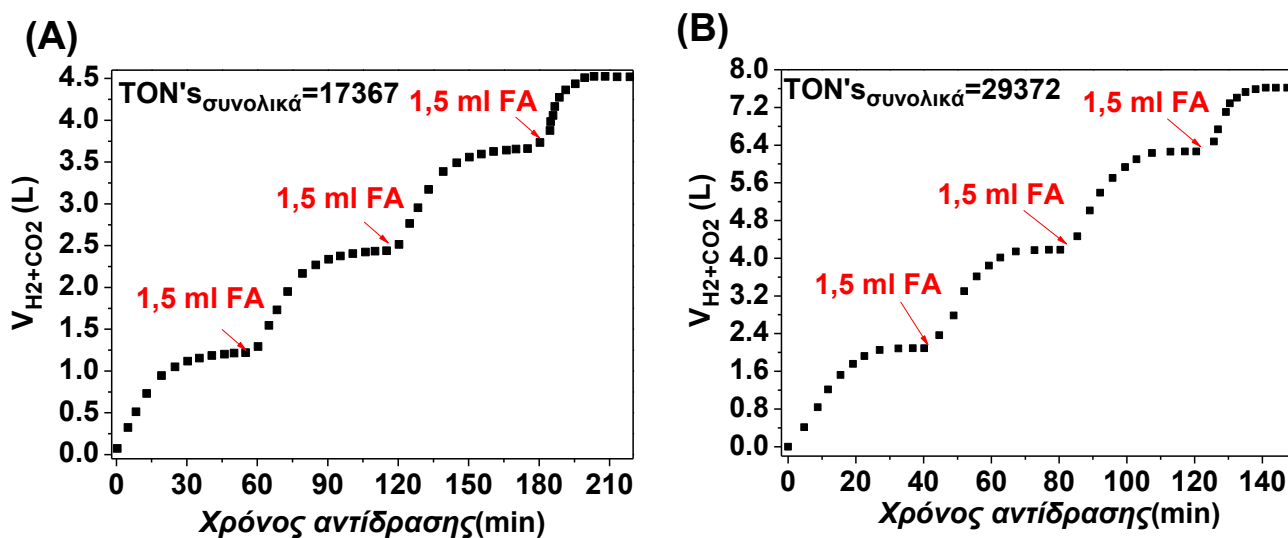


Σχήμα 11.2: Τρισδιάστατο γράφημα ρυθμού παραγωγής αερίων προϊόντων (ανά μολ καταλύτη) για τα καταλυτικά συστήματα (A) *Ru-1-1-1-2*, *Ru-1-1-1-1* και (B) *Fe-7-1-1-2* και *Fe-7-1-1-0* (για την αρίθμηση των αντιδράσεων βλέπε Πίνακα 11.1 και 11.2).



Σχήμα 11.3: Ρυθμός παραγωγής H₂ (ml/min/μmol καταλύτη), συναρτήσει διαφόρων συνυποκαταστατών N, και O.

Προκειμένου να εξεταστεί η σταθερότητα των *Ru-1-1-1-2* και *Fe-7-1-1-2*, πραγματοποιήθηκαν πειράματα συνεχούς τροφοδότησης FA, όπου με την ολοκλήρωση της καταλυτικής αντίδρασης μια νέα δόση FA, προσθέτονταν (Σχήμα 11.4 (A) (B)). Μέσω αυτών των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι οι καταλύτες Ru και Fe, παρέμειναν ενεργοί για τουλάχιστον τρεις δόσεις FA, για συνεχόμενο χρόνο λειτουργίας που ξεπερνούσε τα 220 λεπτά στη περίπτωση του *Ru-1-1-1-2*, και για 150 λεπτά στη περίπτωση του *Fe-7-1-1-2*, ενώ ο δείκτης TON ήταν 17367, για τη περίπτωση του Ru και 29372, για τον Fe. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι από τα υψηλότερα της διεθνούς βιβλιογραφίας για τη καταλυτική διάσπαση του FA. Σε προηγούμενες μελέτες σύμπλοκα τύπου Ru-Pincer, είχαν υψηλή απόδοση με τιμή TON>35000 [88], ενώ η χρήση καταλυτών Ru(trop₂dad), σημείωσε TONs> 24000, έχοντας όμως ως υπόστρωμα μείγμα νερού/μεθανόλης [280].

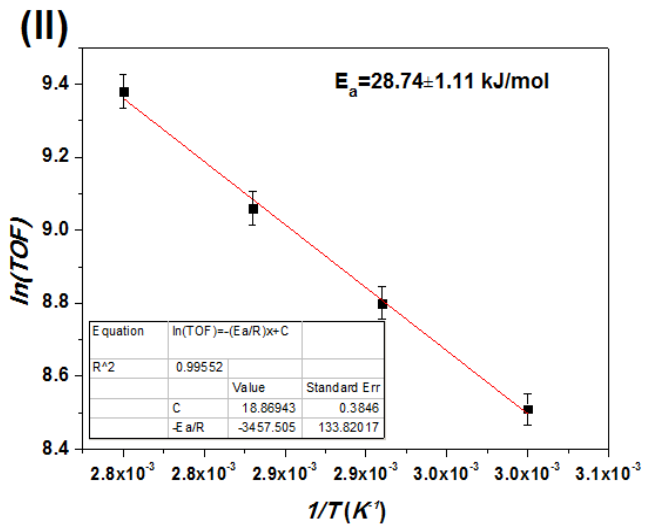
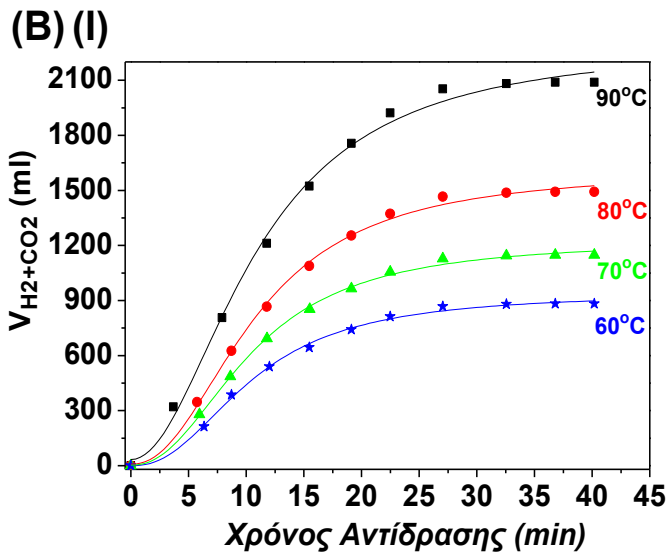
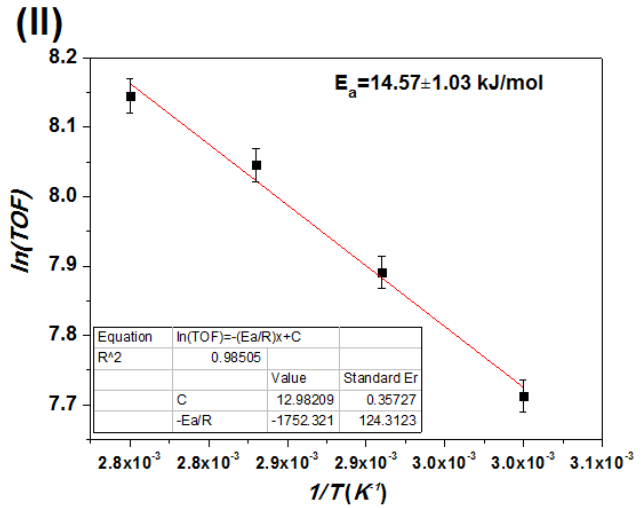
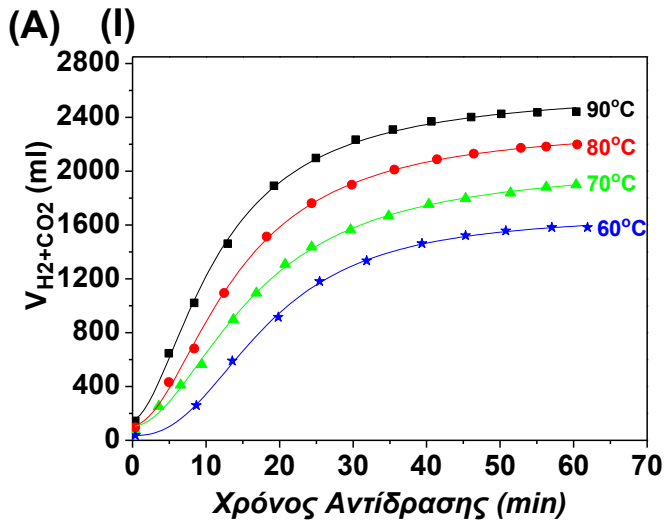


Σχήμα 11.4: Σύστημα συνεχούς τροφοδότησης FA, κάνοντας χρήση των συμπλόκων (A) *Ru-1-1-1-2* και (B) *Fe-7-1-1-2*. Κάθε 15 min γίνονταν πρόσθεση 0,5 ml FA.

11.2 Θερμοδυναμική μελέτη Arrhenius των συστημάτων Ru-1-1-1-2 και Fe-7-1-1-2

Όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 11.5(A) (B), η συνεισφορά του συνυποκαταστάτη L_γ, έχει θερμοδυναμική βάση και μπορεί να εξηγηθεί μέσω μελέτης Arrhenius, γνωρίζοντας τους δείκτες TOF, σύμφωνα με την εξίσωση ευθείας (9.1) [257,258]:

$$\ln TOF = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + c \quad (9.1)$$



Σχήμα 11.5: (I) Θερμοκρασιακή εξάρτηση παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσεως του χρόνου (II) Θερμοδυναμική κινητική (Arrhenius plot) για τα καταλυτικά συστήματα (A) *Ru-1-1-1-2*, και (B) *Fe-7-1-1-2*.

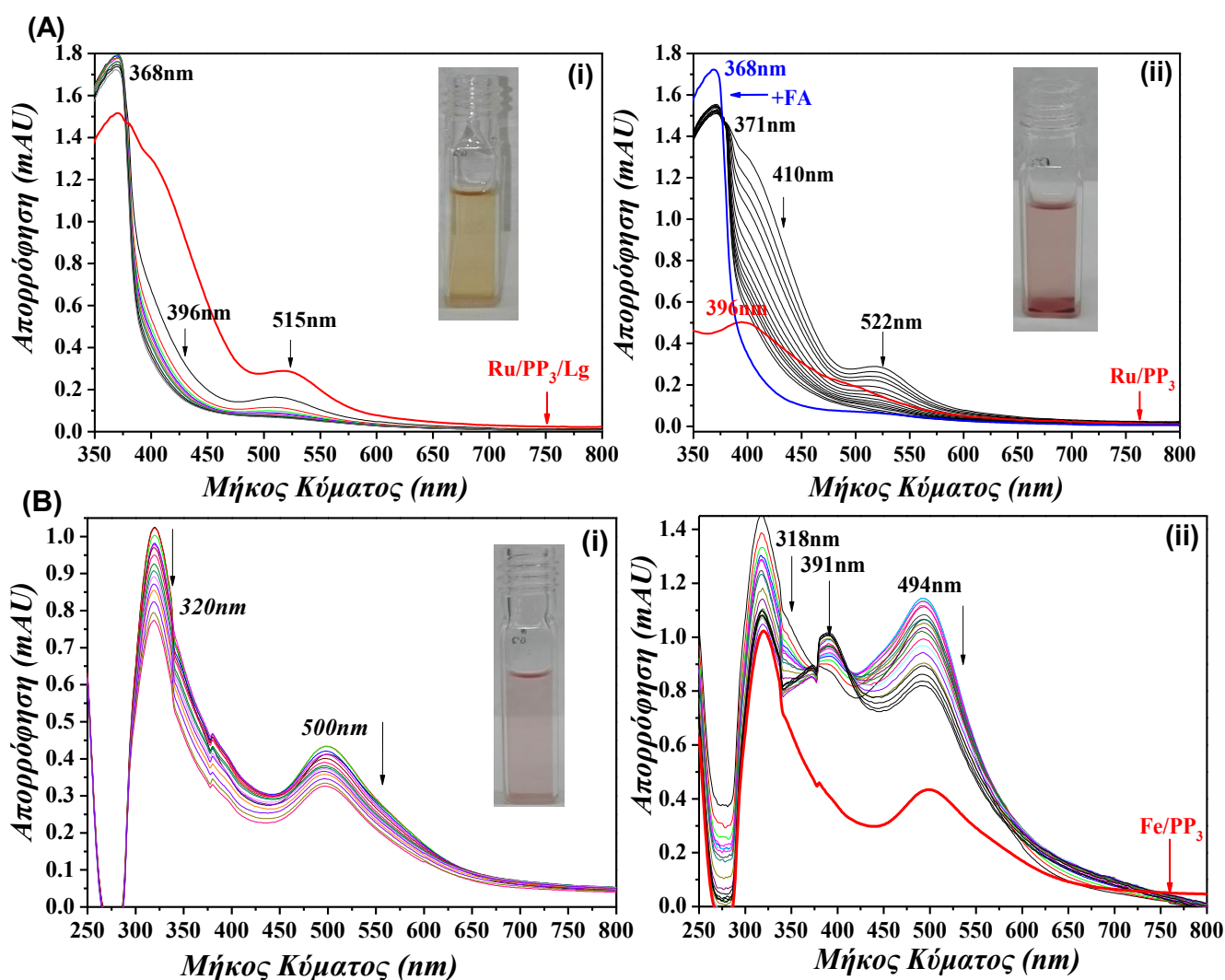
Σύμφωνα με αυτή, η ενέργεια ενεργοποίησης E_a για το *Ru-1-1-1-2* ήταν $E_a = 14.7 \pm 1.6$ kJ/mol και για το *Fe-7-1-1-2* ήταν $E_a = 28.8 \pm 1.1$ kJ/mol. Σε πρακτικό επίπεδο η χαμηλή E_a , υπονοεί ότι ο ρυθμός παραγωγής H_2 , έχει πολύ μικρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (π.χ $TOF_{900C} = 3446$ h⁻¹ και $TOF_{800C} = 3121$ h⁻¹ για τον καταλύτη *Ru-1-1-1-2*). Σε πρόσφατη ερευνητική εργασία, η προσθήκη των νανοσωματιδίων OX50 για το σύστημα *FePP₃*, συνέβαλε ώστε η ενέργεια ενεργοποίησης να είναι $E_a = 41 \pm 3$ kJ/mol [158], ενώ στη περίπτωση του *Ru-1-1-0-2* (βλέπε Κεφάλαιο 10) κάνοντας χρήση των σωματιδίων $H_2N@SiO_2$, σημειώθηκε τιμή $E_a = 27.8 \pm 4.9$ kJ/mol. Φαίνεται, λοιπόν ότι και στις δυο περιπτώσεις η E_a , μετά τη χρήση του συνυποκαταστάτη μειώθηκε περίπου κατά 50%.

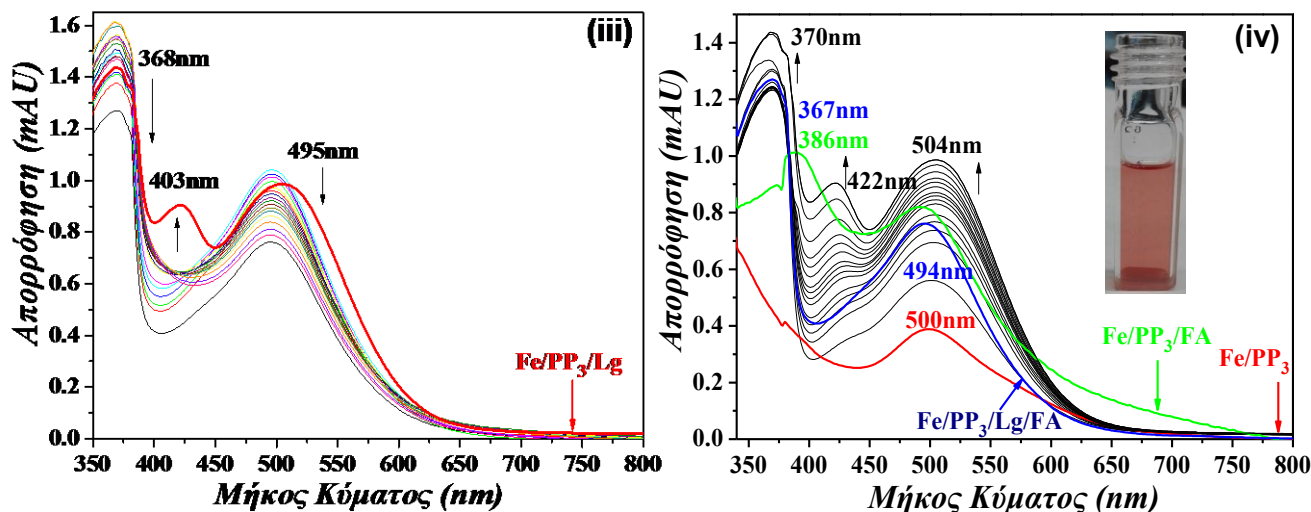
Αυτό, αποτελεί μια ισχυρή απόδειξη ότι η προσθήκη του *Lg*, τόσο στη περίπτωση του Fe όσο και σε αυτή του Ru, σχετίζεται με την μείωση ενός υψηλά ενεργειακά καθοριστικού βήματος.

11.3 Μελέτη φυσικοχημικού μηχανισμού του συστήματος Ru-1-1-0-2 και Fe-7-1-1-2

11.3.1 UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών

Οι καταλυτικές αντιδράσεις *Ru-1-1-1-2* και *Fe-7-1-1-2*, παρακολούθηθηκαν απευθείας, μέσω φασματοσκοπίας UV/Vis στους 10° C. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η εξέλιξη των αντιδράσεων: (A) *Ru-1-1-1-2* και (B) *Fe-7-1-1-2* (i) απουσία FA (ii) παρουσία FA (iii) και σε συνδυασμό με τα H₂N@SiO₂.





Σχήμα 11.6: Χρονική εξέλιξη των UV-Vis φασμάτων στους 10° C για τα καταλυτικά συστήματα: (A) *Ru-1-1-1-2* (i) Ru/PP₃/Lγ/FA (ii) Ru/PP₃/Lγ/FA/H₂N@SiO₂ (B) *Fe-7-1-1-2* (i)Fe/PP₃ (ii)Fe/PP₃/FA (iii)Fe/PP₃/Lγ/ (iv)Fe/PP₃/Lγ/FA/H₂N@SiO₂.

Η ταινία απορρόφησης στα 394 nm που εμφανίζεται στη περίπτωση του Ru/PP₃, μπορεί να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη (MLCT state) (Σχήμα 11.6 (A) (ii)) [282]. Με τη προσθήκη του Lγ, εμφανίζεται μια νέα κορυφή, στα 522 nm, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε d-d μεταπτώσεις, ενώ κάνει την εμφάνισή του ένας ώμος στα 410 nm. Λόγω του ότι τα περισσότερα σύμπλοκα Ru, έχουν μεγάλη ενέργεια κρυσταλλικού πεδίου, μερικές μεταπτώσεις d-d επικαλύπτονται, ενώ οι απαγορευμένες μεταπτώσεις $^2T_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ εμφανίζονται ως ώμοι [283]. Η μετατόπιση από τα 394 nm στα 371 nm, μπορεί να αποδοθεί στην ένταξη του Lγ, στο μέταλλο, η οποία χαρακτηρίζεται από π-π* και n-π* μεταβάσεις των ηλεκτρονίων τα οποία απεντοπίζονται πάνω από τις ομάδες C=N και C=O του Lγ [282]. Με τη προσθήκη του FA, πραγματοποιείται μια ασθενής μετατόπιση της ταινίας απορρόφησης των 371nm στα 368nm, υποδεικνύοντας την ένταξη του FA στο καταλυτικό σύστημα Ru/PP₃/Lγ [148]. Κατά παρόμοιο τρόπο το φάσμα UV/Vis του συμπλόκου Fe/PP₃, εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στα 500nm σαν αποτέλεσμα ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη, (MLCT state), όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλα παρόμοια συστήματα Fe^{II} [148,284]. Η προσθήκη του υποκαταστάτη Lγ στο σύμπλοκο Fe/PP₃ είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία δυο νέων ταινιών απορρόφησης στα 422nm και 504 nm οι οποίες αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Όπως αναφέρεται σε παρόμοια σύμπλοκα Fe με βάσεις του Schiff, μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(G)$ [285].

11.3.2 Φασματοσκοπία EPR

Η δομική και ηλεκτρονιακή εικόνα του συμπλόκου Ru, μπορεί να δοθεί μέσω φασματοσκοπίας EPR, υπολογίζοντας τις παραμέτρους ρομβικότητας (Δ/λ) και τετραγωνικότητας (V/Δ) [262]. Όπως περιγράφηκε στη *Παράγραφο 9.4.4.1*, σύμφωνα με τους Peisach & Blumberg [263] οι παράμετροι αυτοί υπολογίζονται από τις σχέσεις:

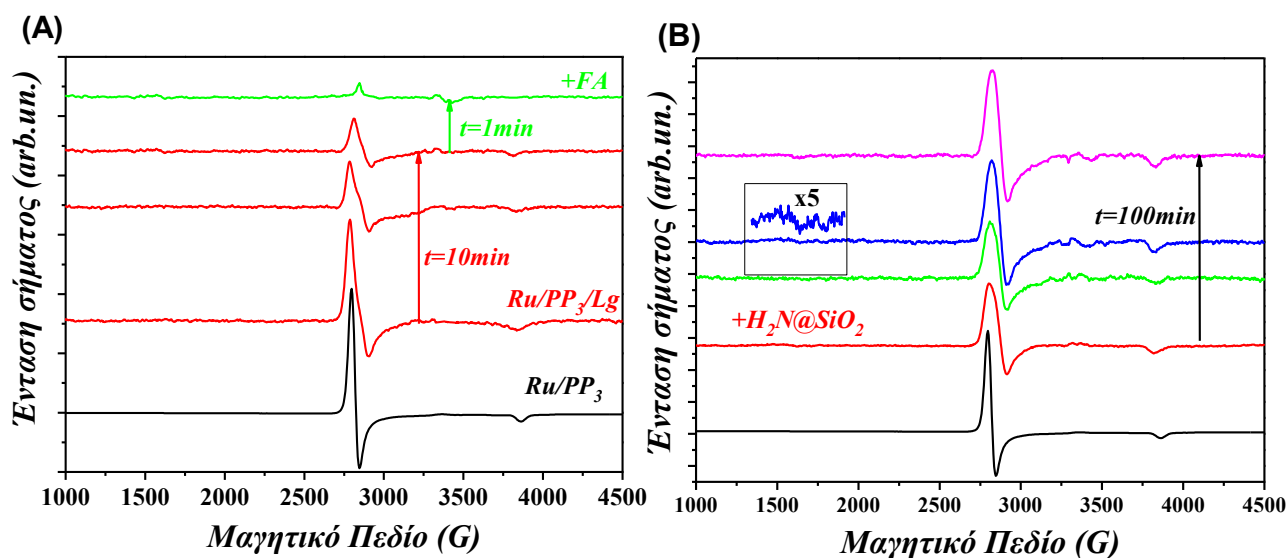
$$\frac{V}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_y}{g_z-g_x} \quad (9.2)$$

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x} - \frac{1V}{2\lambda} = \frac{g_x}{2(g_z+g_y)} + \frac{g_z}{g_y-g_x} + \frac{g_y}{2(g_x-g_z)} \quad (9.3)$$

$$\frac{V}{\Delta} = \frac{V/\lambda}{\Delta/\lambda} \quad (9.4)$$

Επιπλέον, μέσω του υπολογισμού των τιμών αυτών αποδείχθηκε ότι τα σωματίδια, $H_2N@SiO_2$ συμβάλλουν στη συνάθροιση του συμπλόκου Ru/PP₃ με το FA, διευκολύνοντας την καταλυτική παραγωγή H₂. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η προσθήκη του Lγ στον καταλύτη Ru/PP₃ αυξάνει την τιμή (Δ/λ) από 2.24 σε 2.43, δείχνοντας την ηλεκτρονιακή συνεισφορά του Lγ στο μεταλλικό κέντρο, ενώ η αλλαγή της τιμής της παραμέτρου (V/Δ) από 1.65 σε 1.43 υποδεικνύει τη δημιουργία ενός πιο αξονικού σήματος. Παράλληλα η μείωση της έντασης του σήματος που σημειώνεται έπειτα από την πάροδο 10 λεπτών από τη πρόσθεση του Lγ, υποδεικνύει την αναγωγή του μεταλλικού κέντρου από Ru³⁺ σε Ru²⁺ [257, 259], ενώ προσθέτοντας το FA η ένταση του σήματος έγινε μηδενική σχεδόν μετά από μόλις ένα λεπτό. Επιπλέον η προσθήκη των σωματιδίων $H_2N@SiO_2$ στο καταλυτικό σύστημα [Ru/PP₃/Lγ/FA], συμβάλλει στη δημιουργία ενός συγκεκριμένου σήματος στη περιοχή για $g \sim 4$, που όπως περιγράφηκε στη *Παράγραφο 10.3.2*, οφείλεται στη συνάθροιση της επιφάνειας των σωματιδίων γύρω από το σύμπλοκο Ru. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι η αλληλεπίδραση των σωματιδίων παρουσία του Lγ είναι μικρότερη όπως αποδεικνύεται από τον υπολογισμό της διαφοράς της τιμής $\Delta(\Delta/\lambda)$ (για παράδειγμα $\Delta/\lambda_{[Ru/PP_3]} = 3.71$ - $\Delta/\lambda_{[Ru/PP_3/H_2N@SiO_2]} = 3.81$ & $\Delta/\lambda_{[Ru/PP_3/Lg]} = 3.92$ - $\Delta/\lambda_{[Ru/PP_3/Lg/H_2N@SiO_2]} = 4.00$). Όπως φαίνεται στη πρώτη περίπτωση είναι $\sim \Delta(\Delta/\lambda) = 0.1$, ενώ με την προσθήκη του Lγ $\sim \Delta(\Delta/\lambda) = 0.08$ - δείχνοντας την χαμηλότερη δοτική ικανότητα των σωματιδίων. Επιπλέον η διαφορά του λόγου $\Delta(V/\Delta)$ παρουσία συνυποκαταστάτη είναι ~ 0.12 , ενώ χωρίς αυτόν είναι $\Delta(V/\lambda) = 0.16$, δείχνοντας ότι τα $H_2N@SiO_2$ επηρεάζουν τη γεωμετρική διαμόρφωση του συμπλόκου λιγότερο. Από αυτά τα δεδομένα γίνεται φανερό πως η αλληλεπίδραση μεταξύ

$H_2N@SiO_2$ και Ru/PP_3 όταν ο L_γ είναι παρών είναι ασθενέστερη, γεγονός το οποίο οφείλεται στην ένταξη αυτού στη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου, η οποία συμβάλλει στη δημιουργία ενός περισσότερο ηλεκτρονικά κορεσμένου περιβάλλοντος.



Σχήμα 11.7: Χρονική εξέλιξη των EPR σημάτων για τα σύμπλοκα: (A) PP_3RuL_γ (i) πριν τη πρόσθεση του L_γ , (ii) 5 min, (iii) 7min, (iv) 10 min μετά τη προσθήκη L_γ , (v) 1 min μετά τη προσθήκη FA (B) PP_3RuL_γ μετά τη προσθήκη των σωματιδίων $H_2N@SiO_2$ (χρόνος επώασης 100min).

Πίνακας 11.3: EPR παράμετροι, χαρακτηριστικών των παραμαγνητικών χαμηλού spin συμπλόκων Ru^{III} , με βάσεις του Schiff

Σύμπλοκο	g_z^*	g_y^*	g_x^*	V/λ	Δ/λ	V/Δ	Αναφορά
$[Ru/PP_3]$	2.47	2.41	1.75	2.24	3.71	1.65	[257]
$[Ru/PP_3+FA]$	2.41	2.36	1.77	4.06	2.43	1.67	[257]
$[Ru/PP_3+NEt_3]$	2.44	2.36	1.73	3.68	2.39	1.54	[257]
$[Ru/PP_3+H_2N@SiO_2]$	2.48	2.45	1.77	2.10	3.81	1.81	[257]
$[RuCl(PPH_3)(salmet)_2]$	2.25	2.25	1.98	8.83	4.35	2.03	[282]
$[RuBr(PPH_3)(salampy)_2]$	2.31	2.31	1.83	5.42	2.50	2.20	[282]
$[RuCl_2(PPH_3)_2L_1]$	2.27	2.27	1.96	7.78	3.86	2.01	[286]
$[RuBr_2(PPH_3)_2L_4]$	2.45	2.45	2.20	10.01	5.22	1.93	[286]
$[RuCl_2(PPH_3)_2(sal-aniline)]$	2.29	2.11	2.02	8.27	21.80	0.38	[287]
$[PP_3Ru+L_\gamma]$	2.44	2.34	1.77	2.75	3.92	1.43	Παρούσα μελέτη
$[PP_3RuL_\gamma+FA]$	2.38	2.29	1.78	4.20	3.08	1.36	Παρούσα μελέτη
$[PP_3RuL_\gamma+H_2N@SiO_2]$	2.40	2.33	1.78	2.67	4.00	1.55	Παρούσα μελέτη

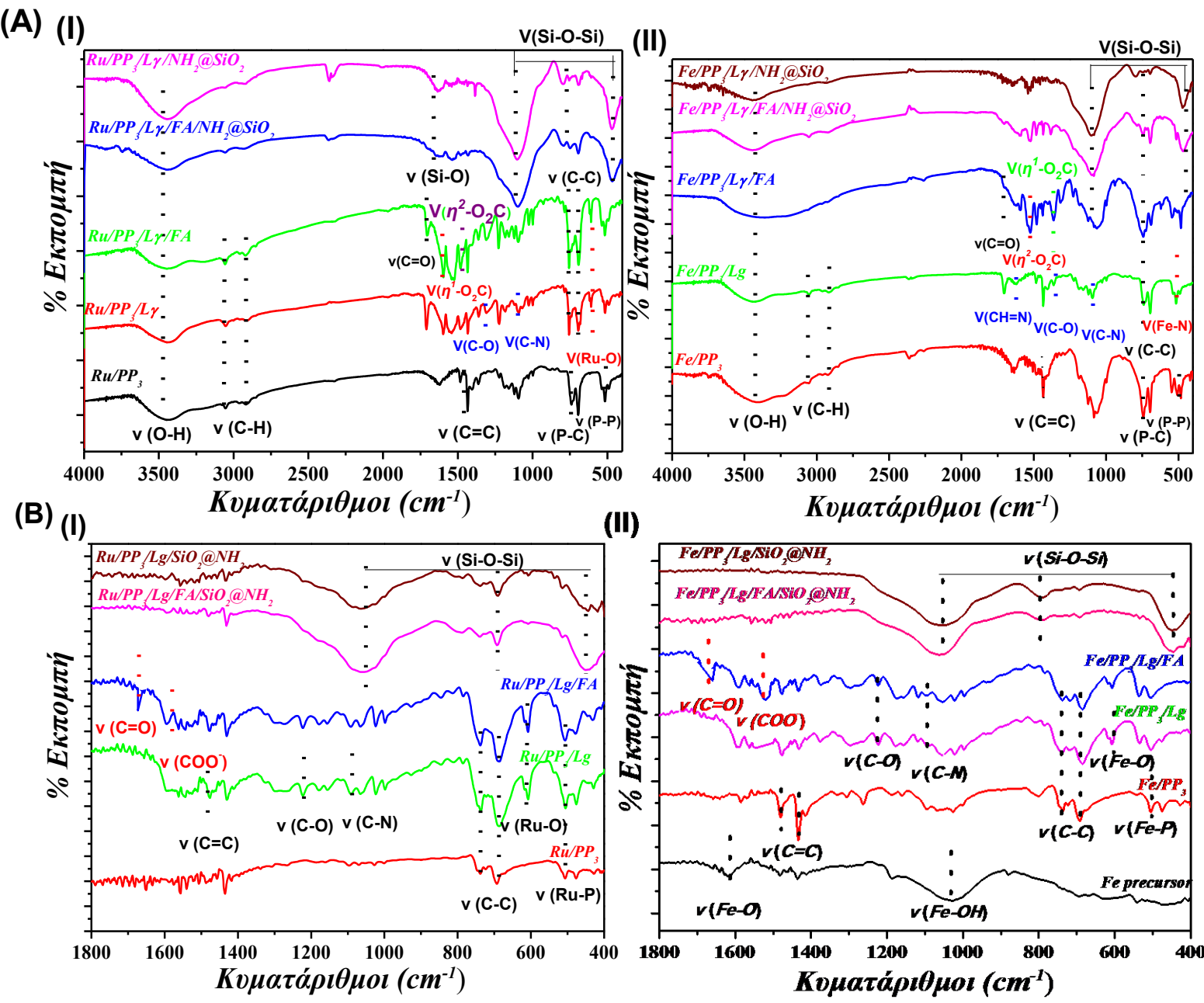
11.3.3 Φασματοσκοπία FT/IR, ATR, Raman

Η εξέλιξη των αντιδράσεων των καταλυτικών συστημάτων **Ru-1-1-0-2** και **Fe-7-1-1-2**, επίσης παρακολούθηθηκε μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών FT/IR, ATR-FTIR, και Raman (Σχήμα 11.8, 11.9). Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις αναφοράς των αντιδραστηρίων (βλέπε Παράρτημα I). Η φασματοσκοπία ATR πραγματοποιήθηκε παρακολουθώντας *in situ* τις καταλυτικές αντιδράσεις, από όπου και διεξήχθησαν συμπεράσματα για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συμπλόκων, L1RuL2 & L1FeL2, FA, και σωματιδίων H₂N@SiO₂.

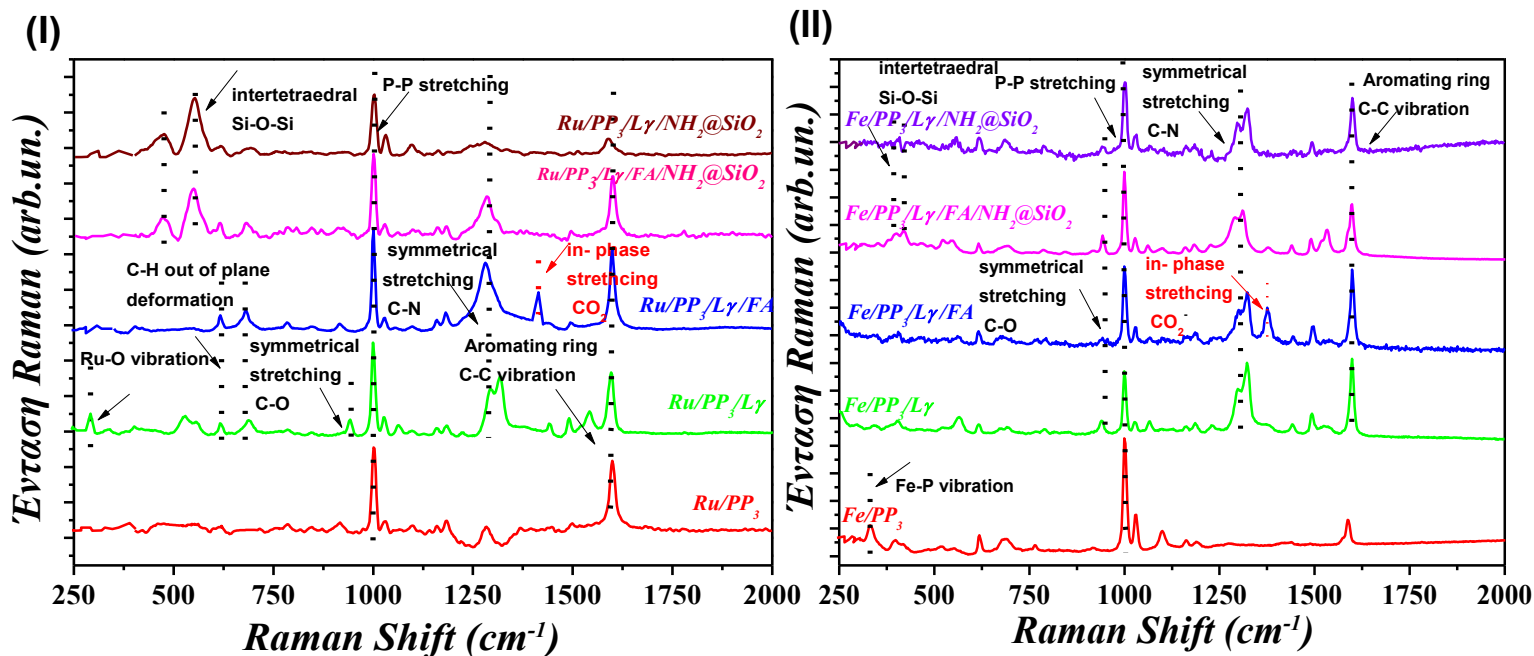
Η φασματοσκοπία FT/IR αποκαλύπτει ότι τόσο στη περίπτωση του συμπλόκου L1RuL2 όσο και σε αυτή του L1FeL2, μετά τη προσθήκη του FA, δημιουργούνται 2 νέες ταινίες στα 1606 cm⁻¹ και 1501 cm⁻¹. Αυτές αποδίδονται σε δονήσεις τάσεων των ομάδων η¹-O₂CH και η²-O₂CH του υποστρώματος στη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου [148].

Επιπλέον η ύπαρξη της δόνησης τάσης των δεσμών C=O στα 1701 cm⁻¹ επιβεβαιώνεται τόσο μέσω φασματοσκοπίας ATR, όσο και FT/IR (1700 cm⁻¹) [148]. Η δόνηση τάσης του δεσμού C=O στα φάσματα αναφοράς του FA (φάσμα FT/IR & ATR αναφοράς, Σχήμα Π3(B) (Γ) Παράρτημα), εμφανίζεται στα 1726 cm⁻¹ και στα 1648-1713 cm⁻¹ στη περίπτωση της φασματοσκοπίας FT/IR και ATR, αντιστοίχως [148]. Μια ακόμη απόδειξη της ένταξης του FA στη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου, αποτελεί και η ύπαρξη της δόνησης τάσης μέσω ATR φασματοσκοπίας στα 1526 cm⁻¹, χαρακτηριστική του σχηματισμού ανιόντος HCOO⁻ κατά τη διάρκεια της κατάλυσης [148].

Ο σχηματισμός συμπλόκου μεταξύ PP₃Ru και PP₃Fe επιβεβαιώνεται μέσω φασματοσκοπίας Raman, ως αποτέλεσμα της μετακίνησης της ταινίας κάμψης των δεσμών P-P από τα 998 cm⁻¹ (φάσμα Raman αναφοράς, Σχήμα Π3(B) Παράρτημα) στα 1006 cm⁻¹ (Σχήμα 11.9(I)) ή στα 1010 cm⁻¹ (Σχήμα 11.9(II)) [288]. Επιπλέον η συμμετρική δόνηση κάμψης των δεσμών C-O και C-N του υποκαταστάτη Lγ μετακινείται από τα 916 cm⁻¹ & 1285 cm⁻¹, στα 944 cm⁻¹ & 1288 cm⁻¹ για τον καταλύτη Ru και στα 948 cm⁻¹ & 1304 cm⁻¹, για τον καταλύτη Fe [286]. Επιπλέον οι ταινίες στα 330 cm⁻¹ και 290 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης των δεσμών μεταξύ Fe-P και Ru-O, επιβεβαιώνοντας τον σχηματισμό των συμπλόκων L1RuL2 και L1FeL2 [283].



Σχήμα 11.8: (A) FT/IR και (B) ATR φάσματα των καταλυτικών συστημάτων: (I) *Ru-1-1-1-2* (i) PP3Ru (ii) PP3RuLγ (iii) PP3RuLγ/FA (iv) PP3RuLγ/FA /H₂N@SiO₂ (v) PP3RuLγ/H₂N@SiO₂ (II) *Fe-7-1-1-2* (i) PP3Fe (ii) PP3FeLγ (iii) PP3FeLγ/FA (iv) PP3FeLγ/FA/H₂N@SiO₂ (v) PP3FeLγ/H₂N@SiO₂



Σχήμα 11.9: Φάσματα Raman των καταλυτικών συστημάτων: **(I) Ru-1-1-1-2** (i) PP₃Ru (ii) PP₃RuLy (iii) PP₃RuLy/FA (iv) PP₃RuLy/FA /H₂N@SiO₂ (v) PP₃RuLy/H₂N@SiO₂ **(II) Fe-7-1-1-2** (i) PP₃Fe (ii) PP₃FeLy (iii) PP₃FeLy/FA (iv) PP₃FeLy/FA/H₂N@SiO₂ (v) PP₃FeLy/H₂N@SiO₂

11.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάζεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία η συνεργειστική δράση μιας βάσεως του Schiff, η οποία είχε τον ρόλο συνυποκαταστάτη τόσο σε σύμπλοκα PP₃Ru όσο και σε PP₃Fe, στη καταλυτική αφυδρογόνωση του FA. Τα κυριότερα σημεία της μελέτης συνοψίζονται ως εξής:

- ✓ Στη περίπτωση των L1RuL2 και L1FeL2, η καταλυτική απόδοση είχαν παρείχε σχεδόν κατά 500% υψηλότερο δείκτη TONs σε σύγκριση με τους καταλύτες οι οποίοι περιέχουν μόνο τον υποκαταστάτη L1.

- ✓ Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας ως L1 την φωσφίνη PP₃ και ως L2 μια βάση του Schiff που στη παρούσα εργασία ονομάστηκε ως Ly

- ✓ Πειράματα συνεχούς τροφοδότησης FA, κάνοντας χρήση των σωματιδίων NH₂@SiO₂ ως συγκαταλύτη στα καταλυτικά συστήματα **Ru-1-1-1-2** και **Fe-7-1-1-2** σημείωσαν δείκτες TONs =17367 και TONs =29372 αντίστοιχα.

- ✓ Μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών, FT/IR, Raman και ATR, αποδείχθηκε η επιτυχής ένταξη του L2 στις σφαίρες ένταξης των συμπλόκων Ru και Fe

- ✓ Η φασματοσκοπία EPR, απεκάλυψε ότι τα σωματίδια H₂N@SiO₂ στη περίπτωση που χρησιμοποιείται ο συνυποκαταστάτης, ασκούν μικρότερη αλληλεπίδραση στο σύμπλοκο PP₃RuLy

✓ Η αυξημένη καταλυτική απόδοση στη περίπτωση που χρησιμοποιείται ο Lγ είναι αποτέλεσμα της αυξημένης δοτικής ικανότητας των ατόμων N και O στα μεταλλικά κέντρα διευκολύνοντας ακόμη περισσότερο την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου (βλέπε *Παράγραφο 10.4*)

Η κινητική μελέτη Arrhenius, αποκάλυψε ότι και στις 2 περιπτώσεις των μετάλλων, η χρήση του L2, συνέβαλλε στη πτώση της E_a σχεδόν κατά 50%, αποδεικνύοντας ότι το φαινόμενο έχει κοινή θερμοδυναμική βάση. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Βλέπε Κεφάλαιο 3, Παράγραφο 3.1) [154,155], το καθοριστικό βήμα για την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου στη διάσπαση του FA, είναι η απόσπαση του β-υδριδίου. Εφόσον και στις 2 περιπτώσεις των μετάλλων η E_a μειώνεται κατά τον ίδιο παράγοντα, αυτό αποτελεί μια ισχυρή απόδειξη ότι ο συνυποκαταστάτης μειώνει αυτό το ενεργειακό φράγμα διευκολύνοντας την εξέλιξη της αντίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ M-TiO₂
ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H₂

12. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ M-TiO₂ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H₂

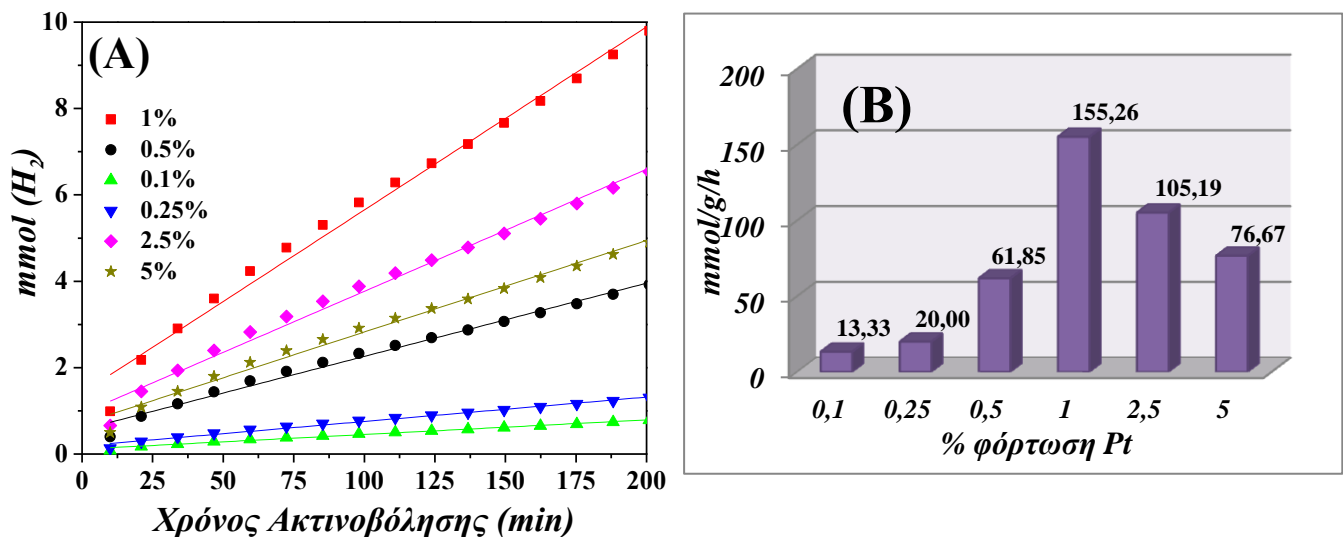
Στο παρον κεφάλαιο, εξετάζεται η φωτοκαταλυτική δραστικότητα νανοκαταλυτών M-TiO₂, για την παραγωγή H₂ απο διάσπαση μίγματος H₂O/Μεθανόλης. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα βελτιστοποίησης καταλυτικών συνθηκών με καταλύτη αναφοράς TiO₂ της εταιρίας Degussa και διάφορες φορτώσεις μετάλλου Pt, επιτόπου στο μίγμα της αντίδρασης.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν μέσω τεχνολογίας FSP με μία κεφαλή (One Nozzle), οι καταλύτες M-TiO₂, όπου M→Pt, Pd, Au, Ag και με δυο κεφαλές (Double Nozzle), όπου M→Pt, με ποσοστά φόρτωσης 0.1%, 0.25%, 0.5%, 5%. Αυτοί χαρακτηρίστηκαν μέσω XRD, DRS UV/Vis, FT/IR, EPR, και στη συνέχεια αξιολογήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική τους δραστικότητα.

12.1 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών

12.1.1 Επίδραση της φόρτωσης του μετάλλου-Pt

Η εξέταση της επίδρασης της φόρτωσης του μετάλλου-Pt στο ρυθμό παραγωγής H₂, επιτεύχθηκε, έχοντας ως φορέα το TiO₂ της εταιρίας Degussa και διάφορες φορτίσεις Pt στην επιφάνεια του φορέα που κυμαίνονταν μεταξύ 0.1% μέχρι 5%. Τα αποτελέσματα σε mmol H₂, παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 12.1: (A) Χρονική εξάρτηση (B) Ρυθμός παραγωγής (mmol/g/h) H₂, από μίγμα H₂O/Μεθανόλης, για διάφορες φορτίσεις Pt.

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός παραγωγής H₂ αυξάνεται από 13,3 mmol/g/h σε 155,3 mmol/g/h, μεταβάλλοντας το ποσοστό φόρτισης από 0.1 % σε 1%. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού φόρτισης, φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στο ρυθμό παραγωγής, προκαλώντας μείωση της τιμής 76,7 mmol/g/h στη περίπτωση που έχει εναποτεθεί 5% Pt. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι

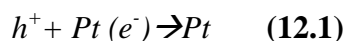
στη περίπτωση που δεν είχε προστεθεί καθόλου Pt, στο υδατικό αιώρημα, δεν παρατηρήθηκε έκλυση αερίου [181,193,200]. Αυτό εξηγείται βάσει της θερμοδυναμικής, όπου η διάσπαση του νερού σε H₂ και O₂, δύναται να λάβει χώρα σε υδατικά αιωρήματα TiO₂ όταν η ενέργεια των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων, (E_{CB}= -0.32V σε pH=0) και η οξειδωτική ικανότητα των φωτοπαραγόμενων οπών (E_{VB} =2.91V σε pH=0) είναι επαρκής έτσι ώστε να προκαλέσει την αναγωγή και οξείδωση αυτού (E_{O₂/H₂O}=+1.23V σε pH =0) [181,200]. Συνεπώς, η παραγωγή H₂, από καθαρό TiO₂ πρακτικά δε λαμβάνει χώρα χωρίς την επιβολή κάποιας ηλεκτρικής ή χημικής τάσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η κινητήρια δύναμη για την παραγωγή H₂ είναι πολύ μικρή, ενώ ταυτόχρονα, ευνοείται η επανασύνδεση οπής- ηλεκτρονίου, απουσία ευγενούς μετάλλου.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα λευκόχρυσου για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας ενός ημιαγωγού [200,241]. Οι λόγοι για τους οποίους υπάρχει μια βέλτιστη τιμή φόρτωσης μετάλλου στην επιφάνεια του ημιαγωγού, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής [241]:

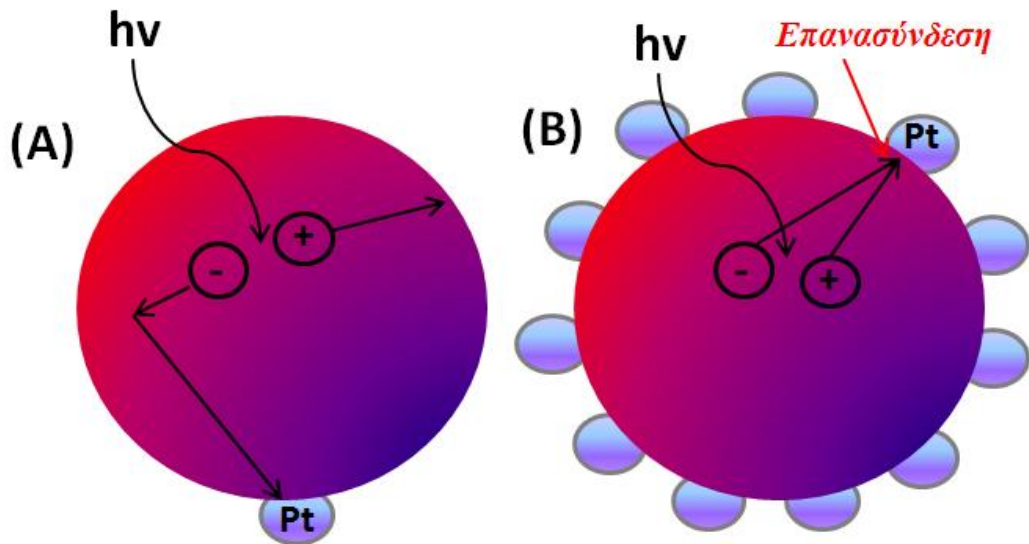
1. Για φορτίσεις μετάλλου πάνω από τη βέλτιστη τιμή, εμφανίζεται αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των μεταλλικών σωματιδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, μειώνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα αυτού. Έτσι δεν ευνοείται ο διαχωρισμός φορτίου, μειώνοντας την ενεργότητα του TiO₂ [269].

2. Η υπερβολική κάλυψη της φωτοευαίσθητης επιφάνειας από εναποθέσεις ευγενούς μετάλλου, για ημιαγωγούς που παρασκευάστηκαν με φορτίσεις μεγαλύτερες από 1% κ.β., μειώνει την ποσότητα του φωτός που φτάνει την επιφάνεια του TiO₂ [270]. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο αριθμός των φωτοδημιουργούμενων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής και συνεπώς μειώνεται ο ρυθμός διάσπασης του νερού.

3. Σύμφωνα με τους Sclafani και συνεργάτες, σε μεγάλες συγκεντρώσεις ευγενούς μετάλλου, είναι δυνατόν, οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις Pt (Pt(e⁻)) να προσελκύουν τις θετικά φωτοπαραγόμενες οπές (h⁺) και έτσι τα σωματίδια της Pt να συμπεριφέρονται σαν κέντρα επανασύνδεσης [271,272]:



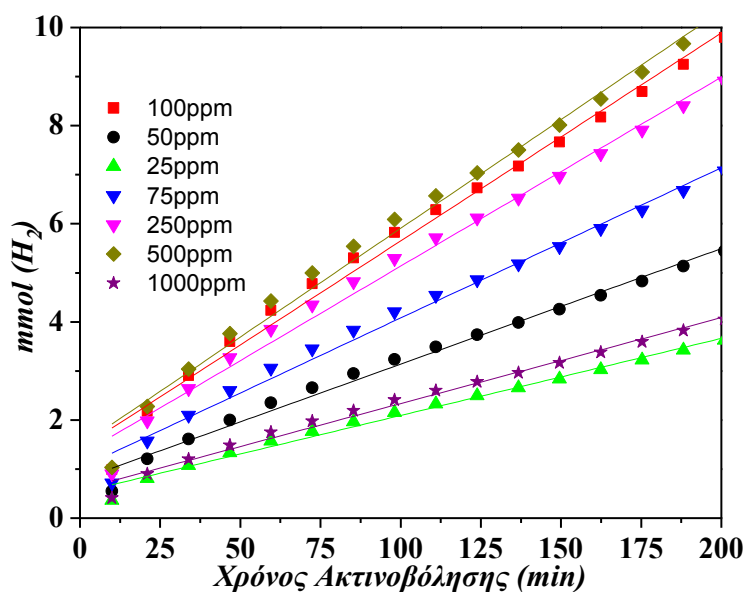
Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η δυνατότητα διαχωρισμού των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου και επομένως μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης (Σχήμα 12.2).



Σχήμα 12.2: Η επίδραση της διασποράς των εναποθέσεων Pt, σε ημιαγωγό, στην επίδραση διαχωρισμού φορέων φορτίου (A) μεγάλη διασπορά εναπόθεσης επιτρέπει τον ικανοποιητικό διαχωρισμό φορτίου (B) μικρή διασπορά εναπόθεσης, οδηγεί σε αύξηση της επανασύνδεσης [271].

12.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο ρυθμό παραγωγής H_2 σε αιώρημα H_2O /μεθανόλης, μελετήθηκε από ημιαγωγό 1%Pt-TiO₂ σε εύρος συγκεντρώσεων από 25 ppm - 1000 ppm. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα:

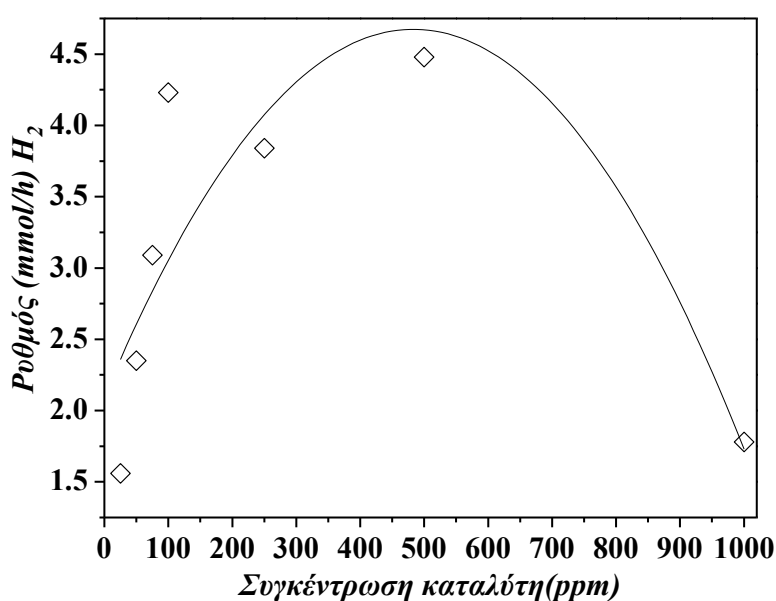


Σχήμα 12.3: Χρονική εξάρτηση παραγωγής H_2 , για διάφορες συγκεντρώσεις (ppm) 1.0%Pt-TiO₂ από μίγμα H_2O /Μεθανόλης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι απουσία ημιαγωγού, δεν σημειώθηκε έκλυση αερίου, υποδεικνύοντας ότι η παραγωγή H_2 είναι καθαρά φωτοκαταλυτική διεργασία. Με τη προσθήκη από 25 ppm σε 100 ppm, φαίνεται ότι παρατηρείται μια αύξηση του ρυθμού από 1,56 mmol/h σε

4,23 mmol/h. Πρακτικά, έπειτα από αυτή τη συγκέντρωση, η αλλαγή στο ρυθμό παραγωγής είναι ουσιαστικά αμελητέα, από 4,23 mmol/h σε 4,48 mmol/h, αυξάνοντας τη συγκέντρωση από 100 ppm στα 500 ppm, ενώ σημαντική μείωση επέρχεται στη περίπτωση των 1000 ppm, όπου η απόδοση είναι ελαττωμένη, σχεδόν, κατά 2,5 φορές σε σχέση με τη συγκέντρωση των 100 ppm.

Τα συνολικά αποτελέσματα του ρυθμού παραγωγής H_2 με την αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη, παρουσιάζονται στο Σχήμα 12.4. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης, όπου η τιμή σταθεροποιείται στη τιμή των 100 ppm, όπου περαιτέρω αύξηση, δεν επιφέρει αλλαγή στη ποσότητα του παραγόμενου H_2 .

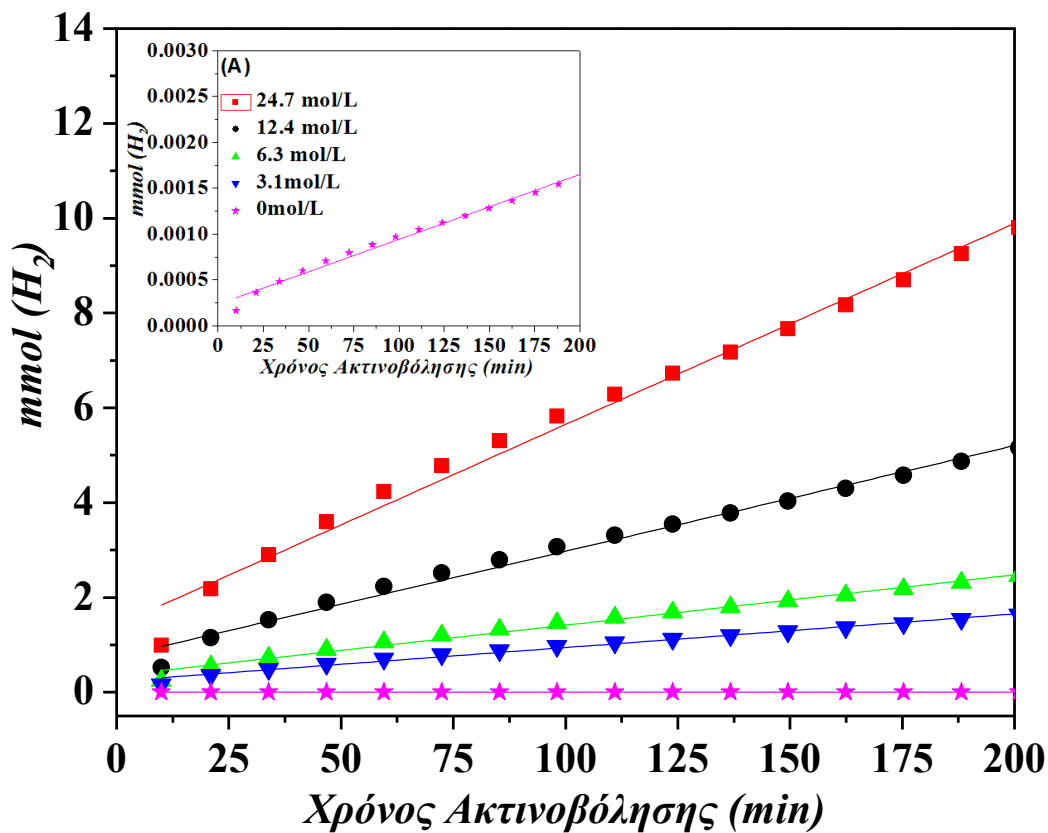


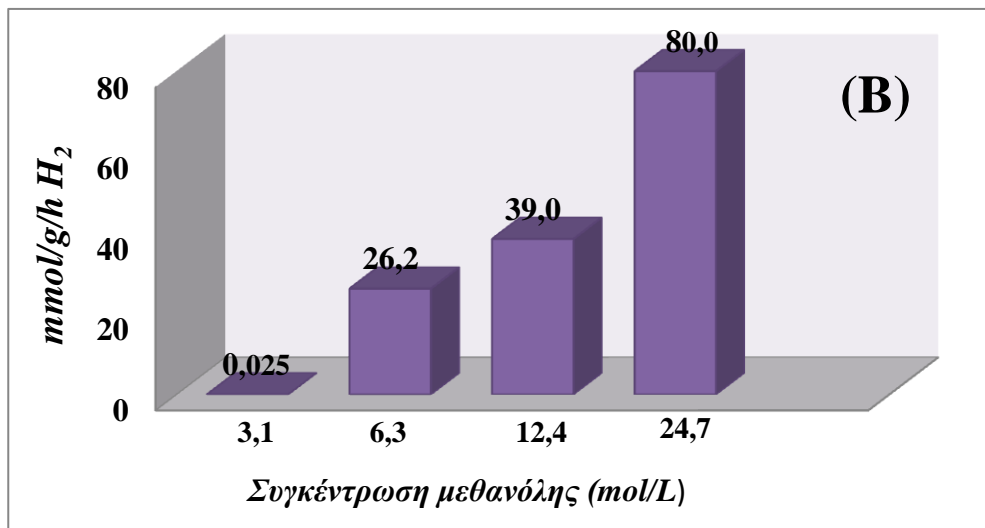
Σχήμα 12.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο ρυθμό παραγωγής (mmol/h) H_2 , από 1.0%Pt- TiO_2 σε μίγμα H_2O /Μεθανόλης.

Αντιθέτως, η τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης διάσπασης του μίγματος του νερού, φαίνεται να μειώνεται ραγδαία, δεκαπλασιάζοντας τη ποσότητα του καταλύτη. Παρόμοια αποτελέσματα, έχουν ληφθεί και σε προηγούμενες μελέτες [273], όπου παρατηρήθηκε ένα μέγιστο του ρυθμού παραγωγής σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Σε περιπτώσεις που η συγκέντρωση του καταλύτη στο αιώρημα είναι πολύ μεγάλη η διείσδυση του φωτός στο φωτοαντιδραστήρα είναι περιορισμένη με αποτέλεσμα να υπάρχουν σωματίδια καταλύτη που δεν ακτινοβολούνται. Συνεπώς υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα καταλύτη στο διάλυμα κατά την οποία πραγματοποιείται η πλήρης ακτινοβολή όλων των σωματιδίων, διασφαλίζοντας τη μεγαλύτερη απόδοση της αντίδρασης [273].

12.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης μεθανόλης

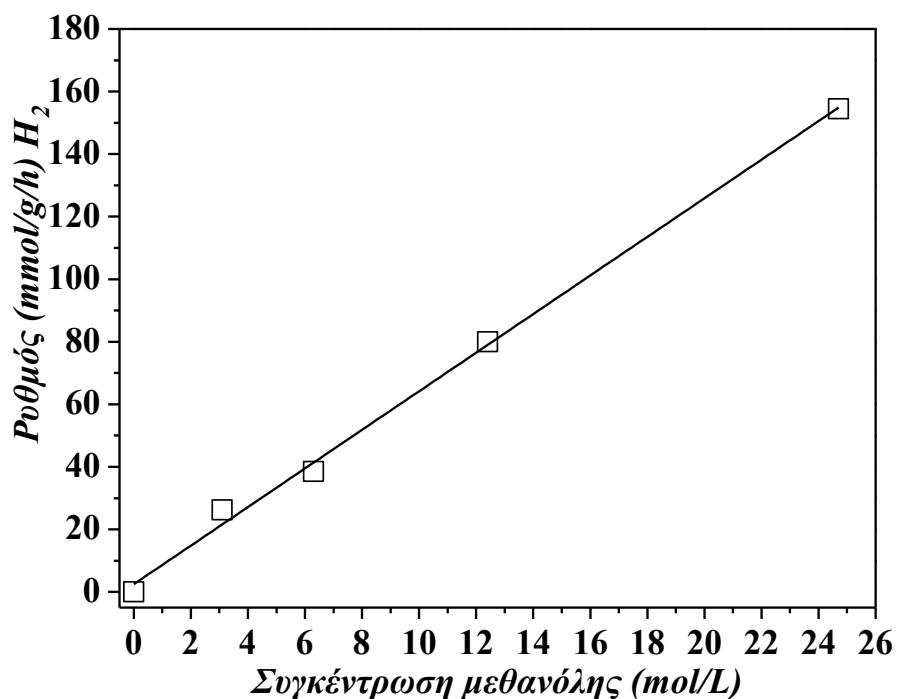
Η επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης, μελετήθηκε λαμβάνοντας τιμές παραγωγής H_2 σε εύρος συγκεντρώσεων που κυμάνθηκε μεταξύ 0-24,7 mol/L. Φαίνεται ότι η προσθήκη θυσιαζόμενης ένωσης στο αιώρημα, επιφέρει ραγδαία αύξηση του παραγόμενου αερίου από 0,025 mmol/g/h, απουσία αυτού (ένθετο Σχήμα 12.5(A)), σε 26,2 mmol/g/h, προσθέτοντας 3.1 mol/L μεθανόλης. Η μέγιστη τιμή (154,5 mmol/h/g), λαμβάνονται στη περίπτωση που χρησιμοποιείται 24,7 mol/L μεθανόλης, τιμή η οποία είναι σχεδόν 6 φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη χρήση της θυσιαζόμενης ένωσης σε συγκέντρωση 3,1 mol/L.





Σχήμα 12.5: (A) Χρονική εξάρτηση (B) Ρυθμός παραγωγής (mmol/g/h) H₂, για διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανόλης (mol/L) σε υδατικό αιώρημα 100 ppm 1.0%Pt-TiO₂

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.6, ο ρυθμός παραγωγής H₂ φαίνεται να σχετίζεται γραμμικά με τη συγκέντρωση της μεθανόλης στο διάλυμα.



Σχήμα 12.6: Επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης (mol/L) στο ρυθμό παραγωγής (mmol/h/gr) H₂, σε υδατικό αιώρημα 100 ppm 1.0%Pt-TiO₂

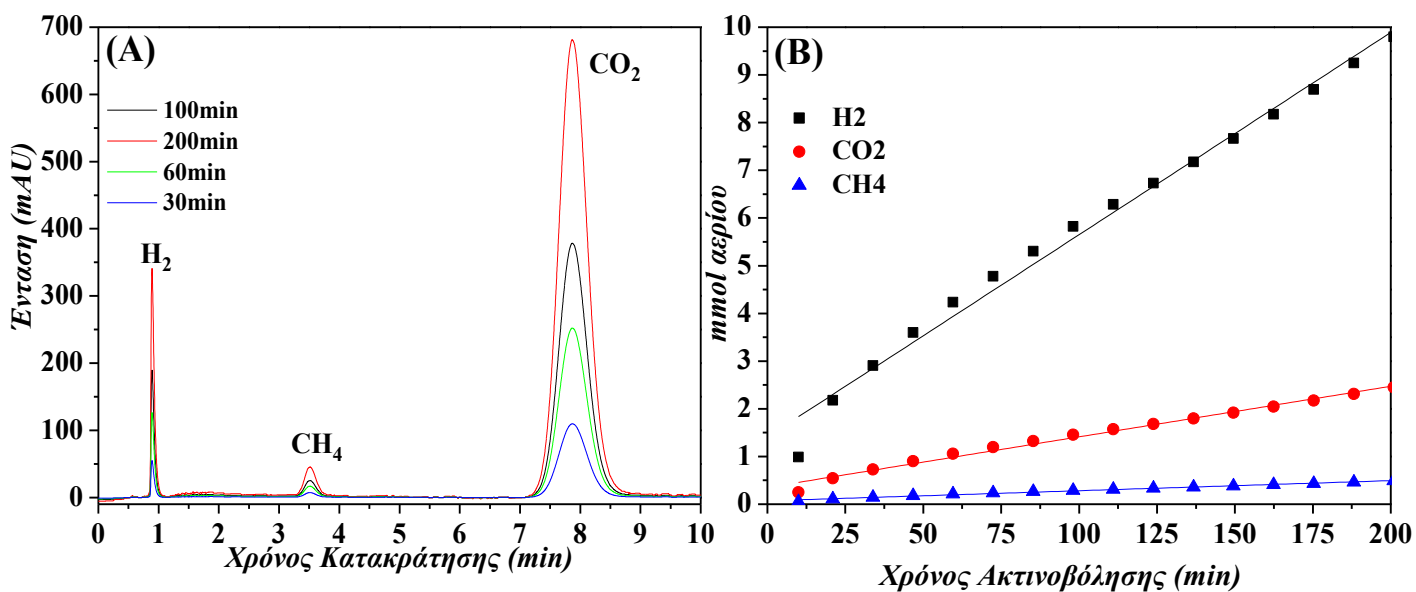
Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής H₂, οφείλεται στο διττό ρόλο της μεθανόλης η οποία:

✓ Δρα ως θυσιαζόμενη ένωση, συμβάλλοντας στην απομάκρυνση των φωτοπαραγόμενων οπών (η και OH[•]) ή/και του O₂, κατά μη αντιστρεπτό τρόπο [274], εμποδίζοντας την επανασύνδεση των φορέων φορτίου και την αντίστροφη αντίδραση O₂-H₂ [275] ,προς παραγωγή H₂O

✓ Έχει το ρόλο υποστρώματος, εφόσον σύμφωνα με αυτά που περιγράφηκαν στη *Παράγραφο 5.4.2*, η προσθήκη 1 mol CH₃OH, τα οποία θα αντιδράσουν με 1 mol H₂O, θα παράγουν 3 mol H₂, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία της μεθανόλης στο αιώρημα συνεισφέρει στην παραγωγή CO₂, το οποίο σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω *Αντίδρασης (12.2)* πρέπει να είναι τρεις φορές μικρότερης συγκέντρωσης εν σχέση με το H₂. Πράγματι η ανάλυση αερίων προϊόντων μέσω χρωματογραφίας GC/TCD, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στη *Παράγραφο 8.2.4* έδειξε ότι η χρήση 24,7 mol/L μεθανόλης, είχε ως αέρια προϊόντα το H₂, CO₂ και CH₄ (*Σχήμα 12.8*). Το τελευταίο μπορεί να παραχθεί ως αποτέλεσμα αντίδρασης του CO₂ με το H₂O (*Αντίδραση (5.39)*) και γι αυτό εμφανίζεται σε μεταγενέστερους χρόνους φωτοκατάλυσης.

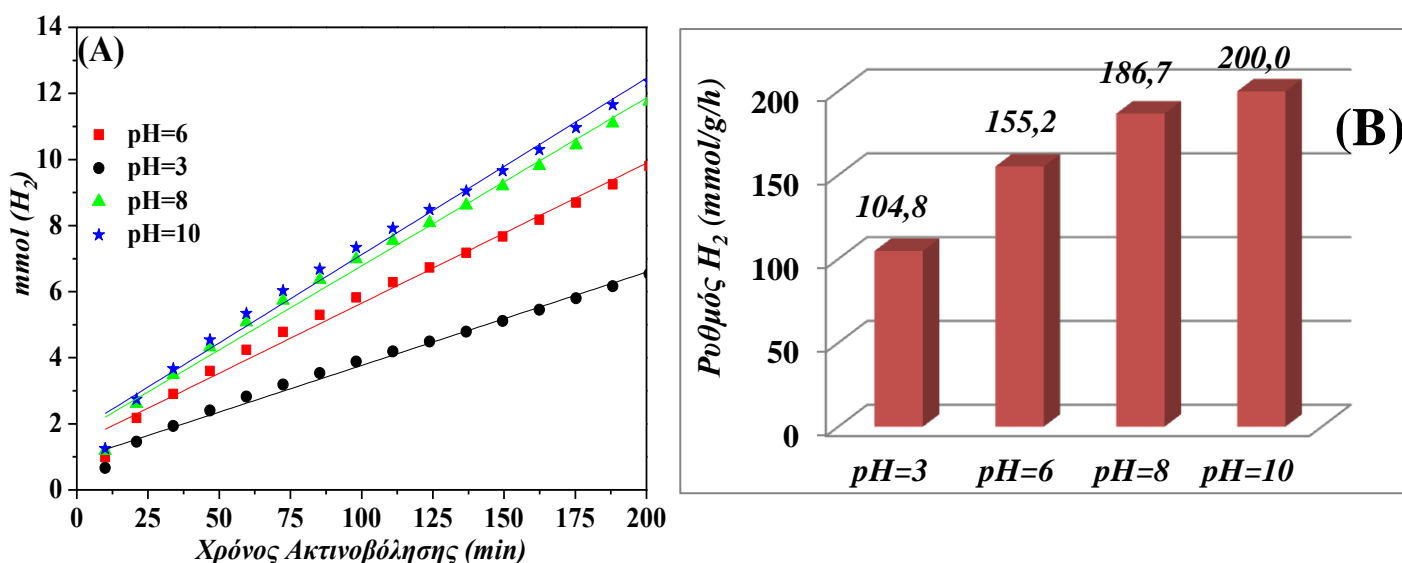


Σχήμα 12.7: (A) Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα αερίων προϊόντων, (B) Συγκέντρωση (mmol) αερίων H₂, CO₂, CH₄, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης υδατικού αιωρήματος H₂O/μεθανόλης (24,7 M) χρησιμοποιώντας 100 ppm 1.0% Pt-TiO₂.

12.1.4 Επίδραση της αρχικής τιμής του pH του αιωρήματος

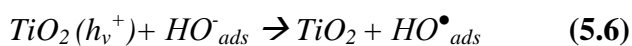
Η μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH του αιωρήματος στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂, διαμέσου της διάσπασης του μίγματος H₂O/μεθανόλης (24,7 M) πραγματοποιήθηκε σε εύρος τιμών pH από 3 μέχρι 10, με τη χρήση HNO₃ ή NaOH. Όπως παρουσιάζεται και στο *Σχήμα 12.8*, σε όξινα αιωρήματα ο ρυθμός παραγωγής H₂ μειώνεται αισθητά, ενώ για βασικά ο ρυθμός παρουσιάζει

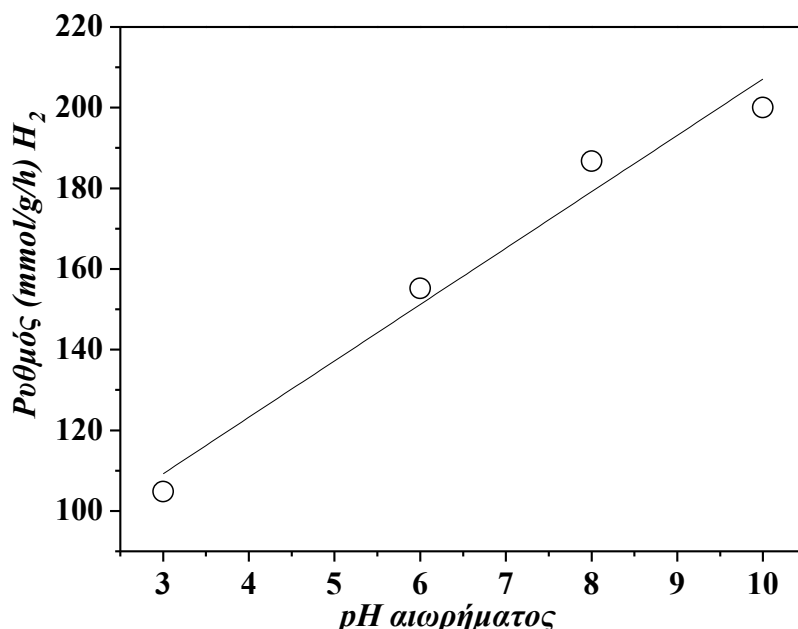
σημαντική αύξηση. Συγκεκριμένα, σε τιμή pH=3 ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται από 155,2 mmol/g/h που είναι στη περίπτωση που βρίσκεται το αιώρημα στο φυσικό του pH σε 104,8 mmol/g/h, ενώ για pH= 8 αυξάνεται σχεδόν 1.2 φορές, λαμβάνοντας τη τιμή 186,7 mmol/g/h. Πρέπει να σημειωθεί ότι περαιτέρω αύξηση στη τιμή του pH, δεν επιφέρει κάποια αλλαγή στο ρυθμό παραγωγής H₂. Είναι προφανές λοιπόν, ότι η αρχική τιμή του pH του αιωρήματος επηρεάζει δραστικά το ρυθμό παραγωγής H₂, ο οποίος αυξάνεται σημαντικά σε pH>6. Επιπλέον, παρατηρείται ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή pH διαλύματος (pH~8) πάνω από την οποία δεν μεταβάλλεται η καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος.



Σχήμα 12.8: (A) Χρονική εξάρτηση (B) Ρυθμός παραγωγής H₂ (mmol/g/h) συναρτήσει της τιμής του pH υδατικού αιωρήματος H₂O/μεθανόλης (24,7 M) χρησιμοποιώντας 100 ppm 1.0%Pt-TiO₂.

Φαίνεται ξεκάθαρα λοιπόν ότι υπάρχει χρονική εξάρτηση μεταξύ του ρυθμού παραγωγής H₂ και του pH του συστήματος (Σχήμα 12.9). Σύμφωνα με προηγούμενες βιβλιογραφικές μελέτες, η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το αρχικό pH του αιωρήματος οφείλεται, στον αμφοτερίζοντα χαρακτήρα του TiO₂ εφόσον αυτός επηρεάζει τις επιφανειακές ιδιότητες του φωτοκαταλύτη, αλλά και το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στη Παράγραφο 5.3, σύμφωνα με την αντίδραση [181]:





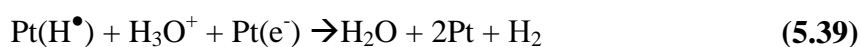
Σχήμα 12.9: Εξάρτηση της τιμής του pH, στο ρυθμό παραγωγής H₂ υδατικού αιωρήματος H₂O/μεθανόλης (24,7 M) χρησιμοποιώντας 100 ppm 1.0%Pt-TiO₂.

Οι αυξημένη τιμή των OH⁻ που υπάρχουν στο αιώρημα σε υψηλό pH μπορούν να συμβάλλουν στη δημιουργία ριζών OH[•], μέσω της *Αντίδρασης (5.6)*, καταναλώνοντας σημαντικό αριθμό οπών. Έτσι μειώνεται η πιθανότητα επανασύνδεσης με τα δημιουργούμενα e⁻ εφόσον οι h⁺ καταναλώνονται προς σχηματισμό OH[•]. Κατά τον ίδιο τρόπο η μείωση του ρυθμού παραγωγής H₂, στη περίπτωση της μείωσης του pH, συμβαίνει εξαιτίας της μικρότερης συγκέντρωσης ιόντων OH⁻ στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη [182, 228].

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι τοπικά της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη μειώνεται το pH του διαλύματος, λόγω κατανάλωσης των προσροφημένων υδροξυλίων, τα οποία προσφέρουν ηλεκτρόνια στο TiO₂, σύμφωνα με την αντίδραση [182]:



Συνεπώς, ελαττώνεται το pH του αιωρήματος καθώς εξελίσσεται η αντίδραση. Αντιθέτως, τα e⁻ που μεταφέρονται στην ζώνη αγωγιμότητας, παγιδεύονται από το ευγενές μέταλλο (Pt) και αντιδρούν με προσροφημένα μόρια H₂O προς παραγωγή H₂, ελευθερώνοντας ταυτόχρονα OH⁻, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (βλέπε *Παράγραφο 5.4.4*):



Συνεπώς, εάν οι Αντιδράσεις (5.38) και (12.3), συμβαίνουν κατά τον ίδιο ρυθμό, θα πρέπει όσα OH-, καταναλώνονται, τόσα να παράγονται και το σύστημα να έρχεται σε ισορροπία.

12.2 Χαρακτηρισμός παραγόμενων νανοϋλικών

12.2.1 Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Τα περιθλασιγράμματα ακτινών X, για τα παραγόμενα νανοϋλικά, ελήφθησαν από για γωνίες $2\theta = 10-80$ μοιρών. Σε κάθε περίπτωση, όλα τα δείγματα, χαρακτηρίζονται από τις ανακλάσεις της ανατάσης που βρίσκονται σε γωνίες $25,21^\circ$ (1 0 1), $47,9^\circ$ (2 0 0), $53,5^\circ$ (1 0 5), $54,9^\circ$ (2 1 1), $61,8^\circ$ (2 1 3) (μαύρες μπάρες) και του ρουτιλίου οι οποίες είναι σε γωνίες (κόκκινες μπάρες) [276]. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer, βασισμένο στο FWHM (Full Width at Half Maximum peak, το μέγιστο πλάτος της κορυφής που αντιστοιχεί στο μισό ύψος σε rad), της γωνίας με ανάκλαση (1 0 1) της ανατάσης [277]:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{b \cos \theta} \quad (12.4)$$

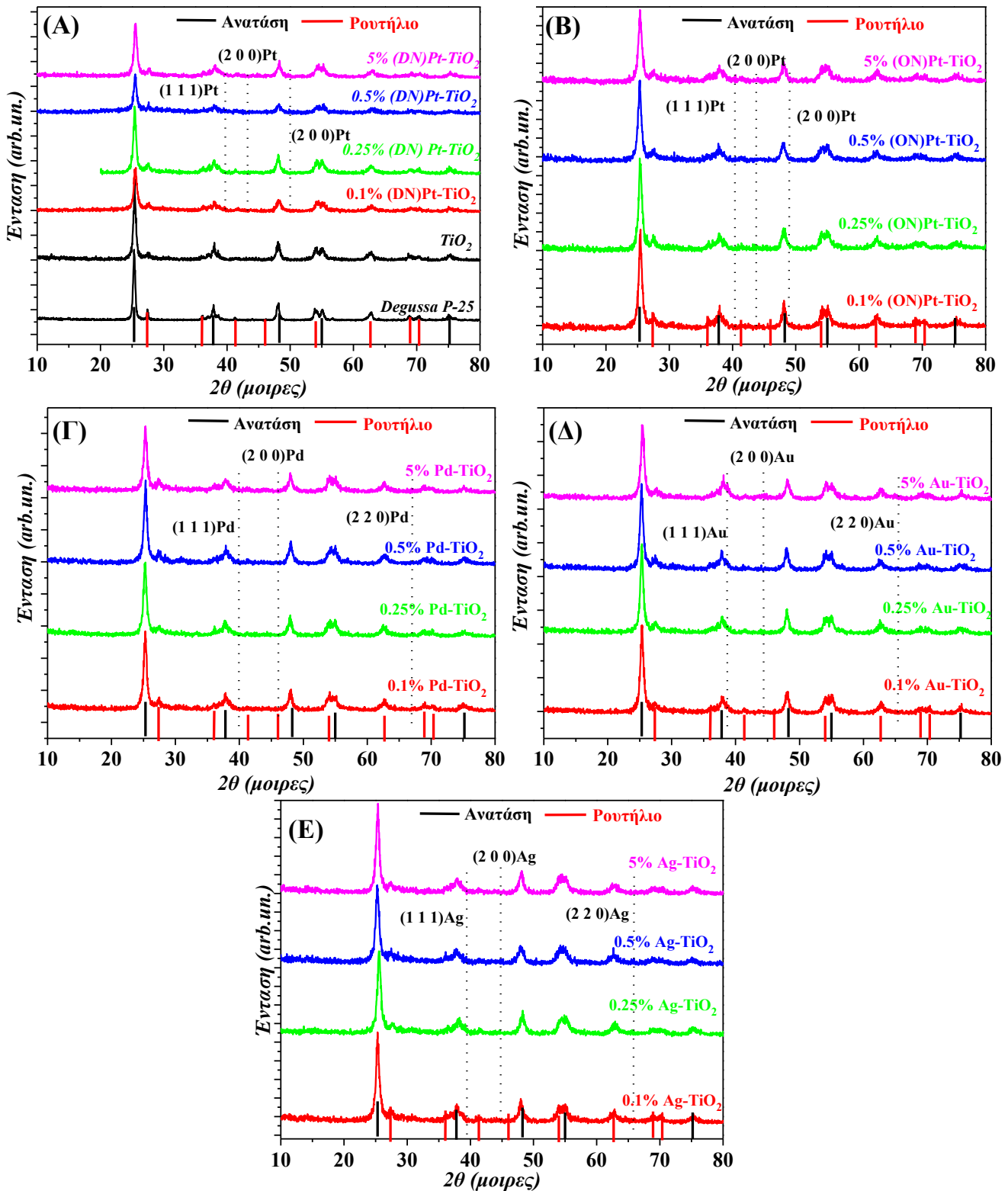
Όπου d η διάμετρος του σωματιδίου σε nm, λ είναι το μήκος κύματος της ακτίνας του μονοχρωμάτορα, $\sim 0,15418$ nm θ είναι η γωνία bragg σε μοίρες και b είναι η τιμή FWHM.

Επιπλέον μπορεί να υπολογιστεί και η ειδική επιφάνεια, εφόσον πρόκειται για σφαιρικά σωματίδια, μέσω της εξίσωσης [277]:

$$SSA = \frac{6 \times 10^3}{d \times \rho} \quad (12.5)$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα, (για το $\text{TiO}_2 = 4,23 \text{ g/cm}^3$), d η διάμετρος του σωματιδίου σε nm

Όσο αναφορά τα μεταλλικά νανοσωματίδια οι ανακλάσεις για το: **(1)** Pt, εμφανίζονται για $2\theta = 39,8^\circ$ (1 1 1), $43,6^\circ$ (2 0 0) και $48,3^\circ$ (2 0 0) **(2)** Pd για $2\theta = 40,0^\circ$ (1 1 1), $46,5^\circ$ (2 0 0) και $68,1^\circ$ (2 2 0) **(3)** Au για $2\theta = 38,3^\circ$ (1 1 1), $44,5^\circ$ (2 0 0) και $64,6^\circ$ (2 2 0) **(4)** Ag για $2\theta = 38,2^\circ$ (1 1 1), $44,3^\circ$ (2 0 0) και $64,7^\circ$ (2 2 0) [278,279]. Η διάμετρος των μεταλλικών νανοσωματιδίων, δεν μπορεί να υπολογιστεί λόγω του μικρού μεγέθους ($< 5 \text{ nm}$) [279] Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 12.1.



Σχήμα 12.10: Περιθλασιγράμματα Ακτινών X για τους παραγόμενους νανοκαταλύτες μέσω τεχνολογίας FSP (A) Pt-TiO₂ (Double Nozzle) (B) Pt-TiO₂ (One Nozzle) (Γ) Pd-TiO₂ (Δ) Au-TiO₂ (E) Ag-TiO₂

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα καθώς και τον Πίνακα 12.1 θα μπορούσαμε να πούμε τα εξής:

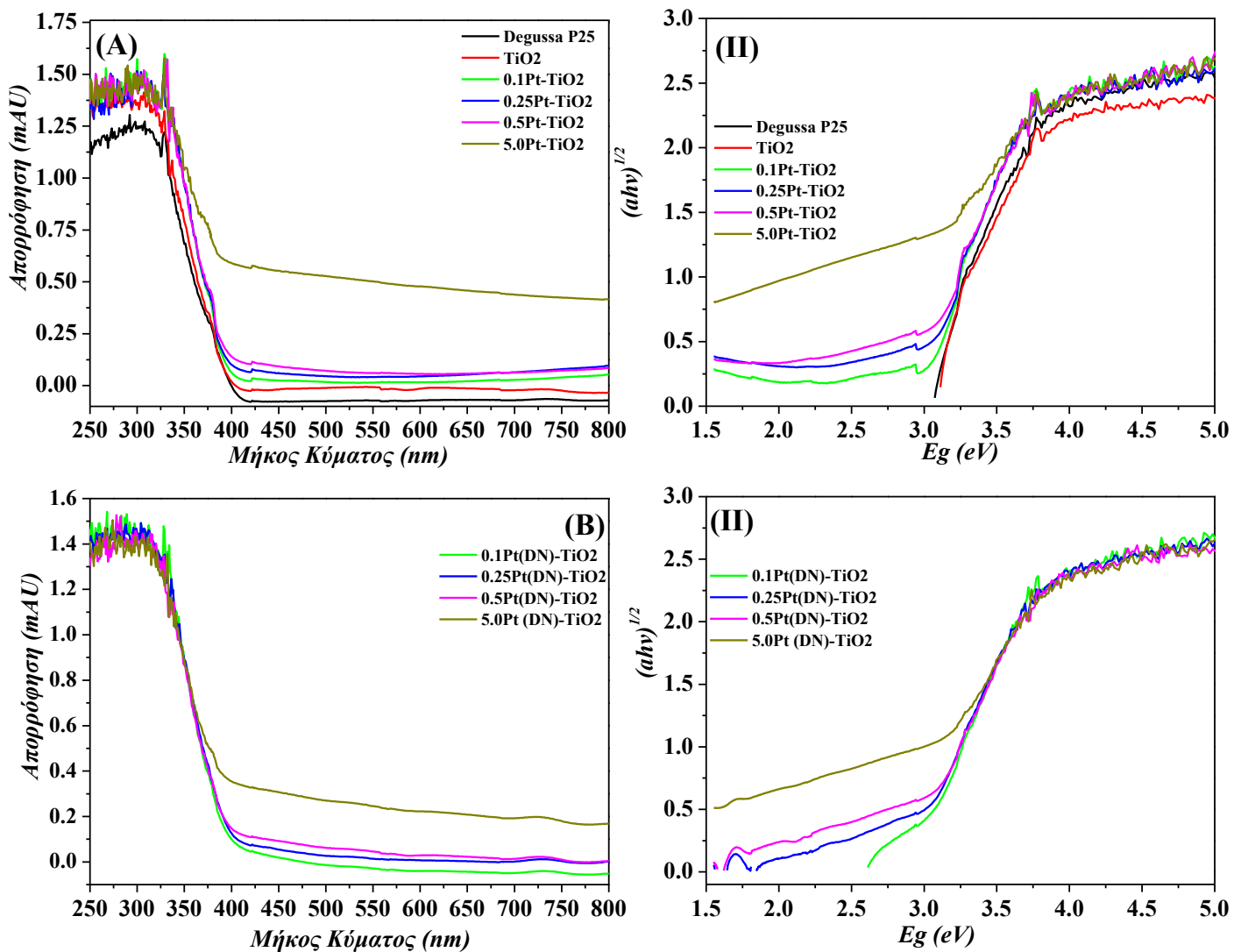
1. Η κυρίως φάση σε όλες τις περιπτώσεις των ημιαγωγών είναι η ανατάση (84-93%)
2. Όλοι οι συντιθέμενοι νανοκαταλύτες έχουν μικρότερο μέγεθος και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από την εμπορική Degussa P-25, γεγονός το οποίο θα συμβάλλει θετικά στην έκβαση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων όπως θα αναπτυχθεί παρακάτω
3. Η αύξηση του ποσοστού φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου, συμβάλλει στη μείωση του μεγέθους του ημιαγωγού, με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων να πετυχαίνεται στη περίπτωση του 5.0%Pt-TiO₂ (DN) και μεγαλύτερο στο δείγμα 0.1%Ag-TiO₂.

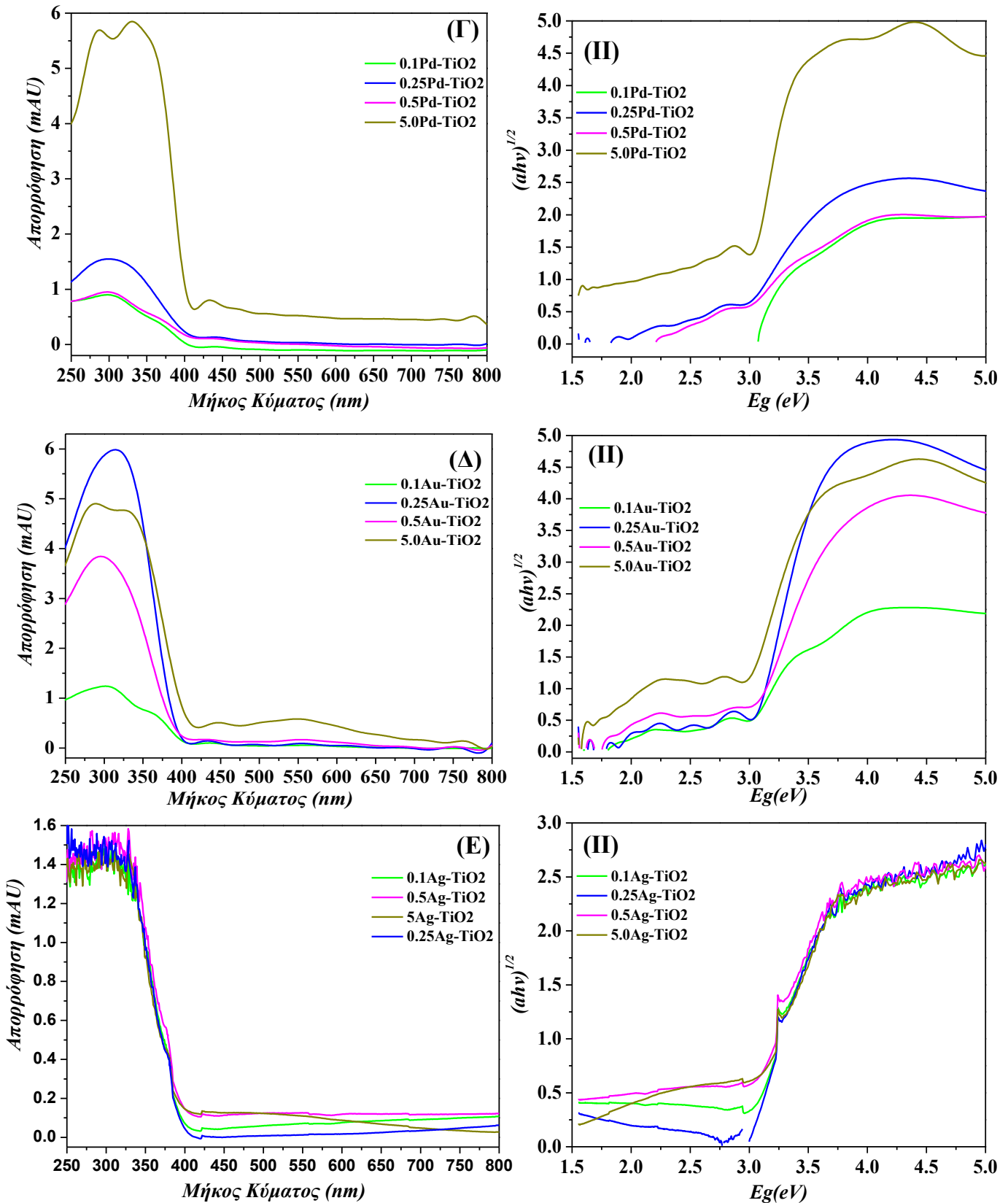
Πίνακας 12.1: Μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των παραγόμενων νανοκαταλυτών

<i>Δείγμα</i>	<i>Μέγεθος Σωματιδίου (nm)</i>	<i>Ειδική επιφάνεια (m²/g)</i>
Degussa TiO ₂	24,3	58,4
<i>FSP-TiO₂</i>		
TiO ₂	19,7	72,0
<i>Pt-TiO₂</i>		
0.1%Pt-TiO ₂ (ON)	14,5	97,8
0.25%Pt-TiO ₂ (ON)	12,8	110,8
0.5%Pt-TiO ₂ (ON)	14,3	99,2
5.0%Pt-TiO ₂ (ON)	14,0	101,3
0.1%Pt-TiO ₂ (DN)	14,7	96,5
0.25%Pt-TiO ₂ (DN)	13,6	104,3
0.5%Pt-TiO ₂ (DN)	14,9	95,2
5.0%Pt-TiO ₂ (DN)	10,5	135,1
<i>Pd-TiO₂</i>		
0.1%Pd-TiO ₂	12,6	112,6
0.25%Pd-TiO ₂	14,7	96,5
0.5%Pd-TiO ₂	14,5	97,8
5.0%Pd-TiO ₂	11,9	119,2
<i>Au-TiO₂</i>		
0.1%Au-TiO ₂	14,6	97,2
0.25%Au-TiO ₂	14,1	100,6
0.5%Au-TiO ₂	13,1	108,3
5.0%Au-TiO ₂	12,8	110,8
<i>Ag-TiO₂</i>		
0.1%Ag-TiO ₂	17,8	79,7
0.25%Ag-TiO ₂	16,8	84,4
0.5%Ag-TiO ₂	16,5	86,0
5.0%Ag-TiO ₂	15,7	90,4

12.2.2 Φασματοσκοπία Υπεριώδους –Ορατού σκόνης (UV/Vis DRS)

Στο Σχήμα 12.11 παρουσιάζονται τα φάσματα ορατού- υπεριώδους (UV/Vis), για τους συντιθέμενους νανοκαταλύτες, τα οποία ελήφθησαν σε στερεά κατάσταση (DRS). Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται μια χαρακτηριστική τιμή απορρόφησης στα 350 nm η οποία αντιστοιχεί σε $n \rightarrow \pi$ μεταπτώσεις του TiO_2 [280]. Η εναπόθεση των μετάλλων σε κάθε περίπτωση δημιουργεί ευρείες απορροφήσεις στο ορατό οι οποίες αυξάνονται με την αύξηση της φόρτωσης του μετάλλου. χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές που εμφανίζονται στα 450-500 nm στις περιπτώσεις του Au και του Ag και οφείλονται στο πλασματικό φαινόμενο που έχουν αυτά τα μέταλλα [281]. Ακόμη στη περίπτωση του δείγματος 5.0Pt (DN), εμφανίζεται στα 560nm, η οποία είναι χαρακτηριστική της μεταφοράς φορτίου μεταξύ $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$ [282].





Σχήμα 12.11: (I) Φάσματα DRS –UV-Vis & (II) Καμπύλες Kubelka –Munk για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες (A) Pt-TiO₂ (One Nozzle) (B) Pt-TiO₂ (Double Nozzle) (Γ) Pd-TiO₂ (Δ) Au-TiO₂ (E) Ag-TiO₂

Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος E_g , μπορούν να υπολογιστούν, κάνοντας χρήση των διαγραμμάτων Kubelka- Munk [167] και της **Εξίσωσης 8.3** (βλέπε *Παράγραφο 8.2.5*):

$$ah\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8.3)$$

και οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον *Πίνακα 12.2*.

Από τις τιμές αυτών μπορούν να διεξαχθούν τα εξής συμπεράσματα: **(Α)** Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές των E_g κυμαίνονται μεταξύ 3,16 και 2,80 eV **(Β)** Η εναπόθεση του μετάλλου επηρεάζει αμελητέα τη τιμή του E_g (περίπου κατά 0.20 eV) **(Γ)** Οι παραγόμενοι φωτοκαταλύτες φαίνεται να απορροφούν κυρίως στο Υπεριώδες φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

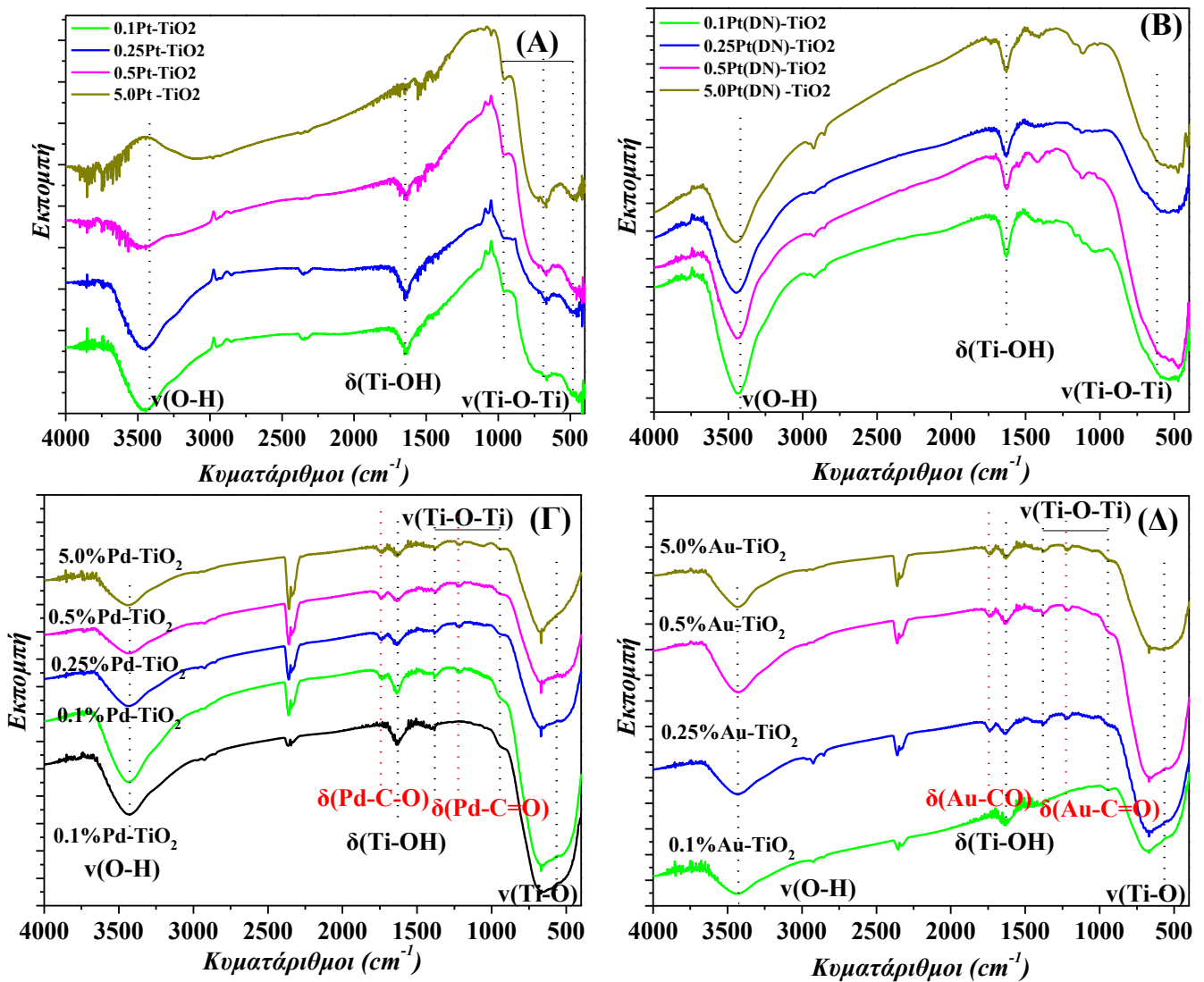
Πίνακας 12.2: Τιμές Ενεργειακού Χάσματος (E_g) των υβριδικών φωτοκαταλυτών Pt-TiO₂ (One Nozzle), Pt-TiO₂ (Double Nozzle), Pd-TiO₂, Au-TiO₂, Ag-TiO₂

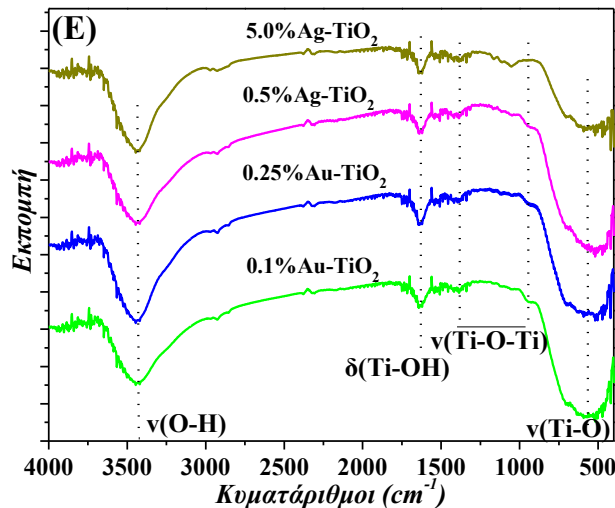
<i>Δείγμα</i>	<i>E_g (eV)</i>
Degussa	3,07
TiO ₂	3,12
0.1%Pt-TiO ₂ (ON)	2,97
0.25%Pt-TiO ₂ (ON)	2,95
0.5%Pt-TiO ₂ (ON)	2,90
5.0%Pt-TiO ₂ (ON)	3,16
0.1%Pt-TiO ₂ (DN)	2,80
0.25%Pt-TiO ₂ (DN)	3,04
0.5%Pt-TiO ₂ (DN)	3,07
5.0%Pt-TiO ₂ (DN)	3,16
0.1%Pd-TiO ₂	3,07
0.25%Pd-TiO ₂	3,04
0.5%Pd-TiO ₂	3,02
5.0%Pd-TiO ₂	3,00
0.1%Au-TiO ₂	3,03
0.25%Au-TiO ₂	3,00
0.5%Au-TiO ₂	2,98
5.0%Au-TiO ₂	2,99
0.1%Ag-TiO ₂	3,00
0.25%Ag-TiO ₂	3,00
0.5%Ag-TiO ₂	3,02
5.0%Ag-TiO ₂	3,06

12.2.3 Φασματοσκοπία FT/IR

Στο *Σχήμα 12.12* καταγράφονται τα φάσματα FT/IR των συντεθειμένων νανοφωτοκαταλυτών σε εύρος κυματάρθμων από 400-4000 cm⁻¹. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχουν οι εξής κορυφές: 1) μια ευρεία κορυφή στα 3743 cm⁻¹ η οποία αντιστοιχεί σε δονήσεις δεσμών O-H, τα οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του TiO₂ 2) Στη περιοχή των 1602-1630 cm⁻¹ βρίσκεται η κάμψη

του δεσμού Ti-OH 3) στα $942-1390\text{ cm}^{-1}$, φαίνεται η κορυφή της δόνησης τάσης του δεσμού Ti-O-Ti 4) στα 483 cm^{-1} η δόνηση τάσης του δεσμού Ti-O [283]. Οι συγκεκριμένες δονήσεις δεσμών βρίσκονται σε κάθε περίπτωση ελαφρώς μετατοπισμένες ($2-10\text{ cm}^{-1}$) σε μεγαλύτερες τιμές κυματαρίθμων σε σχέση με το καθαρό TiO_2 , λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας του μητρικού υλικού και του εναποτιθέμενου ευγενούς μετάλλου [283].





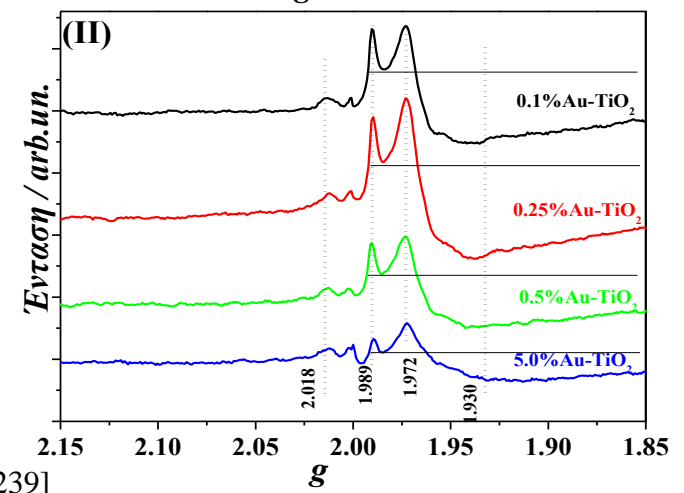
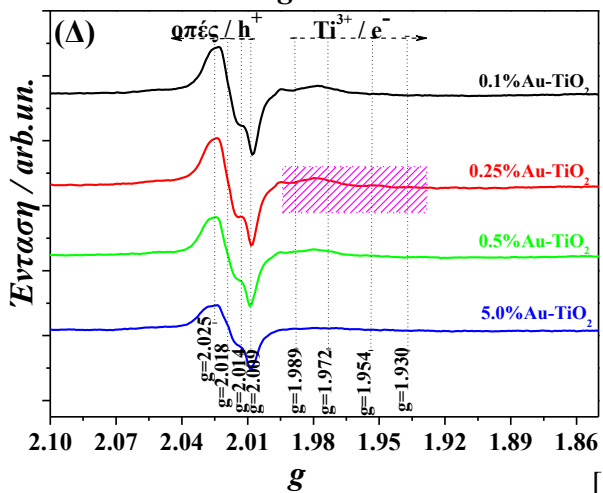
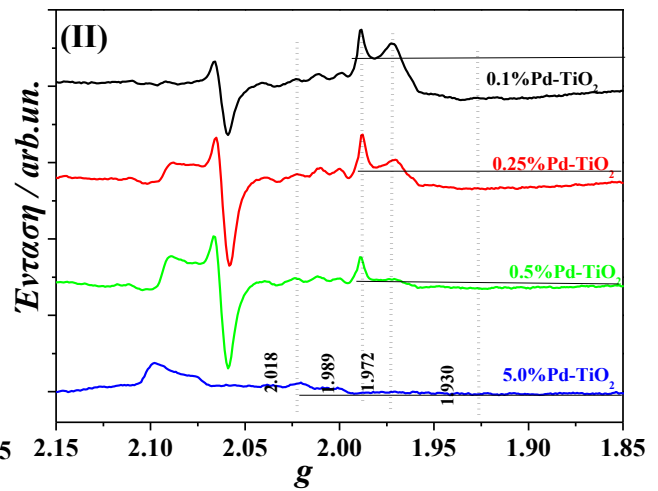
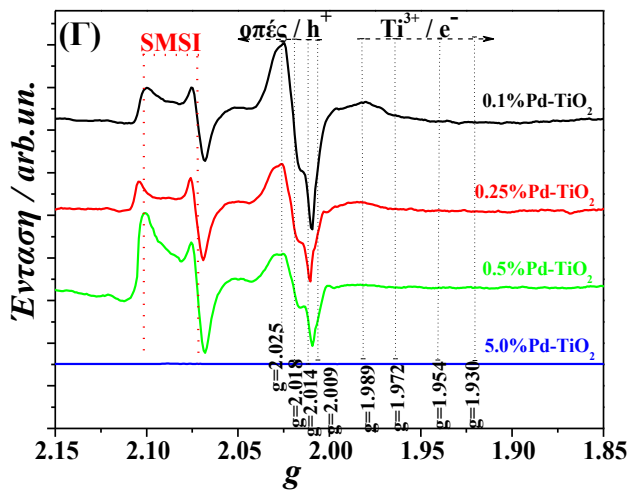
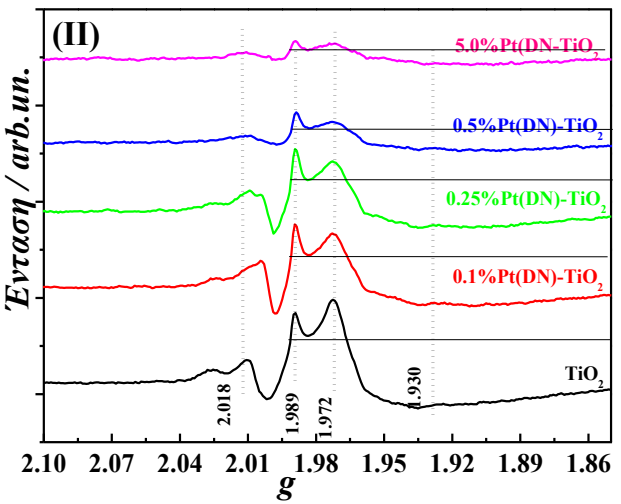
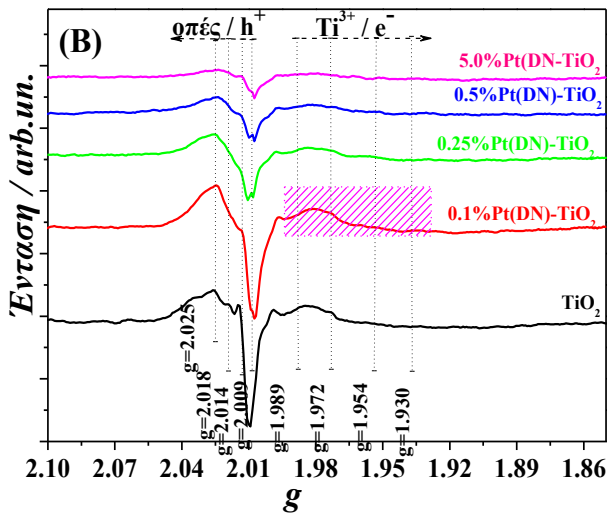
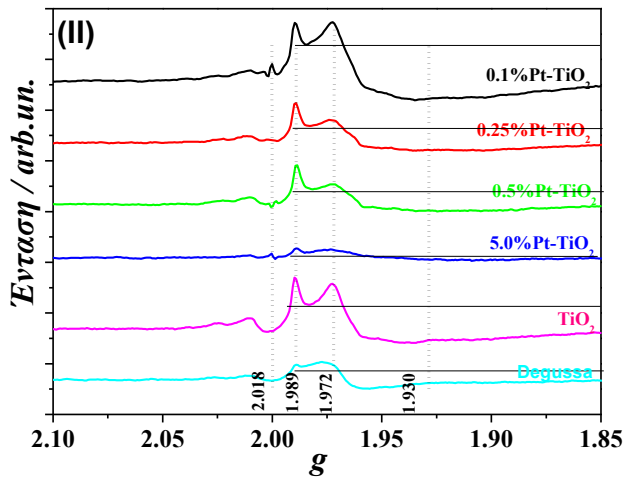
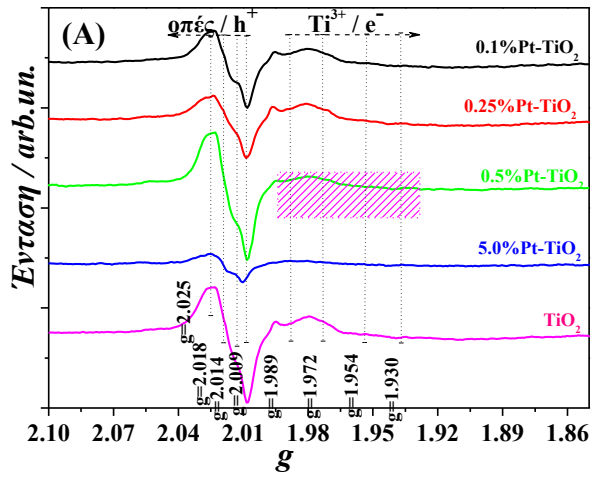
Σχήμα 12.12: Φάσματα FT/IR για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες (A) Pt-TiO₂ (One Nozzle) (B) Pt-TiO₂ (Double Nozzle) (Γ) Pd-TiO₂ (Δ) Au-TiO₂ (E) Ag-TiO₂

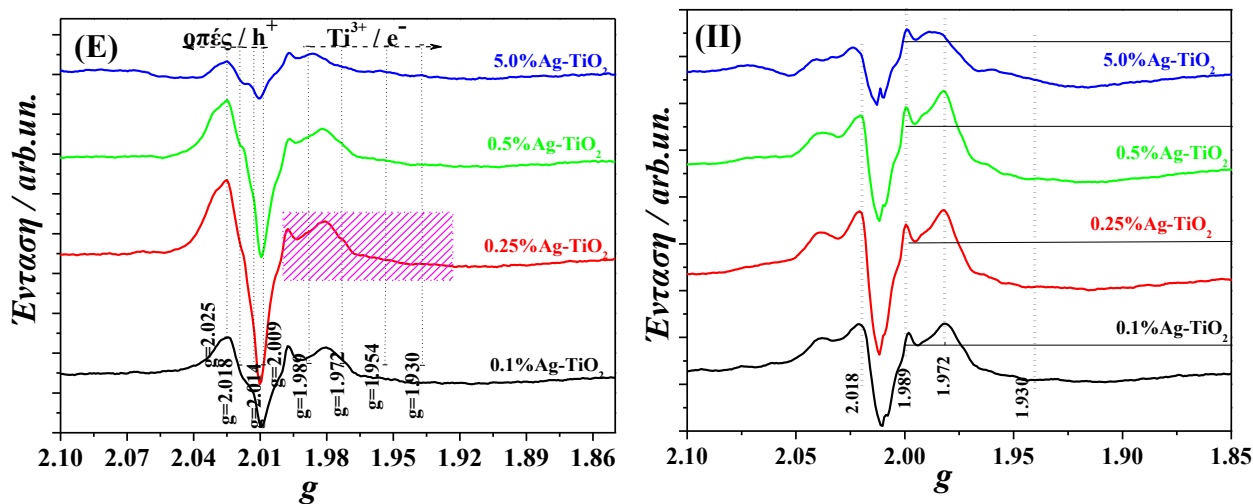
12.2.4 Φασματοσκοπία EPR

Το Σχήμα 12.13(I) απεικονίζει όλα τα (77K) EPR φάσματα που ελήφθησαν υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπεριώδους – ορατού, όλων των δειγμάτων M⁰-TiO₂ (M⁰= Pt, Pd, Au, Ag) που παρασκευάστηκαν μέσω Τεχνολογίας FSP, καθώς επίσης και της Degussa P25. Σε κάθε περίπτωση το σήμα που καταγράφεται αντιπροσωπεύει τη διαφορά του φάσματος στο φως από το σκοτάδι, έτσι τα παραμαγνητικά κέντρα του φάσματος είναι φωτοενεργά. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας [197,282] και άλλων ερευνητών [284-286] ένα τυπικό φάσμα EPR έχει τις εξής φωτοεπαγόμενες καταστάσεις: [i] οπές (h⁺), οι οποίες μπορούν να είναι δυο ειδών: (A) ‘εξωτερικές’ [Ti(IV)-O-Ti(IV)-O[•]] οπές οι οποίες περιέχουν ένα O[•] απεντοπισμένο στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, και το οποίο χαρακτηρίζεται από τη ρομβική συνιστώσα g = [2.025, 2.014, 2.003] και (B) ‘εσωτερικές’ [Ti(IV)-O[•]-Ti(IV)-OH] οπές με ένα O[•] απεντοπισμένο στο εσωτερικό πλέγμα του Τιτανίου, του οποίου το σήμα είναι πιο αξονικό με g = [2.018,2.014,2.003]. [ii] ηλεκτρόνια (e⁻) [285], (Ti(III) του πλέγματος, Ti(III) της επιφάνειας). Σε όλες τις περιπτώσεις το σήμα των ηλεκτρονίων, χαρακτηρίζεται από συνιστώσα g < 2.000 και ανιχνεύεται στην δεξιά μεριά των φασμάτων. Τα ηλεκτρόνια του πλέγματος του Ti, έχουν πιο στενά Ti(III) EPR σήματα, εξαιτίας του ομοιόμορφα κατανεμημένου ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος στο πλέγμα του TiO₂ [285], με συνιστώσα g=1.989. Αντιθέτως, τα επιφανειακά ηλεκτρόνια Ti(III), χαρακτηρίζονται από πιο φαρδιά σήματα EPR, εξαιτίας του απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους, και της χαμηλής συμμετρίας που έχει η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η περιοχή για g < 1.93 αποδίδεται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται στην επιφάνεια του TiO₂ [284] Τα φάσματα EPR στη περίπτωση των σωματιδίων M⁰-TiO₂, φαίνεται ότι το σήμα των οπών [Ti(IV)-O[•]-Ti(IV)-OH] για g = [2.018, 2.014, 2.003], το οποίο αυξάνεται λόγω της ιδιότητας που έχουν τα ευγενή μέταλλα να

παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα οι οπές να οδηγούνται στην επιφάνεια του νανοφωτοκαταλύτη. Επιπλέον η αύξηση στο ποσοστό φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου οδηγεί σε μείωση του πλήθους των επιφανειακών και του πλέγματος ηλεκτρονίων, υποδεικνύοντας τη παγίδευση αυτών από τη μεταλλική επιφάνεια [282]. Ειδικότερα στη περίπτωση του Pd, η ύπαρξη ενός νέου ρομβικού σήματος με συνιστώσες [gz, gy, gx]= [2.10,2.07,2.07], υποδεικνύει την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και TiO₂ και αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως φαινόμενο SMSI (Strong Metal Support Interaction) [287]. Αυτό συμβάλλει στη μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από το ημιαγώγιμο σωματίδιο στην επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα αυτό να ανάγεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα παραμαγνητικά είδη να ανάγονται και τα σήματα που αντιστοιχούν στις φωτοεπαγόμενες οπές και ηλεκτρόνια να μειώνονται. Χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι στη περίπτωση φόρτωσης Pd 5% δεν ανιχνεύεται σήμα EPR, δείχνοντας ότι όλα τα παραμαγνητικά EPR ενεργά κέντρα έχουν αναχθεί.

Στη περίπτωση των φασμάτων του *Σχήμα 12.13(II)*, φαίνεται ότι η προσθήκη 100 μl ισοπροπανόλης ως αποσβέστη οπών οδήγησε σε όλες τις περιπτώσεις στην ενίσχυση της έντασης του σήματος των φωτοεπαγόμενων Ti(III) ηλεκτρονίων. Με την αύξηση του ποσοστού φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου, φαίνεται ότι ο πληθυσμός των επιφανειακών ηλεκτρονίων μειώνεται, δείχνοντας την αποτελεσματική μεταφορά φορτίου από την επιφάνεια του ημιαγωγού TiO₂ σε αυτή του μετάλλου. κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις το σήμα των οπών [Ti(IV)-O[•]-Ti(IV)-OH] μπορεί να αναλυθεί εκτενέστερα. Οι εντάσεις των σημάτων EPR, μπορούν να αποτελέσουν ένδειξη των φωτοεπαγόμενων πληθυσμών e⁻/h⁺ [284], οι τιμές των οποίων καταγράφονται στον *Πίνακα 12.3*.





Σχήμα 12.13: (I) Φάσματα EPR (φως-σκοτάδι) (II) κάνοντας χρήση 100 μl ισοπροπανόλης ως αποσβέστη οπών για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες (A) Pt-TiO₂ (one Nozzle) (B) Pt-TiO₂ (Double Nozzle) (Γ) Pd-TiO₂ (Δ) Au-TiO₂ (E) Ag-TiO₂

Πίνακας 12.3: Πληθυσμός φωτοδημιουργούμενων οπών h⁺ (I_{Ti⁴⁺-o⁻-Ti⁴⁺-OH⁻} (g=2.025)), επιφανειακών ηλεκτρονίων e⁻ (I_{Ti³⁺ επιφανειακά} (g=1.972)) και ηλεκτρονίων πλέγματος (I_{Ti³⁺ lattice} (g=1.989)), των υβριδικών φωτοκαταλυτών Pt-TiO₂ (One Nozzle), Pt-TiO₂ (Double Nozzle), Pd-TiO₂, Au-TiO₂, Ag-TiO₂.

<i>ΔΕΙΓΜΑ</i>	I _{Ti⁴⁺-o⁻-Ti⁴⁺-OH⁻} (h ⁺) (g=2.025) (x10 ⁻⁴)	I _{Ti³⁺ πλέγματος} (e ⁻) (g=1.989) (x10 ⁻⁴)	I _{Ti³⁺ επιφανειακά} (e ⁻) (g=1.972) (x10 ⁻⁴)
Degussa	15	10	30
TiO ₂	45	23	35
0.1%Pt-TiO ₂ (ON)	36	19	33
0.25%Pt-TiO ₂ (ON)	30	15	45
0.5%Pt-TiO ₂ (ON)	17	20	28
5.0%Pt-TiO ₂ (ON)	5	7	2
0.1%Pt-TiO ₂ (DN)	39	28	62
0.25%Pt-TiO ₂ (DN)	23	20	74
0.5%Pt-TiO ₂ (DN)	21	17	65
5.0%Pt-TiO ₂ (DN)	10	15	32
0.1%Pd-TiO ₂	6	2	16
0.25%Pd-TiO ₂	4	2	13
0.5%Pd-TiO ₂	5	2	11
5.0%Pd-TiO ₂	0	0	0
0.1%Au-TiO ₂	32	14	29
0.25%Au-TiO ₂	29	12	23
0.5%Au-TiO ₂	13	10	15
5.0%Au-TiO ₂	2	4	2
0.1%Ag-TiO ₂	28	16	4

0.25%Ag-TiO ₂	25	10	4
0.5%Ag-TiO ₂	13	12	2
5.0%Ag-TiO ₂	2	4	2

Παρατηρώντας τα φάσματα του Σχήματος 12.13 και τις τιμές του Πίνακα 12.3 μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής: (1) Η φόρτωση του ευγενούς μετάλλου στην επιφάνεια TiO₂, προκαλεί μείωση του πληθυσμού των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων (πλέγματος και επιφάνειας) ως αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στην επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου (2) Το TiO₂, που παρασκευάστηκε μέσω FSP, φέρει μεγαλύτερη ένταση τόσο των σημάτων που αντιστοιχούν στις σπές όσο και αυτών που αντιστοιχούν στα ηλεκτρόνια (βλέπε Πίνακα 12.3) (3) το μεγαλύτερο πληθυσμό οπών και ηλεκτρονίων φέρουν τα σωματίδια που έχουν ως εναποτιθέμενο μέταλλο την Pt, και ειδικότερα αυτών που έχουν παρασκευαστεί με 2 κεφαλές. Ακολουθεί ο Au και τέλος ο Ag. Στη περίπτωση του Pd, δεν μπορούν να διεξαχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα λόγω του φαινομένου SMSI, το οποίο συνεισφέρει στην αναγωγή των ενεργών φωτοεπαγόμενων EPR οξειδωτικών καταστάσεων Ti(III) σε μεταλλικά κέντρα μη ανιχνεύσιμα, λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον ημιαγωγό στην επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου.

12.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ από τη διάσπαση μίγματος H₂O/μεθανόλης

Οι κινητικές καμπύλες διάσπασης του μίγματος H₂O/μεθανόλης σε H₂ για όλους τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες παρουσιάζονται στο Σχήμα 12.15, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης σε mmol/h/g αερίου παρουσιάζονται στο Πίνακα 12.4. Η ανάλυση των παραγόμενων αερίων μέσω χρωματογραφίας GC-TCD, έδειξε σε όλες τις περιπτώσεις ότι μοναδικά προϊόντα της αντίδρασης σε όλους τους εξεταζόμενους ημιαγωγούς ήταν το H₂/CO₂/CH₄ σε αναλογία [H₂/CO₂/CH₄] = [30/10/1]±0.2 (βλέπε Παράγραφο 12.1.3). Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι τα δείγματα TiO₂, και Degussa –P25, καθώς επίσης και τυφλά πειράματα (απουσία καταλύτη, σκοτάδι), είχαν μηδενική παραγωγή αερίου, επιβεβαιώνοντας ότι η διάσπαση του νερού είναι καθαρά μια φωτοκαταλυτική διεργασία και όχι πχ φωτολυτική.

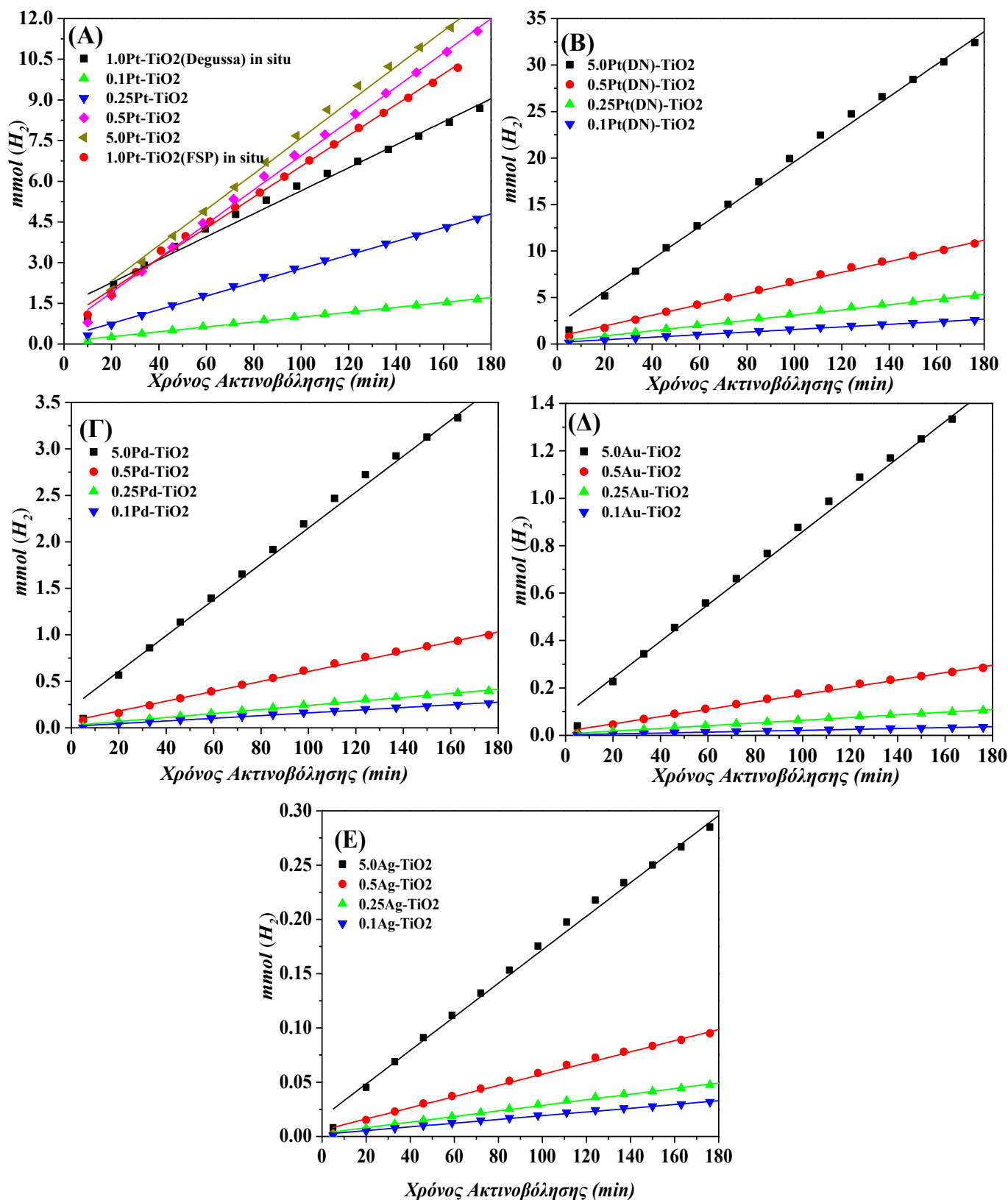
Σύμφωνα με τα παρακάτω διαγράμματα του Σχήματος 12.14 και των τιμών του ρυθμού παραγωγής H₂ του Πίνακα 12.4, τα κυριότερα σημεία συνοψίζονται ως εξής: (1) σε κάθε περίπτωση στη χρονική κλίμακα στην οποία καταγράφονται τα αποτελέσματα, οι καμπύλες παραγωγής H₂ έχουν μορφή γραμμική (2) ο ρυθμός διάσπασης του μίγματος H₂O/μεθανόλης, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου για όλους τους υβριδικούς καταλύτες. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της Παραγράφου 12.1.1, όπου υπήρχε μια μέγιστη τιμή ρυθμού παραγωγής (155,26 mmol/h/g), η οποία αντιστοιχούσε στο 1%

φόρτισης Pt in situ στην επιφάνεια της Degussa P-25. Σε μεγαλύτερες τιμές φορτίσεων ευγενούς μετάλλου σημειώνονταν πτώση της απόδοσης, λόγω κάλυψης των ενεργών καταλυτικών θέσεων του ημιαγωγού από τα σωματίδια του Pt. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, βάση του μεγέθους των σωματιδίων, όπου φαίνεται ότι το αύξηση του ποσοστού φόρτισης του ευγενούς μετάλλου μειώνει το μέγεθος και αυξάνει την ειδική επιφάνεια του TiO₂, σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRD (βλέπε *Παράγραφο 12.2.1*). Η θετική επίδραση των μικρότερων σωματιδίων στην απόδοση της φωτοκατάλυσης έχει αναλυθεί λεπτομερώς στη *Παράγραφο 4.2.5*. Συγκεκριμένα, η μείωση του μεγέθους συνεισφέρει μεταξύ των άλλων στη μείωση του χρόνου, που απαιτείται ώστε οι φορείς φορτίου να έρθουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού από τη κυρίως μάζα αυξάνοντας την ταχύτητα της αντίδρασης διάσπασης του υποστρώματος (3) η σειρά των υψηλότερων τιμών (στη περίπτωση της φόρτισης 5%) του καταλυτικού ρυθμού για τα διάφορα δείγματα διαμορφώνεται ως εξής:

$$\Gamma_{\text{PtDN}} \gg \Gamma_{\text{PtON}} \gg \Gamma_{\text{Pd}} > \Gamma_{\text{Au}} \gg \Gamma_{\text{Ag}}$$

με τιμές **463, 180, 52, 20, 4 mmol/h/g** αντιστοίχως.

Η σειρά αυτή δείχνει ότι το είδος του μετάλλου που θα εναποθεθεί στο φωτοκαταλύτη παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του συστήματος. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί βάση της θεωρίας επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, όπως αναλύεται στη *Παράγραφο 4.2.4*. Ειδικότερα κατά την επαφή ενός μετάλλου με έναν ημιαγωγό λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, με κατεύθυνση που εξαρτάται από τις τιμές των αρχικών έργων εξόδου των δύο στερεών, μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία και τελικά τα δύο σώματα να αποκτήσουν ενιαίο δυναμικό (επίπεδο Fermi) [288]. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt-TiO₂ το έργο εξόδου του λευκόχρυσου είναι υψηλότερο από εκείνο της TiO₂, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας να περνούν στο μέταλλο, μειώνοντας το ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής [270]. Συγκεκριμένα, οι τιμές των έργων εξόδων διαμορφώνονται ως εξής: $\Phi_{\text{Pt}}=5.65 \text{ eV} > \Phi_{\text{Pd}}=5.55 \text{ eV} > \Phi_{\text{Au}}=5.10 \text{ eV} > \Phi_{\text{Ag}}=4.30 \text{ eV} > \Phi_{\text{TiO}_2}=4.20 \text{ eV}$ [289]. *Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του έργου εξόδου, τόσο μεγαλύτερη και η επίδραση του φράγματος Schottky, με συνέπεια τη μείωση της πιθανότητας της επανασύνδεσης οπής- ηλεκτρονίου.*



Σχήμα 12.14: Καμπύλες παραγωγής H_2 συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες (A) Pt-TiO₂ (one Nozzle) (B) Pt-TiO₂ (Double Nozzle) (Γ) Pd-TiO₂ (Δ) Au-TiO₂ (E) Ag-TiO₂. Συνθήκες: 100 ppm καταλύτη, 25° C, pH=6.2-6.5, H₂O/Μεθανόλη= [1.1/1.0] v/v.

Πίνακας 12.4: Ρυθμός παραγωγής H₂ (mmol/h/g) των υβριδικών φωτοκαταλυτών Pt-TiO₂ (One Nozzle), Pt-TiO₂ (Double Nozzle), Pd-TiO₂, Au-TiO₂, Ag-TiO₂

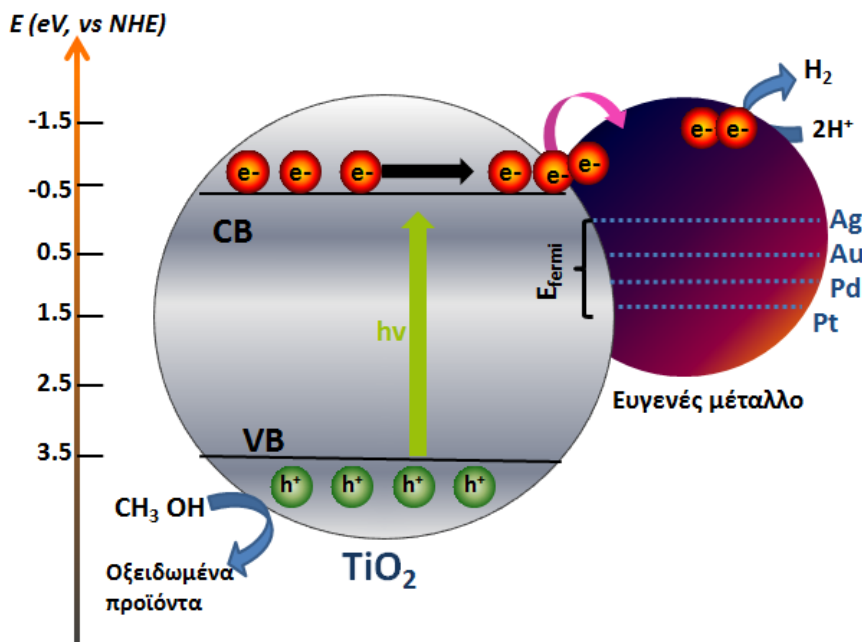
<i>Δείγμα</i>	<i>Ρυθμός (mmol/h/g)</i>
Degussa (1% Pt in situ)	155,26
<i>FSP</i>	
<i>TiO₂</i>	
TiO ₂ (1% Pt in situ)	160,36
<i>Pt-TiO₂</i>	
0.1%Pt-TiO ₂ (ON)	22,54
0.25%Pt-TiO ₂ (ON)	64,00
0.5%Pt-TiO ₂ (ON)	164,00
5.0%Pt-TiO ₂ (ON)	180,36
0.1%Pt-TiO ₂ (DN)	39,27
0.25%Pt-TiO ₂ (DN)	76,36
0.5%Pt-TiO ₂ (DN)	157,81
5.0%Pt-TiO ₂ (DN)	463,27
<i>Pd-TiO₂</i>	
0.1%Pd-TiO ₂	4,00
0.25%Pd-TiO ₂	5,81
0.5%Pd-TiO ₂	14,54
5.0%Pd-TiO ₂	52,36
<i>Au-TiO₂</i>	
0.1% Au-TiO ₂	0,73
0.25% Au-TiO ₂	1,67
0.5% Au-TiO ₂	4,00
5.0% Au-TiO ₂	20,36
<i>Ag-TiO₂</i>	
0.1% Ag-TiO ₂	0,44
0.25% Ag-TiO ₂	0,73
0.5% Ag-TiO ₂	1,42
5.0% Ag-TiO ₂	4,01

12.4 Προτεινόμενος μηχανισμός

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, προτείνεται ένας πιθανός καταλυτικός μηχανισμός, ο οποίος απεικονίζεται στο *Σχήμα 12.15*.

Σε κάθε περίπτωση η φωτοδιέγερση των ηλεκτρονίων του TiO₂ συμβαίνει ως αποτέλεσμα $h\nu > E_{gTiO_2}$ (3.2 eV), από τη στοιβάδα σθένους (*VB*) στη στοιβάδα αγωγιμότητας (*CB*). Η ενέργεια Fermi είναι καθοριστικής σημασίας, διότι τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια της στοιβάδας αγωγιμότητας, πρέπει να υπερνικήσουν αυτή τη δύναμη ώστε να φτάσουν στη μεταλλική επιφάνεια και στη συνέχεια να προκαλέσουν αναγωγή των H⁺ προς παραγωγή H₂. Οι τιμές αυτών είναι αντιστρόφως ανάλογες των έργων εξόδων και ακολουθούν τη σειρά $E_{Fermi_{Ag}} > E_{Fermi_{Au}}$

$>E_{\text{FermiPd}} > E_{\text{FermiPt}}$ [290]. Τέλος η μεθανόλη χρησιμοποιώντας τις οπές της στοιβάδας σθένους οξειδώνεται σε μυρμηκικό οξύ, φορμαλδεύδη, και CO_2



Σχήμα 12.15: Απεικόνιση μηχανισμού διάσπασης του μίγματος H_2O /μεθανόλης από τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες (A) Pt- TiO_2 (one Nozzle) (B) Pt- TiO_2 (Double Nozzle) (Γ) Pd- TiO_2 (Δ) Au- TiO_2 (E) Ag- TiO_2 .

12.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, στη διάσπαση μίγματος H_2O /Μεθανόλης, νανοκαταλυτών M-TiO_2 , τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της Τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP). Τα συμπεράσματα που προκύπτουν, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- ✓ Τα δεδομένα XRD, έδειξαν ότι η αύξηση της φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου συμβάλλει στη δημιουργία μικρότερων νανοσωματιδίων TiO_2
- ✓ Κάνοντας χρήση των διαγραμμάτων Kubelka- Munk για τον υπολογισμό των τιμών E_g , φαίνεται ότι αυτές κυμαίνονται μεταξύ 3,16 και 2,80 eV, ενώ η εναπόθεση του μετάλλου επηρεάζει αμελητέα τη τιμή του E_g (περίπου κατά 0,20 eV)
- ✓ Η φασματοσκοπία FT/IR έδειξε ότι οι χαρακτηριστικές δονήσεις δεσμών του $\text{M}^0\text{-TiO}_2$ βρίσκονται ελαφρώς μετατοπισμένες ($2\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) σε μεγαλύτερες τιμές κυματαρίθμων σε σχέση με το καθαρό TiO_2 , λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας του μητρικού υλικού και του εναποτιθέμενου ευγενούς μετάλλου

✓ Μέσω φασματοσκοπίας EPR, αποδείχθηκε ότι το μεγαλύτερο πληθυσμό οπών και ηλεκτρονίων (ειδικά επιφανειακών ηλεκτρονίων) φέρουν τα σωματίδια που έχουν ως εναποτιθέμενο μέταλλο την Pt, και ειδικότερα αυτών που έχουν παρασκευαστεί με 2 κεφαλές.

✓ Στα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης μίγματος H₂O/Μεθανόλης, σε όλες τις περιπτώσεις των ευγενών μετάλλων η μεγαλύτερη απόδοση σημειώθηκε σε ποσοστό φόρτισης 5% στην επιφάνεια του TiO₂. Η σειρά του ρυθμού παραγωγής H₂ για τα διάφορα δείγματα διαμορφώνεται ως εξής:

$$\Gamma_{\text{PtDN}} > \Gamma_{\text{PtON}} > \Gamma_{\text{Pd}} > \Gamma_{\text{Au}} > \Gamma_{\text{Ag}}$$

με τιμές 463,27, 180,36, 52,36, 20,36, 4,01 mmol/h/g, αντιστοίχως (στις περιπτώσεις φόρτισης 5% w/w).

✓ Ο μηχανισμός παραγωγής H₂ είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τη τιμή της Ενέργειας Fermi που πρέπει να ξεπεράσουν τα ηλεκτρόνια ώστε να φτάσουν στην επιφάνεια του μετάλλου. Η χαμηλότερη τιμή βρίσκεται στη περίπτωση του Pt ($E_{\text{Fermi}}=1.5$ eV NHE), ενώ η υψηλότερη στον Ag ($E_{\text{Fermi}}=4.3$ eV NHE) [290].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/TiO₂-N/CdS & Pt/TiO₂-
N-F/CdS, ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ H₂O

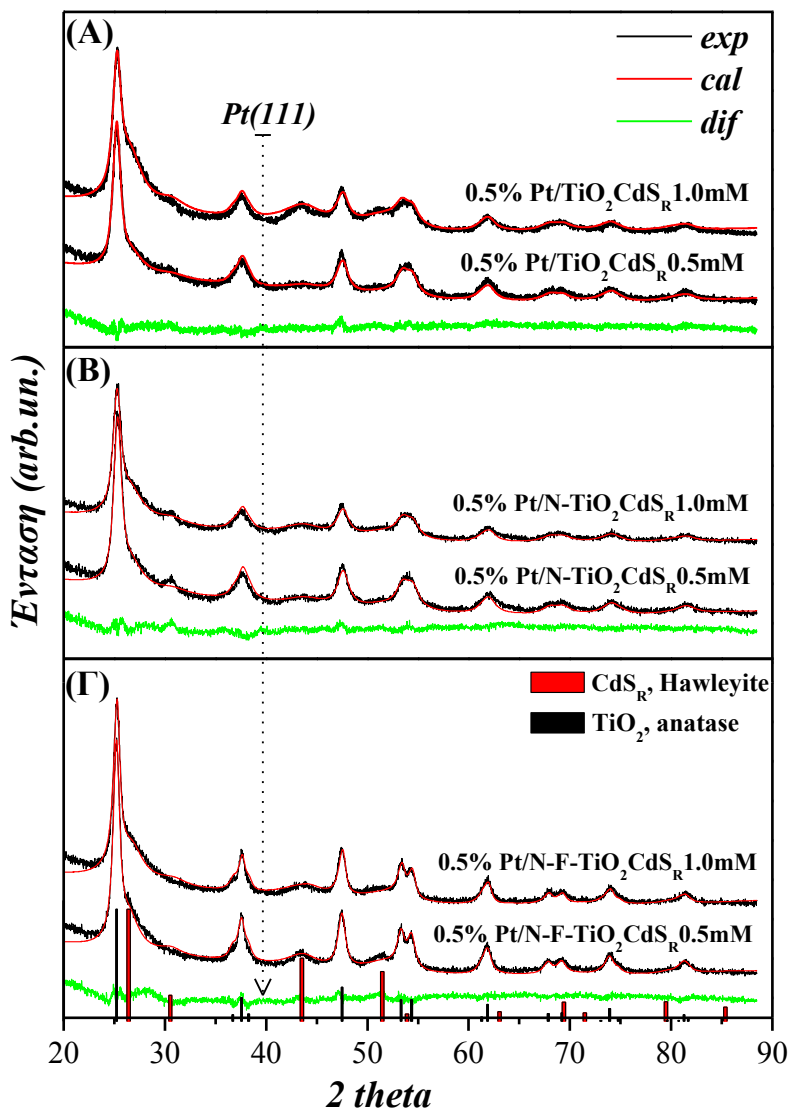
13. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/TiO₂-N/CdS & Pt/TiO₂-N-F/CdS, ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ H₂O

Στο παρόν κεφάλαιο, μελετάται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοκαταλυτών CdS/Pt-N-TiO₂ και CdS/Pt-N,F-TiO₂, στη διάσπαση H₂O σε H₂ και O₂, απουσία αποσβέστων ηλεκτρονίων και οπών. Συγκεκριμένα, μέσω του φωτοκαταλύτη 0.5CdS/Pt-N-TiO₂ παρήχθησαν 639 μmol/g/h H₂ και 319 μmol/g/h O₂. Είναι γεγονός ότι η ενίσχυση του TiO₂ με άτομα N, είχε θετική επίδραση στη κινητική διάσπασης του H₂O, ενώ στη περίπτωση των ενισχυμένων καταλυτών με άτομα F καταστέλλεται η φωτοκαταλυτική δραση. Μέσω φασματοσκοπίας EPR, από όπου και έγινε ποσοτική εκτίμηση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, αποδείχθηκε ότι στη περίπτωση του CdS/Pt-N-TiO₂, οι νέες ενεργειακές στάθμες που δημιουργούνται, λόγω της ενίσχυσης του ημιαγωγού με το N, διευκολύνει την ροή ηλεκτρονίων από τη Pt, στη ζώνη αγωγιμότητας του CdS. Η δημιουργία των κατιόντων Cd²⁺ εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης των CdS, μελετήθηκε μέσω Ανοδικής Αναδιαλυτικής βολταμετρίας (ASV). Τα συγκεκριμένα δεδομένα έδειξαν ότι η φωτοδιάβρωση του CdS, καταστέλλεται σημαντικά όταν το TiO₂ ενισχύεται με N. Έτσι η ευεργετική δράση του N είναι διπλή: [i] αξιοποίηση του ορατού μέρους της ακτινοβολίας, [ii] αναστολή της φωτοδιάβρωσης. Στο τέλος του κεφαλαίου προτείνεται ένας μηχανισμός ο οποίος στηρίζεται στη δημιουργία Z- σχήματος των ετεροδομών CdS/Pt-N-TiO₂ και CdS/Pt-N-F-TiO₂, λαμβάνοντας υπόψη τη δυναμική των φωτοεπαγόμενων h⁺ και e⁻, καθώς επίσης και την επιφανειακή χημεία των {CdS} / {Pt-N/F-TiO₂}.

13.1 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

13.1.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Στα Σχήματα 13.1(A) (B) (Γ), παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων X για τα υλικά CdS_R/Pt-TiO₂, CdS_R/Pt-N-TiO₂ και CdS_R/Pt-N,F-TiO₂. Στον Πίνακα 13.1, παρουσιάζονται δεδομένα ανάλυσης Rietveld [291], μεταξύ των οποίων περιέχεται η κρυσταλλική φάση, οι χαρακτηριστικοί παράμετροι, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας (a, b, c) και η μέση διάμετρος των σωματιδίων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι χαρακτηριστικές τιμές των παραμέτρων της μοναδιαίας κυψελίδας έχουν μια μικρή διαφορά με τις θεωρητικές τιμές του καθαρού TiO₂ (ανατάση) και του CdS που βρίσκεται στη φάση του Hawleyite. Αυτές οι μικρές διαφορές οφείλονται στην ενίσχυση των ημιαγωγών με κατιόντα και έρχονται σε συμφωνία με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές [291-293].



Σχήμα 13.1: Περιθλασιγράμματα Ακτινών Χ (XRD) για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες (A) Pt/ TiO₂CdS_R, (B) Pt/N-TiO₂CdS_R και (Γ) Pt/N-F-TiO₂CdS_R. Η φάση του CdS_R Hallowsite και της ανατάσης είναι σημειωμένα με οριζόντιες στήλες στο κάτω μέρος του σχήματος. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν την ανάκλαση της Pt (1 1 1).

Πίνακας 13.1 : Χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής φάσης των ημιαγωγών CdS/Pt-TiO₂, CdS/ Pt-N-TiO₂ και CdS/Pt-N,F-TiO₂ πραγματοποιώντας ανάλυση Rietveld

Κωδική ονομασία	Κρυσταλλική ή φάση	Χαρακτηριστική ομάδα	%	a	b	c	d(nm)	Όγκος κελιού (Å ³)
TiO₂ CSD9854	anatase	Tetragonal I41	-	3.797	3.797	9.579	-	138.1
CdS CSD31075	Hawleyite sphlerite	F-43m	-	5.820	5.820	5.820	-	197.1
Pt CSD41525	Platinum	Fm-3m	-	3.970	3.970	3.970	-	62.6
0.5%Pt-TiO₂	Anatase	Tetragonal I41	89.9	3.786	3.786	9.474	9.7	143.93
	Brookite-	Orthrombic Pcba	8.9	9.135		5.472	6.2	274.90
	Pt	CubicFm-3m	0.2	3.999	3.999	3.999	n.d.	63.9
0.5%Pt-TiO₂CdS_R0.5m M	Anatase	Tetragonal I41	88.3	3.856	3.856	9.658	7.9	143.6
	CdS Hawleyite	Cubic: F-43m	11.5	5.910	5.910	5.910	2.3	206.4
	Pt	CubicFm-3m	0.2	3.999	3.999	3.999	n.d.	63.89
0.5%Pt-TiO₂CdS_R1.0m M	Anatase	Tetragonal I41	67.7	3.850	3.850	9.656	7.8	143.2
	CdS Hawleyite	Cubic: F-43m	32.1	5.924	5.924	5.924	2.4	207.9
	Pt	CubicFm-3m	0.2	4.002	4.002	4.002	n.d.	64.09
0.5%Pt-N-TiO₂	Anatase	Tetragonal I41	90.3	3.853	3.853	9.646	10.4	143.9
	Brookite-	Orthrombic Pcba	9.5	9.476	5.523	5.213	7.1	275.4
	Pt	Cubic: Fm-3m	0.2	3.995	3.995	3.995	n.d.	64.34
0.5%Pt-N-TiO₂ CdS_R0.5mM	Anatase	Tetragonal I41	86.1	3.850	3.850	9.648	7.9	143.0
	CdS Hawleyite	Cubic: F-43m	13.7	5.894	5.894	5.894	2.3	204.8
	Pt	Cubic: Fm-3m	0.2	3.995	3.995	3.995	n.d.	64.34
0.5%Pt-N-TiO₂ CdS_R0.1.0 mM	Anatase	Tetragonal I41	81.1	3.853	3.853	9.657	8.2	143.3
	CdS Hawleyite	Cubic: F-43m	18.7	5.935	5.935	5.935	2.3	209.1
	Pt	Cubic: Fm-3m	0.2	3.955	3.955	3.955	n.d.	63.99
0.5%Pt-N,F-TiO₂	Anatase	Tetragonal I41	99.9	3.848	3.848	9.641	8.8	142.81
	Pt	Cubic: Fm-3m	0.1	4.006	4.006	4.006		64.27
0.5%Pt-N-F-TiO₂ CdS_R0.5mM	Anatase	Tetragonal I41	86.8	3.856	3.856	9.673	10.3	143.8
	CdS Hawleyite	Cubic: F-43m	13.0	5.933	5.933	5.933	30	208.9
	Pt	Cubic: Fm-3m	0.2	3.986	3.986	3.986	n.d.	63.67
0.5%Pt-N-F-TiO₂ CdS_R0.1.0 mM	Anatase	Tetragonal I41	75.4	3.856	3.856	9.667	10.8	143.74
	CdS Hawleyite	Cubic: F-43m	24.4	5.900	5.900	5.900	2.3	205.36
	Pt	Cubic: Fm-3m	0.2	3.998	3.998	3.998	n.d.	63.92

Παρατηρώντας το Σχήμα 13.1 και Πίνακα 13.1, μπορούν να ειπωθούν τα εξής:

[i] **Φάσεις των ημιαγωγών:** Η φωτοκαταλυτική ενεργά φάση του TiO_2 που είναι η ανατάση (CSD9854) αποκτήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις των ημιαγωγών. Επιπλέον, η πιο δραστική κρυσταλλική φάση του CdS που είναι η Hawleyite sphalerite [292], από την λιγότερο αποδοτική φάση του greenockite [292], είναι επίσης χαρακτηριστική για όλους τους συντιθεμένους φωτοκαταλύτες.

[ii] **Στοιχειομετρία:** Μικρές ποσότητες Pt πχ <0.5%, περιείχαν όλοι οι ημιαγωγοί. Επιπλέον το ποσοστό του σχηματιζόμενου CdS Hawleyite sphalerite, βρίσκεται σε ισορροπία σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων Cd^{+2} και S^{-2} , δείχνοντας ότι αυτά τα δυο στοιχεία βρίσκονται ενσωματωμένα στους φωτοκαταλύτες σε στοιχειομετρική αναλογία

[iii] **Μέγεθος σωματιδίων:** Η φάση της ανατάσης σε όλες τις περιπτώσεις κυμαίνονταν μεταξύ 7-10 nm, ενώ η κυβική φάση του CdS Hawleyite sphalerite είχαν μέγεθος μεταξύ d~2.0-2.3 nm. Όπως θα αποδειχθεί στις επόμενες παραγράφους, τα μικρού μεγέθους της κυβικής φάσης σωματίδια, σε συνδυασμό με την φωτοκαταλυτικά ενεργή φάση της ανατάσης του TiO_2 είναι το σημείο κλειδί των υψηλών ρυθμών παραγωγής H_2 .

13.1.2 Φασματοφωτομετρία Ορατού -υπεριώδους στερεού (DRS UV/Vis)

Στο Σχήμα 13.2 (A) παρουσιάζονται τα φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV/Vis), για τους συντιθέμενους νανοκαταλύτες, τα οποία ελήφθησαν σε στερεά κατάσταση (DRS). Οι ημιαγωγοί περιέχουν CdS, περιέχουν 2 χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα UV (330-345 nm) και στο ορατό (470-498 nm). Η τελευταία αποδίδεται σε d-d μεταπτώσεις που συμβαίνουν στον καταλύτη CdS [294,295], οι οποίες προδίδουν τη μεταφορά φορτίου από τη ζώνη αγωγιμότητας του (CB) TiO_2 στη ζώνη σθένους του (VB) CdS [296]. Επιπλέον παρατηρώντας, προσεκτικά τη περιοχή των 560 nm, φαίνεται ότι δημιουργείται μια διακριτή κορυφή η οποία οφείλεται στην ύπαρξη της Pt. Όπως έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες [282], η απορρόφηση των 560 nm δημιουργείται εξαιτίας της εσωτερικής μεταφοράς φορτίου μεταξύ $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$ [282,297].

Οι καταλύτες Pt- TiO_2 -N/CdS_R, και Pt- TiO_2 -N-F/CdS_R, έχουν ευρύτερη περιοχή απορρόφησης στο ορατό μέρος της ακτινοβολίας, εξαιτίας της ενίσχυσης του κρυσταλλικού τους πλέγματος με το ανιόν του N. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι ο καταλύτης Pt- TiO_2 -N-F/CdS_R, έχει μεγαλύτερη ένταση απορρόφησης στο ορατό από ότι ο Pt- TiO_2 -N/CdS_R, εξαιτίας των ανιόντων F⁻, τα οποία συμβάλλουν στη διεύδυση των N, βαθύτερα στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 , προκαλώντας επιπλέον κρυσταλλικές ατέλειες [298-300]. Τέλος τα δείγματα με υψηλότερη

συγκέντρωση CdS, παρουσιάζουν μια μετατόπιση του φάσματος προς το ορατό (από 544 nm σε 588 nm) [294,295].

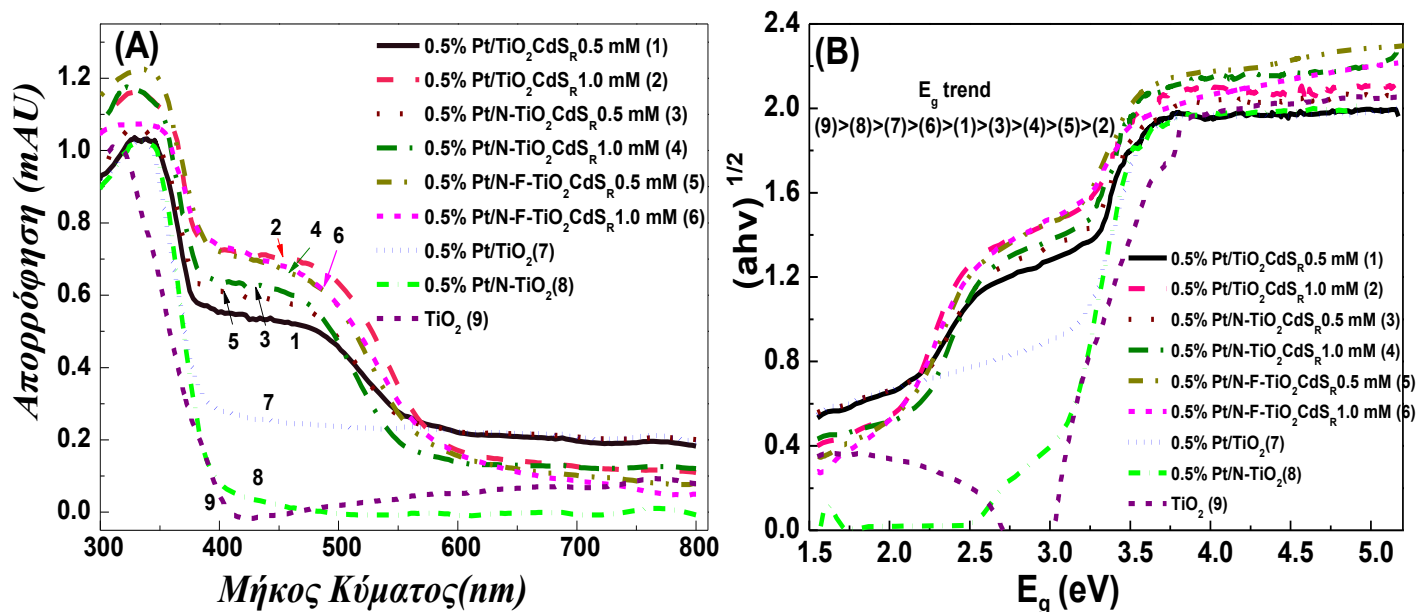
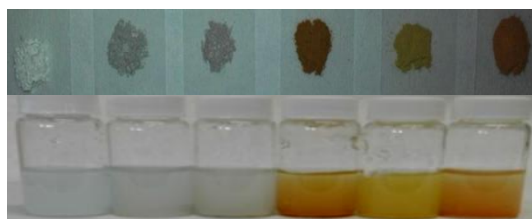
Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος E_g , υπολογίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων Kubelka-Munk [168], κάνοντας χρήση της **Εξίσωσης 8.3** (βλέπε *Παράγραφο 8.2.5*):

$$ah\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8.3)$$

και οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον *Πίνακα 13.3*.

Από τις τιμές αυτών μπορούν να διεξαχθούν τα εξής συμπεράσματα: **(Α)** τα δείγματα τα οποία συνδυάζουν τους ημιαγωγούς CdS και TiO₂, έχουν 2 τιμές ενεργειακού χάσματος οι οποίες είναι μεταξύ $E_{g1}=3.17-2.81$ eV (αποδίδονται στο TiO₂) και $E_{g2}=2.08-2.19$ eV (εξαιτίας του CdS), **(Β)** Το μικρότερο ενεργειακό χάσμα του Pt/TiO₂, όταν συνδυάζεται με το CdS είναι λόγω της αλληλεπίδρασης της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂ με τη ζώνη σθένους του CdS, διευκολύνοντας την μεταφορά των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου μεταξύ των υβριδικών υλικών **(Γ)** Τα μικρότερα ενεργειακά χάσματα των Pt-TiO₂/N-CdS_R και Pt-TiO₂/N-F-CdS_R είναι λόγω της ενίσχυσης του κρυσταλλικού πλέγματος TiO₂ με ανιόντα N και F. **(Δ)** Η μικρότερη τιμή του E_g στη περίπτωση των ενισχυμένων ημιαγωγών με N/F, αποδίδεται στη συνεισφορά του ατόμου Αζώτου, το οποίο διεισδύει βαθύτερα στο κρυσταλλικό πλέγμα, δημιουργώντας περισσότερες ατέλειες Οξυγόνου (Oxygen Vacancies (OVs)) **(Ε)** η τροποποίηση των υλικών με σωματίδια Pt δεν επηρεάζει το Ενεργειακό Χάσμα των ημιαγωγών.

(9) (8) (7) (5) (3) (1)



Σχήμα 13.2 : (A) Φάσματα DRS –UV-Vis & (B) Καμπύλες Kubelka –Munk για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες Pt/TiO₂CdS_R, Pt/N-TiO₂CdS_R, Pt/N-F-TiO₂CdS_R *Εσωτερική Εικόνα:* Τα συντιθέμενα δείγματα σε μορφή αιωρήματος και σκόνης.

13.1.3 Φασματοσκοπία EPR

Στα Σχήματα 13.3, 13.4 και 13.5, απεικονίζονται τα φάσματα EPR τα οποία ελήφθησαν υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής (A) ($\lambda > 190-1100\text{nm}$), (B) υπεριώδους ($\lambda < 340\text{nm}$) και (Γ) ορατής ($\lambda > 400\text{ nm}$) ακτινοβολίας. Όλες οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε σήματα τα οποία αντιπροσωπεύουν τη διαφορά φως-σκοταδιού, με συνέπεια να παρουσιάζονται μόνο φωτοενεργά κέντρα.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [197,284-286,299,300] ένα τυπικό φάσμα EPR TiO₂, υπό την επίδραση ακτινοβολίας (Σχήμα 13.3 (A)) αποτελείται από τα εξής:

[i] *φωτοεπαγόμενες οπές (h^+):* πρόκειται για δυο ειδών [285] (βλέπε Πίνακα 13.2) (A) «Εξωτερικές» [Ti(IV)-O-Ti(IV)-O[•]] οπές, περιέχοντας μια ρίζα O[•], απεντοπισμένη στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, οι οποίες αναγνωρίζονται μέσω της ρομβικής συνιστώσας $g=[2.025, 2.014, 2.003]$, (B) «Εξωτερικές» [Ti(IV)-O[•]-Ti(IV)-OH] οπές, οι οποίες περιέχουν τη ρίζα O[•], η οποία βρίσκεται στο πλέγμα του TiO₂ και χαρακτηρίζεται από ένα πιο αξονικό σήμα με $g= [2.018, 2.014, 2.003]$.

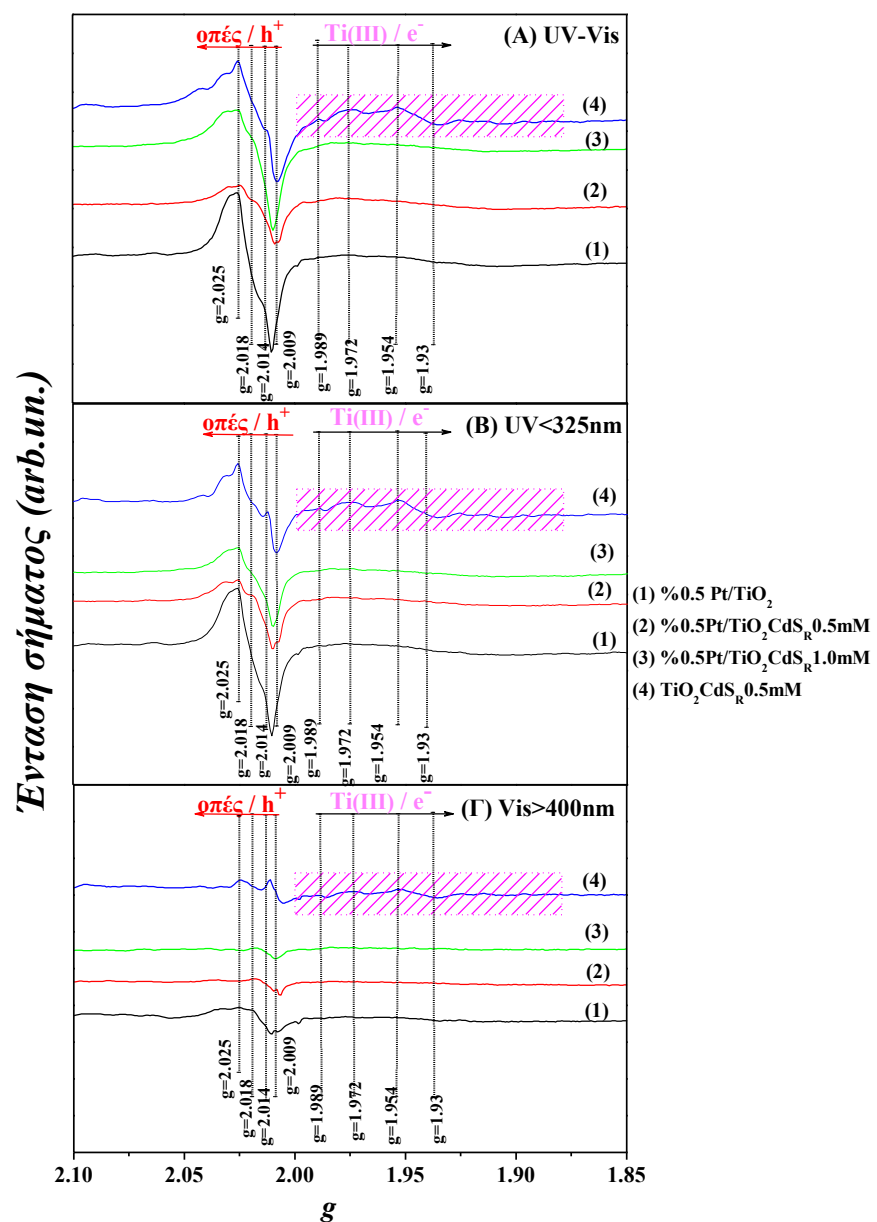
[ii] *φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια (e^-)*: αυτά αντιστοιχούν σε οξειδωτική κατάσταση του $Ti^{(III)}$ και βρίσκονται είτε στην επιφάνεια αυτού ή εσωτερικά στο πλέγμα (Πίνακας 13.2). Συγκεκριμένα το σήμα EPR των ηλεκτρονίων πλέγματος χαρακτηρίζονται από Ti^{III} παραμαγνητικά κέντρα, με $g=1.989$, τα οποία δημιουργούνται εξαιτίας της ομοιογένειας του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος που υπάρχει στο πλέγμα του TiO_2 [197,284-286,299,300]. Από την άλλη μεριά τα επιφανειακά ηλεκτρόνια $Ti^{(III)}$, έχουν χαρακτηριστικά διαπλατυσμένα σήματα EPR, τα οποία οφείλονται σε απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους στις χαμηλής συμμετρίας επιφάνεια του νανοσωματιδίου TiO_2 [284].

13.1.4 Φωτοδυναμική των h^+/e^- του ημιαγωγού $CdS_R/Pt-TiO_2$

Ακτινοβολία Υπεριώδους-Ορατού (UV/Vis): Σε περίπτωση που ο ημιαγωγός υποστεί την επίδραση UV/Vis ακτινοβολίας, δημιουργείται ένα σήμα EPR το οποίο οφείλεται σε φωτοενεργά κέντρα $[Ti(IV)-O\cdot-Ti(IV)-OH]$, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις εσωτερικές οπές και χαρακτηρίζονται από μια τιμή $g=2.018$, η οποία ανιχνεύεται τόσο στη περίπτωση του δείγματος $CdS_{R0.5}/Pt-TiO_2$ όσο και σε αυτή του $Pt-CdS_{R1.0}/TiO_2$. Αντιθέτως, η ανίχνευση αυτού του σήματος δεν επιτεύχθηκε στη περίπτωση του δείγματος αναφοράς $Pt-TiO_2$, όπου διακρίνονται μόνο ενεργά φωτοκαταλυτικά κέντρα $[Ti(IV)-O-Ti(IV)-O\cdot]$ που αντιστοιχούν σε εξωτερικές οπές. Συνεπώς, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ο ημιαγωγός CdS λόγω της μικρότερης οξειδωτικής ικανότητας, παγιδεύει τις εξωτερικές οπές $[Ti(IV)-O-Ti(IV)-O\cdot]$, συμβάλλοντας στη δημιουργία σημάτων από όπου οι εσωτερικές οπές απουσιάζουν [292]. Επιπλέον, τόσο στη περίπτωση του δείγματος $CdS_{R0.5}/Pt-TiO_2$, όσο και σε αυτή του $Pt-CdS_{R1.0}/TiO_2$, τα σήματα Ti^{III} των επιφανειακών ηλεκτρονίων, έχουν πολύ μικρή ένταση, η οποία οφείλεται στην ικανότητα της Pt να παγιδεύει τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια της [292] (Βλέπε Παράγραφο 5.4.4).

UV ακτινοβολία σε $\lambda < 325nm$ ή ορατή για $\lambda > 400nm$: Παρατηρώντας τα φάσματα EPR που καταγράφηκαν υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας ($\lambda < 325nm$) (Σχήμα 13.3 (B)) σε σύγκριση με αυτά που υπέστησαν ακτινοβολία υπεριώδους –ορατού (Σχήμα 13.3(A)), διακρίνονται ξεκάθαρα τα φωτοεπαγόμενα καταλυτικά κέντρα. Συγκεκριμένα οι εντάσεις των σημάτων για UV $< 340nm$ αποτελούν το ~85% των σημάτων των φασμάτων της υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας ότι οι υβριδικοί φωτοκαταλύτες –χωρίς να σημαίνει κατά αποκλειστικότητα– ενεργοποιούνται μέσω UV φωτονίων. Συγκρίνοντας τα φάσματα EPR στη περίπτωση που εκπέμπεται ορατή ακτινοβολία, $\lambda > 400nm$, (Σχήμα 13.3 (Γ)), φαίνεται ότι αντιπροσωπεύουν περίπου το ~15% της έντασης του σήματος, σε σύγκριση με αυτών των UV (βλέπε Σχήμα 13.3 (B) σε σύγκριση με το Σχήμα 13.3 (Γ)).

Για τη κατανόηση της συνεισφοράς του CdS, μελετήθηκε η φωτοδυναμική των ζευγών h^+e^- μέσω φασματοσκοπίας EPR για το δείγμα CdS_R/TiO_2 . Τα δεδομένα EPR (βλέπε φάσμα 4 του Σχήματος 13.3(B)) δείχνουν ότι ενισχύονται τα σήματα Ti^{III} των επιφανειακών ηλεκτρονίων (τιμές $g = [1.972, 1.954, 1.930]$). Επιπλέον, η ακτινοβολία του δείγματος σε ορατή ακτινοβολία, δείχνει ότι ($\lambda > 400nm$, σήμα 4 Σχήμα 13.3(Γ)) συνεισφέρει το 20% του σήματος $Ti^{(III)}/e^-$ σε σύγκριση με αυτό της υπεριώδους ακτινοβολίας ($\lambda < 340nm$). Αυτό δείχνει ότι στο δείγμα CdS_R/TiO_2 , η ροή των ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα αγωγιμότητας του TiO_2 σε αυτή του CdS_R είναι –μερικώς-εφικτή κάτω από την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα φάσματα DRS-UV-Vis, όπου φαίνεται ότι ο ημιαγωγός CdS_R μπορεί να απορροφήσει φωτόνια τόσο στο υπεριώδες μέρος του φάσματος, όσο και σε αυτό του ορατού.



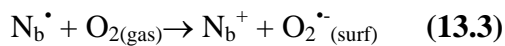
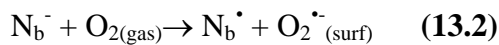
Σχήμα 13.3: Φάσματα EPR (φως-σκοτάδι) για τα δείγματα Pt/TiO_2CdS_R . Όλα τα σήματα έχουν καταγραφεί για ακτινοβολία (A) υπεριώδους-ορατού (B) υπεριώδους $\lambda < 325nm$ (Γ) ορατού $\lambda > 400nm$.

Φωτοδυναμική ζευγών h^+/e^- στους φωτοκαταλύτες $CdS_R/Pt-N-TiO_2$: Στο Σχήμα 13.4 παρουσιάζονται τα φάσματα EPR για την περίπτωση των δειγμάτων που είναι ενισχυμένα με ανιόντα N. Σε κάθε περίπτωση, εμφανίζεται η ίδια συνιστώσα g για τις φωτοπαραγόμενες οπές (2.025, 2.018, 2.014) και τα φωτοπαραγόμενα Ti^{III} - ηλεκτρόνια. Παρατηρώντας τα Σχήματα 13.3 και 13.4, μπορεί κανείς να διακρίνει δυο κύριες διαφορές μεταξύ των φασμάτων του $\{Pt-N-TiO_2\}$ και του $\{Pt-TiO_2\}$:

[i] στο δείγμα $Pt-N-TiO_2$, εμφανίζονται ισχυρότερα σήματα $Ti(III)/e^-$ σε σύγκριση με αυτό του $Pt-TiO_2$. Όπως έχει αποδειχθεί σε πρόσφατες ερευνητικές εργασίες [197,299,300] η υψηλότερη ένταση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων οφείλεται σε δημιουργία πρόσθετων ηλεκτρονίων που παράγονται από τα κέντρα N_b σύμφωνα με τον μηχανισμό [197,301]:

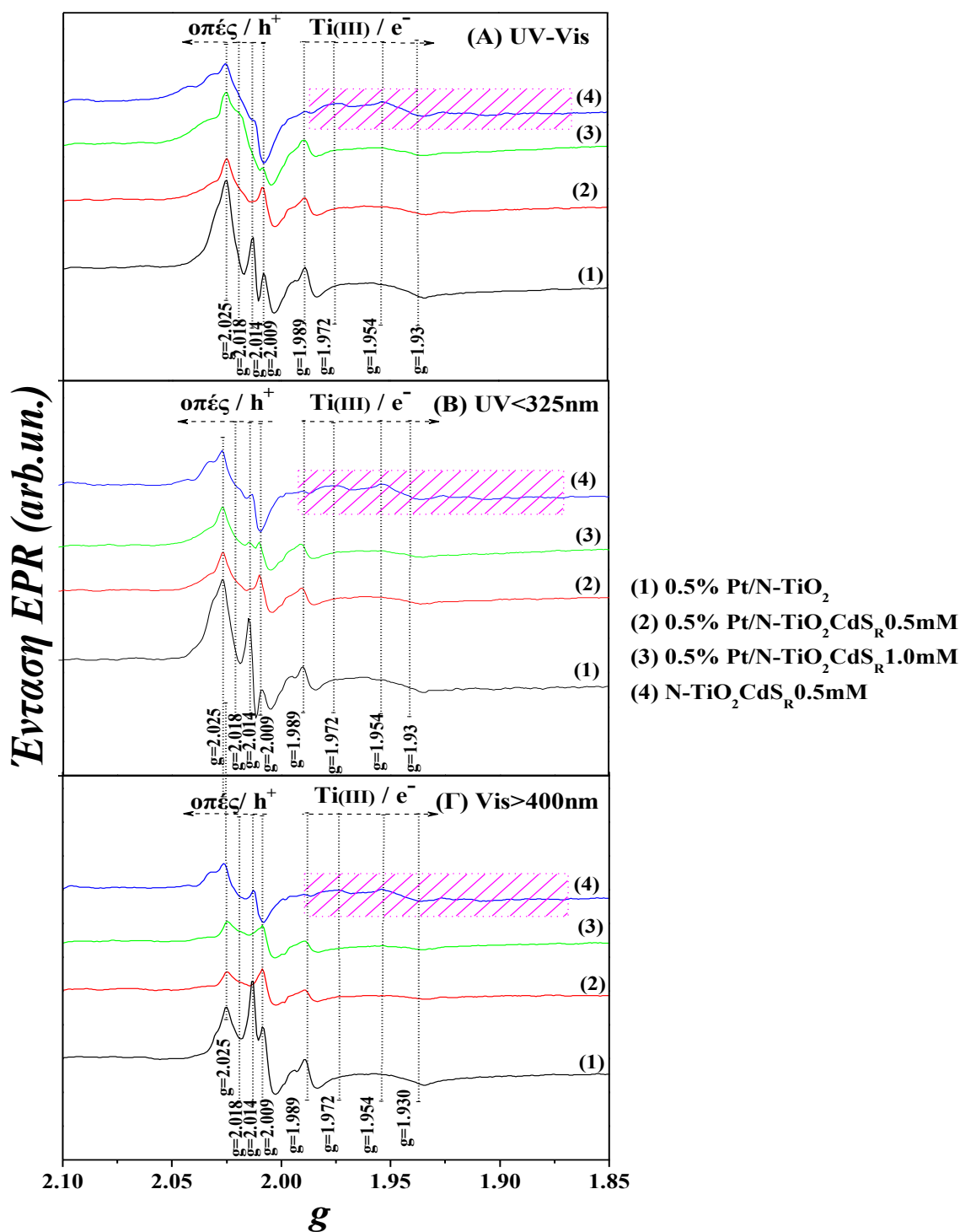


[ii] στη περίπτωση των δειγμάτων $CdS_{R0.5}/Pt-N-TiO_2$, $CdS_{R1.0}/Pt-N-TiO_2$ και $Pt-N-TiO_2$ εμφανίζεται ένα νέο ισχυρό σήμα με συνιστώσα $g=2.009$ η οποία οφείλεται στη δημιουργία των ριζών υπεροξειδίου $O_2^{\bullet-}$, οι οποίες σταθεροποιούνται στην επιφάνεια των κατιόντων Ti^{4+} της ανατάσης [302] από τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις [197,301]:



Η ανίχνευση τέτοιων φωτοεπαγόμενων ειδών ($O_2^{\bullet-}$) αποτελεί ισχυρή ένδειξη της αυξημένης αναγωγικής ικανότητας του $N-TiO_2$ [197,301]. Υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας (>400nm) (Σχήμα 13.4(Γ)), επέρχεται μια σημαντική αύξηση του σήματος $O_2^{\bullet-}$ ($g=2.009$). Η ύπαρξη αυτού του σήματος υποδεικνύει ότι οι Αντιδράσεις (13.2) και (13.3) μπορούν να λάβουν χώρα, όταν ο ημιαγωγός εκτίθεται σε ορατή ακτινοβολία. Τέλος θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η ένταση του σήματος των $O_2^{\bullet-}$, είναι υψηλότερη για το δείγμα $CdS_{R0.5}/Pt-N-TiO_2$ από ότι για το $CdS_{R1.0}/Pt-N-TiO_2$, τόσο στην υπεριώδης ακτινοβολία όσο και στην ορατή. Αυτό υπονοεί ότι ο μηχανισμός δημιουργίας των $O_2^{\bullet-}$ είναι γρηγορότερος στη περίπτωση του $CdS_{R0.5}/Pt-N-TiO_2$ από ότι σε αυτή του $CdS_{R1.0}/Pt-N-TiO_2$.

Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος της Pt έναντι του CdS_R , πρέπει να αναφερθεί ότι η φωτοδημιουργία των $Ti^{(III)}/e^-$, παρατηρείται και στα δείγματα $CdS_R/N-TiO_2$ τα οποία δεν περιέχουν Pt (φάσμα 4, Σχήμα 13.4) είτε υπό την επίδραση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας.



Σχήμα 13.4: Φάσματα EPR (φως-σκοτάδι) για τα δείγματα Pt/N-TiO₂CdS_R. Όλα τα σήματα έχουν καταγραφεί για ακτινοβολία (A) υπεριώδους-ορατού (B) υπεριώδους $\lambda < 325\text{nm}$ (Γ) ορατού $\lambda > 400\text{nm}$.

Συνεπώς, μπορεί να συμβεί ροή ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα αγωγιμότητας του N-TiO₂ σε αυτή του CdS τόσο στα δείγματα CdS_R/N-TiO₂ που δεν περιέχουν Pt, όσο και στα CdS/Pt-N-TiO₂.

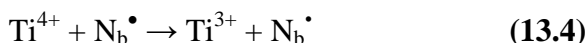
Φωτοδυναμική ζευγών h^+/e^- στους φωτοκαταλύτες $CdS/Pt-N,F-TiO_2$: Στο Σχήμα 13.6(I) & 13.6(II), παρουσιάζεται η φωτοδυναμική των ζευγών h^+/e^- για τα δείγματα $CdS_{R0.5}/Pt-N,F-TiO_2$ και $CdS_{R1.0}/Pt-N,F-TiO_2$. Σε σύγκριση με τα δείγματα TiO_2 και $N-TiO_2$, αυτά των TiO_2 ενισχυμένα με N-F, χαρακτηρίζονται από σήματα EPR των ιόντων $Ti^{(III)}$ με $g \sim 1.989$ στο δεξί μέρος του φάσματος. Όπως έχει αποδειχθεί στη βιβλιογραφία [197,299,300] η μεγαλύτερη φωτοδημιουργία των ηλεκτρονίων πλέγματος $-Ti^{(III)}$ αποτελεί και τη κυριότερη διαφορά μεταξύ των δειγμάτων που είναι ενισχυμένα με ανιόντα N/F σε αντίθεση με αυτά των $N-TiO_2$. Το πλήθος των ηλεκτρονίων πλέγματος είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τα επιφανειακά ηλεκτρόνια $Ti^{(III)}$, λόγω των ιόντων F, τα οποία συμβάλλουν ώστε τα ιόντα N να διεισδύουν βαθύτερα στο πλέγμα του TiO_2 .

Εξαιτίας της δημιουργίας των N^- και O_2^- , εντοπίζονται 3 είδη παραμαγνητικών κέντρων, στην αριστερή μεριά του φάσματος:

- ✓ N_b^\bullet με συνιστώσες $g=2.024, 2.004, 1.984$ [197],
- ✓ $O_2^{\bullet-}$ με τρεις χαρακτηριστικές κορυφές για $g_1=2.011, g_2=2.001$ και $g_3= 1.974$ [197]
- ✓ $\{Ti^{4+}-O^- -Ti^{4+}-OH^-\}$, εξαιτίας των οπών, εμφανίζονται για $g=2.016$ και οφείλονται

στη κρυσταλλική φάση της ανατάσης [284].

Τα ηλεκτρόνια του πλέγματος $Ti^{(III)}$ και οι ρίζες N_b^\bullet δημιουργούνται μέσω του μηχανισμού (13.4) [197,299,300]:



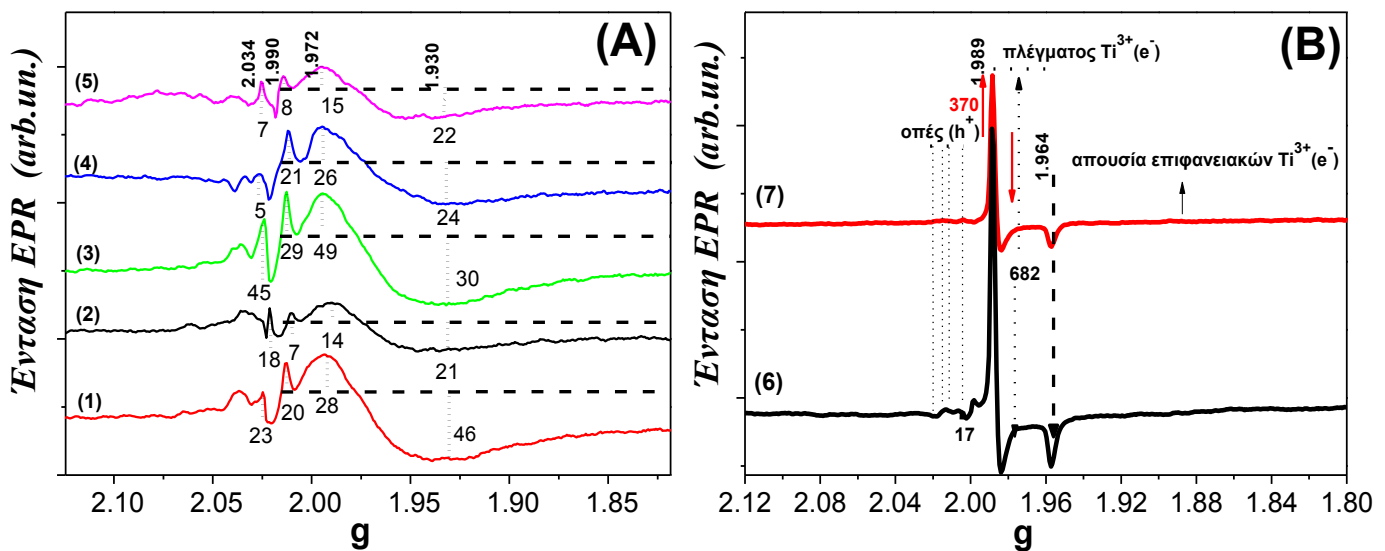
Συγκρίνοντας τα φάσματα EPR των δειγμάτων $CdS_{0.5}/Pt-N,F-TiO_2$ και $CdS_{1.0}/Pt-N,F-TiO_2$, παρατηρείται ότι το σήμα των ηλεκτρονίων του πλέγματος $Ti^{(III)}$ είναι πολύ υψηλότερο στη περίπτωση του $CdS_{R0.5}/Pt-N,F-TiO_2$. Επιπλέον το συγκεκριμένο δείγμα παράγει περισσότερα είδη N_b^\bullet και $O_2^{\bullet-}$, δείχνοντας ότι οι αντιδράσεις (13.2) και (13.3), μπορούν να συμβούν ευκολότερα στη περίπτωση του $CdS_{R0.5}/Pt-N,F-TiO_2$. Η απουσία των επιφανειακών e^- , οφείλεται στην ικανότητα του ανιόντος F να δρα ως αποσβέστης ηλεκτρονίων [282] (Βλέπε Σχήμα 13.5 και Πίνακα 13.2).

Συμπεραίνοντας, η ανάλυση EPR αποκαλύπτει ότι η συγκέντρωση 0.5mM CdS_R , αποτελεί την βέλτιστη ποσότητα τόσο για τα δείγματα που είναι ενισχυμένα με N, καθώς επίσης και για αυτά με N/F. Συγκρίνοντας τον ρόλο της Pt με αυτό του CdS_R , υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας (Σχήμα 13.6(A)), υπεριώδους (Σχήμα 13.6(B) $\lambda < 340nm$) και ορατής (Σχήμα 13.6(Γ), $\lambda > 400nm$), διεξάγεται το εξής συμπέρασμα:

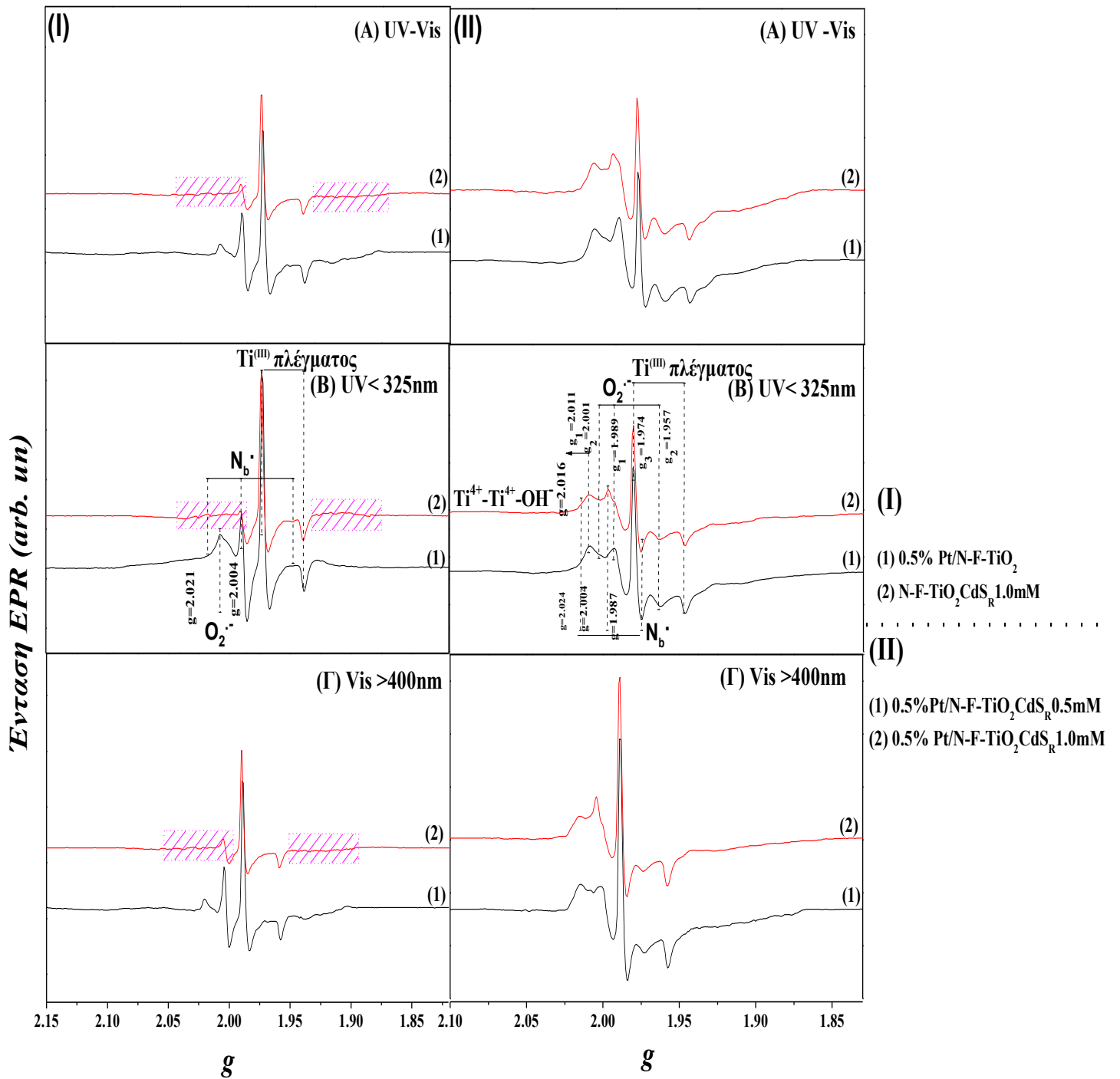
Στη περίπτωση του δείγματος $Pt-N,F-TiO_2$ τα ηλεκτρόνια πλέγματος $Ti^{(III)}$ καθώς επίσης και τα παραμαγνητικά είδη $N_b^\bullet, O_2^{\bullet-}$, δημιουργούνται σε μεγαλύτερη αφθονία, ενώ στα δείγματα $CdS_R/N,F-TiO_2$ ή $CdS_R/N-TiO_2$ και CdS_R/TiO_2 , καταγράφονται σήματα επιφανειακών ηλεκτρονίων $Ti^{(III)}/e^-$ (Σχήμα 13.6 περιοχή σημειωμένη σε ροζ πλαίσιο).

Πίνακας 13.2: g- και ^{14}N ($I=1$) φυσικές συνιστώσες των δειγμάτων CdS/ Pt-TiO₂, CdS/ Pt-N-TiO₂ και CdS/Pt-N,F-TiO₂. Οι τιμές που είναι με έντονη γραφή, αντιπροσωπεύουν τις τιμές της συγκεκριμένης εργασίας.

Παραμαγνητικά είδη	g_1	g_2	g_3	$A_1/$ Gauss	$A_2/$ Gauss	$A_3/$ Gauss
$\text{N}_b\cdot$	2.005	2.004	2.003	2.3	4.4	32.3
$\text{O}_2\cdot^-$	2.025	2.009	2.003			
Ti^{3+} πλέγματος	1.989	1.964	1.94			
Ti^{3+} επιφανειακά	1.972	1.954	1.93			
$\text{Ti(IV)-O-Ti(IV)-O}\cdot$	2.025	2.014	2.003			
$\text{Ti(IV)-O}\cdot\text{-Ti(IV)-OH}$	2.018	2.014	2.003			



Σχήμα 13.5: Φάσματα EPR των υβριδικών φωτοκαταλυτών υπο την επίδραση ακτινοβολίας υπεριώδους-ορατού, κάνοντας χρήση 100 μl ισοπροπανόλης ως αποσβέστη οπών, (A) (1) Pt-TiO₂ (2) Pt/TiO₂CdS_R 0.5 mM (3) Pt/TiO₂CdS_R 1.0 mM (4) Pt/N-TiO₂CdS_R 0.5 mM (5) Pt/N-TiO₂CdS_R 1.0 mM (B) (6) Pt/N-F-TiO₂CdS_R 0.5 mM (7) Pt/N-F-TiO₂CdS_R 1.0 mM.

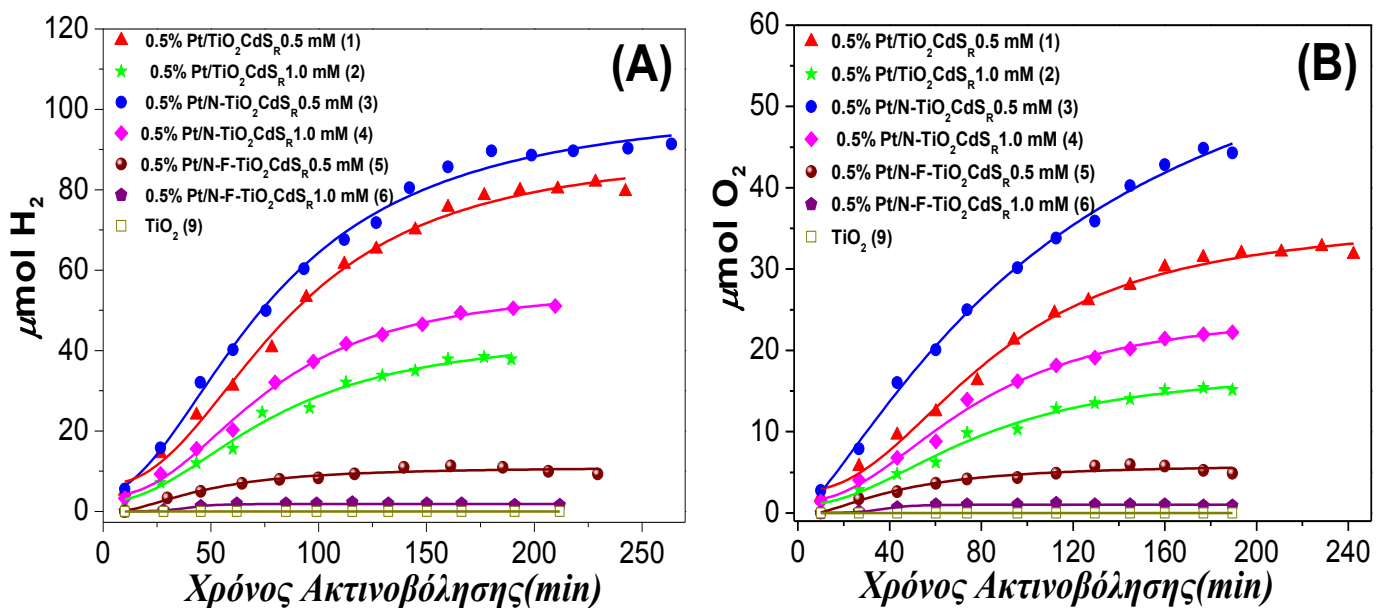


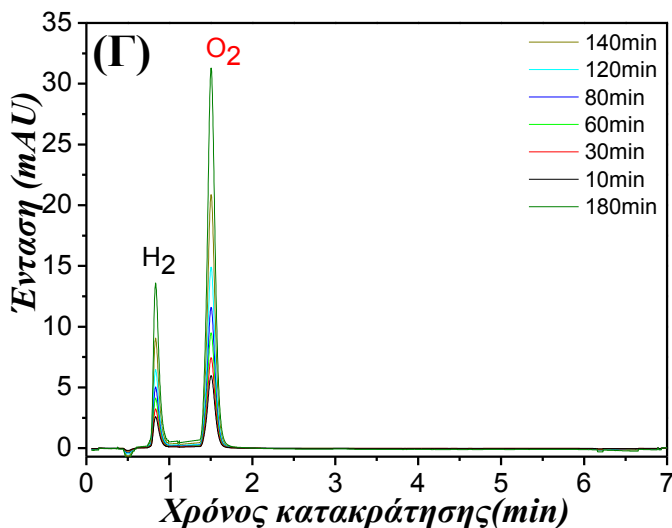
Σχήμα 13.6: Φάσματα EPR (φως-σκοτάδι) για τα δείγματα **(I)** Pt/N-F-TiO₂CdS_R και **(II)** Pt/N-F-TiO₂ & N-F-TiO₂CdS_R 1 mM. Όλα τα σήματα έχουν καταγραφεί για ακτινοβολία **(A)** υπεριώδους-ορατού **(B)** υπεριώδους λ<325nm **(Γ)** ορατού λ>400nm.

13.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση H₂O σε H₂ και O₂

Οι κινητικές καμπύλες διάσπασης του H₂O σε H₂ και O₂, απεικονίζονται στο Σχήμα 13.7 (A) και (B), ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης σε μmol/g/h αερίου παρουσιάζονται στο ραβδόγραμμα του Σχήματος 13.8. Η ανάλυση των παραγόμενων αερίων μέσω χρωματογραφίας GC-TCD, έδειξε σε όλες τις περιπτώσεις ότι μοναδικά προϊόντα της αντίδρασης σε όλους τους εξεταζόμενους ημιαγωγούς ήταν το H₂ και O₂ σε αναλογία [H₂:O₂]=1.9±0.2 (Σχήμα 13.7 (Γ)). Η συγκεκριμένη αναλογία [H₂:O₂] είναι κοντά στο 2 αποτελώντας ένδειξη ότι τα αέρια προϊόντα H₂ και O₂ παράγονται από τη διάσπαση H₂O [197]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι τα δείγματα TiO₂, Pt/N-TiO₂ και Pt/N-F-TiO₂, καθώς επίσης και τυφλά πειράματα (απουσία καταλύτη, σκοτάδι), είχαν μηδενική παραγωγή αερίου, επιβεβαιώνοντας ότι η διάσπαση του νερού είναι καθαρά μια φωτοκαταλυτική διεργασία και όχι πχ φωτολυτική.

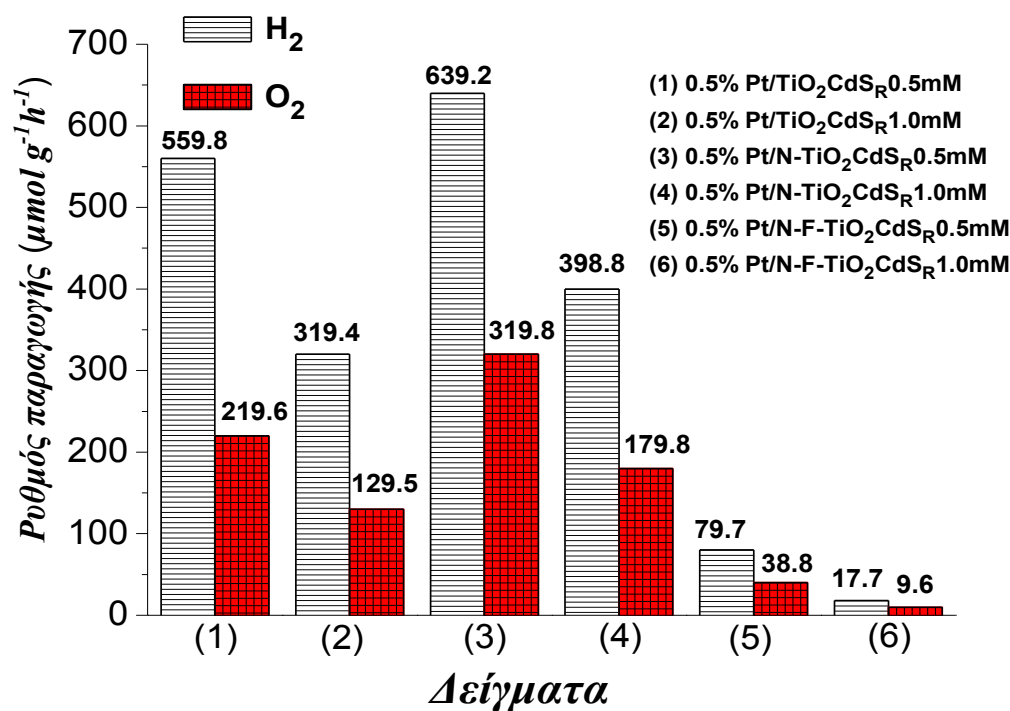
Η καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα επιτεύχθηκε μέσω του καταλύτη Pt-TiO₂/N-CdS_R, όπου και παρουσίασε συνολικό ρυθμό παραγωγής 639 μmol/g/h για το H₂ και 319 μmol/g/h για το O₂. Οι εν λόγω ρυθμοί, φαίνεται ότι μειώνονται στη περίπτωση του μη ενισχυμένου ημιαγωγού TiO₂ σε όλα τα δείγματα. Ωστόσο είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι καταλύτες με μικρότερη συγκέντρωση CdS_R (0.5 mM έναντι 1.0 mM), παρουσίασαν την υψηλότερη δραστηριότητα (1.8, 1.6 και 4.4 φορές για τα δείγματα Pt/TiO₂-CdS_R, Pt/TiO₂/N-CdS_R και Pt/TiO₂/N-F-CdS_R, αντιστοίχως). Οι ημιαγωγοί που είχαν ενισχυθεί με ανιόντα F είχαν μια ξεκάθαρη πτώση της απόδοσης [303], με το δείγμα Pt-TiO₂/N/F-CdS_R να παράγει μόνο 79.7 (17.7) μmol/g/h H₂ στη περίπτωση που είχε συγκέντρωση CdS_R 0.5mM (1mM) αντιστοίχως (8 και 21 φορές χαμηλότερη απόδοση από τα αντίστοιχα δείγματα που ήταν ενισχυμένα με N).





Σχήμα 13.7: Καμπύλες παραγωγής (A) H₂ και (B) O₂, συναρτήσεως του χρόνου (Γ) Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα GC/TCD για την ανίχνευση των καταλυτικών προϊόντων

Η υψηλότερη απόδοση στη περίπτωση της ενίσχυσης με N και τη χαμηλότερη φόρτιση σε CdS_R (0.5mM) αποδίδεται στην επιτάχυνση του φωτοαναγόμενου μηχανισμού στους καταλύτες TiO₂-N. Όπως έχει αποδείξει η ερευνητική μας ομάδα σε προηγούμενες μελέτες [197,284-286] η ένθεση του ανιόντος N στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂, δημιουργεί μια χαμηλότερη στοιβάδα αγωγιμότητας στο TiO₂, προωθώντας την δοτική ικανότητα των ηλεκτρονίων να συμμετέχουν σε αντιδράσεις παραγωγής H₂. Η συγκεκριμένη παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα δεδομένα EPR (Σχήμα 13.4 & 13.6), από όπου φαίνεται ότι η ενσωμάτωση του N στο πλέγμα της ανατάσης, δημιουργεί νέα φωτοεπαγόμενα είδη (N_b[•]) σύμφωνα με την Αντίδραση (13.3). Το γεγονός αυτό συμβάλλει στη δημιουργία περισσότερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Επιπλέον η ενίσχυση του TiO₂ με N προάγει τη δημιουργία επιφανειακών ηλεκτρονίων Ti^{III}-e⁻ (πχ όπως φαίνεται στον Πίνακα 13.3 I_{Ti³⁺ surface} (e⁻) x 10⁻⁴ = 79 & 50 για τα δείγματα (3) & (4), έναντι της I_{Ti³⁺ surface} (e⁻) x 10⁻⁴ = 74 & 35 για τα δείγματα (1) & (2), αντιστοίχως). Συνεπώς και στις 2 περιπτώσεις η “πηγή” της δημιουργίας των ηλεκτρονίων επιταχύνουν τη καταλυτική παραγωγή H₂ η οποία συμβαίνει στη στοιβάδα σθένους του CdS_R. Σε αντίθεση με τα δείγματα που περιέχουν F, το ηλεκτρονιακό νέφος απεντοπίζεται ως ηλεκτρόνια πλέγματος Ti^{III}-e⁻ αντί για επιφανειακά ηλεκτρόνια, καθιστώντας αδύνατη την αναγωγή των H⁺ σε H₂.



Σχήμα 13.8: Ραβδογράμματα ρυθμού παραγωγής (μmol/g/h) H₂ και O₂.

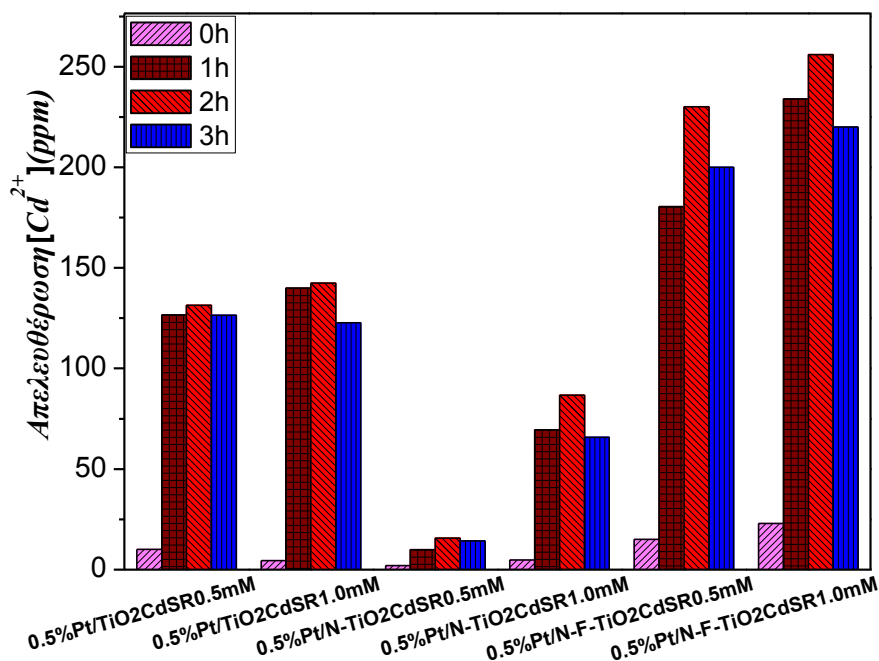
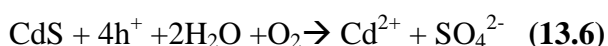
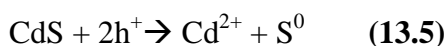
Πίνακας 13.3: Ρυθμός παραγωγής H₂ και O₂, σε συνάρτηση με τις φωτοδημιουργούμενες οπές h⁺ (I_{Ti⁴⁺-O⁻-Ti⁴⁺-OH⁻} (g=2.025)), επιφανειακά ηλεκτρόνια e⁻ (I_{Ti³⁺ επιφανειακά} (g=1.972)) και ηλεκτρόνια πλέγματος (I_{Ti³⁺ lattice} (g=1.989)), τα οποία ανιχνεύτηκαν μέσω φασματοσκοπίας EPR.

Δείγμα	Ρυθμός παραγωγής (μmol/g/h)		Eg (eV)		I _{Ti⁴⁺-O⁻-Ti⁴⁺-OH⁻} (h ⁺) (g=2.025) (x10 ⁻⁴)	I _{Ti³⁺ πλέγματος} (e ⁻) (g=1.989) (x10 ⁻⁴)	I _{Ti³⁺ επιφανειακά} (e ⁻) (g=1.972) (x10 ⁻⁴)
	H ₂	O ₂	Eg ₁	Eg ₂			
0.5%Pt-TiO ₂ CdS _R 0.5mM	559.8	219.6	3.17	2.19	23	20	74
0.5%Pt-TiO ₂ CdS _R 1.0mM	319.4	129.5	2.94	2.09	18	7	35
0.5%Pt-N-TiO ₂ CdS _R 0.5mM	639.2	319.8	3.02	2.21	45	29	79
0.5%Pt-N-TiO ₂ CdS _R 1.0mM	398.8	179.8	2.90	2.20	5	21	50
0.5%Pt-N,F-TiO ₂ CdS _R 0.5mM	79.7	38.8	2.70	2.19	16	682	0
0.5%Pt-N,F-TiO ₂ CdS _R 1.0mM	17.7	9.6	2.60	2.08	6	370	0
0.5%Pt-TiO ₂	-	-	3.20	-	7	8	37

13.3 Φωτοδιάβρωση του CdS_R

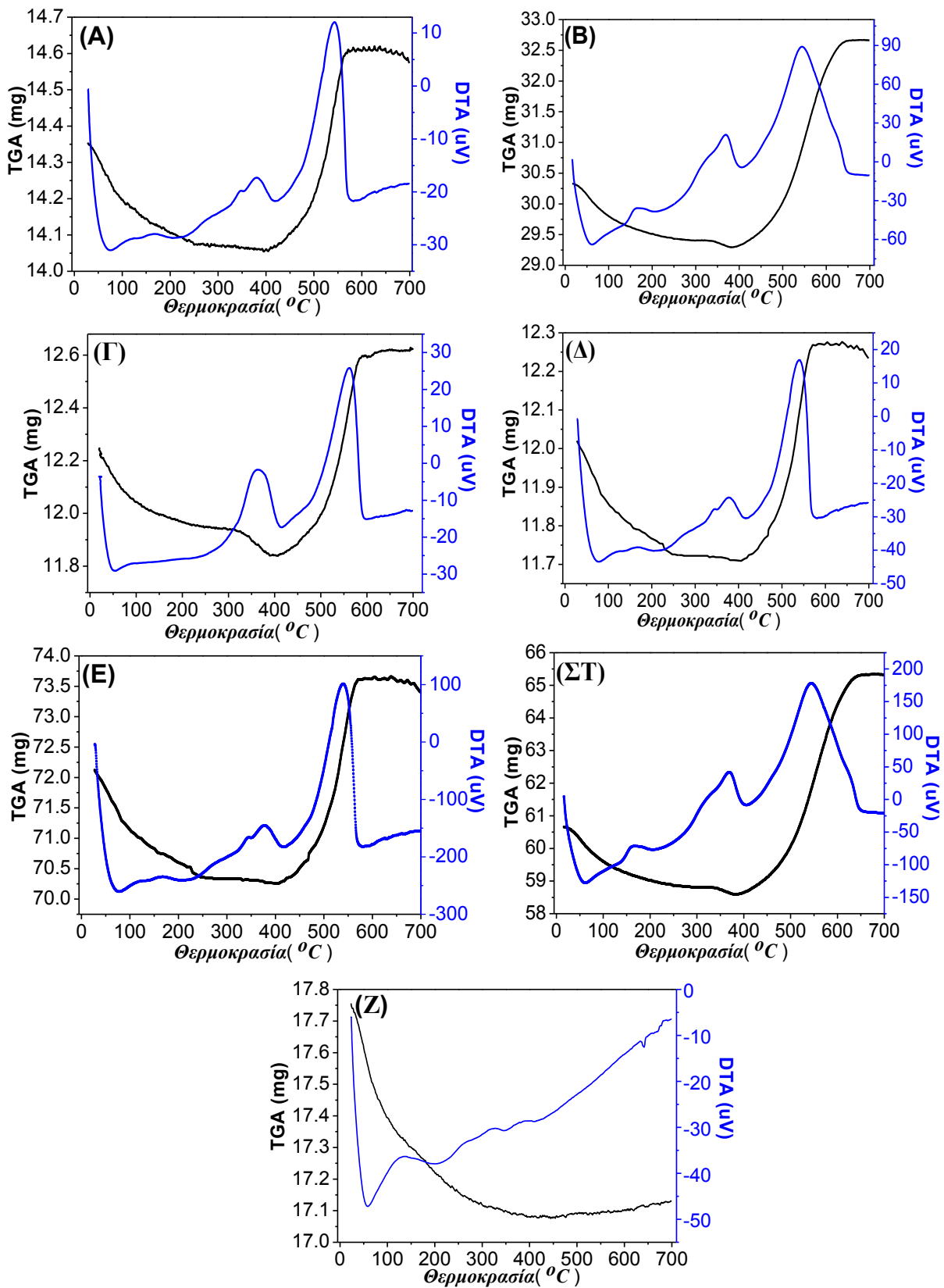
Η ύπαρξη ιόντων Cd²⁺ αποτελεί ένδειξη της φωτοδιάβρωσης του CdS_R, η οποία επηρεάζει αρνητικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε παρατεταμένους χρόνους ακτινοβολήσης. Στη παρούσα εργασία, η ποσοτικοποίηση των δημιουργούμενων ιόντων Cd²⁺, πραγματοποιήθηκε μέσω

Ανοδικής Αναδιαλυτικής Βολταμετρίας (ASV) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 13.9. Φαίνεται ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης Cd είναι πολύ υψηλός στα δείγματα που δεν περιέχουν N (πχ 140 ppm). Η ενίσχυση ιόντων N στους φωτοκαταλύτες TiO₂, συμβάλλουν στη μείωση της φωτοδιάβρωσης με συγκεντρώσεις Cd²⁺ πολύ χαμηλότερες πχ 10 ppm. Συνεπώς γίνεται ξεκάθαρο το γεγονός ότι η ύπαρξη των N στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂, καταστέλλει τη φωτοδιάβρωση του CdS_R, γεγονός το οποίο είναι άρρηκτα συνδεδεμένο και με την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση στη περίπτωση των δειγμάτων Pt/TiO₂/N-CdS_R. Επιπλέον, το γεγονός της χαμηλότερης παραγωγής H₂ στη περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις CdS_R, φαίνεται να εξηγείται διαμέσου των μεγαλύτερων ποσοτήτων S⁰ που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα του μηχανισμού διάβρωσης του ημιαγωγού (Αντίδραση (13.5)) [304-305]. Όπως παρουσιάζεται παρακάτω το CdS_R μπορεί να διασπαστεί μέσω δυο αντιδράσεων, αντιδρώντας με τις h⁺ (Αντίδραση (13.5)) ή και με O₂ (Αντίδραση (13.6)).

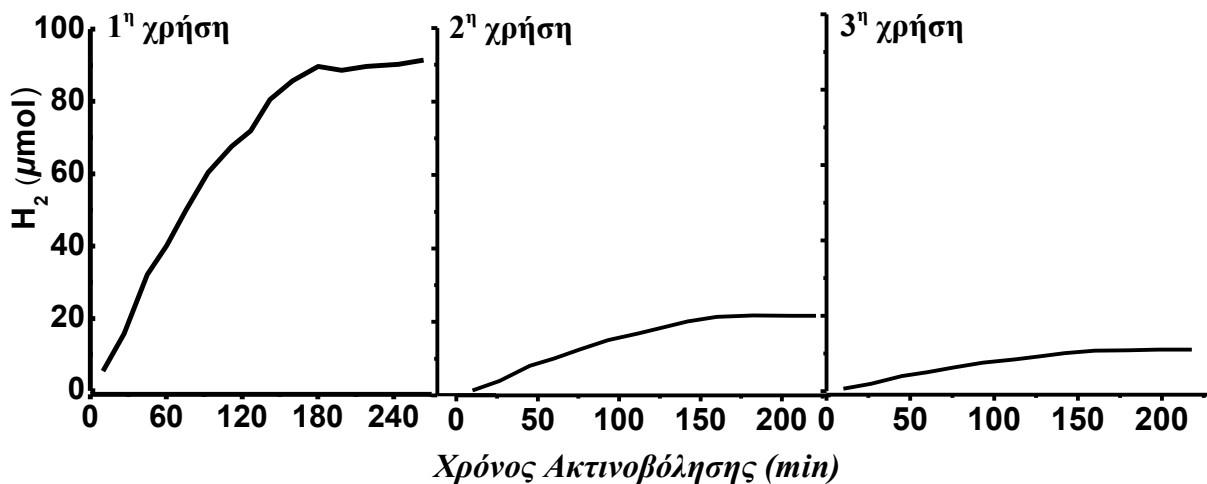


Σχήμα 13.9: Συγκέντρωση [Cd²⁺], σε υδατικά αιωρήματα, τα οποία υφίστανται φωτοκαταλυτική διάσπαση του H₂O, για τα δείγματα Pt/TiO₂CdS_R, Pt/N-TiO₂CdS_R & Pt/N-F-TiO₂CdS_R

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η διάσπαση του CdS δε συμβαίνει μόνο εξαιτίας της δημιουργίας h⁺, αλλά σχετίζεται και με τη παραγωγή O₂ διαμέσου της διάσπασης του H₂O. Η Αντίδραση (13.6) αποδεικνύεται από δεδομένα θερμοβαρυντικής ανάλυσης όπως φαίνεται στα αποτελέσματα του σχηματισμού CdSO₄, ως αποτέλεσμα αντίδρασης με το O₂ [294].

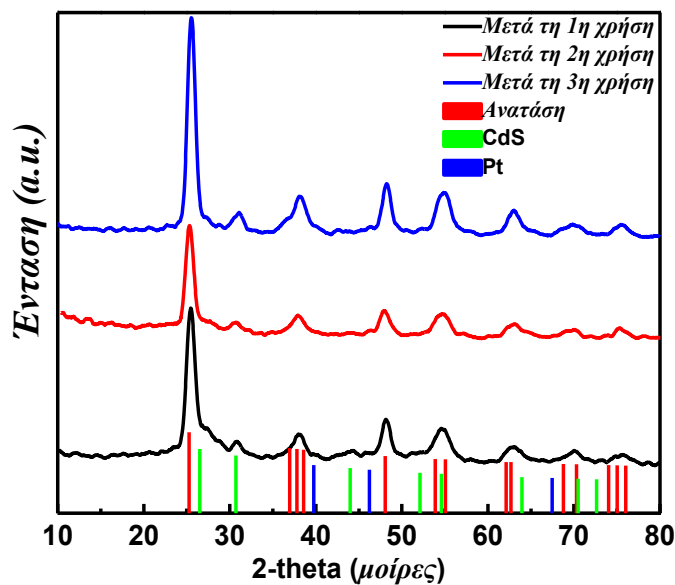


Σχήμα 13.10: Δεδομένα θερμοβαρυντικής ανάλυσης (TGA) για τα δείγματα **(A)** 0.5%Pt-TiO₂CdS_R0.5mM **(B)** 0.5%Pt-TiO₂CdS_R1.0mM **(Γ)** 0.5%Pt-N-TiO₂ CdS_R0.5mM **(Δ)** 0.5%Pt-N-TiO₂ CdS_R1.0 mM **(E)** 0.5%Pt-N-F/TiO₂ **(ΣΤ)** 0.5%Pt-N-F/TiO₂ CdS_R1.0 mM **(Z)** 0.5%Pt-TiO₂.



Σχήμα 13.11: Πειράματα ανακύκλωσης του δείγματος 0.5%Pt-N-TiO₂ CdS_R0.5mM

Επιπλέον η δημιουργία των Cd²⁺ εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης σχετίζεται και με την ικανότητα των φωτοκαταλυτών να συμμετέχουν σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 13.11, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του δείγματος 0.5%Pt-N-TiO₂CdS_R0.5mM, μπορεί να διατηρηθεί μέχρι 3 συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους. Τα ακτινογραφήματα ακτινών X, δείχνουν ότι έπειτα από τις διαδοχικές ανακυκλώσεις του δείγματος 0.5%Pt-N-TiO₂CdS_R0.5mM δεν φαίνεται να συμβαίνει κάποια αλλαγή στη κρυσταλλική του φάση, συνεπώς και η πτώση της απόδοσης δεν πρέπει να συνδέεται με δομικές αλλαγές του ημιαγωγού, αλλά είναι αποτέλεσμα της φωτοδιάβρωσης, από όπου και η δημιουργία των CdSO₄ οδηγεί σε απενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.



Σχήμα 13.12: Ακτινογραφήματα ακτινών X του δείγματος 0.5%Pt-N-TiO₂ CdS_R0.5mM, έπειτα από τις διαδοχικές χρήσεις.

13.4 Προτεινόμενος μηχανισμός

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος μελετών που υπογραμμίζει τη θετική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που έχει η ενίσχυση του κρυσταλλικού πλέγματος TiO_2 με άτομα N [307,308]. Ωστόσο, αυτό το φαινόμενο σε συνδυασμό με τη σταθεροποίηση του CdS_R ενάντια στη φωτοδιάβρωση δεν έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες.

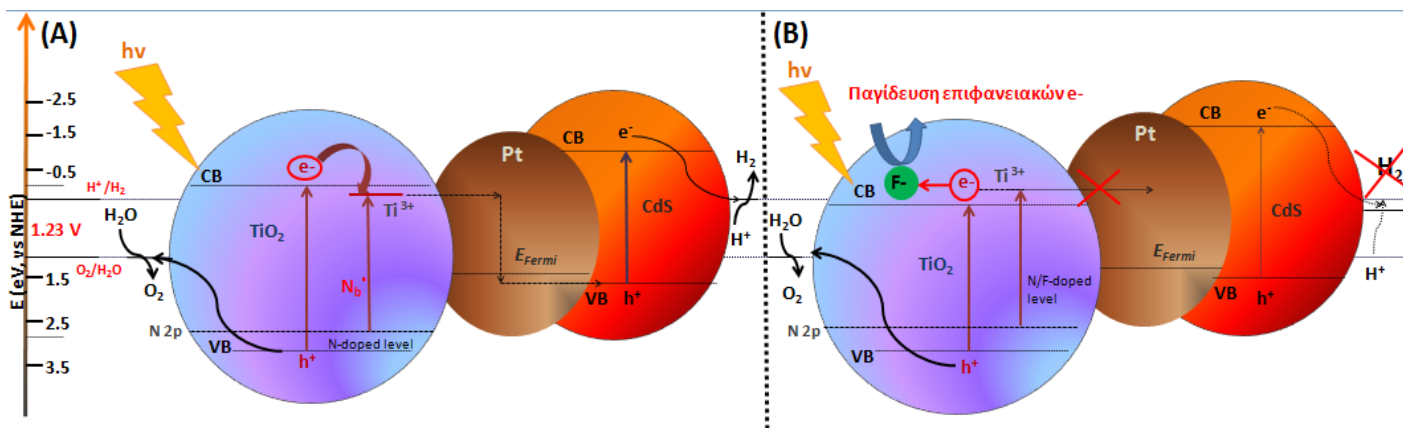
Πιθανότατα η υψηλότερη σταθερότητα των σωματιδίων CdS στην επιφάνεια των καταλυτών Pt-N-TiO₂ έγκειται στα περισσότερα επιφανειακά ηλεκτρόνια που δημιουργούνται διαμέσου του μηχανισμού που περιγράφεται στην *Αντίδραση (13.1)*. Από την άλλη μεριά, όπως έχει αποδείξει η ερευνητική μας ομάδα [197,300] σε νανοσωματίδια N/F-TiO₂ το ανιόν F^- , έχοντας υψηλή τιμή ηλεκτραρνητικότητας –όταν ενσωματώνεται στο πλέγμα του TiO_2 , συμβάλλει στη παγίδευση των επιφανειακών ηλεκτρονίων. Επιπλέον τα ανιόντα F βοηθούν ώστε τα άτομα N να διεισδύουν βαθύτερα στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 , δημιουργώντας μεγαλύτερο πλήθος ηλεκτρονίων πλέγματος, τα οποία καταλαμβάνουν θέσεις επιφανειακών ηλεκτρονίων, όπως αποδείχθηκε μέσω φασματοσκοπίας EPR [197,300].

Συνεπώς, τα ιόντα N των τριαδικών καταλυτών $\text{CdS}_R/\text{Pt-N-TiO}_2$, επιταχύνουν τη φωτοκαταλυτική αντίδραση, εμποδίζοντας τη φωτοδιάβρωση ενώ τα ιόντα F ενσωματώνονται στα $\text{CdS}_R/\text{Pt-N,F-TiO}_2$, καταστέλλοντας τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του H_2O . Η προτεινόμενη επιβράδυνση της φωτοδιάβρωσης του CdS εξαιτίας της δημιουργίας του πλήθους των επιφανειακών ηλεκτρονίων στη περίπτωση του ημιαγωγού $\text{CdS}_R/\text{Pt-N-TiO}_2$, έρχεται σε συμφωνία με τον μηχανισμό που είχε προτείνει ο Tang και συνεργάτες [309]. Αυτοί [309] παρασκευάζοντας ανηγμένο οξειδίο του γραφείου (RGO) μέσα σε νανοσωλήνα TiO_2 -(NT) ($\text{RGO}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ -NT), κατέστειλαν τη φωτοδιάβρωση του CdS. Συγκεκριμένα βρήκαν ότι το στρώμα του RGO, προστατεύει το CdS, μέσω της δημιουργίας μικροπεριβάλλοντος πλούσιο σε ηλεκτρόνια, τα οποία όχι μόνο ανάγουν το S^+ σε S^{2-} αλλά προσφέρουν και ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του CdS, τα οποία επανασυνδέονται με τις οπές, εμποδίζοντας τη δημιουργία της *Αντίδρασης (13.5)* [309]. Επιπλέον οι Tada και συνεργάτες [304] έδειξαν ότι ο ημιαγωγός πυρήνα- κελύφους $\text{CdS}/\text{Au}/\text{TiO}_2$, μπορεί να παρουσιάσει υψηλή αντοχή στη φωτοδιάβρωση, διαμέσου της προστασίας του CdS. Κατά παρόμοιο τρόπο στη παρούσα μελέτη, βασιζόμενοι στη φασματοσκοπία EPR, προτείνεται ότι η ενίσχυση με άτομα N στο κρύσταλλο του TiO_2 προσφέρει ένα εσωτερικό αναγωγικό περιβάλλον πλούσιο σε επιφανειακά ηλεκτρόνια, επιβραδύνοντας την επικείμενη φωτοδιάβρωση.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, προτείνεται ένας πιθανός καταλυτικός μηχανισμός, οποίος απεικονίζεται στο *Σχήμα 13.13*.

Φαίνεται, λοιπόν, ότι τόσο στη περίπτωση των ημιαγωγών που είναι ενισχυμένοι με N όσο και σε αυτούς με N/F, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του H₂O να συνοδεύεται από μηχανισμό Z-σχήματος [197]. Σε κάθε περίπτωση η φωτοδιέγερση των ηλεκτρονίων του TiO₂ συμβαίνει ως αποτέλεσμα $h\nu > E_{gTiO_2}$ (3.2 eV → CdS_R/Pt-TiO₂, 2.9 eV → CdS_R/Pt-N-TiO₂, 2.7 eV → CdS_R/Pt-N-F-TiO₂), από τη στοιβάδα σθένους (VB) στη στοιβάδα αγωγιμότητας (CB). Γνωρίζοντας ότι η Ενέργεια Fermi του λευκόχρυσου είναι ίση με $E_{fermi} = 1.5$ eV NHE [291], τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια πρέπει να υπερνικήσουν αυτή την ελάχιστη ενέργεια στο κενό (- 6 eV). Καθώς ο Pt δρα ως ενδιάμεσος φορέας της μεταφοράς ηλεκτρονίων, η E_{fermi} είναι καθοριστική για όλη τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια από τη CB του TiO₂ ρέουν διαμέσου του μεταλλικού Pt στη VB του CdS_R, επιτρέποντας στις h^+ του TiO₂ να είναι διαθέσιμες για την οξείδωση του H₂O σε O₂. Οι h^+ από την VB του CdS_R (+2.1 eV vs NHE) [310], η οποία βρίσκεται χαμηλότερα από την ενέργεια Fermi της Pt, πηγαίνουν στη CB του CdS_R, προκαλώντας αναγωγή των H⁺ σε H₂.

Στη περίπτωση της ενίσχυσης με N στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂, δημιουργούνται ενδιάμεσες ενεργειακές στάθμες [197], χαμηλώνοντας τη CB του TiO₂. Έτσι ευνοείται η ροή των ηλεκτρονίων διαμέσου των ενεργειακών καταστάσεων του Pt⁰. Τα αποθηκευμένα ηλεκτρόνια δημιουργούν περιβάλλον ιδιαίτερα αναγωγικό στον ημιαγωγό CdS_R/Pt-N-TiO₂, εμποδίζοντας την οξείδωση του CdS_R. Επιπλέον έχουν και μεγαλύτερη ικανότητα ώστε οι h^+ του CdS_R να επανασυνδέονται με τα αποθηκευμένα e⁻ της μεταλλικής Pt⁰. Στη περίπτωση της ενίσχυσης με ανιόντα F⁻, καταστέλλεται η ικανότητα του Pt να αποθηκεύει e⁻ ως αποτέλεσμα :[i] της βαθύτερης εμφύτευσης του N στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂ εμποδίζοντας τη ροή e⁻ στα μεταλλικά σωματίδια Pt⁰, [ii] όπως έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες ερευνητικές μελέτες της ομάδας μας [197,299,300] αλλά και από τα υπάρχον δεδομένα EPR, είναι ξεκάθαρο ότι το ανιόν F⁻ δρα ως αποσβέστης ηλεκτρονίων. Συμπεραίνοντας θα μπορούσαμε να πούμε ότι η αυξημένη σταθερότητα του CdS_R οφείλεται σε δυο αιτίες: (1) στην ενίσχυση του πλέγματος με άτομ N (2) στο μηχανισμό φωτοκαταλυτικής διάσπασης του H₂O διαμέσου Z-σχήματος [197,304].



Σχήμα 13.13: Απεικόνιση μηχανισμού διάσπασης του H_2O για τους υβριδικούς φωτοκαταλύτες: (A) Pt/N- TiO_2/CdS_R & (B) Pt/N-F- TiO_2/CdS_R .

13.5 Συμπεράσματα – σύγκριση με τη βιβλιογραφία

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοκαταλυτών $CdS/Pt-N-TiO_2$ και $CdS/Pt-N,FTiO_2$, στη διάσπαση H_2O σε H_2 και O_2 , διαμέσου μηχανισμού Z- σχήματος. Τα συμπεράσματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- ✓ Τα δεδομένα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2/O_2 έδειξαν ότι η ενίσχυση του κρυσταλλικού πλέγματος TiO_2 με άτομα N, αυξάνει το ρυθμό διάσπασης του H_2O , σε αντίθεση με τα με αυτή του F^- , όπου καταστέλλει τη δραστηριότητα.
- ✓ Το δείγμα $0.5CdS_R/Pt-N-TiO_2$ παρήγαγε $639 \mu moles/g/h H_2$ σε συνδυασμό με $319 \mu moles/g/h O_2$.
- ✓ Η ποσοτική εκτίμηση των επιφανειακών ηλεκτρονίων Ti^{3+} -και ηλεκτρονίων πλέγματος Ti^{3+} -καθώς επίσης και οι φωτοπαραγόμενες οπές (h^+), διαμέσου φασματοσκοπίας EPR, έδειξε ότι ο φωτοκαταλύτης $CdS/Pt-N-TiO_2$ έχει αυξημένη δημιουργία ζεύγους e^-/h^+ , εξαιτίας των πρόσθετων ενεργειακών σταθμών που δημιουργούνται και της ενίσχυσης του πλέγματος με N, διευκολύνοντας τη ροή των ηλεκτρονίων διαμέσου του Pt στη στοιβάδα αγωγιμότητας του CdS.
- ✓ Τα άτομα N καταστέλλουν τη φωτοδιάβρωση του CdS
- ✓ Ο μηχανισμός διάσπασης του H_2O σε H_2 και O_2 , ενοείται διαμέσου μηχανισμού Z- σχήματος στις περιπτώσεις των ετεροδομών $CdS/Pt-N-TiO_2$ και $CdS/Pt-N-F-TiO_2$, ο οποίος περιλαμβάνει τη δυναμική της δημιουργίας ζευγών e^-/h^+ , καθώς επίσης και την ενδοεπιφανειακή χημεία των $\{CdS\} / \{Pt-N/F-TiO_2\}$.

Σε παρόμοια καταλυτικά συστήματα που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, ο καταλύτης $CdS/(Pt-TiO_2)$ σημείωσε ρυθμό παραγωγής H_2 ίσο με $121.3 \mu mol/h/g$, χρησιμοποιώντας ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος Na_2S/Na_2SO_3 [193], ενώ σε παρόμοια συστήματα η χρήση τεχνητών

βράγχιων, αποτέλεσε μέσο για τη καταστολή της φωτοδιάβρωσης του CdS, όπου η συνολική ποσότητα παραγόμενου H₂ ήταν μόλις 3.074 μmol/h/g [194]. Πολύ υψηλή παραγωγή επιτεύχθηκε στη περίπτωση του τριαδικού συστήματος 3DOM TiO₂-Au-CdS, έχοντας ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος Na₂S/Na₂SO₃ όπου και σημειώθηκε ρυθμός ίσος με 1810 μmol/ h/g H₂. Επιπλέον οι Zhu και συνεργάτες χρησιμοποιώντας τον ημιαγωγό Pt/HS-TiO₂ και με θυσιαζόμενη ένωση μεθανόλη, πέτυχαν τιμή ίση με 1023.71 μmol/h/g [311]. Συνεπώς, στη παρούσα μελέτη, το σύστημα 0.5%Pt-N-TiO₂CdS_R0.5mM σημείωσε ρυθμό παραγωγής H₂ ίσο με 639.2 μmol/ h/g, χωρίς τη προσθήκη θυσιαζόμενων ενώσεων, η οποία οφείλονταν κατά κύριο λόγο στην ενίσχυση του κρυσταλλικού πλέγματος TiO₂ με άτομα N.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή, αναπτύχθηκαν νέοι αποδοτικοί υβριδικοί καταλύτες μέσω της Τεχνολογίας Ψεκάσμου Πυρόλυσης Φλόγας (FSP), αλλά και μέσω υγρής χημείας για τη παραγωγή H_2 , από Μυρμηκικό οξύ (FA, HCOOH) και νερό, υποστρώματα τα οποία είναι φθηνά, εύκολα διαθέσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον.

Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν 2 οικογένειες καταλυτικών συστημάτων σε **ομογενή** και **ετερογενή** φάση τα οποία συνέβαλλαν στη διάσπαση των παραπάνω υποστρωμάτων, μέσω διαφορετικών μηχανισμών. Τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής συνοψίζονται παρακάτω:

A) Παραγωγή H_2 από HCOOH μέσω του ομογενούς μοριακού καταλύτη [Ru/φωσφίνη/FA/NEt₃]

Το εν λόγω σύστημα περιείχε σύμπλοκα Ρουθηνίου τα οποία έφεραν τετραδοντικούς και μονοδοντικούς υποκαταστάτες φωσφίνης (PPh₃ και PP₃) και αξιολογήθηκαν για τη παραγωγή H_2 , μέσω διάσπασης του FA. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσίασαν υψηλή εκλεκτικότητα, εφόσον δεν ανιχνεύτηκε CO, αλλά μόνο H_2 και CO₂ σε αναλογία 1/1. Οι υψηλότερες τιμές των παραγόμενων όγκων αερίου κυμαίνονταν μεταξύ 3050-2859 ml και οι δείκτες TOF~5413-338 h⁻¹, με τη καλύτερη απόδοση να παρουσιάζει το σύστημα το οποίο είχε ως υποκαταστάτη τη τετραδοντική φωσφίνη (PP₃). Ωστόσο, αυτό είχε υψηλότερη $E_a = 81.9$ kJ/mol έναντι των άλλων που είχαν τη μονοδοντική με τιμές 45.0~39.1 kJ/mol δείχνοντας ότι η υψηλότερη απόδοση δεν οφείλεται σε θερμοδυναμικό παράγοντα. Μέσω φασματοσκοπίας EPR αποδείχθηκε ότι στη περίπτωση των συμπλόκων που είχαν τη PPh₃ φωσφίνη, η μορφή του σήματος χαμηλού σπιν (Ru^{III}, S=1/2) ήταν χαρακτηριστική των διμερών συμπλόκων Ru- παράγοντας ο οποίος συμβάλλει στη καταστολή της απόδοσης. Τέλος, αποδείχθηκε ότι σε κάθε περίπτωση απαιτείται και η ύπαρξη συγκαταλύτη για την 100 % αναγωγή των μεταλλικών κέντρων Ru^{III} στην ενεργή καταλυτικά κατάσταση Ru^{II}.

B) Παραγωγή H_2 από HCOOH μέσω του [ομογενούς καταλύτη/ετερογενούς συγκαταλύτη] [Ru/φωσφίνη/FA/H₂N@SiO₂]

Γνωρίζοντας την αναγκαιότητα του συγκαταλύτη για την επίτευξη της ικανοποιητικής απόδοσης στη παραγωγή H_2 από σύμπλοκα Ru, χρησιμοποιήθηκε ο στερεός συγκαταλύτης H₂N@SiO₂. Η χρήση αυτού συνέβαλλε ώστε για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία να αντικατασταθούν οι τεράστιες ποσότητες πρόσθετων που απαιτούνταν για ικανοποιητική απόδοση παραγωγής H_2 , όπου οι συνήθειες αναλογίες ήταν [Ru/αμίνη]>[1/40], ή [FA/αμίνη =5/2]. Στη παρούσα μελέτη, ο συγκαταλύτης H₂N@SiO₂ βρίσκονταν σε αναλογία [Ru/-NH₂]=[1/1] ή [FA/-NH₂=500/1], συμβάλλοντας δραματικά στην αύξηση της απόδοσης- περίπου 700 % - σε σύγκριση με αυτό που δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιος συγκαταλύτης. Αντιθέτως, η ίδια ποσότητα της

αντίστοιχης υγρής n-προπυλαμίνης (0,097 mmol) σημείωσε καταλυτική απόδοση περίπου 6 φορές μικρότερη. Μέσω θερμοδυναμικής μελέτης Arrhenius, αποκαλύφθηκε ότι η εξαιρετικά υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα οφείλεται στην χαμηλότερη E_a , όπου στη περίπτωση των $H_2N@SiO_2$, ήταν $28 \pm 5 kJ/mol$ σε αντίθεση με την n-προπυλαμίνη, όπου είναι $E_a = 41 \pm 9 kJ/mol$, δηλαδή κατά ~35% μικρότερη. Η φασματοσκοπία EPR απεκάλυψε ότι ήταν απαραίτητος ο συνδυασμός FA/αμίνης ή FA/ $H_2N@SiO_2$ για την αναγωγή των Ru^{III} σε Ru^{II} , ενεργών καταλυτικά κέντρων, τα οποία δημιουργούνταν σε μόλις σε 20 sec, με τη χρήση $H_2N@SiO_2$, ως συγκαταλύτη σε αντίθεση με την NEt_3 και n-προπυλαμίνη που απαιτούνταν χρονικό διάστημα 1200 sec και 1600 sec αντίστοιχα. Στο σημείο αυτό αποκαλύφθηκε ότι η υπεροχή των $H_2N@SiO_2$, έναντι των άλλων συγκαταλυτών βρίσκεται στο γεγονός ότι συμβάλλουν στη συνάθροιση FA και συμπλόκου στην επιφάνεια τους μέσω αλληλεπιδράσεων $Ru \dots Ru$ (εμφανίζονται για $g=4$ στα φάσματα EPR) ενώ αποδεικνύονται μέσω αλλαγής των παραμέτρων (Δ/λ) και (V/Δ). Έτσι επιταχύνεται δραματικά ο καταλυτικός κύκλος διάσπασης του FA.

Γ) Παραγωγή H_2 από $HCOOH$ μέσω του μοριακών ομογενών συστημάτων $[L_1RuL_2]$ και $[L_1FeL_2]$

Τα σύμπλοκα L_1RuL_2 και L_1FeL_2 , είχαν σχεδόν κατά 500% υψηλότερα TONs σε σύγκριση με τους καταλύτες οι οποίοι περιέχουν μόνο τον υποκαταστάτη L_1 . Συγκεκριμένα τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας ως L_1 την φωσφίνη PP_3 και ως L_2 μια βάση του Schiff που στη παρούσα εργασία ονομάστηκε ως L_γ . Επιπλέον πειράματα συνεχούς τροφοδότησης FA, για τα καταλυτικά συστήματα PP_3RuL_γ και PP_3FeL_γ σε συνδυασμό με τη χρήση των σωματιδίων $NH_2@SiO_2$ ως συγκαταλύτη σημείωσαν τιμές $TONs=17367$ και $TONs =29372$ αντίστοιχα. Η αυξημένη καταλυτική απόδοση στη περίπτωση που χρησιμοποιείται ο L_γ είναι αποτέλεσμα της αυξημένης δοτικής ικανότητας των ατόμων N και O στη σφαίρα ένταξης των συμπλόκων διευκολύνοντας ακόμη περισσότερο την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου. Σημείο κλειδί της συγκεκριμένης μελέτης ήταν το γεγονός ότι και στις 2 περιπτώσεις των μετάλλων, η χρήση του L_2 , συνέβαλλε στη πτώση της E_a σχεδόν κατά 50%, αποδεικνύοντας ότι το φαινόμενο έχει κοινή θερμοδυναμική βάση. Γνωρίζοντας ότι το καθοριστικό βήμα για την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου στη διάσπαση του FA, είναι η απόσπαση του β-υδριδίου, από τη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου, και εφόσον και στις 2 περιπτώσεις των μετάλλων η E_a μειώνεται κατά τον ίδιο παράγοντα, αυτό αποτελεί μια ισχυρή απόδειξη ότι ο συνυποκαταστάτης μειώνει το ενεργειακό φράγμα του καθοριστικού βήματος διευκολύνοντας την εξέλιξη της αντίδρασης.

Δ) Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ από νανοκαταλύτες M-TiO₂, M=Pt, Pd, Au, Ag

Στο συγκεκριμένο σημείο της παρούσας διατριβής εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, στη διάσπαση μίγματος H₂O/Μεθανόλης, νανοκαταλυτών M⁰-TiO₂, (όπου M⁰=Pt, Pd, Au, Ag) τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της Τεχνολογίας Ψεκάσμου Πυρόλυσης Φλόγας (FSP). Οι συγκεκριμένοι, αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικοί στη διάσπαση του υποστρώματος, των οποίων η σειρά του ρυθμού παραγωγής H₂ για τα διάφορα δείγματα διαμορφώθηκε ως εξής: r_{PtDN}>r_{PtON}> r_{Pd}> r_{Au}> r_{Ag} με τιμές 463,27>180,36>52,36>20,36>4,01 mmol/h/g αντιστοίχως (στις περιπτώσεις φόρτισης μετάλλου 5% w/w). Η αυξημένη καταλυτική απόδοση, ήταν αποτέλεσμα του μειωμένου μεγέθους των σωματιδίων, ενώ η αύξηση της φόρτωσης του ευγενούς μετάλλου συνέβαλλε στη δημιουργία μικρότερων νανοσωματιδίων TiO₂. Επιπλέον μέσω φασματοσκοπίας EPR, αποδείχθηκε ότι το μεγαλύτερο πληθυσμό οπών και ηλεκτρονίων (ειδικά επιφανειακών ηλεκτρονίων) φέρουν τα σωματίδια που έχουν ως εναποτιθέμενο μέταλλο την Pt, και ειδικότερα αυτών που έχουν παρασκευαστεί με 2 κεφαλές, κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την υψηλή απόδοση στη παραγωγή H₂. Όπως αναλύθηκε διεξοδικά ο μηχανισμός παραγωγής H₂ ήταν άρρηκτα συνδεδεμένος με τη τιμή της Ενέργειας Fermi που πρέπει να ξεπεράσουν τα ηλεκτρόνια ώστε να φτάσουν στην επιφάνεια του μετάλλου. Η χαμηλότερη τιμή βρίσκεται στη περίπτωση του Pt (E_{Fermi}=1.5 eV vs NHE), ενώ η υψηλότερη στον Ag (E_{Fermi}=4.3 eV vs NHE), γεγονός το οποίο εξηγεί και τη πολύ χαμηλή απόδοση των σωματιδίων Ag-TiO₂.

Ε) Καταλυτική αξιολόγηση ετερογενών φωτοκαταλυτών Pt/TiO₂-N/CdS & Pt/TiO₂-N-F/CdS, για τη διάσπαση του H₂O

Οι παραγόμενοι νανοκαταλύτες CdS/Pt-N-TiO₂ και CdS/Pt-N,F-TiO₂ εξετάστηκαν για την ικανότητα διάσπασης του H₂O σε H₂ και O₂, απουσία αποσβέστων ηλεκτρονίων και οπών. Συγκεκριμένα, μέσω του φωτοκαταλύτη 0.5CdS/Pt-N-TiO₂ παρήχθησαν 639 μmol/g/h H₂ και 319 μmol/g/h O₂. Είναι γεγονός ότι η ενίσχυση του TiO₂ με άτομα N, είχε θετική επίδραση στη κινητική διάσπασης του H₂O, ενώ στη περίπτωση των ενισχυμένων καταλυτών με άτομα F καταστέλλεται η φωτοκαταλυτική δράση. Μέσω φασματοσκοπίας EPR, από όπου και έγινε ποσοτική εκτίμηση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, αποδείχθηκε ότι στη περίπτωση του CdS/Pt-N-TiO₂, οι νέες ενεργειακές στάθμες που δημιουργούνται, λόγω της ενίσχυσης του ημιαγωγού με το N, διευκολύνουν την ροή ηλεκτρονίων από τη Pt, στη ζώνη αγωγιμότητας του CdS. Επιπλέον η δημιουργία των κατιόντων Cd²⁺ εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης των CdS, μελετήθηκε μέσω Αναδιαλυτικής βολταμετρίας (ASV), από όπου και αποδείχθηκε ότι καταστέλλεται η φωτοδιάβρωση του CdS, σημαντικά όταν το TiO₂ ενισχύεται με N. Συνεπώς η ευεργετική δράση

του N ήταν διπλή: [i] αύξηση της καταλυτικής απόδοσης, μέσω της δημιουργίας μεγαλύτερου πλήθους ζευγών οπών και ηλεκτρονίων, [ii] αναστολή της φωτοδιάβρωσης. Τέλος ο μηχανισμός διάσπασης του H₂O, στηρίζεται στη δημιουργία Z-σχήματος των ετεροδομών CdS/Pt-N-TiO₂ και CdS/Pt-N-F-TiO₂, γεγονός το οποίο διευκολύνει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου.

Με τον τρόπο αυτό, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, πραγματεύεται το πρόβλημα παραγωγής H₂ μέσω διεπιστημονικής προσέγγισης όπου τα νανοϋλικά οξειδίων των μετάλλων μελετώνται παράλληλα με μοριακά καταλυτικά σύμπλοκα σε ομογενή φάση αλλά και μοριακά σύμπλοκα υποστηριγμένα πάνω σε νανοσωματίδια ως ετερογενείς καταλύτες. Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας θα ήταν ενδιαφέρον:

✓ Να μελετηθούν επιπλέον βάσεις του Schiff, ως συνυποκαταστάτες, οι οποίες θα φέρουν και άλλα ηλεκτραρνητικά άτομα εκτός από N και O, όπως το S.

✓ Να ακινητοποιηθούν οι ομογενείς καταλύτες Ru και Fe σε κάποιο υποστηρικτικό υλικό πχ SiO₂, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους σε πολλαπλούς διαδοχικούς κύκλους

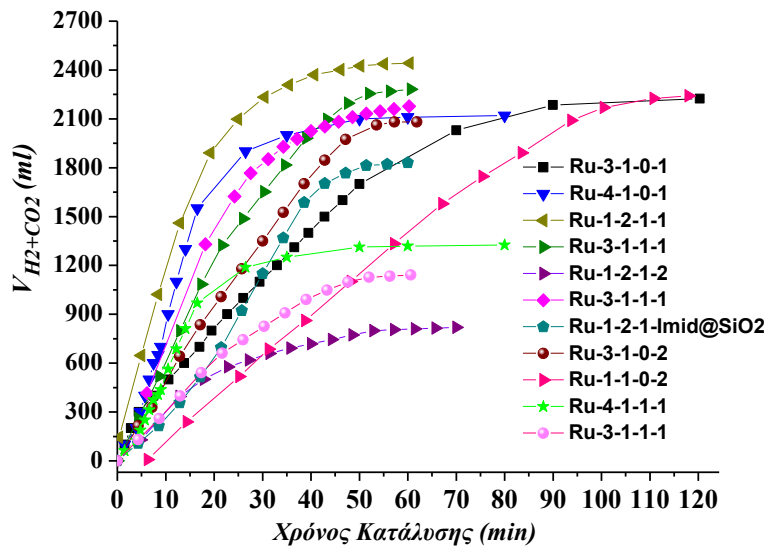
✓ Να χρησιμοποιηθεί σαν πρόδρομη ένωση το RuO₂ το οποίο μπορεί να παρασκευαστεί μέσω τεχνολογίας FSP, στο ομογενές καταλυτικό σύστημα L1RuL2, και να συνδυαστεί με UV ακτινοβολία.

✓ Να εξεταστούν τα παραγόμενα νανοϋλικά FSP, στη διάσπαση του FA, απουσία φωτός

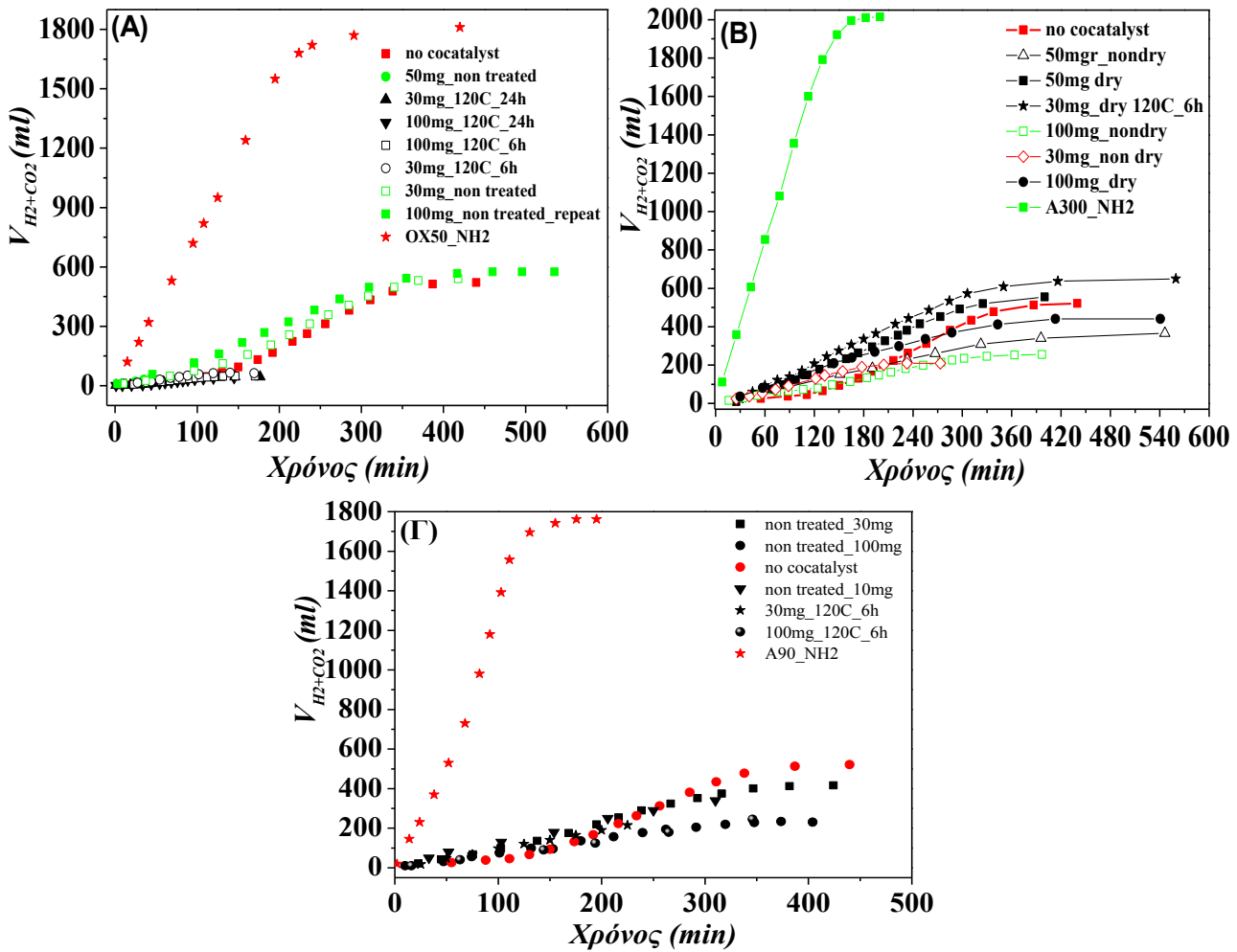
✓ Να αντικατασταθεί η μεθανόλη με κάποιο οργανικό ρύπο, ή χουμικό οξύ, οι οποίοι θα δρουν ως αποσβέστες οπών στο καταλυτικό σύστημα M⁰/TiO₂

✓ Να γίνει σύζευξη του ημιαγωγού CdS/Pt-N-TiO₂ με κάποιον φωτοκαταλύτη, ο οποίος θα έχει ζώνη σθένους πιο θετική (πχ RuO₂, CuO), ώστε να πραγματοποιείται μεταφορά οπών και να καταστέλλεται αποτελεσματικότερα η φωτοδιάβρωση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Σχήμα Π.1: Καμπύλες παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσει του χρόνου σε καταλυτικά συστήματα Ru.

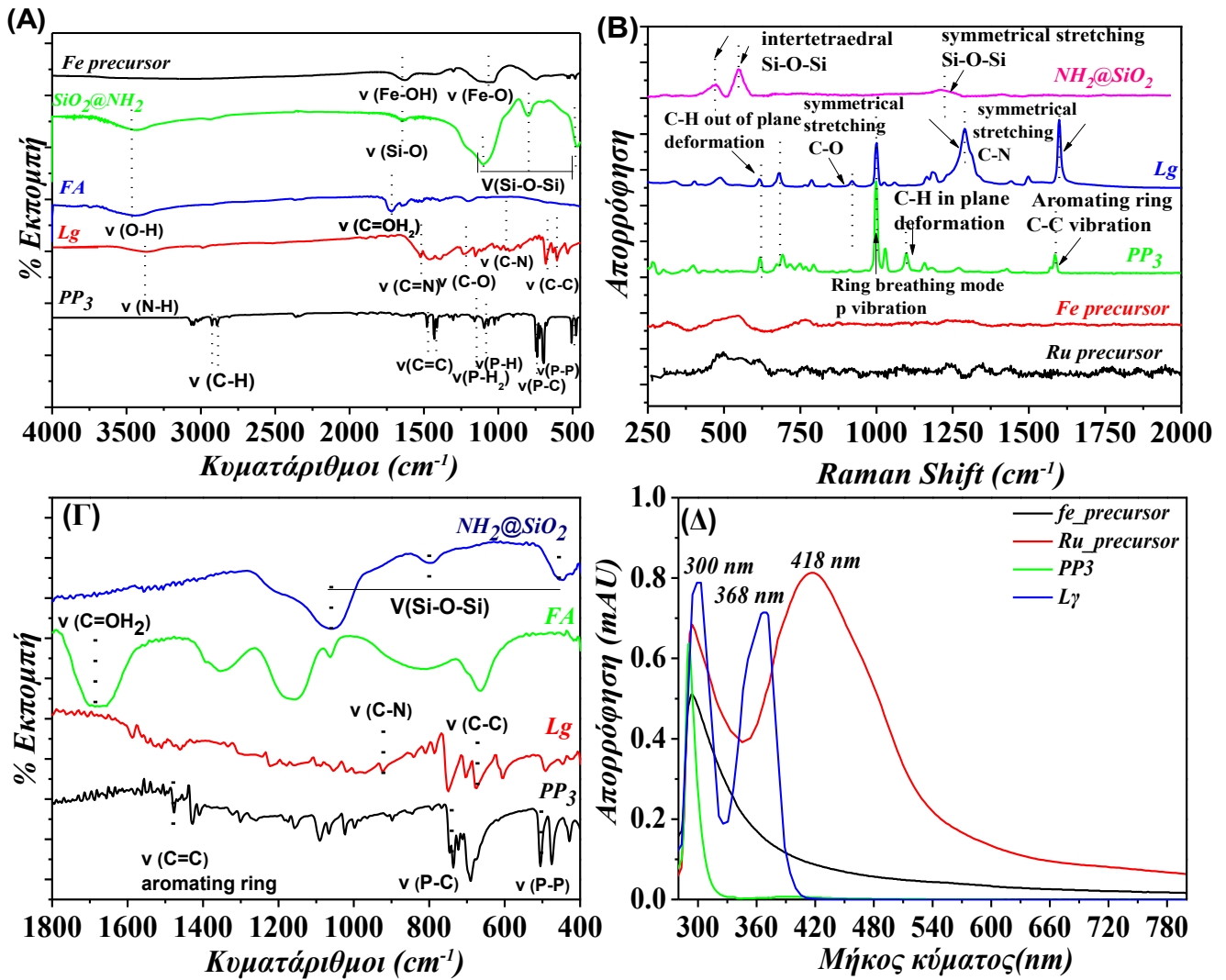


Σχήμα Π.2: Καμπύλες παραγωγής αερίων προϊόντων συναρτήσει του χρόνου στο καταλυτικό σύστημα Ru-1-1-0-2 κάνοντας χρήση συγκαταλύτη (Α) $\text{H}_2\text{N}@SiO_2(\text{OX50})$ (Β) $\text{H}_2\text{N}@SiO_2(\text{A300})$ (Γ) $\text{H}_2\text{N}@SiO_2(\text{A90})$

Πίνακας Π.1: Συνολικός όγκος (ml), TONs, ρυθμός παραγωγής, για διαφορετικούς υποκαταστάτες L2, σε καταλυτικά συστήματα Ru.

Καταλυτικό σύστημα ¹	L ₂	Συνολικός όγκος αερίου (ml)	TONs (χρόνος αντίδρασης h)	Ρυθμός (ml/min)	Ρυθμός (ml min ⁻¹ μmol ⁻¹)
Ru-1-1-0-2(H₂N@SiO₂ (A300))	-----	2009	2841 (3.2h)	13.0	0.90
Ru-1-1-0-2(H₂N@SiO₂ (A90))	-----	1766	2497 (3.0h)	13.6	0.94
Ru-1-1-0-2(H₂N@SiO₂ (OX50)	-----	1791	2553 (5.0h)	7.7	0.53
Ru-4-1-0-1	-----	2446	3512 (2.0h)	20.0	1.40
Ru-3-1-0-1	-----	2296	3211 (2h)	19.0	1.30
Ru-3-1-0-2	-----	2100	1517 (1.0 h)	45.0	1.60
Ru-4-1-0-2	-----	2446	1502 (0.5h)	81.5	5.70
Ru-3-1-1-1	L _γ	2379	3365 (1h)	50.5	3.50
Ru-1-1-0-2(imid@SiO₂)	-----	1830	2588 (1.0h)	42.2	2.92
Ru-4-1-1-2	L _γ	1347	963 (1.2h)	57.8	4.04
Ru-3-1-1-2	L _γ	1140	815 (1.0h)	29.1	2.03

¹βλέπε Πίνακα 8.4



Σχήμα Π.3: Φάσματα Αναφοράς (A) φασματοσκοπίας FT/IR (B) Raman (Γ) ATR (Δ) UV/Vis χαμηλών θερμοκρασιών των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη καταλυτική αφυδρογόνωση FA.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, «Oxidative Catalytic Evolution of Redox- and Spin-states of a Fe-Phthalocyanine Studied by EPR » Chemical Physics Letters 649 (2016) doi: [10.1016/j.cplett.2016.02.032](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.02.032)
2. Y. Kanigaridou, A. Petala, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, M. Solakidou, I. Konstantinou, Y. Deligiannakis, D. Mantzavinos, D. Kondarides, «Solar photocatalytic degradation of bisphenol A with CuOx/BiVO4: Insights into the unexpectedly favorable effect of bicarbonates » Chem. Eng. J. (2016) doi: [10.1016/j.cej.2016.04.145](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.145)
3. M. Solakidou, Y. Deligiannakis and M. Louloudi «*Heterogeneous Amino Functionalized Particles Boost Hydrogen Production from Formic Acid by a Ruthenium Complex*» International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 21386-21397 doi: [10.1016/j.ijhydene.2018.09.198](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.198)
4. M.G. Antoniou, I. Boraie, M. Solakidou, Y. Deligiannakis, M. Abhishek, C. Edwards, and L.A. Lawton «*Enhancing photocatalytic degradation of the cyanotoxin microcystin-LR with the addition of sulfate-radical generating oxidants*», Journal of Hazardous Materials, 30 (2018) 461-670 doi:[10.1016/j.jhazmat.2018.07.111](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.111)
5. V. Matthaiou , Z. Frontistis, A. Petala, M. Solakidou, Y. Deligiannakis, G. Angelopoulos, D. Mantzavinos, «*Utilization of raw red mud as a source of iron activating the persulfate oxidation of paraben*», Water Research Journal, 119 (2018) 311–319, doi: [10.1016/j.psep.2018.08.020](https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.020)
6. M. Solakidou, A. Giannakas, Y. Georgiou, N. Boukos, M. Louloudi, Y. Deligiannakis «*Efficient photocatalytic water-splitting performance by ternary CdS/Pt-N-TiO₂ and CdS/Pt-N,F-TiO₂: interplay between CdS photo corrosion and TiO₂-dopping*» Applied Catalysis, b: Environmental, 2019, 254, 194-205. doi: [10.1016/j.apcatb.2019.04.091](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.091)
7. E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, «*Ambient O₂ is a Switch between [1-electron/1-radical] vs. [2-electron] oxidative Catalytic Path in Fe-Phthalocyanines*», Chemical Physics Letters, November 2019, Submitted.
8. M. Solakidou, M. Theodorakopoulos, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, «*Double ligand Fe, Ru catalysts: a novel route for enhanced H₂ production from Formic Acid* », Scientific Reports, December 2019, Submitted.
9. P. Stathi, M.Solakidou, Y. Deligiannakis, M.Louloudi, «*From Homogeneous to Heterogenized Molecular Catalysts for H₂ Production by Formic Acid Dehydrogenation: mechanistic aspects, role of Additives & Co-Catalysts*», Energies, December 2019, Submitted.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- 1) Μ. Σολακίδου, Ι. Δεληγιαννάκης, Μ. Λουλούδη, «*[SiO₂-NH₂]: Ένας αποτελεσματικός συγκαταλύτης για την παραγωγή H₂ από το σύστημα [Ru^{III}/P(CH₂CH₂PPh₂)₃/HCOOH]*», προφορική παρουσίαση, 5^ο Συνέδριο του Τμήματος Χημείας Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 29-30 Σεπτεμβρίου 2017.
- 2) Μ. Σολακίδου, Ι. Δεληγιαννάκης, Μ. Λουλούδη, «*Συγκαταλυτική Επιτάχυνση παραγωγής H₂ από HCOOH από Καταλύτη Ru-Φωσφίνης με χρήση ετερογενοποιημένων νανοσωματιδίων SiO₂-NH₂*», προφορική παρουσίαση, 15^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Ιωάννινα, 18-20 Οκτωβρίου 2018
- 3) P. Psathas, E. Mouzourakis, M. Solakidou, and Y. Deligiannakis, «*Controlled-Phase Bismuth-Iron-Oxide Nanophotocatalysts [BiFeO₃/Bi₂Fe₄O₉] produced by Flame-Spray-Pyrolysis*», αναρτημένη εργασία, 15^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Ιωάννινα, 18-20 Οκτωβρίου 2018.
- 4) Μ. Θεοδορακόπουλος, Μ. Σολακίδου και Μ. Λουλούδη, «*Καταλύτες ρουθηνίου για παραγωγή υδρογόνου από μυρμηκικό οξύ*», αναρτημένη εργασία, 15^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Ιωάννινα, 18-20 Οκτωβρίου 2018.
- 5) Μ. Solakidou, Y. Deligiannakis and M. Louloudi «*NH₂-based heterogeneous cocatalyst boosts H₂-Production from Formic Acid by a Ruthenium complex*», αναρτημένη εργασία, 15^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Ιωάννινα, 18-20 Οκτωβρίου 2018.
- 6) Y. Georgiou, M. Solakidou, A. Zindrou, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, «*CO₂ reduction by Nano [Suboxide Rutile/ Suboxide Anatase] Engineered by Flame Spray Pyrolysis*», poster presentation, ANEM 2018, Perth, Australia, 12-14 December 2018
- 7) M. G. Antoniou, I. Boraie, D. Pantelides, M. Solakidou, Y. Deligiannakis, M. Abhishek, C. Edwards, and L. A. Lawton «*Application of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy for radical identification during the photocatalytic degradation of cyanotoxins with enhanced photocatalysis*», poster presentation, 11th International Conference on Toxic Cyanobacteria (ICTC11), Krakow, Poland, 5-10 May 2019.

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

- 1) «*ΑΡΙΣΤΕΙΑ IKY- SIEMENS ΓΙΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ*», Β' ΚΥΚΛΟΣ (2014-2015)
- 2) «*Υποτροφίες για διδακτορικές σπουδές στην Ελλάδα, IKY-ΕΣΠΑ 2014-2020, στα πλαίσια της πράξης Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας*» (MIS-5000432) (2016-2019)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] www. eia. Gov
- [2] J. E. Mason, *World energy analysis: H₂ now or later?*, Energy Policy 35 (2007) 1315-1329.
- [3] J.M. Ogden, *Prospects for building a hydrogen energy infrastructure*, Annu. Rev. Energy Environ. 24 (1999) 227-279.
- [4] J.N. Armor, *Catalysis and the hydrogen economy*, Catal. Letters 101 (2005) 131–135.
- [5] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, *The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario*, Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 267–284.
- [6] J. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, *Concepts in Syngas Manufacture*, 2011.
- [7] The Freedomia Group, *World Hydrogen Market*, 2014.
- [8] J. P. Holdren, *Energy and sustainability*, Science 315 (2007) 737-738.
- [9] R. V. Putten, T. Wissink, T. Swinkels, E. A. Pidko, *Fuelling the hydrogen economy: Scale-up of an integrated formic acid-to-power system*, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 28533-28541.
- [10] Αγγελί, Σ. *Παραγωγή υδρογόνου μέσω εντατικοποιημένων διεργασιών ατμοαναμόρφωσης μεθανίου: ανάπτυξη καταλυτών και διερεύνηση μηχανισμού*, Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, 2016.
- [11] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature 414 (2001) 353–358.
- [12] S. Niaz, T. Manzoor, A. H. Pandith, *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives*, Renew. Sust. Energ. Rev. 50 (2015) 457-469.
- [13] H. Gaffron, J.J. Rubin, *Fermentative and photochemical production of hydrogen in Algae*, Gen Physiol. 26 (1942) 219–240.
- [14] A.S. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu, *Wind energy and the hydrogen economy- review of the technology*, Sol. Energy 78 (2005) 647–660.
- [15] S.Z. Baykara, E. Bilgen, *An overall assessment of hydrogen production by solar water thermolysis*, Int. J. Hydrogen Energy 14 (1989) 881–889.
- [16] W. Kreuter, H. Hofmann, *Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy*, Int. J. Hydrogen Energy 23 (1998) 661–666.
- [17] R. Gueret, L. Poulard, M. Oshinowo, J. Chauvin, M. Dahmane, G. Dupeyre, P. P. Lainé, J. Fortage, M.-N. Collomb, *Challenging the [Ru(bpy)₃]²⁺ photosensitizer with a triazatriangulenium robust organic dye for visible light-driven hydrogen production in water*, ACS Catal. 8 (2018) 3792-3802.
- [18] M. Hirscher. *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; 2010.
- [19] H. T. Hwang, A. Varma, *Hydrogen storage for fuel cell vehicles*, Curr. Opin. Chem. Eng. 5 (2014) 42-48.

- [20] A. F. Ghenciu, *Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems*, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 6 (2002) 389-399.
- [21] A. Bouza, C.J. Read, S. Satyapal, J. Milliken. *Annual DOE hydrogen program review ,hydrogen storage, office of hydrogen, fuel cells, and infrastructure technologies*, 2004.
- [22] L. Schlapbach, A. Zuttel. *Hydrogen storage for mobile applications*, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [23] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz. *The U.S. department of energy’s national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements*, *Catal. Today* 120 (2007) 246–256.
- [24] A. Zuttel, *Hydrogen storage methods*, *Naturwissenschaften* 91 (2004) 157–172.
- [25] A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret, G. Laurency, *Hydrogen storage: beyond conventional methods*, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8735-8751.
- [26] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*, *Nature* 386 (1997) 377-379.
- [27] M. Jorda-Beneyto, F. Suarez-Garcia, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures*, *Carbon* 45 (2007) 293-303.
- [28] Y. Gogotsi, R. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, *Tailoring of Nanoscale Porosity in Carbide-Derived Carbons for Hydrogen Storage*, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16006-16007
- [29] V. Tozzini, V. Pellegrini, *Prospects for hydrogen storage in graphene*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 80-89.
- [30] H. L. Jiang, B. Liu, Y. Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Q. Zong, Q. Xu, *From metal-organic framework to nanoporous carbon: toward a very high surface area and hydrogen uptake*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11854-11857.
- [31] S. H. Aboutalebi, S. Aminorroaya-Yamini, I. Nevirkovets, K. Konstantinov, H. K. Liu, *Enhanced Hydrogen Storage in Graphene Oxide-MWCNTs Composite at Room Temperature*, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012), 1439-1446.
- [32] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan. *High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures*. *Science* 285 (1999) 91–93.
- [33] N. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. Vodak, J. Kim, M. Keffee, et al. *Hydrogen storage in microporous metal–organic frameworks*, *Science* 300 (2003) 1127–1129.

- [34] X. Lin, J. H. Jia, X. B. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schroder, *High H₂ adsorption by coordination-framework materials*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7358-7364.
- [35] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites*, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16876-16888.
- [36] W. L. Mao, H. Mao, A.F. Goncharov, V.V Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, et al. *Hydrogen clusters in clathrate hydrate*, *Science* 297 (2002) 2247–2249.
- [37] H. Lee, J. Lee, Y. D. Kim, J. Park, Y.T. Seo, H. Zeng, et al. *Tuning Clathrate hydrates for hydrogen storage*, *Nature* 434 (2005) 743–746.
- [38] Y. A. Dyadin, E. G. Larionov, A. Y. Manakov, F. V. Zhurko, E. Y. Aladko, T. V. Mikina ,V. Y. Komarov, *Clathrate hydrates of hydrogen and neon*, *Mendeleev Commun.* 9 (1999) 209-210.
- [39] W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Z. Guo, J. Z. Hu, J. F. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu , Y. S. Zhao, *Hydrogen clusters in clathrate hydrate*, *Science* 297 (2002) 2247-2249.
- [40] P. K. Chattaraj, S. Bandaru, S. Mondal, *Hydrogen storage in clathrate hydrates*, *J Phys. Chem. A.*, 115 (2011) 187–193.
- [41] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Large-Scale Screening of Metal Hydride Mixtures for High-Capacity Hydrogen Storage from First-Principles Calculations*, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5258-5262.
- [42] Y. Zhong, H. Zhu, L. L. Shaw, R. Ramprasad, *Ab Initio Computational Studies of Mg Vacancy Diffusion in Doped MgB₂ Aimed at Hydriding Kinetics Enhancement of the LiBH₄ + MgH₂ System*, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21801-21807.
- [43] V. Ozolins, E. H. Majzoub, C. Wolverton, *First-Principles Prediction of Thermodynamically Reversible Hydrogen Storage Reactions in the Li-Mg-Ca-B-H System*, *J. Am. Chem.Soc.* 131 (2009) 230-237.
- [44] R. Schulz, R. J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, *Structure and hydrogen sorption properties of ball milled Mg dihydride*, *Mater. Sci. Forum.* 312-314 (1999) 615–622.
- [45] B. Sakintuna, F.L. Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review*. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1121–1140.
- [46] M. L. Christian, K.F. Agney-zinsou, *Core-shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH₄*. *ACS Nano* 6 (2012) 7739–7751.
- [47] R. J. Farrauto, *Catalysts for the hydrogen economy*, *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* 48 (2003) 685.

- [48] J. H. Wang, T. Liu, G. T. Wu, W. Li, Y. F. Liu, C. M. Araujo, R. H. Scheicher, A. Blomqvist, R. Ahuja, Z. T. Xiong, P. Yang, M. X. Gao, H. G. Pan, P. Chen, *Potassium-modified Mg(NH₂)₂/LiH system for hydrogen storage*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5828-5832.
- [49] N. S. Norberg, T. S. Arthur, S. J. Fredrick and A. L. Prieto, *Size-dependent hydrogen storage properties of Mg nanocrystals prepared from solution*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10679-10681.
- [50] P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, J. L. Sanz, *New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers*, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 47 (2005) 491-588.
- [51] A. Zuttel, A. Borgschulte, S. I. Orimo, *Tetrahydroborates as new hydrogen storage material*, *Scr. Mater.* 56 (2007) 823-828.
- [52] G. W. H. Scherer, E. Newson, A. Wokaun, *Economic analysis of the seasonal storage of electricity with liquid organic hydrides*, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 1157-1169.
- [53] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov and S.-Y. Liu, *A single-component liquid-phase hydrogen storage material*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19326-19329.
- [54] F. Sotoodeh, B. J. M. Huber, K. J. Smith, *The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage*, *Appl. Catal. A* 419-420 (2012) 67-72.
- [55] S. K. Singh, Z.-H. Lu, Q. Xu, *Temperature-Induced Enhancement of Catalytic Performance in Selective Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine with Ni-Based Nanocatalysts for Chemical Hydrogen Storage*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011) 2232-2237.
- [56] S. K. Singh, Q. Xu, *Bimetallic nickel-iridium nanocatalysts for hydrogen generation by decomposition of hydrous hydrazine*, *Chem. Commun.* 46 (2010) 6545- 6547.
- [57] S. K. Singh, Q. Xu, *Complete Conversion of Hydrous Hydrazine to Hydrogen at Room Temperature for Chemical Hydrogen Storage*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 18032- 18033.
- [58] S. K. Singh, Q. Xu, *Bimetallic Ni–Pt Nanocatalysts for Selective Decomposition of Hydrazine in Aqueous Solution to Hydrogen at Room Temperature for Chemical Hydrogen Storage*, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 6148-6152.
- [59] S. K. Singh, A. K. Singh, K. Aranishi, Q. Xu, *Noble-Metal-Free Bimetallic Nanoparticle-Catalyzed Selective Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine for Chemical Hydrogen Storage*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19638-1964.
- [60] J. Wang, X.-B. Zhang, Z.-L. Wang, L.-M. Wang, Y. Zhang, *Rhodium–nickel nanoparticles grown on graphene as highly efficient catalyst for complete decomposition of hydrous hydrazine at room temperature for chemical hydrogen storage*, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6885-6888.
- [61] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes*, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 97-102.

- [62] H. B. Charman, *Hydride transfer reactions catalysed by rhodium–tin complexes*, J. Chem. Soc. B (1970) 584-587.
- [63] A. Dobson, S. D. Robinson, *Complexes of the platinum metals. 7. Homogeneous ruthenium and osmium catalysts for the dehydrogenation of primary and secondary alcohols*, Inorg. Chem. 16 (1977) 137-142.
- [64] C. G. Griggs, D. J. H. Smith, *Photocatalytic dehydrogenation of propan-2-ol using rhodium based catalysts*, J. Organomet. Chem. 273 (1984) 105-109.
- [65] Y. Blum, Y. Shvo, *Catalytically reactive (η^4 -tetracyclone)(CO)₂(H)₂Ru and related complexes in dehydrogenation of alcohols to esters*, J. Organomet. Chem. 282 (1985) C7-C10.
- [66] J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Electron-Rich, Bulky Ruthenium PNP-Type Complexes. Acceptorless Catalytic Alcohol Dehydrogenation*, Organometallics 23 (2004) 4026-4033.
- [67] M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Efficient hydrogen production from alcohols under mild reaction conditions*, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 9593-9597.
- [68] 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.
- [69] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO₂ and CO*, Nat Chem 3 (2011) 609-614.
- [70] C. P. Kubiak, E. E. Benson, A. J. Sathrum and J. M. Smieja, *Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels*, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 89-99.
- [71] Y. Himeda, *Conversion of CO₂ into Formate by Homogeneously Catalyzed Hydrogenation in Water: Tuning Catalytic Activity and Water Solubility through the Acid–Base Equilibrium of the Ligand*, Eur. J. Inorg. Chem. 2007 (2007) 3927-3941.
- [72] R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Use of carbon dioxide in energy storage*, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 381-383.
- [73] P. G. Jessop, F. Joo, C. C. Tai, *Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide*, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 2425-2442.
- [74] M. Grasemann, G. Laurency, *Formic acid as a hydrogen source—recent developments and future trends*, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8171–8181.
- [75] J. Joo, *Breakthroughs in hydrogen storage- formic acid as a sustainable storage material for hydrogen*, ChemSusChem 1 (2008) 805–808.

- [76] R. Williams, R.S. Crandall, A. Bloom, *Use of Carbon Dioxide in Energy Storage*. Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 381–383.
- [77] Review of the Research Program of the Freedom CAR and Fuel Partnership, 3rd report, National Academy of Sciences, the national academies press Washington, D.C. 2010.
- [78] J. Eppinger, K.-W. Huang, *Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier*, ACS Energy Lett. 2 (2016) 188-195.
- [79] J. Alazemi, J. Andrews, *Automotive hydrogen fuelling stations: An international review*, Renewable Sustainable Energy Rev., 48 (2015) 483-499.
- [80] D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release*, Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 3954-3988.
- [81] K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols*, Chem. Rev. 118 (2018) 372-433.
- [82] B. Zaidman, H. Wiener, Y. Sasson, *Formate Salts as Chemical Carriers in Hydrogen Storage and Transportation*. Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) 341–347.
- [83] J. J. Baschuk, X. Li, *Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells*, Int. J. Energy Res. 25 (2001) 695-713.
- [84] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation*. J. Power Sources 165 (2007) 739-756.
- [85] S.K. Das, A. Reis, K.J. Berry, *Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell*, J. Power Sources 193 (2009) 691-698.
- [86] F. Solymosi, A. Koos, N. Liliom, I. Ugrai, *Production of CO-free H₂ from formic acid. A comparative study of the catalytic behavior of Pt metals on a carbon support*. J. Catal. 279 (2011) 213-219.
- [87] S. Enthaler, J.V. Langermann, T. Schmidt, *Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage?* Energy Environ. Sci. 3 (2010) 1207-1217.
- [88] T.C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts*. Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 81-88.
- [89] M. Czaun, A. Goeppert, R. May, R. Haiges, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, *Hydrogen Generation from Formic Acid Decomposition by Ruthenium Carbonyl Complexes. Tetra-ruthenium Dodecacarbonyl Tetrahydride as an Active Intermediate*. ChemSusChem 4 (2011) 1241-1248.

- [90] M. Iguchi, Y. Himeda, Y. Manaka, K. Matsuoka, H. Kawanami, *Simple continuous high-pressure hydrogen production and separation system from formic acid under mild temperatures* ChemCatChem 8 (2016) 886-890.
- [91] S. Moret, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media*. Nat. Comm. (2014) article 4017.
- [92] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gaertner, J. R. Noyes, M. Beller, *Continuous hydrogen generation from formic acid: highly active and stable ruthenium catalysts*. Adv. Synth. Catal. 351 (2009) 2517-2520.
- [93] A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Towards the development of a hydrogen battery*, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8907-8911.
- [94] C. Fellay, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst*, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 3966-3968.
- [95] G.A Filonenko, R. van Putten, E.N. Schulpen, E. J.M. Hensen, E. A. Pidko, *Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst*. ChemCatChem 6 (2014) 1526-1530.
- [96] Y. Pan, C.L. Pan, Y. Zhang, H. Li, S. Min, X. Guo, B. Zheng, H. Chen, A. Anders, Z. Lai, J. Zheng, K.-W. Huang, *Selective hydrogen generation from formic acid with well defined complexes of ruthenium and phosphorus-nitrogen PN^3 pincer ligand*. Chem. Asian J. 11 (2016) 1357-1360.
- [97] J.F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, E. Fujita, *Reversible hydrogen storage using CO_2 and a proton switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures*. Nat.Chem. 4 (2012) 383-388.
- [98] Z. Wang, S-M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, *Unprecedentedly high formic acid dehydrogenation activity on an iridium complex with an N,N' -diimine ligand in water*, Chem. Eur. J., 21 (2015) 12592-12595.
- [99] E.A. Bielinski, P.O. Lagaditis, Y. Zhang, B.Q. Mercado, C. Wurtele, W.H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst*, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 10234-10237.
- [100] E. Fujita, J. T. Muckerman, Y. Himeda, *Interconversion of CO_2 and formic acid by bio-inspired Ir complexes with pendent bases*, Biochim. Biophys. Acta 1827 (2013) 1031- 1038.
- [101] K. Hirota, K. Kuwata, Y. Nakai, *Infrared Studies of Formic Acid, Chemisorbed on Copper, Nickel and Zinc*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31 (1958) 861–864.
- [102] D. H. S. Ying, R. J. Madix, *Thermal desorption study of formic acid decomposition on a clean $Cu(110)$ surface*, J. Catal. 61 (1980) 48–56.

- [103] X. D. Peng, M. A. Barteau, *Dehydration of carboxylic acids on the MgO(100) surface*, Catal. Lett. 7 (1991) 395–402.
- [104] J. Stubenrauch, E. Broscha, J. M. Vohs, *Reaction of carboxylic acids on CeO₂(111) and CeO₂(100)*, Catal. Today 28 (1996) 431–444.
- [105] R. Larsson, M. H. Jamroz, M. A. Borowiak, *On the Catalytic Decomposition of Formic Acid. I. The Activation Energies for Oxide Catalysts*, J. Mol. Catal. A 129 (1998) 41–51.
- [106] A. Bandara, J. Kubota, A. Wada, *Adsorption and Reactions of Formic Acid on (2×2)-NiO(111)/Ni(111) Surface. 2. IRAS Study under Catalytic Steady-State Conditions*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 361–368.
- [107] G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. C. Crawford, B. H. Davis, *Low temperature gas shift: the link between the catalysis of WGS and formic acid decomposition over Pt/Ceria*, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1265–1276.
- [108] D. A. Bulushev, S. Beloshapkin, J. R. H. Ross, *Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts*, Catal. Today 154 (2010) 7–12.
- [109] D. A. Bulushev, L. Jia, S. Beloshapkin, J. R. H. Ross, *Improved hydrogen production from formic acid on a Pd/C catalyst doped by potassium*, Chem. Commun. 48 (2012) 4184–4186.
- [110] Y. Huang, X. Zhou, M. Yin, C. Liu and W. Xing, *Novel PdAu@Au/C Core–Shell Catalyst: Superior Activity and Selectivity in Formic Acid Decomposition for Hydrogen Generation*, Chem. Mater. 22 (2010) 5122–5128.
- [111] X. Zhou, Y. Huang, W. Xing, C. Liu, J. Liao, T. Lu, *High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C*, Chem. Commun. (2008) 3540–3542.
- [112] X. Zhou, Y. Huang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, *Available hydrogen from formic acid decomposed by rare earth elements promoted Pd@Au/C catalysts at low temperature*, ChemSusChem 3 (2010) 1379–1382.
- [113] S. W. Ting, S. Cheng, K. Y. Tsang, N. van der Laak, K. Y. Chan, *Low activation energy dehydrogenation of aqueous formic acid on platinum–ruthenium–bismuth oxide at near ambient temperature and pressure*, Chem. Commun. 2009 (2009) 7333–7335.
- [114] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan, K. M. K. Yu, P. A. J. Bagot, E. A. Marquis, G. D. W. Smith, S. C. E. Tsang, *Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst*, Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 302–307.
- [115] K. Tedsree, C. W. A. Chan, S. Jones, Q. Cuan, W. K. Li, X. Q. Gong, S. C. E. Tsang, ¹³C NMR guides rational design of nanocatalysts via chemisorption evaluation in liquid phase, Science 332 (2011) 224–228.

- [116] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang, *Pd/C synthesized with citric acid: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate*, *Sci. Rep.* 2 (2012) 598.
- [117] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang, *Au@Pd core-shell nanoclusters growing on nitrogen-doped mildly reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid*, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12721–12725.
- [118] 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*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 4406–4409.
- [119] Y.-Y. Cai, X.-H. Li, Y.-N. Zhang, X. Wei, K.-X. Wang, J.-S. Chen, *Highly Efficient Dehydrogenation of Formic Acid over a Palladium-Nanoparticle-Based Mott–Schottky Photocatalyst*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11822–11825.
- [120] K. Mori, M. Dojo, H. Yamashita, *Pd and Pd–Ag Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition*, *ACS Catal.* 3 (2013) 1114–1119.
- [121] X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, *Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11822–11825.
- [122] Y.-L. Qin, J. Wang, F.-Z. Meng, L.-M. Wang and X.-B. Zhang, *Efficient PdNi and PdNi@Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature*, *Chem. Commun.* 49 (2013) 10028–10030.
- [123] M. Ojeda, E. Iglesia, *Formic Acid Dehydrogenation on Au-Based Catalysts at Near-Ambient Temperatures*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 4800–4803.
- [124] Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Efficient subnanometric gold-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition under ambient conditions*, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8926–8933.
- [125] M. Yurderi, A. Bulut, M. Zahmakiran, M. Kaya, *Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalyst in the formic acid decomposition*, *Appl. Catal. B* 160–161 (2014) 514–524.
- [126] R.S. Coffey, *The Decomposition of Formic Acid Catalysed by Soluble Metal Complexes*. *Chem. Commun.* 1967, 923b–924.
- [127] Y. Gao, J. Kuncheria, R. J. Puddephatt, G.P.A. Yap, *An Efficient Binuclear Catalyst for Decomposition of Formic Acid*, *Chem. Commun.* (1998) 2365–2366.

- [128] C. Fellay, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *A Viable Hydrogen- Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3966–3968.
- [129] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells*, *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 3962–3965.
- [130] C. Fink, G. Laurenczy, *CO₂ as a Hydrogen Vector – Transition Metal Diamine Catalysts for Selective HCOOH Dehydrogenation*, *Dalton Trans.* 46 (2017) 1670–1676.
- [131] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells*, *ChemSusChem* 1 (2008) 751–758.
- [132] Y. Gao, J.K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R.J. Puddephatt, G.P.A. Yap, *The Interconversion of Formic Acid and Hydrogen/Carbon Dioxide Using a Binuclear Ruthenium Complex Catalyst*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000 3212–3217.
- [133] 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* 1 (2008) 827–834.
- [134] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *Unusually Large Tunneling Effect on Highly Efficient Generation of Hydrogen and Hydrogen Isotopes in pH-Selective Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium–Ruthenium Complex in Water*, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1496–1497.
- [135] C. Guan, D.-D. Zhang, Y. Pan, M. Iguchi, M. J. Ajitha, J. Hu, H. Li, C. Yao, M.-H. Huang, S. Min, et al, *Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand*, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 438–445.
- [136] J. Hannedouche, G.J. Clarkson, M.A. Wills, *New Class of “Tethered” Ruthenium(II) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation Reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 986–987.
- [137] A. M. Hayes, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *A Class of Ruthenium(II) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenations of Ketones*. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7318–7319.
- [138] D. S. Matharu, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *An Outstanding Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation in Aqueous Solution and Formic Acid/Triethylamine*, *Chem. Commun.* 2006, 3232–3234.
- [139] D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes*, *Organometallics* 28 (2009) 4133–4140.
- [140] A. Majewski, D. J. Morris, K. Kendall, M. A. Wills, *Continuous-Flow Method for the Generation of Hydrogen from Formic Acid*, *ChemSusChem* 3 (2010) 431–434.

- [141] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)–Pincer Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14168–14169.
- [142] J.H. Barnard, C. Wang, N. G. Berry, J. Xiao, *Long-Range Metal–Ligand Bifunctional Catalysis: Cyclometallated Iridium Catalysts for the Mild and Rapid Dehydrogenation of Formic Acid*, *Chem. Sci.* 4 (2013) 1234–1244.
- [143] I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Formic Acid Dehydrogenation Catalysed by Ruthenium Complexes Bearing the Tripodal Ligands Triphos and NP3*, *Dalton Trans.* 42 (2013) 2495–2501.
- [144] Y. Pan, C.-L. Pan, Y. Zhang, H. Li, S. Min, X. Guo, B. Zheng, H. Chen, A. Anders, Z. Lai, et al, *Selective Hydrogen Generation from Formic Acid with Well-Defined Complexes of Ruthenium and Phosphorus–Nitrogen PN3-Pincer Ligand*, *Chem. - Asian J.* 11 (2016) 1357–1360.
- [145] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Iron-Catalyzed Hydrogen Production from Formic Acid*, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8924–8934.
- [146] A. Boddien, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller, *Ortho-Metalation of Iron(0) Tribenzylphosphine Complexes: Homogeneous Catalysts for the Generation of Hydrogen from Formic Acid*, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 8993–8996.
- [147] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P.J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst*, *Science* 333 (2011) 1733–1736.
- [148] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, et al., *Base-Free Non-Noble-Metal-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid: Scope and Mechanistic Insights*, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 13589–13602.
- [149] T. Zell, B. Butschke, Y. Ben-David, D. Milstein, *Efficient Hydrogen Liberation from Formic Acid Catalyzed by a Well-Defined Iron Pincer Complex under Mild Conditions*, *Chem. - Eur. J.* 19 (2013) 8068–8072.
- [150] S. Enthaler, A. Bruck, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, S. Gulak, *Exploring the Reactivity of Nickel Pincer Complexes in the Decomposition of Formic Acid to CO₂/H₂ and the Hydrogenation of NaHCO₃ to HCOONa*, *ChemCatChem* 7 (2015) 65–69.
- [151] N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, *A New Cu- Based System for Formic Acid Dehydrogenation*, *RSC Adv.* 4 (2014) 61514–61517.
- [152] E.A. Bielinski, P.O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Wurtele, W.H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *Lewis Acid-Assisted Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst*, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 10234–10237.

- [153] P. Stathi, G. Mitrikas, Y. Sanakis, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, *Back-clocking of Fe²⁺/Fe¹⁺ spin states in a H₂-producing catalyst by advanced EPR*, Mol. Phys. 111 (2013) 2942-2949.
- [154] X. Yang, *Mechanistic insights into iron catalyzed dehydrogenation of formic acid: β-hydride elimination vs. direct hydride transfer*, Dalton Trans. 42 (2013) 11987-11991.
- [155] I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Formic acid dehydrogenation catalysed by ruthenium complexes bearing the tripodal ligands triphos and NP₃*, Dalton Trans. 42 (2013) 2495–2501.
- [156] C. Fellay, N. Yan, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *Selective Formic Acid Decomposition for High-Pressure Hydrogen Generation: A Mechanistic Study*, Chem. Eur. J. 15 (2009) 3752-3760.
- [157] R. Sanchez-de-Armas, L. Xue, M.S.G. Ahlquist, *One Site Is Enough: A Theoretical Investigation of Iron-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid*, Chemistry Eur. J. 19 (2013) 11869-11873.
- [158] P. Stathi, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, *Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica*, Cat. Today 242 (2015) 146-152.
- [159] P. Stathi, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, *Efficient Low-Temperature H₂ Production from HCOOH/HCOO⁻ by [Pd⁰@SiO₂-Gallic Acid] Nanohybrids: Catalysis and the Underlying Thermodynamics and Mechanism*, Energy Fuels 30 (2016) 8613-8622.
- [160] W. Wang, S. Xu, Y. Manaka, Y. Suna, H. Kambayashi, J. T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, *Formic acid dehydrogenation with bioinspired iridium complexes: a kinetic isotope effect study and mechanistic insight*, Chem. Sus. Chem. 7 (2014) 1976-1983.
- [161] G. Manca, I. Mellone, F. Bertini, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, A. Ienco, L. Gonsalvi, *Inner- versus Outer-Sphere Ru-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation: A Computational Study*, Organometallics 32 (2013) 7053–7064.
- [162] D. E. Linn, R.B. King, A. D. King, *Catalytic reactions of formate: Part 1. Photocatalytic hydrogen production from formate with chromium hexacarbonyl*, J. Mol. Catal. 80 (1993) 151-163.
- [163] M. Onishi, *Decomposition of formic acid catalyzed by hydrido (phosphonite) cobalt (I) under photoirradiation*, J. Mol. Catal. 80 (1993) 145-149.
- [164] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Hydrogen generation: catalytic acceleration and control by light*, Chem. Commun. 2009 4185–4187.
- [165] H. Junge, A. Boddien, F. Cappita, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, *Improved Hydrogen Generation from Formic Acid*, Tetraedron Lett. 50 (2009) 1603-1606.
- [166] P. Stathi, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, *Co-catalytic Effect of Functionalized SiO₂ Materials on H₂ Production from Formic Acid by an Iron Catalyst*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2014) 1641.

- [167] Y. Deligiannakis, *Nanomaterials for environmental solar energy technologies: Applications & Limitations*, KONA Powder Particle J. 35 (2018) 14-31.
- [168] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature 238 (1972) 37-38.
- [169] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem Rev. 95 (1995) 735-758.
- [170] Ν.Α. Κατσάνος, “Φυσικοχημεία, Βασική Θεώρηση”, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα (1993).
- [171] Σ. Τραχανάς, “Κβαντομηχανική Ι’”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2005).
- [172] Skoog, Holler, Crouch, “Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης” Εκδόσεις Κωσταράκη (2015).
- [173] M. H. Saba, *Energy Band Theory & Classification of Solids in Electronic Engineering Materials* (2014)
- [174] S. U. Omar, *The Role of Interface Effects and Minority Carriers in the Metal-Semiconductor Schottky Junction*, PhD thesis, (2014) Bangladesh University of Engineering and Technology
- [175] V. Heine, *Theory of Surface States*, Phys. Rev. 138 (1965) 1689-1696.
- [176] C. A. Mead, W. G. Spitzer, *Fermi level position at semiconductor surfaces*, Phys. Rev. Lett. 10 (1963) 471-472.
- [177] Ι. Πούλιος, Φωτοηλεκτροχημεία ημιαγωγών- Βασικές αρχές και εφαρμογές, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού κύκλου σπουδών Φυσικοχημεία Υλικών και Ηλεκτροχημεία τμηματος Χημειας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη 2007.
- [178] G. Çankaya, N. Uçar, *Schottky Barrier Height Dependence on the Metal Work Function for p-type Si Schottky Diodes*, Zeitschrift Für Naturforschung A 59 (2004) 795-798.
- [179] R. M. Feenstra, Y. Dong, M. P. Semtsiv, W. T. Masselink, *Influence of Tip-induced Band Bending on Tunneling Spectra of Semiconductor Surfaces*, Nanotechnology 18 (2007) 044015.
- [180] Z. Zhang, J.T. Yates, *Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces*, Chem. Rev. 112 (2012) 5520–5551.
- [181] D.I Kondarides, Photocatalysis, in “Catalysis”, in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO, Centi G. eds., Eolss Publishers, Oxford, UK, 2010.
- [182] Μ. Αντωνοπούλου, *Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων προτεραιότητας σε υδατικά συστήματα*, διδακτορική διατριβή, Αγρίνιο 2013.
- [183] Α. Δ. Πατσούρα, *Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας*, διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2007.

- [184] M. Tahir, N. S. Amin, *Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels*, *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 194-214.
- [185] P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *A Homogeneous System for the Photogeneration of Hydrogen from Water Based on a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore and a Molecular Cobalt Catalyst*, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12576–12577.
- [186] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcon, M.I. Maldonado, J. Caceres, W. Gernjak, *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview*, *Solar Energy* 75 (2003) 329-336.
- [187] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [188] P.V. Kamat, D. Miesel, *Nanoscience opportunities in environmental remediation*, *C. R. Chimie* 6 (2003) 999-1007.
- [189] B.L. Abrams, J.P. Wilcoxon, *Nanosize Semiconductors for Photooxidation*, *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 30 (2005)153-182.
- [190] J. Zhang, Q. Xu, M. Li, Z. Feng, C. Li, *Effect of Nanoparticle Size on the Outer/Inner Phase Transformations*, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1698–1704.
- [191] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *Role of Nanoparticles in Photocatalysis*, *J. Nanop. Res.* 1 (1999) 439-458.
- [192] M. Serpone, E. Pelizzetti, (Editors), *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [193] Β. Δασκαλάκη, *Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παράγωγη υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας*, διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2009.
- [194] H. Gerischer, *On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition*, *J. Electroanal. Chem.* 82 (1977) 133-143.
- [195] H.P. Maruska, A.K. Ghosh, *Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes*, *Sol. Energy* 20 (1978) 443-458.
- [196] D.E. Scaife, *Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy*, *Sol. Energy* 25 (1980) 41-54.
- [197] M. Solakidou, A. Giannakas, Y. Georgiou, N. Boukos, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, *Efficient photocatalytic water-splitting performance by ternary CdS/Pt-NTiO₂ and CdS/Pt-N,F-TiO₂: Interplay between CdS photo corrosion and TiO₂-dopping*, *App. Cat. B: Environ*, 254 (2019) 194–205.
- [198] J. R. Bolton, *Solar fuels*, *Science* 202 (1978) 705-711.

- [199] E. Amoual, *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 38 (1995) 249-276.
- [200] A. Kudo, Y. Miseki, *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting*, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 253–278.
- [201] S. Cao, L. Piao, X. Chen, *Emerging Photocatalysts for Hydrogen Evolution* (2019) article in press.
- [202] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *Time-resolved microwave conductivity. Part 1.-TiO₂ photoreactivity and size quantization*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3315-3322.
- [203] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *Time-resolved microwave conductivity. Part 2.-Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics*, J. Chem. Soc. Far. Trans. 90 (1994) 3323-3330.
- [204] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, Chem. Rev. 93 (1993) 341-357.
- [205] C. Sun, J.C. Berg, *A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization*, Adv. Colloid Interface Sci. 105 (2003) 151-175.
- [206] A.H. Boonstra, C.A.H.A. Mutsaers, *Relation between the Photoadsorption of Oxygen and the Number of Hydroxyl Groups on a Titanium Dioxide Surface*, J. Phys. Chem. 79 (1975) 1694-1698.
- [207] M. Ni, K.H. M. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *A review and recent developments in photocatalytic water splitting using TiO₂, for hydrogen production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 401-425.
- [208] D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel, *Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal titanium dioxide*, J. Phys. Chem. 88 (1984) 709-711.
- [209] P. Salvador, C. Gutierrez, *On the Nature of Surface States Involved In the Photo- and Electroluminescence Spectra of n-TiO₂ Electrodes*, J. Phys. Chem. 88 (1984) 3696-3698.
- [210] P. Salvador, *Kinetic Approach to the Photocurrent Transients in Water Photoelectrolysis at n-TiO₂ Electrodes. 1. Analysis of the Ratio of the Instantaneous to Steady-State Photocurrent*, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3863-3869.
- [211] O.I. Micic, Y. Zhang, K.R. Cromack, A.D. Trifunac, M.C. Thurnauer, *Trapped holes on TiO₂ colloids studied by electron paramagnetic resonance*, J. Phys. Chem. 97 (1993) 7277-7283.
- [212] C.D. Jaeger, A.J. Bard, *Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems*, J. Phys. Chem. 83 (1979) 3146-3152.

- [213] R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda, *Investigation of the mechanism of hydrogen evolution during photocatalytic water decomposition on metal-loaded semiconductor powders*, J. Phys. Chem. 89 (1985)1902-1905.
- [214] H. Gerischer, A. Heller, *Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 113-118.
- [215] S.F. Nelsen, M.F. Teasley, D.L Kapp, *Radical cation chain oxygenation of dienes by triplet oxygen*, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5503-5509.
- [216] G. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Horikoshi, H. Hidaka, *Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination*, J. Mol. Catal. A: Chem. 153(2000) 221-229.
- [217] P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO₂ Colloidal Solution*, J. Mol. Catal. A: Chem. 129 (1998) 257-268.
- [218] H. Hao, L. Zhang, W. Wang, S. Zeng, *Modification of heterogeneous photocatalysts for selective organic synthesis*, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 1229-1250.
- [219] Α.Θ. Σδούκου, Φ.Ι. Πομώνης, (2010) *Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [220] K. V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study*, Cat. Commun. 9 (2008) 82–84.
- [221] V. Subramanian, E. Wolf, P. Kamat, *Semiconductor–Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films?*, J Phys Chem B. 105 (2000) 11439–11446.
- [222] P.D. Vaidya, EY. Kenig, *gas–liquid reaction kinetics: a review of determination methods*, Chem. Eng. Commun. 194 (2007) 1543–1565.
- [223] J.-M. Hermann, *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*, App. Cat. B: Environ. 99 (2010) 461–468.
- [224] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Marten, R. Brown, M.A. Hashib, *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A Review on Current Status and Developments*, Desalination, 261 (2010) 3–18.
- [225] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3789-3798.
- [226] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide*, J. Phys. Chem. 92 (1988) 5196-5201.

- [227] B.C. Faust, M.R. Hoffmann, D.W. Bahnemann, *Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of .alpha.-iron oxide (Fe₂O₃)*, J. Phys. Chem. 93 (1989) 6371-6381.
- [228] A. Fernfindez-Nieves, C. Richter, F.J. de las Nieve, *Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface*, In: Koper G.J.M., Bedeaux D., Cavaco C., Sager W.F.C. (eds) Trends in Colloid and Interface Science XII. Progr. Colloid. Polym. Sci. 110 (1998) 21-24.
- [229] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends*, Cat. Today 147 (2009) 1–59.
- [230] M. Ni, M. K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*, Ren. and Sust. Energy Reviews 11 (2007) 401–425.
- [231] X. Fu, X. Wang, D. Y. C. Leung, Q. Gu, S. Chen, H. Huang, *Photocatalytic reforming of C₃-polyols for H₂ production: Part (I). Role of their OH groups*, Appl. Catal. B 106 (2011) 681– 688.
- [232] A.A Nada, M.H. Barakat, H.A Hamed, N.R. Mohamed, T.N. Veziroglu, *Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts*, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 687–691.
- [233] T. Kawai, T. Sakata, *Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1980) 694-695.
- [234] J. G. Highfield, M. H. Chen, P. T. Nguyen, Z. Chen, *Mechanistic investigations of photo-driven processes over TiO₂ by in-situ DRIFTS-MS: Part 1. Platinization and methanol reforming*, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 991-1002.
- [235] G. L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, *Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂*, J. Catal. 280 (2011) 168– 177.
- [236] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S. C. Pillai, *Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances*, App. Cat. B: Environ, 244 (2019) 1021–1064.
- [237] A. Galinska, J. Walendziewski, *Photocatalytic Water Splitting over Pt–TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents*, Energy Fuels 19 (2005) 1143-1147.
- [238] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Domen, *Hydrogen production by photocatalytic water splitting*, J. Jpn Petr. Inst. 56 (2013) 280-287.
- [239] Y. Yalçın, M. Kılıç, Z. Çınar, *The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis*, J. Adv. Oxid. Technol. 13 (2010) 281-296.

- [240] M. Bowker, H. Bahruji, J. Kennedy, W. Jones, G. Hartley, C. Morton, *The Photocatalytic Window: Photo-Reforming of Organics and Water Splitting for Sustainable Hydrogen Production*, Catal. Lett. 145 (2015) 214 – 219.
- [241] K. C. Christoforidis, P. Fornasiero, *Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply*, ChemCatChem 9 (2017) 1523 – 1544.
- [242] V.M.Arole, S.V.Munde, *Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches – an overview*, JAAST: Material Science (Special Issue), 1(2014) 89-93.
- [243] B. G. Rao, D. Mukherjee, B. M. Reddy, *Novel approaches for preparation of nanoparticles in Nanostructures for novel therapy* (2017) 1-36.
- [244] J. C. Tarafdar, T. Adhikari, *Nanotechnology in soil science* in book soil science an introduction Eds R.K. Rattan et. al., 2015.
- [245] L. U. Khan, Z.U. Khan, *Bifunctional Nanomaterials: Magnetism, Luminescence and Multimodal Biomedical Applications*, in book Complex Magnetic Nanostructures (2017).
- [246] Y. Wei, X. Wang, G. Yi, L. Zhou, J. Cao, G. Sun, Zehu Chen, H. Bala, Z. Zhang, *Hydrothermal synthesis of Ag modified ZnO nanorods and their enhanced ethanol-sensing properties*, Mater. Sci. Semicond. Process. 75 (2018) 327–333.
- [247] W. Khan, R. Sharma, P. Saini, *Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications*, in *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*, Intech (2016).
- [248] S. C. Tsai, Y. L. Song, C. S. Tsai, C. C. Yang, W. Y. Chiu, H. M. Lin, *Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis*, J. Mater. Sci. 39 (2004) 3647 – 3657.
- [249] G. D. Ulrich, *Flame synthesis of fine particles*, Chem. Eng. News Arch. 62 (1984) 22-29.
- [250] R. Strobel, S. E. Pratsinis, *Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials*, J. Mater. Chem. 17 (2007) 4743-4756.
- [251] R. Koirala, S.E. Pratsinis, A. Baiker, *Synthesis of catalytic materials in flames: opportunities and challenges*, Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 3053-3068.
- [252] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S.E Pratsinis, *OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis*, Langmuir 19 (2003) 160-165.
- [253] T. Tsolis, K. Ypsilantis, A. Kourtellaris, A. Garoufis, *Synthesis, characterization and interactions with 9-methylguanine of ruthenium(II) η^6 -arene complexes with aromatic diimines*, Polyhedron, 49 (2008) 45-53.
- [254] A. Stamatis, C. Vartzouma, M. Louloudi, *A biomimetic tris-imidazole/Mn(II) system for homogeneous catalytic epoxidation of olefins with H₂O₂*, Catal. Commun. 12 (2011) 475-479.

- [255] A. Stamatis, P. Doutsis, C. Vartzouma, K. C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, *Epoxidation of olefins with H₂O₂ catalyzed by new symmetrical acetylacetonate-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study*, J. Mol. Catal. A: Chem. 297 (2009) 44–53.
- [256] C. Vartzouma, E. Evaggellou, Y. Sanakis, N. Hadjiliadis, M. Louloudi, *Alkene epoxidation by homogeneous and heterogenised manganese(II) catalysts with hydrogen peroxide*, J. Mol. Catal. A: Chem. 263 (2007) 77-85.
- [257] M. Solakidou, Y. Deligiannakis and M. Louloudi, *Heterogeneous amino-functionalized particles boost hydrogen production from Formic Acid by a ruthenium complex*, Inter. J. Hydrogen Energy, 43 (2018) 21386-21397.
- [258] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, M. Louloudi, *Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica*, App. Cat. A. General 498 (2015) 176-184.
- [259] Z. Lv, W. Zheng, Z. Chen, Z. Tang, W. Mo, G. Yin, *Synergistic oxygen atom transfer by ruthenium complexes with non-redox metal ions*, Dalton Trans. 45 (2016) 11369-11383.
- [260] A.Q. Paula, A.A. Batista, O. Nascimento, J.A. Costa-Filho, S. M. Schultz, R.M. Bonfadini, G. Oliva, *EPR and Electrochemistry of [NH₄]trans-[RuCl₄(DMSO)(L)] complexes (L = DMSO, py). X-Ray Molecular Structure of [pyH][RuCl₄(DMSO)(py)]*, J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 530-536.
- [261] P. Munshi, R. Samanta, G.L. Lahiri, *Paramagnetic ruthenium(III) ortho-metallated complexes. Synthesis, spectroscopic and redox properties*, J. Organomet. Chem 586 (1999) 176-183.
- [262] C.P.S. Taylor, *Relation of the t_{2g} hole model to the directional properties of the g tensor, and a new method for calculating the ligand field parameters*, Biochim Biophys Acta 491 (1977) 137-148.
- [263] J. Peisach, W.E. Blumberg, A. Adler, *Electron Paramagnetic Resonance Studies of Iron Porphin and Chlorin Systems*, N.Y. Acad. Sci. 206 (1973) 310-327.
- [264] C. Rodrigues, G.F. Dello, L.M Ferreira, I.S.P. Maia, V.M. Deflon, J. Rabeah, A. Brucker, J. Norinder, A. Borner, L.A. Bogado, *Ruthenium(III)/phosphine/pyridine complexes applied in the hydrogenation reactions of polar and apolar double bonds*, J.Mol.Str. 1111 (2016) 84-89.
- [265] N. Raja, R. Ramesh, Y. Liu, *Paramagnetic ruthenium(III) complexes bearing O,O chelating ligands: Synthesis, spectra, molecular structure and electron transfer properties*, Polyhedron 31 (2012) 196-201.
- [266] G. Venkatachalam, R. Ramesh, *Catalytic and biological activities of Ru(III) mixed ligand complexes containing N,O donor of 2-hydroxy-1-naphthylideneimines*, Spectrochim. Acta A. 61 (2005) 2081–2087.

- [267] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Base-Free Non-Noble-Metal-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid: Scope and Mechanistic Insights*, Chem. Eur. J. 20 (2014) 13589 – 13602.
- [268] P. S. Chittilappilly, K.K. M. Yusuff, *Synthesis, characterization and biological properties of ruthenium(III) Schiff base complexes derived from 3-hydroxyquinoxaline-2-carboxaldehyde*, Ind. J. Chem. 47A (2008) 848-853.
- [269] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low and S. McEvoy, *Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002) 233-245.
- [270] M. Huang, E. Tso, A.K. Datye, M.R. Prairie, B.M. Stange, *Removal of Silver in Photographic Processing Waste by TiO₂-Based Photocatalysis*, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 3084-3088.
- [271] A. Sclafani, M.-N. Mozzanega, P. Pichat, *Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 59 (1991) 181-189.
- [272] M. Sadeghi, W. Liu, T.-G. Zhang, P. Stavropoulos, B. Levy, *Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH₃OH Vapor in Contact with Pt/TiO₂ and Cofumed TiO₂-Fe₂O₃*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19466-19474.
- [273] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst*, Water Research 38 (2004) 3001–3008.
- [274] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes*, Appl Catal B 64 (2006) 171-179.
- [275] T. Abe, E. Suzuli, K. Nagoshi, K. Miyashita and M. Kaneko, *Electron Source in Photoinduced Hydrogen Production on Pt-supported TiO₂ Particles*, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 1119-1123.
- [276] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Reports 48 (2003) 53–229.
- [277] T. Theivasanthi, M. Alagar, *Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight*, physics.chem-ph (2013) 1-10.
- [278] K. Patel, S. Kapoor, D. P. Dave, T. Mukherjee, *Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method*, Chem. Sci. 117 (2005) 311–316.
- [279] S. Krishnamurthy, A. Esterle, N. C Sharma, S. V Sahi, *Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential*, Nanoscale Research Letters 9 (2014) 627-636.

- [280] Y. Chen, Y. Wang, W. Li, Q. Yang, Q. Hou, L. Wei, L. F. Huang, M. Ju, *Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO₂ nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation*, *App. Cat. B: Environ.* 210 (2017) 352–367.
- [281] Y-H. Tseng, I-G. Chang, Y. Tai, K.-W. Wu, *Effect of Surface Plasmon Resonance on the Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Under UV/Visible Illumination*, *J Nanosci Nanotechnol.* 12 (2012) 416-422.
- [282] A.E. Giannakas, M. Antonopoulou, J. Papavasiliou, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou, *Photocatalytic performance of Pt-TiO₂, Pt-N-TiO₂ and Pt-N/F-TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction/benzoic acid oxidation: Insights into photogenerated charge carrier dynamics and catalyst properties*, *J Photochem Photobiol A Chem.* 349 (2017) 25–35.
- [283] A. León, P. Reuquen, C. Garín, R. Segura, P. Vargas, P. Zapata, P. A. Orihuela, *FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol*, *Appl. Sci.* 7 (2017) 49-58.
- [284] C.P. Kumar, N.O. Gopal, T.C. Wang, *EPR Investigation of TiO₂ Nanoparticles with Temperature-Dependent Properties*, *J Phys Chem B.* 110 (2006) 5223–5229.
- [285] Y. Nakaoka, Y. Nosaka, *ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder*, *J Photochem Photobiol A Chem.* 110 (1997) 299–305.
- [286] S.W. Ahn, K.H. Kang, D. Il Hong, *Photoionization of TiO₂ Particles Incorporated into Silica Gels Studied by EPR Spectroscopy*, *J Korean Soc Magn Reson Med.* 4 (2000) 50–63.
- [287] H.Tang, Y. Su, B. Zhang, A.F.Lee, M. A. Isaacs, K. Wilson, L. Li, Y.Ren, et. al., *Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide*, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1700231.
- [288] H. B. Michaelson, *The work function of the elements and its periodicity*, *J. of Applied Phys.* 48 (1977) 4729-4733.
- [289] A. Imanishi, E. Tsuji, Y. Nakato, *Dependence of the Work Function of TiO₂ (Rutile) on Crystal Faces, Studied by a Scanning Auger Microprobe*, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2128-2132.
- [290] S. Halas, T. Durakiewicz, *Work functions of elements expressed in terms of the Fermi energy and the density of free electrons*, *J. Phys. Condens. Matter.* 10 (1999) 10815–10826.
- [291] H. Rietveld, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152.

- [292] H. Park, W. Choi, M.R. Hoffmann, *Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO₂/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production*, J Mater Chem. 18 (2008) 2379.
- [293] H. Park, Y.K. Kim, W. Choi, *Reversing CdS Preparation Order and Its Effects on Photocatalytic Hydrogen Production of CdS / Pt-TiO₂ Hybrids Under Visible Light*, J Phys Chem C. 115 (2011) 6141–6148.
- [294] X. Ning, J. Li, B. Yang, W. Zhen, Z. Li, B. Tian, G. Lu, *Inhibition of photocorrosion of CdS via assembling with thin film TiO₂ and removing formed oxygen by artificial gill for visible light overall water splitting*, Appl Catal B Environ. 212 (2017) 129–139.
- [295] T. T. D. Vu, F. Mighri, A. Aji, T-O. Do, *Synthesis of Titanium Dioxide/Cadmium Sulfide Nanosphere Particles for Photocatalyst Applications*, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014), 3888–3897.
- [296] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, *Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light*, Chem. Mater. 20 (2008) 110–117.
- [297] W. Kim, T. Tachikawa, H. Kim, N. Lakshminarasimhan, P. Murugan, H. Park, T. Majima, W. Choi, *Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO₂: Synergistic effects of co-dopants*, Appl. Catal. B: Environ. 147 (2014) 642-650.
- [298] G. Yang, T. Wang, B. Yang, Z. Yan, S. Ding, T. Xiao, *Enhanced visible-light activity of F-N co-doped TiO₂ nanocrystals via nonmetal impurity, Ti³⁺ ions and oxygen vacancies*, Appl Surf Sci. 287 (2013) 135–142.
- [299] A.E. Giannakas, E. Seristatidou, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou, *Photocatalytic activity of N-doped and N-F co-doped TiO₂ and reduction of chromium(VI) in aqueous solution: An EPR study*, Appl Catal B Environ. (2013) 132–133.
- [300] A.E. Giannakas, M. Antonopoulou, C. Daikopoulos, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou, *Characterization and catalytic performance of B-doped, B-N co-doped and B-N-F tri-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation*, Appl Catal B Environ. 184 (2016)
- [301] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, a. Selloni, S. Livraghi, a. M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello, *Density Functional Theory and Electron Paramagnetic Resonance Study on the Effect of N–F Codoping of TiO₂*, Chem Mater. 20 (2008) 3706–3714.
- [302] S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light*, J Am Chem Soc. 128 (2006) 15666–15671.

- [303] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.L. Su, *Enhancement of photocatalytic activity of Mesoporous TiO₂ powders by hydrothermal surface fluorination treatment*, J Phys Chem C. 113 (2009) 6743–6750.
- [304] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system*, Nat Mater. 5 (2006) 782-786.
- [305] A. Didden, P. Hillebrand, B. Dam, R. van de Krol, *Photocorrosion Mechanism of TiO₂ - Coated Photoanodes*, Int J Photoenergy. 2015 (2015) 1–8.
- [306] W. Zhen, X. Ning, B. Yang, Y. Wu, Z. Li, G. Lu, *The enhancement of CdS photocatalytic activity for water splitting via anti-photocorrosion by coating Ni₂P shell and removing nascent formed oxygen with artificial gill*, Appl Catal B Environ. 221 (2018) 243–257.
- [307] T. Sreethawong, S. Laehsatee, S. Chavadej, *Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation*, Catal Commun. 10 (2009) 538–543.
- [308] H. Zhou, L. Ding, T. Fan, J. Ding, D. Zhang, Q. Guo, *Leaf-inspired hierarchical porous CdS/Au/N-TiO₂ heterostructures for visible light photocatalytic hydrogen evolution*, Appl Catal B Environ. 147 (2014) 221–228.
- [309] Y. Tang, X. Hu, C. Liu, *Perfect inhibition of CdS photocorrosion by graphene sheltering engineering on TiO₂ nanotube array for highly stable photocatalytic activity*, Phys Chem Chem Phys. 16 (2014) 25321–25329.
- [310] G. Barolo, S. Livraghi, M. Chiesa, M.C. Paganini, E. Giamello, D. Chimica, U. Torino, V.P. Giuria, I. Torino, *Mechanism of the Photoactivity under Visible Light of N - Doped Titanium Dioxide . Charge Carriers Migration in Irradiated N - TiO₂ Investigated by Electron Paramagnetic Resonance*, J Phys Chem C. 116 (2012) 20887–20894.
- [311] Z. Zhu, C.T. Kao, B.H. Tang, W.C. Chang, R.J. Wu, *Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light*, Ceram Int. 42 (2015) 6749–6754.